



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0129214  
(43) 공개일자 2017년11월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 14/22 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)  
C08F 214/22 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08F 14/22 (2013.01)  
C08F 2/38 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7029783
- (22) 출원일자(국제) 2016년03월15일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년10월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/022415
- (87) 국제공개번호 WO 2016/149238  
국제공개일자 2016년09월22일
- (30) 우선권주장  
62/133,536 2015년03월16일 미국(US)

- (71) 출원인  
**알케마 인코포레이티드**  
미국 펜실베이니아주 19406 킹 오브 프리시아 퍼스트 애비뉴 900
- (72) 발명자  
**아민-사나예이 라민**  
미국 펜실베이니아주 19355 맥번 윈드스윙트 드라이브 15  
**허 원성**  
미국 펜실베이니아주 19087 웨인 아이비우드 레인 105  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**장훈**

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **개질된 불소중합체**

**(57) 요약**

본 발명은, 저분자량의 중합체성 연쇄이동제로 개질된 불소중합체 및 상기 개질된 불소중합체의 용도에 관한 것이다. 상기 개질된 불소중합체는 불소중합체에 증가된 접착력 및 친수성 특성들과 같은 향상된 성질들을 제공한다. 상기 개질된 관능성 불소중합체는, 전극-형성 구성요소 및 세퍼레이터 구성요소에서 바인더로서, 친수성 막 및 중공 섬유 막을 위해, 베이킹된 장식용 및 보호용 코팅을 위한 수성 주조 코팅 및 용매 주조 코팅으로서, 그리고 불소중합체 층과 비상용성 중합체 층과의 사이에 타이 층으로서 등의 다수의 적용에서 유용하다.

(52) CPC특허분류

*C08F 214/222* (2013.01)

*C08J 5/00* (2013.01)

(72) 발명자

**커피 제임스 에프.**

미국 펜실베이니아주 19008 브루물 올드 시더 그로브  
로드 2876

**카발리어 크리스**

미국 펜실베이니아주 19002 엠블러 노스 스프링 가든  
스트리트 286

**백스터 스티븐 엠.**

미국 펜실베이니아주 18914 웰폰트 마리안 서클 14

**레이노드 사라**

미국 펜실베이니아주 19406 킹 오브 프러시아 메이든  
레인 386

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

불소단량체 단위, 및 단량체의 총량을 기준으로 하여 0.1 내지 25중량%의 잔류 관능기(residual functional group)를 포함하는 개질된 불소중합체(fluoropolymer)로서, 상기 개질된 불소중합체 내의 상기 잔류 관능기는 하나 이상의 저분자량의 중합체성 관능성 연쇄이동제로부터의 잔류 관능기를 포함하는, 개질된 불소중합체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 개질된 불소중합체가 2중량% 초과 내지 15중량%의 상기 잔류 관능기를 포함하는, 개질된 불소중합체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 개질된 불소중합체가 2.2 내지 10중량%의 상기 잔류 관능기를 포함하는, 개질된 불소중합체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 개질된 불소중합체가 상기 하나 이상의 불소중합체 블록 및 저분자량의 중합체성 관능성 연쇄이동제의 상기 잔류 관능기의 하나 이상의 블록을 포함하는, 개질된 불소중합체.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 저분자량의 중합체성 관능성 연쇄이동제의 분자량이 20,000g/mole 미만인, 개질된 불소중합체.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 잔류 관능기가 카복실, 하이드록실, 실록산, 에스테르, 에테르, 설펜산, 인산, 포스폰산, 황산, 아마이드 및 에폭시 그룹, 또는 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 관능성을 포함하는, 개질된 불소중합체.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 불소단량체 단위가 불화비닐리덴(VDF), 불화비닐(VF), 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP), 3,3,3-트리플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 에틸렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 개질된 불소중합체.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 불소중합체가 불화비닐리덴의 단독중합체이거나, 또는 71 내지 99중량%의 불화비닐리덴과 1 내지 29중량%의 하나 이상의 기타 불소단량체와의 공중합체인, 개질된 불소중합체.

#### 청구항 9

관능화된 불소중합체의 형성 방법으로서, 상기 방법은,

- a) 적어도 하나의 라디칼 개시제, 적어도 하나의 관능성 저분자량 중합체성 연쇄이동제, 적어도 하나의 계면활성제 및 적어도 하나의 불소단량체를 포함하는 수성 에멀전을 형성하는 단계,
- b) 상기 적어도 하나의 불소단량체의 중합을 개시하는 단계,
- c) 임의로, 불소단량체, 개시제 및 임의의 저분자량의 중합체성 관능성 연쇄이동제를 포함하는, 지연 공급물(delayed feed)을 첨가하는 단계, 및

d) 중합을 계속하여 관능화된 불소중합체를 형성하는 단계  
를 포함하는, 관능화된 불소중합체의 형성 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 방법이 불소계면활성제를 사용하지 않는, 방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 상기 관능성 연쇄이동제가 총 단량체를 기준으로 하여 약 0.1 내지 25중량%의 총량으로 존재하는, 방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서, 상기 관능성 연쇄이동제가, 반응기에 공급된 총 단량체를 기준으로 하여 2.0중량% 초과 내지 15중량%의 총량으로 존재하는, 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 관능성 연쇄이동제가, 반응기에 공급된 총 단량체를 기준으로 하여 2.2중량% 내지 10중량%의 총량으로 존재하는, 방법.

**청구항 14**

제9항에 있어서, 상기 적어도 하나의 불소단량체가 불화비닐리덴(VDF), 불화비닐(VF), 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP), 3,3,3-트리플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

**청구항 15**

제9항에 있어서, 상기 불소중합체가 불화비닐리덴의 단독중합체이거나, 또는 71 내지 99중량%의 불화비닐리덴과 1 내지 29중량%의 하나 이상의 기타 불소단량체와의 공중합체인, 방법.

**청구항 16**

제1항의 개질된 불소중합체로부터 형성된 물품(article).

**청구항 17**

제16항에 있어서, 상기 물품이 배터리 또는 커패시터용 전극 또는 세퍼레이터(separator) 구성요소(component); 다공성 막 또는 중공 섬유 막; 적어도 하나의 표면 상에 상기 개질된 불소중합체로 코팅된 물품, 및 상기 개질된 불소중합체가 불소중합체 층과 상기 불소중합체 층과 비상용성 중합체 층과의 사이에 타이 층(tie layer)을 형성한 다층 구조물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 물품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 저분자량의 중합체성 연쇄이동제로 개질된 불소중합체(fluoropolymer) 및 상기 개질된 불소중합체의 용도에 관한 것이다. 상기 개질된 불소중합체는 불소중합체에 증가된 접착력 및 친수성 특성들과 같은 향상된 성질들을 제공한다. 상기 개질된 관능성 불소중합체는 전극-형성 구성요소 및 세퍼레이터(separator) 구성요소에서 바인더로서, 친수성 막 및 중공 섬유 막을 위해, 장식용 및 보호용 코팅을 위한 수성 주조 코팅 및 용매 주조 코팅으로서, 그리고 불소중합체 층과 비상용성 중합체 층과의 사이에 타이 층(tie layer)으로서 등의 다수의 적용에서 유용하다.

