(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0071441
(43) 공개일자 2020년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 8/42 (2006.01) *C08F 16/06* (2006.01)
C08F 6/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 8/42 (2013.01)
C08F 16/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0159179
(22) 출원일자 2018년12월11일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
박용수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
황윤태
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
박동훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 정제 과정 중의 물 사용량을 줄여 폐수 재처리 비용을 절감할 수 있으면서 잔류 무기 금속염의 함량이 적고 비수전해질 전지 분리막 제조시 슬러리의 분산성을 향상시킬 수 있는, 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08F 6/10 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기 용매 내에서, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘을 포함한 유기 촉매 존재 하에, 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물을 반응시켜, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물을 형성하는 단계; 및

상기 조 생성물을 유기 용매를 포함한 추출 용매로 추출하여 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 형성하는 단계를 포함하는,

2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물을 형성하는 단계는,

수산기 함유 화합물을 포함한 수용액에 아크릴로 니트릴을 투입하고, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘을 포함한 유기 촉매를 투입하여 1차 반응시키는 단계; 및

상기 1차 반응 혼합물의 온도를 낮춘 상태에서 유기용매를 투입하고 2차 반응시키는 단계를 포함하는,

2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 1차 반응은 60 내지 80℃의 온도에서 30분 내지 120분 동안 수행하는 단계를 포함하는 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 2차 반응은 1차 반응 혼합물의 온도를 40 내지 60℃의 범위로 낮춘 상태에서 유기용매를 투입하고 30분 내지 300분동안 수행하는 단계를 포함하는 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 촉매는 수산기 함유 화합물 1 중량부에 대해 0.01 내지 0.05 중량부로 사용하는 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유기 용매는 이소프로필알코올 및 아세톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 수산기 함유 화합물은 폴리비닐알코올계 중합체를 포함하고, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체는 시아노에틸폴리비닐알코올인 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 추출 용매는 이소프로필알코올 아세톤, n-부탄올, 에탄올, 톨루엔 및 메틸이소부틸케톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기용매를 단독으로 포함하고, 상기 추출 단계는 복수 회로 진행하는 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체는 i) 중량 평균 분자량이 250,000 내지 400,000이고, ii) PDI가 1.5 내지 2.5이며, iii) 시아노에틸기 치환율이 60 내지 80% 범위인, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체는 잔류 금속염을 3ppm 미만으로 포함하는 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 정제 과정 중의 물 사용량을 줄여 폐수 재처리 비용을 절감할 수 있으면서도, 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 제조할 수 있는 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 배터리 전해질용 분리막은 전기화학 반응에 참여하지 않는 비활성 소재지만 리튬이온이 이동하는 경로를 제공하여, 전지를 작동시킬 수 있어야 하며 양극과 음극의 물리적 접촉을 방지하는 중요한 물질로서 전지의 성능 및 안전성에 영향을 크게 미치는 전지의 핵심 소재 중 하나이다.

[0004] 폴리올레핀계열 분리막은 열수축으로 인한 문제 발생 가능성이 있어, 무기물층을 도입하여 분리막 안정성을 확보하고 있ek.

[0005] 상기 분리막에 무기물층을 고르게 도입하기 위해서 분산제가 사용되는데, 분산제의 분산능이 적정 수준이 되어야 전지 분리막의 안정성이 확보되며, 분산능이 떨어질 경우, 분리막에 무기물층 도입 시 고르지 못하여 분리막의 열안정성이 떨어지게 되는 문제점 발생된다.

[0006] 상기 분산제로 주로 시아노 중합체를 적용하는데, 이의 제조를 위해서 염기 촉매가 사용된다. 이러한 2-시아노에틸기 함유 중합체는, 대표적으로 가성소다(NaOH) 등을 포함한 촉매가 사용되는 염기성 조건에서, 아크릴로니트릴 및 폴리비닐알콜 등의 수산기 함유 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다. 또한, 이러한 반응 진행을 위한 반응 매질로는 대표적으로 아세톤을 포함한 용매가 사용되고 있다. 이러한 반응을 진행함에 따라, 수산기가 시아노에틸 에테르기로 치환되어 시아노에틸폴리비닐알콜 등의 2-시아노에틸기 함유 중합체가 제조될 수 있다.

[0007] 이러한 가성소다를 염기 촉매로 사용하면 효율성은 좋으나 정제, 세척 중 다량의 물을 사용해야 하는 단점이 있다.

[0008] 또, 상기 반응 과정에서는 불가피하게, 아크릴로니트릴의 미 반응물, 촉매 등에서 유래한 잔류 금속염, 그리고, 비스-시아노에틸 에테르(Bis-cyanoethyl ether; BCE) 등의 부산물이 생성될 수 있으며, 이들은 2-시아노에틸기

함유 중합체를 포함한 조 생성물에 포함된다.

[0009] 따라서, 종래에는 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물로부터 미 반응물, 잔류 금속염 및 부산물 등을 제거하기 위해, 상기 반응 종료 후 다량의 물을 사용한 수세 공정으로 2-시아노에틸기 함유 중합체를 추출하는 방법을 적용하였다. 그런데, 이러한 추출 과정에서, 상기 미 반응물, 잔류 금속염 및 부산물 등을 충분히 제거하기 위해서는, 다단계의 추출 과정이 필요할 뿐 아니라, 그 과정에서 2-시아노에틸기 함유 중합체 대비 50배 이상의 물이 사용되고 있는 실정이다.

