



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0047451
(43) 공개일자 2020년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2020.01) B29C 48/00 (2019.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 23/12 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) B29K 23/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 7/04 (2013.01)
B29C 48/0018 (2019.02)
(21) 출원번호 10-2019-7035820
(22) 출원일자(국제) 2018년08월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년12월03일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2018/102316
(87) 국제공개번호 WO 2019/037785
국제공개일자 2019년02월28일
(30) 우선권주장
201710744074.X 2017년08월25일 중국(CN)
201810302163.3 2018년04월04일 중국(CN)

(71) 출원인
베이징사범대학교
중국 100875 베이징시 하이톈구 신제커우 와이다
제 19호
(72) 발명자
조우, 지안준
중국, 베이징 100875, 하이디안 디스트릭트, 신제
커우와이 스트리트 넘버19
리, 린
중국, 베이징 100875, 하이디안 디스트릭트, 신제
커우와이 스트리트 넘버19
후, 지유
중국, 베이징 100875, 하이디안 디스트릭트, 신제
커우와이 스트리트 넘버19
(74) 대리인
김순용

전체 청구항 수 : 총 10 항

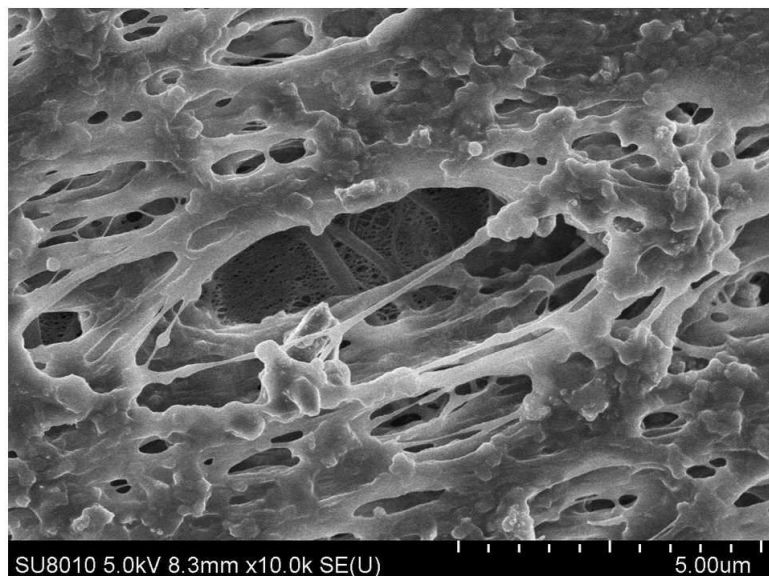
(54) 발명의 명칭 복합 다공성막 및 이의 제조 방법과 용도

(57) 요약

본 발명은 복합 다공성막 및 이의 제조 방법과 용도에 관한 것으로, 상기 복합 다공성막은 적어도 한 층의 다공성 베이스층 및 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치된 적어도 한 층의 일측 연신 코팅층을 포함하며; 구체적으로, 상기 복합 다공성막은 적어도 한 층의 다공성 베이스층과 상기 다공성 베이스층의 일측 또는 양

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



측 표면에 위치되고 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 적어도 한 층의 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 포함하거나, 또는, 상기 복합 다공성막은 이축 연신된 폴리프로필렌 다공성 베이스층 및 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치된 일축 연신 코팅층을 포함한다. 상기 제조 방법에서 가로연신 이전에 코팅액을 도입하는 방식으로 상기 복합 다공성막을 제조하여 얻고, 상기 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상 비폴리올레핀계 중합체 다공성층은 복합 다공성막이 사용 과정에 세로 방향으로 균열되는 것을 억제하여, 복합 다공성막의 사용 성능을 향상시킨다.

(52) CPC특허분류

B29C 48/022 (2019.02)

B29C 48/08 (2019.02)

C08J 5/18 (2013.01)

C08L 23/12 (2013.01)

H01M 2/16 (2013.01)

B29K 2023/12 (2019.01)

C08J 2323/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 한 층의 다공성 베이스층과 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치한 한 층의 일측 연신 코팅층을 포함하는 복합 다공성막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복합 다공성막은 이측 연신된 다공성 베이스층과 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치한 일측 연신 코팅층을 포함하고,

바람직하게, 상기 복합 다공성막은 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치한 이측 연신 코팅층을 더 포함하며,

바람직하게, 상기 복합 다공성막은 상기 다공성 베이스층과 일측 연신 코팅층 사이의 적어도 일측 표면에 이측 연신 코팅층을 더 포함하고,

바람직하게, 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치한 상기 일측 연신 코팅층은 다공성의 코팅층이거나, 또는 비다공성의 치밀한 코팅층이며