**배경 기술**

[0002] 불소중합체, 예를 들면, 불화비닐리덴  $CF_2=CH_2$ (VDF)을 기반으로 하는 것들은 탁월한 기계적 안정성 성질들, 매우

큰 화학적 불활성, 낮은 표면 에너지, 전기화학적 안정성 및 우수한 내노화성을 갖는 것으로 공지되어 있다. 이러한 성질들은 다양한 최종-사용 적용에서 이용된다.

- [0003] 불행하게도, 불소중합체에 의해 제공되는 탁월한 성질들은 또한 이들이 사용될 수 있는 적용을 제한할 수 있다. 예를 들면, 불소중합체를 결합시키거나 이들을 다른 물질과 배합시키는 것은 어렵다.
  - [0004] 다른 물질에 대한 접착력을 증가시키고, 일정 수준의 친수성과 습윤성을 추가하고, 예를 들면, 가교결합 및 후속적 화학적 개질을 위한 반응성 부위를 제공하기 위해 불소중합체에 관능기를 부가하였다. 관능성은 KYNAR<sup>®</sup> ADX 수지(Arkema Inc.로부터 입수가능)를 형성하기 위해 여러 수단에 의해, 예를 들면, 관능성 단량체와 불소단량체의 직접 공중합에 의해, 그리고 US 제7,241,817호에 기재된 바와 같이 불화폴리비닐리덴 단독중합체 또는 공중합체로의 말레산 무수물의 그래프팅과 같은 후중합 그래프팅 메커니즘에 의해 부가되었다. WO 제 2013/110740호 및 US 제7,351,498호에는 또한, 단량체 그래프팅에 의한 또는 공중합에 의한 불소중합체의 관능화가 기재되어 있다.
  - [0005] 연쇄이동제는 통상적으로 불소중합체의 중합을 포함하여 유리-라디칼 중합에서 중합시 분자량을 제어하기 위해 사용된다. 연쇄이동제는 성장하는 거대분자로부터의 활성 중심을 그 자체로 이동시키고 이에 의해 새로운 활성 중합체 쇄를 생성시킴에 의해 작용한다.
  - [0006] 연쇄이동제는 반응 초기에 한번에 첨가될 수 있거나, 분할하여 또는 반응 과정에 걸쳐 연속적으로 또는 이들의 조합으로 첨가될 수 있다. 첨가된 연쇄이동제의 양 및 이의 첨가 방식은 바람직한 분자량 및 생성된 불소중합체의 개질에 좌우되지만, 통상적으로, 사용된 총 단량체 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 25%의 양으로 사용된다. 연쇄이동제의 수준이 너무 낮은 경우, 매우 고분자량인 중합체가 불용성 겔로서 형성될 것이다.
  - [0007] 연쇄이동제는 일반적으로 소형 분자이고 불소단량체의 유리-라디칼 중합에 유용한 것들로 다음을 포함한다: 미국 특허 제4,360,652호에 기재된 바와 같은 산화된 화합물, 예를 들면, 알콜, 카보네이트, 케톤, 에스테르 및 에테르; 미국 특허 제3,857,827호에 기재된 바와 같은 아세톤; 에틸 아세테이트, 및 디에틸카보네이트.
  - [0008] 할로겐-함유 단량체의 중합에서 연쇄이동제로서 작용할 수 있는 다른 부류의 화합물은, 예를 들면, 클로로카본, 하이드로클로로카본, 클로로플루오로카본 및 하이드로클로로플루오로카본과 같은 할로카본 및 하이드로할로카본을 포함한다. 예를 들면, 트리클로로플루오로메탄은 U.S. 제4,569,978호에 기재되어 있으며; 에탄 및 프로판은 US 제6,649,720호 및 US 제6,734,264호에 기재되어 있다.
  - [0009] US 제8,697,822호에는 불소중합체를 제조하기 위한 계면활성제로서 폴리비닐포스폰산, 폴리아크릴산, 폴리비닐설폰산 및 이들의 염의 매우 낮은 수준의 사용이 기재되어 있다. 접착력 개선 또는 분자량 조절에서의 개선은 교시 또는 제시되어 있지 않으며, 이러한 개선은 예시된 계면활성제의 매우 낮은 수준에서는 제공되지 않을 것이다.
  - [0010] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 불소단량체의 중합에서 불소중합체 분자량을 제어하고 또한 불소중합체에 개선된 성질들을 제공하는 두가지에 대한 수단으로서, 저분자량의 관능화된 중합체 연쇄이동제를 사용할 수 있다는 것이 밝혀졌다.
- 발명의 내용**
- [0011] 본 발명은 불소단량체 단위, 및 단량체의 총량을 기준으로 하여 0.1 내지 25중량%의 잔류 관능기(residual functional group)를 포함하는 개질된 불소중합체에 관한 것으로, 상기 잔류 관능기는 하나 이상의 저분자량의 중합체성 관능성 연쇄이동제로부터 유래된다.
  - [0012] 본 발명은 또한, 하나 이상의 저분자량의 중합체성 관능성 연쇄이동제를 사용하는, 개질된 불소중합체의 형성 방법에 관한 것이다.
  - [0013] 본 발명은 또한, 개질된 중합체로부터 형성된 물품에 관한 것으로, 상기 개질된 중합체의 특별한 성질들로부터 이익을 얻는다. 이들 물품은 배터리 또는 커패시터용 전극 또는 세퍼레이터; 친수성 다공성 막 또는 중공 섬유막; 적어도 하나의 표면 상에 상기 개질된 불소중합체로 코팅된 물품, 직포 및 부직 섬유의 함침, 및 상기 개질된 불소중합체가 불소중합체 층과 상기 불소중합체 층과 비상용성 중합체 층과의 사이에 타이 층을 형성하는 다층 구조물과 같은 적용에서 용도를 발견하였다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0014] 본원에 인용된 모든 참조문헌은 인용에 의해 포함된다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 분자량은 기체 투과 크로마토그래피(GP)에 의해 측정된 중량 평균 분자량이며, 모든 %는 중량%이다.