[0010] 이렇게 다량의 물이 사용되는 결과, 추출 과정 진행 후에는, 상기 아크릴로니트릴의 미 반응물, 촉매 등에서 유래한 잔류 금속염, 그리고, 비스-시아노에틸 에테르 등의 부산물을 포함한 악성 폐수(특히, 질소 함유 폐수 등)가 대량으로 발생할 수 밖에 없으며, 이러한 폐수의 정화를 위해서도 매우 많은 공정 비용이 소요되는 실정이다. 더구나, 상기 다단계의 물을 사용한 추출 과정 등으로 인해, 공정 에너지 소모 역시 매우 크게 되는 단점이 있다.

[0011] 또한, 기존 유기 촉매로 4급 암모늄염(예: 벤질트리에틸암모늄클로라이드, 벤질트리메틸암모늄클로라이드, 수산화벤질트리메틸암모늄, 수산화벤질트리에틸암모늄 등)을 사용하는 경우가 있으나, 분산성과 같은 물성이 떨어질 수 있다.

[0012] 이에 상기 정제, 및 추출 과정에서 물의 사용량을 줄일 수 있으며, 분산성도 우수한 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 얻을 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 명세서는, 정제, 및 추출 과정에서 물을 사용하지 않고도 부산물 등을 효율적으로 제거하여, 잔류 무기 금속염의 함량이 적고 비수전해질 전지 분리막 제조시 슬러리의 분산성을 향상시킬 수 있고 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0017] 유기 용매 내에서, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘을 포함한 유기 촉매 존재 하에, 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물을 반응시켜, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물을 형성하는 단계; 및

[0018] 상기 조 생성물을 유기 용매를 포함한 추출 용매로 추출하여 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 형성하는 단계를 포함하는,

[0019] 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0021] 본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0022] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0026] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0027] 유기 용매 내에서, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘을 포함한 유기 촉매 존재 하에, 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물을 반응시켜, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물을 형성하는 단계; 및

[0028] 상기 조 생성물을 유기 용매를 포함한 추출 용매로 추출하여 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 형성하는 단계를 포함하는,

[0029] 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법이 제공된다.

[0030] 또한, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물을 형성하는 단계는,

[0031] 수산기 함유 화합물을 포함한 수용액에 아크릴로 니트릴을 투입하고, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘을 포함한 유기 촉매를 투입하여 1차 반응시키는 단계; 및

[0032] 상기 1차 반응 혼합물의 온도를 낮춘 상태에서 유기용매를 투입하고 2차 반응시키는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0034] 본 발명자들의 계속적인 실험 결과, 특정하게 구아니딘계 유기 염기 촉매를 시아노에틸기를 함유한 중합체의 제조에 사용하면, 치환 반응 용매로 사용되는 물을 제외하고, 정제/세척 공정에서 무기염 제거를 위한 물 세척 공정이 필요 없어 추출 과정에서 물을 사용하지 않거나, 물 사용량을 크게 줄이면서도, 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 얻을 수 있음을 확인하고 발명을 완성하였다.

[0035] 즉, 본 발명은 기존 무기 촉매(NaOH) 대신 유기 촉매를 적용하여 시아노 중합체를 제조함으로써 물 사용량 최소화가 가능한 방법을 제공할 수 있다. 특히, 정제, 세척 과정에서 치환 반응물에 남아 있는 무기염 제거를 위해 다량의 물로 세척하는 공정을 원천 배제할 수 있다.

[0036] 따라서, 본 발명에 따르면, 물을 사용하는 기존의 추출 공정을 완전히 대체하거나, 적어도 일부 대체하여, 종래 기술 대비 동동 이상의 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 수득할 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명에서는 시아노기 치환율 70% 일때, 기존 대비 우수한 분산성을 구현할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명의 발명자들은, 이하의 실시예를 통해서도 입증되는 바와 같이, 상기 유기 촉매를 사용한 결과, 다량의 물을 사용한 종래 기술에 준하게, 상기 아크릴로니트릴의 미반응물, 촉매 등에서 유래한 잔류 금속염을 중합체의 조 생성물로부터 효과적으로 제거/정제할 수 있음이 확인되었다.

[0040] 이하, 일 구현예에 의한 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법에 대해, 각 단계별로 설명하기로 한다.

[0041] 본 발명은 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물을 이용하여 시아노에틸기를 함유한 중합체를 제조하는 과정에서, 구아니딘 구조의 유기염기 촉매를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0042] 이러한 방법에 따라, 본 발명은 기존 무기 촉매의 사용을 배제하면서도, 종래 일반적인 4급 암모늄염을 사용하는 방법에 비해 물을 사용량을 크게 줄일 수 있다. 또, 본 발명은 반응 부산물의 제거도 용이하고, 특히 잔류 무기 금속염의 함량이 적은 중합체를 제공할 수 있다. 또한, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체를, 비수전해질 전지 분리막용 분산제 조성물에 분산제로 사용하면, 종래 대비 동등 이상의 분산성을 나타내어 성능이 우수한 전지 분리막을 제조하는데 기여할 수 있다.