- [0015] 본원에 사용된 용어 "공중합체"는 2개의 공단량체를 포함하는 2개 이상의 상이한 단량체 단위로 구성된 중합체, 삼원중합체, 및 3개 이상의 상이한 단량체를 갖는 중합체를 나타낸다. 상기 공중합체는 랜덤, 교호 또는 블록 공중합체일 수 있으며, 불균질하거나 균질할 수 있고, 선형, 분지형, 콤브형 또는 별형 중합체일 수 있으며, 배치, 반-배치 또는 연속 공정에 의해 합성될 수 있다.
- [0016] 본 발명은 저분자량의 관능성 중합체성 연쇄이동제로 개질된 불소중합체 및 이들 개질된 불소중합체의 용도에 관한 것이다.
- [0017] 관능성 연쇄이동제
- [0018] 본 발명의 관능성 연쇄이동제는 저분자량 관능성 중합체이다. 저분자량이란, 1,000 이하, 바람직하게는 800 이하의 중합도를 갖는 중합체를 의미한다. 바람직한 양태에서, GPC로 측정된 중합체성 연쇄이동제의 중량 평균 분자량은 20,000g/mole 이하, 더욱 바람직하게는 15,000g/mole 이하, 더욱 바람직하게는 10,000g/mole 이하이다. 하나의 양태에서, 중량 평균 분자량은 5,000g/mole 미만이다. 저분자량의 관능성 연쇄이동제는 2개 이상의 단량체 단위, 바람직하게는 3개 이상의 단량체 단위를 갖는 중합체 또는 올리고머이다.
- [0019] 본 발명에 사용된 관능성 중합체성 연쇄이동제란, 저분자량의 중합체 연쇄이동제가 하나 이상의 상이한 관능기를 함유함을 의미한다. 연쇄이동제는 화학식  $(CH_2-CH-(X)-R)_y$ 를 가지며, 여기서  $y$ 는 2 내지 1000의 정수이고,  $X$ 는 공유 결합 또는 이온 결합을 포함하지만 이에 제한되지 않는 연결기(linking group), 알킬, 알켄, 알킨, 치환된 알킬, 치환된 알켄, 아릴, 에스테르, 에테르, 케톤, 아민, 아미드, 아미드, 유기-실란이고,  $R$ 은 관능기이다.
- [0020] 관능기(R)는 관능성을 제공하며, 단일 단량체로서의 또는 공단량체로서의 관능성 단량체의 중합에 의해 제공될 수 있다. 상기 관능성은 또한 후-중합 반응 또는 그래프팅에 의해 추가될 수 있다. 유용한 관능기는 카복실, 하이드록실, 실록산, 에테르, 에스테르, 설펜산, 인산, 포스폰산, 황산, 아미드 및 에폭시 그룹, 또는 이들의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 유용한 관능성 연쇄이동제는 폴리아크릴산, 폴리락트산, 폴리포스폰산, 폴리설펜산 및 폴리말레산을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 산 그룹의 경우, 관능기는 부분적으로 또는 완전히 중화 및/또는 에스테르화될 수 있다.
- [0021] 저분자량의 관능성 연쇄이동제는 단량체의 총량을 기준으로 하여 0.1 내지 25중량%로 중합 반응에 존재한다. 바람직하게는, 상기 수준은 0.25 내지 15중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10중량%이다. 하나의 양태에서, 연쇄이동제의 수준은 2중량% 초과 내지 10중량% 및 심지어 2.2 내지 8중량%이다. 관능화된 연쇄이동제의 수준이 너무 낮은 경우, 불소중합체에 제공된 관능성은 임의의 유의적인 성능 이점을 제공하기에 충분하지 않고 바람직한 분자량을 얻기에도 충분하지 않다.
- [0022] 저분자량의 중합체성 관능성 연쇄이동제는 성장하는 중합체 쇄의 활성 중심과 반응하여, CH의 H를 추출하고 중합체 쇄에 잔류 저분자량 관능기를 부착시킨다. 이러한 중합체성 연쇄이동제는 불소중합체 골격의 배열 분포 (sequencing distribution)를 방해하지 않는다는 점에서 공단량체와는 상이하다. 잔류 저분자량 관능성 중합체 연쇄이동제의 존재는 NMR에 의해 불소중합체에서 검출될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 저분자량의 관능성 연쇄이동제 이외에, 불소중합체의 중합에 전형적으로 사용되는 다른 연쇄이동제는 또한 바람직한 분자량을 제공하는 수준으로 첨가될 수 있다.
- [0024] 일반적으로, 극성 용매에 불용성이고 겔로서 존재하는 극히 고분자량인 중합체의 형성을 방해하기 위해, 저분자량 연쇄이동제의 일부 또는 전부를 초기 충전물에 첨가한다. 이어서 연쇄이동제의 나머지는 연속적으로, 또는 중합의 남은 부분을 통해 작은 비율로 첨가될 수 있다.
- [0025] 바람직한 양태에서, 연쇄이동제는 성장하는 중합체 쇄를 안정화시키기 위해 계면활성제와 함께 사용된다. 계면활성제는 불소중합체를 안정화시키는 것으로 공지된 임의의 계면활성제일 수 있으며, 하나 이상의 불화 계면활성제, 하나 이상의 비-불화 계면활성제, 또는 불화 계면활성제와 비-불화 계면활성제와의 혼합물일 수 있다. 바람직한 양태에서, 이전 특허 출원들에서 출원인에 의해 나타난 바와 같이, 중합은 어떠한 불화 계면활성제도 없이 수행된다. 유용한 비-불화 계면활성제는 50 내지 250nm 범위의 입자 크기를 갖는 안정한 에멀전을 생성할 수 있다.

- [0026] 불소중합체
- [0027] 본 발명에 따라 사용되는 불소중합체는 유리 라디칼 중합이 진행될 수 있는 하나 이상의 불화 및 올레핀성 불포화 단량체로부터 형성된 중합체를 의미한다. 본 발명에 따라 사용하기에 적합한 예시적인 불소단량체는 불화비닐리덴(VDF), 불화비닐(VF), 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP), 3,3,3-트리플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 퍼플루오로-메틸 비닐 에테르(PMVE), 퍼플루오로-프로필 비닐 에테르(PPMVE) 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 불소중합체는 또한 에틸렌 테트라플루오로에틸렌(ETFE) 및 에틸렌-co-클로로트리플루오로에틸렌(ECTFE)을 형성하기 위해 사용되는, 예를 들면, 에틸렌과 같은 불화되지 않은 단량체를 포함할 수 있다.
- [0028] 본원에 사용된 용어 "불화비닐리덴 중합체" 또는 "PVDF-기반 중합체"는 이의 의미 내에서 통상적으로 고분자량의 단독중합체 및 공중합체(2종 이상의 단량체 단위를 의미함)를 둘 다 포함한다. 상기 공중합체는, 예를 들면, 하기로 제한되지 않는 적어도 하나의 공단량체와 공중합된 불화비닐리덴을 적어도 50몰%, 바람직하게는 적어도 65몰% 함유하는 것들을 포함한다: 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로-프로펜, 3,3,3-트리플루오로-프로펜, 불화비닐, 펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 및 불화비닐리덴과 용이하게 공중합될 수 있는 임의의 기타 단량체.
- [0029] 특히 바람직한 공중합체는 영국 특허 제827,308호에 개시된 바와 같이 적어도 약 70 내지 99몰%의 불화비닐리덴, 및 상응하게는 1 내지 30%의 테트라플루오로에틸렌; 약 70 내지 99%의 불화비닐리덴 및 1 내지 30%의 헥사플루오로프로펜(예를 들면, 미국 특허 제6,586,547호 참조); 및 약 70 내지 99몰%의 불화비닐리덴 및 1 내지 30몰%의 트리플루오로에틸렌, 2,3,3,3-테트라플루오로-프로펜, 및/또는 3,3,3-트리플루오로-프로펜으로 구성된 것이다. 미국 특허 제2,968,649호에 기재된 바와 같이 불화비닐리덴과 헥사플루오로프로펜 및 테트라플루오로에틸렌의 삼원중합체 또한 바람직하다.
- [0030] 본 발명은 임의의 불소중합체의 중합을 고려하지만, PVDF의 중합은 본 발명을 설명하기 위해 사용될 것이다. 당업자는 본원에 제공된 교시 및 실시예에 기반하여 본 발명의 교시를 다른 불소단량체 시스템에 적용할 수 있을 것이다.
- [0031] 중합 공정
- [0032] 본 발명의 불소중합체의 바람직한 제조 방법과 관련하여, 초기에, 탈이온수, 적어도 하나의 계면활성제(전형적으로 단량체의 양을 기준으로 하여 0.01 내지 2.0중량% 미만의 수준으로), 바람직하게는 비-불화 계면활성제, 및 저분자량의 관능성 중합체 연쇄이동제의 일부를 반응기에 도입한 후 탈산소화시킨다. 반응기가 바람직한 온도에 도달한 후에, 불화비닐리덴(VDF) 단량체 및 임의의 공단량체를 반응기에 첨가하여 소정의 압력에 도달한다. 그 다음 유리 라디칼 개시제를 적합한 유속으로 반응기에 도입하여 적절한 중합 속도를 유지한다. 일단 반응이 반응의 시작과 동시에 개시되면, 저분자량의 관능성 중합체 연쇄이동제 및 불소단량체(들)의 나머지는 바람직한 비로 반응기 내로 연속적으로 공급된다. 바람직한 중합체 고형물 수준에 도달한 후에, 단량체의 공급을 중단할 수 있지만, 개시제의 충전은 바람직하게는 반응기 내의 임의의 잔류 단량체가 소비되도록 유지한다. 이어서 개시제 충전을 중단할 수 있고, 반응기 압력을 강하시킬 수 있고, 반응기를 냉각시킬 수 있다. 미반응 단량체는 통기시킬 수 있고, 불소중합체는 배출 포트(drain port) 또는 기타 수집 수단을 통해 수집될 수 있다. 이어서 불소중합체는 오븐 건조, 분무 건조, 전단 또는 산 응집에 이어 건조 등의 표준 단리 기술을 사용하여 단리될 수 있거나, 관능성 불소중합체는 후속 적용을 위해 에멀전 형태로 유지될 수 있다.
- [0033] 성질들
- [0034] 본 발명의 저분자량의 관능성 연쇄이동제를 사용하여 형성된 불소중합체는 일반적으로 5% NMP 용액에서 10cp 초과 용액 점도를 갖는다. 저분자량 중합체성 연쇄이동제 잔기는 불소중합체의 일부로 잔류하며, 불소중합체의 성질들을 향상시킬 수 있는 관능성을 제공한다. 상기 관능성은 가교결합을 포함하는 추가 반응을 위한 부위를 제공하고, 불소중합체의 친수성을 향상시키며, 다양한 기재(substrate), 특히 금속 및 금속 산화물에 대한 불소중합체의 접착력을 향상시키고, 탁월한 화학적 및 전기화학적 안정성을 갖는다. 임의의 이론에 결부되는 것은 아니나, 중합체성 연쇄이동제 잔기는 불소중합체 쇄 말단에 관능성을 집중시키고, 관능화의 다른 방법들에서 발견된 것보다 잠재적으로 관능성을 덜 방해하는 것으로 여겨진다. 형성된 구조는 하나 이상의 불소중합체 블록 및 중합체성 연쇄이동제 잔기의 하나 이상의 블록을 갖는 블록 공중합체의 외관을 취할 수 있다.