[0043] 바람직하게, 상기 유기 촉매는 구아니딘 구조의 1,1,3,3-테트레메틸구아니딘, TMG)를 포함한다.

[0044] 이러한 본 발명의 방법은, 유기 용매 내에서, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘을 포함한 유기 촉매 존재 하에, 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물을 반응시켜, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물을 형성하는 단계를 수행한다.

[0045] 상기 유기 촉매는 수산기 함유 화합물(예를 들어, 초기 PVA 고분자 기준임) 1 중량부에 대해 0.01 내지 0.05 중량부로 사용할 수 있다. 또한, 상기 유기 촉매는 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘 1 내지 10 중량% 및 물 99 내지 90 중량%를 포함하여 제조된, 1 내지 10 중량% 농도의 수용액일 수 있다. 또, 유기 촉매는 효율성을 위해 1 내지 5 중량% 혹은 1 내지 3 중량% 농도의 수용액일 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명의 제조 방법에서는, 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물을 반응시켜, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물을 형성할 때, 종래와 같이 한번에 모든 성분을 혼합하여 반응시키지 않고, 두 단계에 걸쳐 진행하는 특징이 있다.

[0048] 즉, 본 발명은 상기 두 반응물에 유기 촉매를 투입하여 1차 반응시키고, 온도를 낮춘 상태에서 다시 2차 반응시키는 단계를 수행함으로써, 분산제용으로 적정한 시아노기 치환율을 갖는 중합체를 제공할 수 있다.

[0049] 일례를 들면, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물을 형성하는 단계는, 수산기 함유 화합물을 포함한 수용액에 아크릴로 니트릴을 투입하고, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘을 포함한 유기 촉매를 투입하여 1차 반응시키는 단계; 및 상기 1차 반응 혼합물의 온도를 낮춘 상태에서 유기용매를 투입하고 2차 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0050] 상기 1차 반응은 아크릴로니트릴 및 수산기 함유 화합물의 치환반응을 포함한다.

[0051] 상기 1차 반응은 60 내지 80℃의 온도에서 30분 내지 120분 동안 수행하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 1차 반응시 온도가 60℃ 이하이면 PVA가 물에 잘 용해되지 않는 문제가 있고, 80℃ 이상이면 아크릴로니트릴의 끓는 점을 초과하여 기화될 우려가 있다.

[0052] 상기 2차 반응은 1차 반응 혼합물의 온도를 40 내지 60℃의 범위로 낮춘 상태에서 유기용매를 투입하고 30분 내지 300분 동안 수행하는 단계를 포함할 수 있다.

[0053] 상기 2차 반응시 온도가 40℃ 이하이면 치환율이 떨어지는 문제가 있고, 60℃이상이면 반응 조절이 어려우며, 2차 반응에서 투입되는 유기용매가 기화되는 문제가 있다. 상기 2차 반응시 반응 시간이 30분 이하이면 원하는 수준의 치환율을 얻지 못하는 문제가 있고, 300분 이상이면 부반응물이 다량 발생되면서 마찬가지로 치환율 떨어지는 문제가 있다.

[0054] 즉, 본 발명에서는 상기 1차 반응 후, 2차 반응에서 유기 용매(바람직한 일례로, 아세톤)가 투입된 후, 최적 반응 시간을 도출하므로, 원하는 물성 수준을 나타낼 수 있는 시아노에틸기 치환율을 갖는 중합체를 쉽게 제공할 수 있다.

[0055] 이 때, 아크릴로니트릴은, 상기 수산기 함유 화합물 1 중량부에 대하여, 1 내지 10 중량부, 혹은 5 내지 10 중량부로 첨가될 수 있다.

[0056] 또, 위 반응 단계에서, 아크릴로니트릴은 용제로서의 역할도 겸할 수 있는데, 아세톤 등, 아크릴로니트릴과 반응하지 않은 희석 용제를 더 첨가할 수도 있다.

[0057] 또한 원료인 수산기 함유 화합물은 2-시아노에틸기 함유 중합체를 제조할 수 있도록 상술한 소정의 분자량 분포 및 중량 평균 분자량 등이 얻어지는 것이면 어느 것도 사용할 수 있다. 일례로, 수산기 함유 화합물로서 폴리비닐알코올계 중합체를 사용할 수 있고, 이는 치환 반응을 위해 수용액 상태로 사용될 수 있다.

[0058] 또한, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조생생성물을 형성하는 단계에서, 2차 반응을 종결시키기 위해 통상의 방법이 사용될 수 있다. 예를 들면, 반응 혼합물에 일정 농도의 아세트산 수용액을 투입하여 반응을 종결시킬 수 있다.

[0060] 한편, 상술한 반응 단계를 통해 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조 생성물을 형성한 후에는, 이러한 조 생성물을 유기 용매를 포함한 추출 용매로 추출하여 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 형성하는 단계를 진행한다.