- [0035] 본 발명의 불소중합체는 물과 결합되는 관능기의 성질들(접착성, 친수성, 가교결합성) 및 불화비닐리덴 수지의 내약품성 둘 다를 가지므로, 이는 독특하며, 독특한 성질들을 갖는 다양한 유용한 물품을 제조하는데 적합하도록 한다.
- [0036] 용도:
- [0037] 연쇄이동제로부터의 잔류 관능성을 갖는 본 발명의 불소중합체는 다수의 최종 용도를 발견할 수 있다. 당업자는 하기 비-제한적인 실시예에 기반하여 관능화된 불소중합체에 대한 많은 용도를 상상할 수 있다.
- [0038] 하나의 양태에서, 관능화된 불소중합체는 전극-형성 구성요소 및/또는 세퍼레이터 구성요소에서 바인더로서 사용될 수 있다. 코팅된 전극 및 세퍼레이터는 리튬 이온 배터리, 비-수성 용매형 이차 전지 형성에, 또는 커패시터에서 사용될 수 있다. 이러한 적용에서, 불소중합체는 바람직하게는 어떠한 불소계면활성제도 없는 공정으로 제조되며, 라텍스는 우수한 저장 안정성을 나타낸다. 필요한 경우, 침강방지제(들) 또는 계면활성제(들)를 물에 희석하고 PVDF 분산 라텍스에 교반하면서 후-첨가하여 라텍스에 대한 추가의 저장 안정성을 제공한다. 이러한 PVDF 라텍스에 하나 이상의 임의의 첨가제를 교반하면서 첨가할 수 있다. 필요한 경우 증점제가 효과적이도록 pH를 조정할 수도 있다. 이어서 전극-형성 분말형 물질(들) 및 기타 성분들을 혼합물에 첨가한다. 수성 PVDF 바인더 제형과 혼합하기 전에 분말형 물질의 습윤성을 제공하기 위해 전극-형성 분말형 물질(들)을 유기 카보네이트, 잠재성 용매, 습윤제 또는 물에 분산시키는 것이 유리할 수 있다. 이어서 최종 조성물을 고전단 혼합하여 조성물 중의 분말형 물질의 균일한 분포를 보장한다. 본 발명의 최종 수성 조성물은 기재 상으로의 구조 또는 코팅에 유용한 점도를 가져야 한다. 유용한 점도는 적용 방법들에 따라 20rpm 및 25℃에서 2,000 내지 20,000cps의 범위이다.
- [0039] 본 발명의 불소중합체는 분무 건조, 오븐 건조 등과 같은 통상적인 수단에 의해 단리될 수 있다. 이어서 단리된 수지는 전극(캐소드와 애노드 둘 다)을 제작하기 위한 용액 구조 공정에서 바인더로서 사용될 수 있다. 슬러리는 바인더, 용매(통상적으로 NMP), 활성 분말형 물질 및 전도성 탄소로 구성된다. 유용한 점도는 적용 방법들에 따라 20rpm 및 25℃에서 2,000 내지 20,000cps의 범위이다.
- [0040] 슬러리는 브러시, 롤러, 잉크젯, 스퀴지(squeegee), 발포 도포기(foam applicator), 커튼 코팅, 진공 코팅 또는 분무와 같은 당업계에 공지된 수단들에 의해 전기전도성 기재의 적어도 하나의 표면, 바람직하게는 양 표면에 도포된다. 전기전도성 기재는 일반적으로 얇으며 통상적으로 알루미늄, 구리, 리튬, 철, 스테인레스강, 니켈, 티탄 또는 은과 같은 금속 호일, 메쉬 또는 네트로 이루어진다. 이어서 코팅된 전기전도성 기재를 건조시켜 캘린더링될 수 있는 간섭성 복합 전극 층을 형성하여, 비수성-유형 배터리에 사용할 수 있는 상호연결된 복합 전극을 제공한다.
- [0041] 또 다른 양태에서, 관능성 PVDF-기반 중합체는 개선된 친수성 특성들을 갖는 다공성 막 및 중공 섬유를 제작하기 위해 사용될 수 있다.
- [0042] 또 다른 양태에서, 본 발명의 관능성 PVDF-기반 중합체는 금속, 세라믹, 유리를 포함하는 상이한 기재 상에서 수계(waterborne) 장식용 및/또는 보호용 코팅에서 사용하기 위한 수성 기반 코팅을 제조하는데 직접 사용될 수 있다. 본 발명의 관능화된 불소중합체로 제조된 이러한 코팅은 금속, 세라믹, 파이프, 건축 구조물, 금속 윈도우 프레임, 금속 시트 및 코일, 유리섬유 직물, 텍스타일, 대리석, 유리, 도자기 및 벽돌을 포함하지만, 이에 제한되지 않는 다수의 유형의 완성된 물품에 내균열성, 고-내후성, 내약품성, 먼지-차단 보호용 코팅을 제공한다. 본 발명의 중합체는 또한, 바람직하게는 고성능 코팅 적용에 적합한 KYNAR® PVDF와 같은 불화폴리비닐리덴(PVDF)을 사용하여 고전단안정성 수성 불소중합체 코팅 조성물을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 고전단안정성 수성 코팅은 금속 또는 세라믹 표면과 같은 다양한 기재에 도포할 수 있으며 텍스타일, 유리, 탄소 또는 아라미드 섬유 등에 함침된다. 본 발명의 코팅 조성물로부터 형성된 건조 코팅은 기재에 대해 개선된 접착력을 나타낸다.
- [0043] 또 다른 양태에서, 본 발명의 관능화된 PVDF-기반 중합체는 불소중합체와 기타 비상용성 중합체와의 사이의 타 이 층으로서 사용될 수 있다. 그것은 불소중합체와 기타 중합체와의 사이의 결합 접착력을 개선시켜 물리적 및/또는 화학적 성질들을 개선시키기 위해 그리고 불소중합체가 일반적으로 고가이기 때문에 비용을 감소시키기 위해 다층 압출 또는 사출 성형기를 통해 용융 처리될 수 있다.
- [0044] 실시예
- [0045] 하기 실시예들은 본 발명의 실시를 위해 발명자들에 의해 고려된 최상의 방식을 추가로 설명하며, 예시로서 간

주되어야 하며 이에 제한되지 않는다.

- [0046] 결정화도( $\Delta H$ )는 용해열로부터 계산되며, 이것은 다시 시차 주사 열량계(DSC) 주사에서 검출된 임의의 흡열로부터 계산된다. 용융 온도( $T_m$ )는 흡열 피크로 지정된다.
- [0047] 결정 함량을 측정하는 DSC 주사는 Intercooler II 부착물을 갖는 Perkin Elmer 7 DSC 장치를 사용하여 ASTM D 451-97에 따라 수행된다. 기기에는 드라이 박스 전체에 N2 퍼징한 드라이 박스가 장착되어 있다. 9 내지 10mg의 시편을 사용하고 알루미늄 팬에서 크립핑처리한다. DSC 수행은 3단계 사이클로 수행된다. 사이클은 -125°C에서 시작하여 이어서 10°C/분의 램프로 210°C까지 10분 동안 유지된다. 이어서 샘플을 10°C/분의 속도로 -125°C까지 냉각시킨 다음, 10°C/분의 속도로 210°C까지 가열한다.
- [0048] 본 발명의 개질된 불소중합체를 1-메틸-2-피롤리디논(NMP)에 5중량%로 용해시키고, 걸보기 점도를 하기 방법을 통해 측정하였다.  $2 \pm 0.01g$ 의 수지를  $38 \pm 0.19g$ 의 NMP를 함유하는 60ml 유리 병에 첨가하였다. 상기 병을 닫고 흔들어서 NMP에 수지를 분산시켰다. 현탁액을 WHEATON 120 VAC 미니 벤치 탑 롤러(모델: W348923-A) 상에서 용해될 때까지 72시간 동안 50% 속도로 혼합되도록 하였다. 용해 후에, 9.4ml의 용액을 브룩필드 점도계(Brookfield Viscometer)(모델: LVDV-II + Pro)의 소형 샘플 어댑터(Small Sample Adapter) 샘플 컵(SC4-13RP)에 넣었다. 측정 동안에, 순환 욕(bath)은 샘플을 25°C로 유지했다.
- [0049] 캐소드에 대한 박리 강도는 ASTM D903을 사용하여 180° 박리 시험을 통해 3 가지 변형으로 얻었다. 첫 번째 개질은 사용된 신장 속도(extension rate)가 50mm/분(25mm/분의 박리 속도)이었다는 것이었다. 두 번째 개질은 조절된 습도 및 온도에서 2주의 컨디셔닝 기간이 없었다는 것이었다. 캐소드는 제작 후 1일에 시험되었다. 세 번째 개질은 캐소드를 3M의 410M 양면 종이 테이프를 통해 정렬 판에 결합시켰고, 유연한 알루미늄 호일 집전기가 시험기기의 그림에 의해 벗겨졌다는 것이었다.
- [0050] 용액 점도 및 레올로지 성질들은 스테인레스강 27.7mm 직경 DIN 동심 실린더 형상을 갖는 TA ARES-G2 회전 유동계를 사용함으로써 상이한 전단 속도에 주위 온도에서 측정된다. 펠티에(Peltier) 온도 제어 시스템을 사용하여 온도를  $25.0 \pm 0.1^\circ C$ 로 일정하게 유지한다. 샘플에 의해 생성된 토크 및 수직항력(normal force)은 힘 재평형 변환기(Force Rebalance Transducer)로 측정된다. 토크 범위의 선택 및 점도 값의 계산은 TRIOS 소프트웨어를 사용하여 수행된다.
- [0051] 유동 곡선은 0.1 1/s에서 100 1/s까지 대수 스텝(logarithmic step)으로 전단 속도를 증가시켜 10당 5점을 획득함으로써 생성된다.
- [0052] 실시예 1:
- [0053] 80-겔린 스테인레스강 반응기에, 345 lbs의 탈이온수, Mn이 약 2,900g/mol인 66그램의 폴리(에틸렌 글리콜)-블록-폴리(프로필렌 글리콜)-블록-폴리(에틸렌 글리콜) 비이온성 계면활성제, 및 연쇄이동제로서의 5.5 lbs의 10% 수용액 NOVERITE K-752(부분적으로 중화된 저분자량 수용성 아크릴산 중합체, 수성 GPC에 의한 중량 평균 분자량 2,000, Lubrizol사)를 충전시켰다. 진공화 후에, 23rpm에서 진탕을 시작하였고, 반응기를 가열하였다. 반응기 온도가 원하는 설정점인 100°C에 도달된 후에, 불화비닐리덴(VDF) 충전을 시작하였다. 이어서 반응기에 대략 35 lbs의 VDF를 충전함으로써 반응기 압력을 650psi로 상승시켰다. 반응기 압력이 안정화된 후에, 1.0중량%의 과황산칼륨 및 1.0중량%의 아세트산나트륨으로 구성된 4.5 lbs의 개시제 용액을 반응기에 첨가하여 중합을 개시하였다. 대략 시간당 60파운드의 최종 VDF 중합 속도를 얻고 이 속도를 유지하기 위해 개시제 용액의 추가적인 첨가 속도를 조정하였다. VDF 중합은 11.0 lbs의 10% 수용액 NOVERITE K-752와 함께 대략 165파운드의 VDF가 반응물에 도입될 때까지 계속되었다. 개시제 공급을 유지하면서 감압에서 잔류 단량체가 소비되도록 VDF 공급을 중단시켰고 상기 배치(batch)가 반응 온도에서 반응 종결되도록 하였다. 25분 후에, 진탕을 중단시켰고, 반응기를 냉각시켰으며, 통기시켰고, 라텍스를 회수하였다. 회수된 라텍스 내 고형물은 중량측정 기술에 의해 측정되었으며 이는 약 30중량%였으며, 5% NMP에서의 용액 점도는  $10 \text{sec}^{-1}$ 의 전단 속도에서 250cp로 측정되었다. 수지의 용융 온도 및 용해열은 ASTM 방법 D-3418에 따라 측정되었다.
- [0054] 실시예 2:
- [0055] 80-겔린 스테인레스강 반응기에, 345 lbs의 탈이온수, Mn이 약 2,900g/mol인 66그램의 폴리(에틸렌 글리콜)-블록-폴리(프로필렌 글리콜)-블록-폴리(에틸렌 글리콜) 비이온성 계면활성제, 및 연쇄이동제로서의 3.0 lbs의 10% 수용액 NOVERITE를 충전시켰다. 진공화 후에, 23rpm에서 진탕을 시작하였고, 반응기를 가열하였다. 반응기 온도가 원하는 설정점인 100°C에 도달된 후에, 불화비닐리덴(VDF) 충전을 시작하였다. 이어서 반응기에 대략 35

lbs의 VDF를 충전함으로써 반응기 압력을 650psi로 상승시켰다. 반응기 압력이 안정화된 후에, 1.0중량%의 과황산칼륨 및 1.0중량%의 아세트산나트륨으로 구성된 4.5 lbs의 개시제 용액을 반응기에 첨가하여 중합을 개시하였다. 대략 시간당 60파운드의 최종 VDF 중합 속도를 얻고 이 속도를 유지하기 위해 개시제 용액의 추가적인 첨가 속도를 조정하였다. VDF 중합은 5.2 lbs의 10% 수용액 NOVERITE K-752와 함께 대략 165파운드의 VDF가 반응물에 도입될 때까지 계속되었다. 개시제 공급을 유지하면서 감압에서 잔류 단량체가 소비되도록 VDF 공급을 중단시켰고 상기 배치가 반응 온도에서 반응 종결되도록 하였다. 25분 후에, 진탕을 중단시켰고, 반응기를 냉각시켰으며, 통기시켰고, 라텍스를 회수하였다. 회수된 라텍스 내 고형물은 중량측정 기술에 의해 측정되었으며 이는 약 30중량%였으며, 5% NMP에서의 용액 점도는  $10\text{sec}^{-1}$ 의 전단 속도에서 430cp로 측정되었다. 수지의 용융 온도 및 용해열은 ASTM 방법 D-3418에 따라 측정되었다.