[0061] 상기 반응 종료 후, 반응액은 수층과 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함하는 유기층의 2층으로 분리되어 물이 포함될 수 있지만, 본 발명에서는 추가적인 물의 사용 없이 유기용매만을 사용하여 정제 및 세척을 진행하여도 효과적으로 미반응물과 잔류 금속을 제거할 수 있다.

[0062] 특히, 본 발명의 일 실시예에서 사용되는 추출 용매는 상술한 치환 반응에 사용되는 유기 용매와 동일한 종류를 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 추출 용매는 이소프로필알코올 아세톤, n-부탄올, 에탄올, 톨루엔 및 메틸이소부틸케톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기용매를 단독으로 포함하고, 상기 추출 단계는 복수 회로 진행될 수 있다. 바람직하게, 상기 추출 용매는 이소프로필알코올 및 아세톤을 사용하여 순차적으로 추출 단계에 복수회로 사용할 수 있다.

[0063] 위 추출 단계에서, 상기 추출 용매는 상기 조 생성물을 정제 및 세척하는데 사용하기 위한 용매일 수 있다. 또, 상기 추출용매는 상술한 특정 유기 용매만을 포함할 수 있지만, 이러한 유기 용매는 혼합 용매로 사용할 수도 있고, 상기 추출 단계는 복수 회, 예를 들어, 2회 내지 7회, 혹은 2회 내지 5회로 진행할 수도 있다.

[0064] 이러한 추출 방법의 구체적인 일 예에서, 상기 추출 용매는 상기 유기 용매 중 이소프로필알코올 및 아세톤을 포함하고, 이들은 단독 또는 혼합물일 수 있고, 상기 추출 단계는 2회 내지 5회, 혹은 3회 내지 4회로 진행될 수 있다.

[0065] 또한, 상기 추출시 사용되는 유기 용매는, 상기 조 생성물 100 중량부를 기준으로, 약 50 내지 약 300 중량부, 바람직하게는 약 50 내지 약 200 중량부로 사용될 수 있다.

[0066] 그리고, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법은, 상기 추출 단계 이후, 2-시아노에틸기 함유 중합체를 취합하고 건조하여, 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 수득하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0067] 이러한 제조 방법에 있어서, 상술한 일련의 각 단계는, 연속 공정으로 진행될 수 있고, 상기 방법에서 제공된 고순도의 2-시아노에틸기 함유 중합체는 리튬 이차 전지의 분리막용 분산제 등으로서 매우 바람직하게 사용될 수 있다.

[0068] 이러한 방법에 따라, 상기 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체는 잔류 금속염을 3ppm 미만으로 포함될 수 있다.

[0070] 한편, 이러한 본 발명의 구체적인 예들은, 상술한 유기 촉매를 사용하는 조건에 따라, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 종류, 치환율이나 기타 다른 공정 변수 등을 고려하여 적절히 선택될 수 있으며, 이 중 어떠한 방법에 의하더라도, 2-시아노에틸기 함유 중합체의 순도를 크게 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 구체적인 예에서 미 반응물 및 유기 부산물 제거를 위해 사용된 유기 용매는, 물에 비해 상대적으로 재처리가 용이하기 때문에, 기존 공정에서 필연적으로 발생할 수 밖에 없는 폐수 재처리 공정 비용이나 에너지를 크게 절감할 수 있다.

[0071] 상술한 과정을 통해 생성 가능한 2-시아노에틸기 함유 중합체의 예로는, 시아노에틸풀루란, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸디히드록시프로필풀루란, 시아노에틸히드록시에틸셀룰로오스, 시아노에틸히드록시프로필셀룰로오스, 시아노에틸전분 등의 시아노에틸 다당류나 시아노에틸폴리비닐알콜 등일 수 있고, 적절하게는 시아노에틸폴리비닐알콜일 수 있다. 이러한 2-시아노에틸기 함유 중합체의 종류는 수산기 함유 화합물의 종류에 따라 달라질 수 있으며, 수산기 함유 화합물로서 폴리비닐알콜계 중합체를 사용하여 상기 시아노에틸폴리비닐알콜을 얻을 수 있다.

[0072] 또, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체는 중량 평균 분자량이 i) 중량 평균 분자량이 250,000 내지 400,000이고, ii) PDI가 1.5 내지 2.5이며, iii) 시아노에틸기 치환율이 60 내지 80% 범위가 될 수 있다. 상기 범위의 시아노에틸기 치환율과, 중합체의 분자량 등의 복합적인 요소에 의해, 분리막 내에서 분산제로서 적절히 사용될 수 있다. 바람직하게, 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체는 중량 평균 분자량이 30만 내지 35만일 수 있다.

[0073] 상기 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한 값이다.

[0074] 상기 시아노에틸기 치환율은 출발 원료인 수산기 함유 화합물의 단량체 단위당에 존재하는 수산기의 몰수에 대한 시아노에틸기로 치환된 수산기의 몰수의 비(%)로 표시될 수 있다. 이러한 치환율은 Kjeldahl method에 의해 측정한 2-시아노에틸기 함유 중합체의 질소 함유량으로부터 산출할 수 있다.

[0076] **비수전해질 전지 분리막용 분산제 조성물**

[0077] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상술한 2-시아노에틸기 함유 중합체를 분산제로 사용하는 방법을 제공할 수 있다.

[0078] 이러한 본 발명의 일 실시예에 따르면, i) 중량 평균 분자량이 25만에서 40만 ii) PDI가 1.5 내지 2.5이며,

iii) 시아노에틸기 치환율이 60 내지 80% 범위이고, 3ppm 미만의 잔류 금속염을 함유하는 2-시아노에틸기 함유 중합체를 적어도 하나 포함하며, 13 (㎛/s) 이하의 침강속도를 나타내는, 비수전해질 전지 분리막용 분산제 조성물이 제공될 수 있다.

[0079] 본 발명은 우수한 분산성을 갖는 슬러리 상의 분산제 조성물을 제공하므로, 비수전해질 전지 분리막을 제조시, 무기물 충전재를 견고하게 접착할 수 있다.

[0080] 예를 들어, 상기 분산제 조성물은 분산제(고형분 입자)가 바인더, 용매 및 무기 충전재와 함께 혼합되어 있는데, 이를 일정 시간 방치하면 중력에 의해 고형분이 침강하게 되며, 이에 따라 고형분 입자가 주로 포함되는 하부층과 용매 등이 주로 포함되는 상부층으로 분리될 수 있다. 이때, 중력에 따른 침강속도를 Dispersion analyzer(LUM GmbH) 장비를 이용하여 측정하면, 상기 분산제 조성물은 상술한 방법에 따른 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함하여, 11 (㎛/s) 이하, 혹은 5 내지 10.8 (㎛/s)의 침강속도를 나타낼 수 있다.

[0081] 또, 상기 분산제 조성물은, Dx(10) 1.4 ㎛ 이하, Dx(50) 3.8 ㎛ 이하, Dx(90) 7.5 ㎛이하의 평균입경을 갖는 입도 분포를 나타낼 수 있다. 바람직하게, 상기 분산제 조성물은, Dx(10) 0.5 내지 1.35 ㎛, Dx(50) 1.5 내지 3.78 ㎛, Dx(90) 3.5 내지 7.4 ㎛의 평균입경을 갖는 입도 분포를 나타낼 수 있다. 상기 Dx(10) (㎛), Dx(50) (㎛), Dx(90) (㎛)은, 입자를 슬러리내 분산시켜 얻어진 수치로, 각각 10%, 50% 및 90%에 해당하는 입자들이 분포된 평균입경을 의미할 수 있다.

[0082] 한편, 상기 분산제 조성물과 이를 이용하여 비수전해질 전지용 분리막을 제조하는 방법은 이 분야에 잘 알려진 방법에 따라 제공될 수 있다.

[0083] 또, 상기 분산제 조성물은 바인더를 더 포함할 수 있다.

[0084] 상기 2-시아노에틸기 함유 중합체는 일례로, 상술한 바와 같이, 시아노에틸풀루란, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸디히드록시프로필풀루란, 시아노에틸히드록시에틸셀룰로오스, 시아노에틸히드록시프로필셀룰로오스, 시아노에틸전분 등의 시아노에틸 다당류나 시아노에틸폴리비닐알콜 등일 수 있고, 바람직하게는, 시아노에틸폴리비닐알콜일 수 있다.

[0085] 구체적으로, 시아노에틸폴리비닐알콜은 무기 충전재 상호간에 접착시키는 힘이 강하고, 또한 유연성이 있어, 분리막을 구부리거나 접을 때에 깨짐 등 불량이 발생하는 것을 방지한다.

[0086] 상기 바인더는 에틸렌-아세트산비닐 공중합체(EVA, 아세트산비닐 유래의 구조 단위가 20 내지 35몰%인 것), 아크릴레이트 공중합체, 스티렌부타디엔고무(SBR), 폴리비닐부티랄(PVB), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리우레탄, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 등을 필요에 따라 선택적으로 추가 사용할 수 있다. 이들 바인더를 추가로 사용하는 경우, 2-시아노에틸기 함유 중합체 100중량부 대비, 상기 수지를 10 내지 1000중량부 혼합하여 사용할 수 있다.

[0087] 또, 상기 분산제 조성물을 이용하여, 비수전해질 전지 분리막을 제조하는 경우, 다공성 기재 상에 코팅을 진행함으로써, 내열성 다공질층를 포함할 수 있다.

[0088] 즉, 내열성 다공질층의 형성 방법은 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 상기 분산제 조성물에 무기 충전재를 분산시킨 슬러리를 다공성 기재 상에 코팅한 후, 용매를 건조 제거함으로써 형성할 수 있다.

[0089] 또한, 상기 무기 충전재는 약 200℃ 이상의 융점을 갖고, 전기 절연성이 높고, 전기 화학적으로 안정적이고, 전해액이나, 내열성 다공질층 형성용 슬러리에 이용하는 용매에 안정적인 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 무기 충전재의 일례로 산화철, SiO_2(실리카), Al_2O_3(알루미나), TiO_2, $BaTiO_3$, ZrO, $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$(PMN-PT), 하프니아(HfO_2), $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2, Y_2O_3 등의 무기 산화물 미립자; 질화알루미늄, 질화규소 등의 무기 질화물 미립자; 불화칼슘, 불화바륨, 황산바륨 등의 난용성의 이온 결정 미립자; 실리콘, 다이아몬드 등의 공유결합성 결정 미립자; 탈크, 몬모릴로나이트 등의 점토 미립자; 베마이트, 제올라이트, 인회석, 카올린, 멀라이트, 스피넬, 올리빈, 견운모, 벤토나이트 등의 광물 자원 유래 물질 또는 리튬티탄포스페이트($Li_xTi_y(PO_4)_3$, 식 중, x 및 y는 0<x<2, 0<y<3을 만족하는 수임); 또는 이들의 조합 등을 들 수 있다.