**[0056]** 실시예 3:

**[0057]** 80-겔런 스테인레스강 반응기에, 345 lbs의 탈이온수, Mn이 약 2,900g/mol인 66그램의 폴리(에틸렌 글리콜)-블록-폴리(프로필렌 글리콜)-블록-폴리(에틸렌 글리콜) 비이온성 계면활성제, 및 연쇄이동제로서의 1.5 lbs의 10% 수용액 NOVERITE K-752를 충전시켰다. 진공화 후에, 23rpm에서 진탕을 시작하였고, 반응기를 가열하였다. 반응기 온도가 원하는 설정점인 100°C에 도달된 후에, 불화비닐리덴(VDF) 충전을 시작하였다. 이어서 반응기에 대략 35 lbs의 VDF를 충전함으로써 반응기 압력을 650psi로 상승시켰다. 반응기 압력이 안정화된 후에, 1.0중량%의 과황산칼륨 및 1.0중량%의 아세트산나트륨으로 구성된 4.5 lbs의 개시제 용액을 반응기에 첨가하여 중합을 개시하였다. 대략 시간당 60파운드의 최종 VDF 중합 속도를 얻고 이 속도를 유지하기 위해 개시제 용액의 추가적인 첨가 속도를 조정하였다. VDF 중합은 대략 165파운드의 VDF가 반응물에 도입될 때까지 계속되었다. 개시제 공급을 유지하면서 감압에서 잔류 단량체가 소비되도록 VDF 공급을 중단시켰고 상기 배치가 반응 온도에서 반응 종결되도록 하였다. 25분 후에, 진탕을 중단시켰고, 반응기를 냉각시켰으며, 통기시켰고, 라텍스를 회수하였다. 회수된 라텍스 내 고형물은 중량측정 기술에 의해 측정되었으며 이는 약 30중량%였으며, 5% NMP에서의 용액 점도는  $10\text{sec}^{-1}$ 의 전단 속도에서 950cp로 측정되었다. 수지의 용융 온도 및 용해열은 ASTM 방법 D-3418에 따라 측정되었다.

**[0058]** 실시예 4:

**[0059]** 80-겔런 스테인레스강 반응기에, 345 lbs의 탈이온수, Mn이 약 2,900g/mol인 66그램의 폴리(에틸렌 글리콜)-블록-폴리(프로필렌 글리콜)-블록-폴리(에틸렌 글리콜) 비이온성 계면활성제, 및 연쇄이동제로서의 300 gr의 50% 수용액 Sokalon cp-10s(BASF사)를 충전시켰다. 진공화 후에, 23rpm에서 진탕을 시작하였고, 반응기를 가열하였다. 반응기 온도가 원하는 설정점인 100°C에 도달된 후에, 불화비닐리덴(VDF) 충전을 시작하였다. 이어서 반응기에 대략 35 lbs의 VDF를 충전함으로써 반응기 압력을 650psi로 상승시켰다. 반응기 압력이 안정화된 후에, 1.0중량%의 과황산칼륨 및 1.85중량%의 Sokalon cp-10s(BASF사)로 구성된 2.9 lbs의 개시제 용액을 반응기에 첨가하여 중합을 개시하였다. 대략 시간당 60파운드의 최종 VDF 중합 속도를 얻고 이 속도를 유지하기 위해 개시제 용액의 추가적인 첨가 속도를 조정하였다. VDF 중합은 대략 165파운드의 VDF가 반응물에 도입될 때까지 계속되었다. 개시제 공급을 유지하면서 감압에서 잔류 단량체가 소비되도록 VDF 공급을 중단시켰고 상기 배치가 반응 온도에서 반응 종결되도록 하였다. 25분 후에, 진탕을 중단시켰고, 반응기를 냉각시켰으며, 통기시켰고, 라텍스를 회수하였다. 회수된 라텍스 내 고형물은 중량측정 기술에 의해 측정되었으며 이는 약 30중량%였으며, 5% NMP에서의 용액 점도는  $10\text{sec}^{-1}$ 의 전단 속도에서 320cp로 측정되었다. 수지의 용융 온도 및 용해열은 ASTM 방법 D-3418에 따라 측정되었다.

**[0060]** 비교예 4:

**[0061]** 80-겔런 스테인레스강 반응기에, 345 lbs의 탈이온수 및 Mn이 약 2,900g/mol인 90그램의 폴리(에틸렌 글리콜)-블록-폴리(프로필렌 글리콜)-블록-폴리(에틸렌 글리콜) 비이온성 계면활성제를 충전시켰다. 진공화 후에, 23rpm에서 진탕을 시작하였고, 반응기를 가열하였다. 반응기 온도가 원하는 설정점인 83°C에 도달된 후, 연쇄이동제로서 0.015 lb의 프로판올을 반응기에 첨가하였고 불화비닐리덴(VDF) 충전을 시작하였다. 이어서 반응기에 대략 35 lbs의 VDF를 충전함으로써 반응기 압력을 650psi로 상승시켰다. 반응기 압력이 안정화된 후에, 0.5중량%의 과황산칼륨 및 0.5중량%의 아세트산나트륨으로 구성된 6.0 lbs의 개시제 용액을 반응기에 첨가하여 중합을 개시하였다. 대략 시간당 60파운드의 최종 VDF 중합 속도를 얻고 이 속도를 유지하기 위해 개시제 용액의 추가적인 첨가 속도를 조정하였다. VDF 중합은 대략 150파운드의 VDF가 반응물에 도입될 때까지 계속되었다. 개시제 공급을 유지하면서 감압에서 잔류 단량체가 소비되도록 VDF 공급을 중단시켰고 상기 배치가 반응 온도에

서 반응 종결되도록 하였다. 25분 후에, 진탕을 중단시켰고, 반응기를 냉각시켰으며, 통기시켰고, 라텍스를 회수하였다. 회수된 라텍스 내 고형물은 중량측정 기술에 의해 측정되었으며 이는 약 27중량%였으며, 5% NMP에서의 용액 점도는 10(sec-1)의 전단 속도에서 약 800cp로 측정되었다. 수지의 용융 온도 및 융해열은 ASTM 방법 D-3418에 따라 측정되었다.

[0062] 비교예 5:

[0063] 80-갤런 스테인레스강 반응기에, 345 lbs의 탈이온수 및 Mn이 약 2,900g/mol인 60그램의 폴리(에틸렌 글리콜)-블록-폴리(프로필렌 글리콜)-블록-폴리(에틸렌 글리콜) 비이온성 계면활성제를 충전시켰다. 진공화 후에, 23rpm에서 진탕을 시작하였고, 반응기를 가열하였다. 반응기 온도가 원하는 설정점인 83℃에 도달된 후, 연쇄 이동제로서 0.203 lb의 프로판올을 반응기에 첨가하였고 불화비닐리덴(VDF) 충전을 시작하였다. 이어서 반응기에 대략 35 lbs의 VDF를 충전함으로써 반응기 압력을 650psi로 상승시켰다. 반응기 압력이 안정화된 후에, 0.5중량%의 과황산칼륨 및 0.5중량%의 아세트산나트륨으로 구성된 6.0 lbs의 개시제 용액을 반응기에 첨가하여 중합을 개시하였다. 대략 시간당 60파운드의 최종 VDF 중합 속도를 얻고 이 속도를 유지하기 위해 개시제 용액의 추가적인 첨가 속도를 조정하였다. VDF 중합은 대략 180파운드의 VDF가 반응물에 도입될 때까지 계속되었다. 개시제 공급을 유지하면서 감압에서 잔류 단량체가 소비되도록 VDF 공급을 중단시켰고 상기 배치가 반응 온도에서 반응 종결되도록 하였다. 25분 후에, 진탕을 중단시켰고, 반응기를 냉각시켰으며, 통기시켰고, 라텍스를 회수하였다. 회수된 라텍스 내 고형물은 중량측정 기술에 의해 측정되었으며 이는 약 33중량%였으며, 5% NMP에서의 용액 점도는 10(sec-1)의 전단 속도에서 약 500cp로 측정되었다. 수지의 용융 온도 및 융해열은 ASTM 방법 D-3418에 따라 측정되었다.