[0090] 상기 무기 충전재의 입경은 특별히 제한되지 않으나, 균일한 두께의 내열성 다공질층을 형성함과 동시에, 적절한 공극률을 얻기 위해서, 평균 입경이 약 5nm 내지 약 5㎛인 것이 사용될 수 있고, 더욱 상세하게는 약 0.01

내지 약 1㎛인 것일 수 있다. 한편 여기서, 평균 입경은 레이저 회절 산란법에 기초하는 측정 장치에 의해 측정할 수 있다. 무기 충전재의 직경이 약 5nm 미만이면 무기 충전재의 분산성이 저하되어 분리막의 물성을 조절하기 어려운 경우가 있고, 약 5㎛를 초과하면 내열성 다공질층의 강도가 저하되고, 즉 취약해지고, 또한 표면의 평활성이 저하되는 경향이 있고, 또한 동일한 고형 분말의 함유량을 갖고 제조되는 내열성 다공질층이 두꺼워져서 기계적인 물성이 저하될 우려가 있다.

[0091] 여기서, 분산제 조성물에는 추가로 용매를 더 포함할 수 있으며, 이러한 용매는 상술한 2-시아노에틸기 함유 중합체를 용해할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 일례로 아세톤, 테트라히드로푸란, 시클로헥사논, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 메틸에틸케톤, 아세토니트릴, 푸르푸릴알콜, 테트라히드로푸르푸릴알콜, 메틸아세토아세테이트, 니트로메탄, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, 프로필렌카르보네이트 일 수 있다. 한편, 상기 용매는 2-시아노에틸기 함유 중합체를 비롯한 수지 전체를 100중량부로 할 때, 약 300 내지 약 5000중량부 비율로 혼합할 수 있다.

[0092] 상기 다공성 기재는 이 분야에 잘 알려진 막상의 물질이 모두 사용 가능하다. 일례로, 상기 다공성 기재는 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀류, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르류, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르술폰, 또는 이것들의 조합 등의 재질을 가질 수 있다.

발명의 효과

[0094] 상술한 바와 같이, 본 발명은 기존 무기 촉매(NaOH) 대신 특정하게 구아디닌 구조의 유기 촉매를 적용하여 2-시아노에틸기 함유 중합체를 제조함으로써 물 사용량 최소화가 가능한 방법을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명은 2-시아노에틸기 함유 중합체의 정제 과정에서 다량의 물을 사용할 필요가 없으므로, 기존보다 더 고순도로 정제된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 제조할 수 있으면서도, 기존의 공정에서 발생하는 폐수 재처리 비용을 크게 줄일 수 있는 2-시아노에틸기 함유 중합체의 제조 방법을 제공할 수 있다. 특히, 본 발명의 2-시아노에틸기 함유 중합체는 잔류 금속 성분이 적을 뿐 아니라, 분산제로 사용시 슬러리내 입자의 입도 및 침강속도가 종래보다 상대적으로 작아 비수전해질 전지 분리막용 분산제 조성물의 분산성을 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0096] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[0098] <실시예>

[0099] 시아노에틸 치환율은, 하기 합성예에서 생성된 시아노에틸화 폴리비닐알콜에 대하여, Kjeldahl Method를 통해 질소 함유량을 구한 후, 중합체의 반복 단위당 원래 존재하였던 수산기의 몰수에 대한 % 비율로 산출하였다.

[0100] 1) 중량평균분자량 값은, GPC를 통해 분석하였으며, GPC의 측정 조건은 하기와 같다.

[0101] *장치: 겔 침투 크로마토그래피 GPC (측정 기기 명: Alliance e2695; 제조사: WATERS)

[0102] *검출기: 시차 굴절률 검출기 (측정 기기 명: Waters사 Alliance e2695)

[0103] *칼럼: DMF 칼럼

[0104] *유속: 1 mL/분

[0105] *칼럼 온도: 65 ℃

[0106] *주입량: 0.100 mL

[0107] *표준화를 위한 시료: 폴리스티렌

[0108] 2) 또, 같은 조건에서 수평균분자량을 측정했다.

[0109] 3) PDI는 중량 평균분자량과 수평균분자량의 비(Mw/Mn)로 나타내었다.

[0111] **실시예 1**

[0112] 폴리비닐알콜(PVA; DP1000) 1 중량부를 기준으로 물 5 중량부를, 교반기 장착 반응기에 투입하여 70℃에서 1시간 교반하여 PVA를 용해하였다.

[0113] 이후, 상기 PVA 함유 용액에 Acrylonitrile (AN) 6 중량부를 투입하고, 30분간 교반한 후, 촉매인 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘 (이하, TMG) 1wt% 수용액 3.8 중량부를 투입하고 70℃에서 90분 동안 치환 반응시켰다.

[0114] 상기 치환 반응 후, 50℃로 반응 혼합물의 온도를 감온시킨 상태에서 아세톤 8 중량부를 투입하고 60분 동안 반응시켰다. 그런 다음, 반응 혼합물에 아세트산 25 wt% 수용액 7.92 중량부를 투입하여 반응을 종결시켜 조생성물을 제조하였다.

[0115] (시아노에틸 치환율(Cyanoethylated PVA): 72%, MW: 340K, PDI: 1.59)

[0116] 상기에서 제조된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조생성물(용액 상태)을 아세톤과 이소프로필알코올(IPA)을 세트로 사용하여 3차례 정제 세척 후, 아세톤 용액을 건조시켜 2-시아노에틸기 함유 중합체(시아노에틸폴리비닐알코올)을 얻었다(90℃ 진공에서 24h 건조).

[0118] **실시예 2**

[0119] 폴리비닐알콜(PVA; DP1000) 1 중량부를 기준으로 물 5 중량부를, 교반기 장착 반응기에 투입하여 70℃에서 1시간 교반하여 PVA를 용해하였다.

[0120] 이후, 상기 PVA 함유 용액에 Acrylonitrile (AN) 6 중량부를 투입하고, 30분간 교반한 후, 촉매인 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘 (이하, TMG) 1wt% 수용액 3.8 중량부를 투입하고 70℃에서 90분 동안 치환 반응시켰다.

[0121] 상기 치환 반응 후, 50℃로 반응 혼합물의 온도를 감온시킨 상태에서 아세톤 8 중량부를 투입하고 180분 동안 반응시켰다. 그런 다음, 반응 혼합물에 아세트산 25 wt% 수용액 7.92 중량부를 투입하여 반응을 종결시켜 조생성물을 제조하였다.

[0122] (시아노에틸 치환율(Cyanoethylated PVA): 65.4%, MW: 310K, PDI: 1.76)

[0123] 상기에서 제조된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 포함한 조생성물(용액 상태)을 아세톤과 이소프로필알코올(IPA)을 세트로 사용하여 3차례 정제 세척 후, 아세톤 용액을 건조시켜 2-시아노에틸기 함유 중합체(시아노에틸폴리비닐알코올)을 얻었다(90℃ 진공에서 24h 건조).

[0125] **비교예 1**

[0126] 폴리비닐알코올(PVA) 1 중량부, Acrylonitrile (AN) 6 중량부, 가성소다 1wt% 수용액 1.32 중량부를 교반기 장착 반응기에 투입하고 50℃에서 100분 동안 반응시켰다. 여기에 아세톤 10 중량부와 물 3 중량부를 가하고 40분간 교반 후, 아세트산 25 wt% 수용액 8.8 중량부를 투입하여 반응을 종결시켜 조생성물을 제조하였다.

[0127] (시아노에틸 치환율(Cyanoethylated PVA): 77.7%, MW: 318K, PDI: 1.7)

[0128] 상기에서 제조된 2-시아노에틸기 함유 중합체의 조생성물을, 물과 아세톤을 세트로 사용하여 7차례 정제 세척 후, 건조를 진행하였다(90℃ 진공에서 24h 건조).

[0130] **참고예 1**

[0131] 폴리비닐알코올(PVA) 1 중량부, Acrylonitrile (AN) 6 중량부, BTMAH(benzyl trimethyl ammonium hydroxide)1.33 중량부 투입하고, 50℃에서 100분 동안 반응시켰다. 여기에 아세톤 10 중량부와 물 0.3 중량부를 가하고 300분 간 교반 후, 아세트산 25 wt% 수용액 8.8 중량부를 투입하여 반응을 종결시켜 조생성물을 제조하였다.

[0132] (시아노에틸 치환율(Cyanoethylated PVA): 80.3%, MW: 317K, PDI: 1.78)

[0133] 상기에서 제조된 2-시아노에틸기 함유 중합체의 조생성물을, 아세톤과 이소프로필알코올(IPA)을 세트로 사용하여 3차례 정제 세척 후, 아세톤 용액을 건조시켜 2-시아노에틸기 함유 중합체(시아노에틸폴리비닐알코올)을 얻었다(90℃ 진공에서 24h 건조).

[0135] **실시예 3**

[0136] 상기 실시예 1의 2-시아노에틸기 함유 중합체를 분산제로 사용하여, 비수전해질 전지 분리막용 분산제 조성물을 제조하였다.

[0137] 즉, 아세톤 320 중량부에 실시예 1의 분산제 1 중량부 및 고분자 바인더로 폴리비닐리덴 풀루오라이드-헥사풀루오로 프로필렌 7중량부를 첨가하고 50℃에서 12시간 용해시켰다.

[0138] 여기에, 무기물 입자로서 Al_2O_3 (수 평균 입경: 500nm) 72중량부를 첨가하고, 볼밀법을 이용하여 슬러리를 제조한 후, 입도를 분석하고, 침강 속도를 측정하였다.