[0064] 비교예 6:

[0065] PAA(NOVERITE K-752)의 수용액을 실시예 5의 수성 PVDF에 첨가하여 고형분을 기준으로 하여 1% PAA를 달성하였다. 블렌드를 대류식 오븐에 70℃에서 밤새 두어 고립시켰다. 건조 블렌딩된 수지의 용융 온도 및 융해열은 ASTM 방법 D-3418에 따라 측정하였다.

[0066] [표 1]

샘플 #	CTA 유형	CTA 부하	용액 점도	전극 접착력
		(1b)	10 1/s에서 NMP중 5%	(N/m)
1-	PAA	1.65	250	121
2-	PAA	0.82	430	133
3-	PAA	0.15	950	146
4-	PAA(부분 에스테르)	0.66	300	65
5-(비교)	프로판	0.015	820	196
6-(비교)	프로판	0.23	510	17
7-(비교)	프로판	0.23	510	15

[0067]

[0068] 본 명세서에서, 명료하고 간결한 명세서가 기재될 수 있게 하는 방식으로 양태들이 기재되었지만, 양태들은 본 발명으로부터 벗어나지 않으면서 다양하게 조합되거나 분리될 수 있을 것으로 의도되며 이를 인식할 것이다. 예를 들면, 본원에 기재된 모든 바람직한 특징들이 본원에 기재된 발명의 모든 양상들에 적용가능하다는 것을 인식할 것이다.

[0069] 본 발명의 양상들은 다음을 포함한다:

[0070] 1. 불소단량체 단위, 및 단량체의 총량을 기준으로 하여 0.1 내지 25중량%, 바람직하게는 2중량% 초과 내지 15중량%, 가장 바람직하게는 2.2 내지 10중량%의 잔류 관능기를 포함하는 개질된 불소중합체로서, 상기 개질된 불

소중합체 내의 상기 잔류 관능기는 하나 이상의 저분자량의 중합체성 관능성 연쇄이동제로부터 잔류 관능기를 포함하는, 개질된 불소중합체.

- [0071] 2. 제1 양상에 있어서, 상기 개질된 불소중합체가 하나 이상의 불소중합체 블록 및 저분자량의 중합체성 관능성 연쇄이동제의 상기 잔류 관능기의 하나 이상의 블록을 포함하는, 개질된 불소중합체.
- [0072] 3. 제1 양상 또는 제2 양상에 있어서, 상기 저분자량의 중합체성 관능성 연쇄이동제의 분자량이 20,000g/mole 미만인, 개질된 불소중합체.
- [0073] 4. 제1 양상 내지 제3 양상 중 어느 한 양상에 있어서, 상기 잔류 관능기가 카복실, 하이드록실, 실록산, 에스테르, 에테르, 설폰산, 인산, 포스폰산, 황산, 아마이드 및 에폭시 그룹, 또는 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 관능성을 포함하는, 개질된 불소중합체.
- [0074] 5. 제1 양상 내지 제4 양상 중 어느 한 양상에 있어서, 상기 불소단량체 단위가 불화비닐리덴(VDF), 불화비닐(VF), 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP), 3,3,3-트리플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 에틸렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 개질된 불소중합체.
- [0075] 6. 제1 양상 내지 제5 양상 중 어느 한 양상에 있어서, 상기 불소중합체가 불화비닐리덴의 단독중합체이거나, 또는 71 내지 99중량%의 불화비닐리덴과 1 내지 29중량%의 하나 이상의 기타 불소단량체와의 공중합체인, 개질된 불소중합체.
- [0076] 7. 관능화된 불소중합체의 형성 방법으로서, 상기 방법은,
- [0077] a) 적어도 하나의 라디칼 개시제, 적어도 하나의 관능성 저분자량 중합체성 연쇄이동제, 적어도 하나의 계면활성제 및 적어도 하나의 불소단량체를 포함하는 수성 에멀전을 형성하는 단계,
- [0078] b) 상기 적어도 하나의 불소단량체의 중합을 개시하는 단계,
- [0079] c) 임의로, 불소단량체, 개시제 및 임의의 저분자량의 중합체성 관능성 연쇄이동제를 포함하는, 지연 공급물(delayed feed)을 첨가하는 단계, 및
- [0080] d) 중합을 계속하여 관능화된 불소중합체를 형성하는 단계
- [0081] 를 포함하는, 관능화된 불소중합체의 형성 방법.
- [0082] 8. 제7 양상에 있어서, 상기 방법이 불소계면활성제를 사용하지 않는, 방법.
- [0083] 9. 제7 양상 또는 제8 양상에 있어서, 상기 관능성 연쇄이동제가 총 단량체를 기준으로 하여 약 0.1 내지 25중량%, 바람직하게는 2.0 내지 15중량%, 더욱 바람직하게는 2.2 내지 10중량%의 총량으로 존재하는, 방법.
- [0084] 10. 제7 양상 내지 제9 양상 중 어느 한 양상에 있어서, 상기 적어도 하나의 불소단량체가 불화비닐리덴(VDF), 불화비닐(VF), 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 에틸렌 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP), 3,3,3-트리플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.
- [0085] 11. 제7 양상 내지 제10 양상 중 어느 한 양상에 있어서, 상기 불소중합체가 불화비닐리덴의 단독중합체이거나, 또는 71 내지 99중량%의 불화비닐리덴과 1 내지 29중량%의 하나 이상의 기타 불소단량체와의 공중합체인, 방법.
- [0086] 12. 제1 양상 내지 제6 양상 중 어느 한 양상의 개질된 불소중합체로부터 형성되거나, 또는 제7 양상 내지 제11 양상 중 어느 한 양상의 방법으로 제조된 물품.
- [0087] 13. 제12 양상에 있어서, 상기 물품이 배터리 또는 커패시터용 전극 또는 세퍼레이터 구성요소; 다공성 막 또는 중공 섬유 막; 적어도 하나의 표면 상에 상기 개질된 불소중합체로 코팅된 물품, 및 상기 개질된 불소중합체가 불소중합체 층과 상기 불소중합체 층과 비상용성 중합체 층과의 사이에 타이 층(tie layer)을 형성하는 다층 구조물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 물품.