[0139] 또한, 상기에서 제조한 슬러리를 딥(dip) 코팅법으로, 두께 16㎛인 폴리에틸렌 다공성 막 (C210, Celgard社)에 코팅하여 비수전해질 전지용 분리막을 제조하였다.

[0141] **실시예 4**

[0142] 상기 실시예 2의 2-시아노에틸기 함유 중합체의 조생성물을 이용하는 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 비수전해질 전지 분리막용 분산제 조성물 및 분리막을 제공하였다.

[0144] **비교예 2**

[0145] 상기 비교예 1의 2-시아노에틸기 함유 중합체의 조생성물을 이용하는 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 비수전해질 전지 분리막용 분산제 조성물 및 분리막을 제공하였다.

[0147] **비교예 3**

[0148] 상기 참고예 1의 2-시아노에틸기 함유 중합체의 조생성물을 이용하는 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 비수전해질 전지 분리막용 분산제 조성물 및 분리막을 제공하였다.

[0150] **[시험예]**

[0151] <u>무기분석</u>

[0152] 상기 실시예 1, 2 및 비교예1, 참고예 1에서 건조 후 얻어진 2-시아노에틸기 함유 중합체(시아노에틸폴리비닐알코올)에 대해, 무기분석 장비(ICP-OES, Optima 8300DV, Perkinelmer)를 이용하여 중합체 내 무기 성분(Na 분석) 함량을 측정하였다.

[0154] <u>분산능 평가</u>

[0155] 분산능을 측정하기 위하여, 상기 실시예 3, 4 및 비교예 2, 3에서 얻어진 슬러리를 이용하여 다음 방법으로 입도를 분석하고 침강 속도를 평가하였다. 슬러리의 평균 입경은 입도 분석기(Mastersizer 3000(Malvern), Malvern社)를 통해 측정하였다. 평균 입경이 작을수록 분산제의 분산능이 우수하다고 할 수 있다.

[0156] 이때, Dx(10) (㎛), Dx(50) (㎛), Dx(90) (㎛)은, 입자를 슬러리내 분산시켜 얻어진 수치로, 각각 10%, 50% 및 90%에 해당하는 입자들이 분포된 평균입경을 의미할 수 있다.

[0157] 슬러리의 침강 속도는 Dispersion analyzer(LUM GmbH) 장비를 이용하여 측정하였다. 상기 침강 속도가 낮을수록

분산제의 분산능이 우수하다고 할 수 있다.

[0159] 각 실시예 및 비교예에서 사용된 시아노에틸화폴리비닐알콜의 평가 결과를 하기 표 1, 2에 정리하였다.

표 1

[0161]

	무기분석(ICP)
	Na(ppm)
실시예1	<1
실시예2	<1
비교예1	120
참고예1	<1

표 2

[0162]

	입도(㎛)			침강 속도
	Dx(10)	Dx(50)	Dx(90)	(㎛/s)
실시예3	0.83	1.74	3.69	6.26
실시예4	1.13	2.89	5.64	10.5
비교예2	1.16	3.08	5.98	11.26
비교예3	1.45	4.94	10.50	16.58

[0163] 상기 표 1의 결과를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 2-시아노에틸기 함유 중합체는 성분 내 무기물 함량이 1ppm 이하로 매우 낮았다. 또한, 본 발명은 2-시아노에틸기 함유 중합체 제조시 치환 반응용 용매로 사용되는 물을 제외하고, 정제/세척 공정에서 무기염 제거를 위한 물세척 공정이 필요 없기 때문에 물의 사용량을 최소화 할 수 있었다. 그러나, 비교예 1은 무기 성분이 120ppm으로 많아 여러번의 정제공정과 다량의 물이 필요하였다. 또, 참고예 1은 일반 유기촉매를 사용하여 무기 성분의 함량은 실시예와 유사했으나, 분산제로 사용시 분산성이 저하되었다.

[0164] 즉, 표 2에서, 본 발명의 실시예 3 및 4에 따른 중합체는 Dx(10)(㎛), Dx(50)(㎛) 및 Dx(10)(㎛)의 입도 값은 물론, 침강 속도가 비교예 3 및 4에 비해, 상대적으로 모두 작아 우수한 분산성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0165] 반면, 비교예 3은 입도 및 침강 속도가 실시예 4와 유사했으나, 분산성이 상대적으로 분산성이 낮았다. 또, 비교예 3에서 사용하는 2-시아노에틸기 함유 중합체는 잔류 무기 성분의 함량이 많아 정제/세척 공정에서 다량의 물이 필요하였다. 따라서, 비교예 3의 방법은 공정 비용 증가로 비효율적이었다.

[0166] 비교예 4의 경우 무기 성분 함량이 낮은 2-시아노에틸기 함유 중합체를 이용하지만, 실시예보다 평균입경 분포가 크고, 침강속도가 높아 분산성이 매우 불량하였다.

[0167] 따라서, 본 발명의 방법으로 제공된 2-시아노에틸기 함유 중합체를 분산제로서 사용한 분리막은 기존 대비 동등 이상의 열안정성을 나타내면서, 분산성이 향상되어 비수전해질 전지 분리막 제조시 무기물 충전재를 견고하게 접착할 수 있는 특성을 제공할 수 있다.