바람직하게, 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치한 상기 이측 연신 코팅층은 다공성의 코팅층이거나, 또는 비다공성의 치밀한 코팅층인 복합 다공성막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 복합 다공성막은 적어도 한 층의 다공성 베이스층과 상기 다공성 베이스층의 일측 또는 양측 표면에 위치한 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 적어도 한 층의 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 포함하고,

바람직하게, 상기 복합 다공성막은 적어도 한 층의 다공성 베이스층과 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 적어도 한 층의 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 포함하며;

바람직하게, 상기 복합 다공성막은 한 층의 다공성 베이스층과 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 한 층의 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 포함하고; 상기 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층은 상기 다공성 베이스층의 일측 표면에 위치되거나; 또는

상기 복합 다공성막은 한 층의 다공성 베이스층과 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 두 층의 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 포함하며; 상기 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층은 상기 다공성 베이스층의 양측 표면에 위치되고,

바람직하게, 상기 비폴리올레핀계 중합체는 비폴리에틸렌계 중합체, 비폴리프로필렌계 중합체이며; 바람직하게, 상기 비폴리올레핀계 중합체는 비폴리프로필렌계 중합체이고,

바람직하게, 상기 나노 섬유의 직경은 10 ~ 500 nm이며, 바람직하게는 15 ~ 250 nm인 복합 다공성막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다공성 베이스층은 다공성 폴리올레핀 베이스층으로부터 선택되고, 상기 다공성 폴리올레핀 베이스층으로, 특히 다공성 폴리에틸렌 베이스층, 다공성 폴리프로필렌 베이스층 또는 다공성 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌의 3층 복합 베이스층을 사용하는 것이 유리한, 더 바람직하게, 상기 다공성 베이스층은 다공성 폴리프로

필렌 베이스층인 복합 다공성막.

청구항 5

제1항, 제2항 또는 제4항에 따른 복합 다공성막의 제조 방법으로서, 상기 방법은,

(S1) 폴리프로필렌에 β 결정형의 형성을 촉진시킬 수 있는 조해제를 첨가하는 단계;

(S2) 단계(S1)의 조해제가 혼합된 폴리프로필렌을 용융 압출, 성형하여 고 β 결정막을 얻는 단계;

(S3) 고 β 결정막을 세로연신하여 세로연신막을 얻고, 코팅액을 상기 세로연신막의 일측 또는 양측 표면에 도포하는 단계;

(S4) 코팅액이 도포된 세로연신막을 가로 연신하여 상기 복합 다공성막을 얻는 단계;를 포함하고,

바람직하게, 상기 제조 방법의 단계(S2)와 단계(S3) 사이에,

(S2') 코팅액을 단계(S2)에서 얻은 고 β 결정막의 일측 또는 양측 표면에 도포하여, 코팅액이 도포된 고 β 결정막을 얻는 단계를 더 포함하며,

바람직하게, 단계(S3) 및 단계(S2')에서, 상기 코팅액은 유기 용매를 매질로 사용하는 용액 또는 물을 매질로 사용하는 용액 또는 분산액을 포함하고;

상기 유기 용매를 매질로 사용하는 용액은 중합체 또는 중합체 조성물을 유기 용매로 용해시켜 형성된 용액을 포함하며; 상기 물을 매질로 사용하는 용액은 수용성 중합체 또는 수용성 중합체 조성물을 물로 용해시켜 형성된 용액을 포함하고; 상기 물을 매질로 사용하는 분산액은 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물을 유화중합하는 방법으로 얻은 중합체 또는 중합체 조성물의 유액, 또는 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물을 연마 또는 분쇄하는 방법으로 얻은 중합체 또는 중합체 조성물을 함유한 수분산체를 포함하며,

바람직하게, 상기 유기 용매를 매질로 사용하는 용액 또는 물을 매질로 사용하는 용액 또는 분산액은 무기 충전제를 더 포함할 수 있고,

바람직하게, 상기 유기 용매를 매질로 사용하는 용액에서, 상기 중합체 또는 중합체 조성물은 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(Vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) 공중합체, 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile), 폴리비닐리덴클로라이드(Polyvinylidene chloride), 폴리메타크릴레이트(Polymethacrylate), 폴리에틸렌, 폴리에틸렌왁스(Polyethylene wax), 염화 폴리에틸렌(Chlorinated polyethylene), 염화 폴리프로필렌(Chlorinated Polypropylene), 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol), 폴리우레탄(Polyurethane), 메타크릴레이트(Methacrylate)와 아크릴로니트릴(Acrylonitrile)의 공중합체, 폴리옥시에틸렌에테르(Polyoxyethylene ether), 알긴산나트륨(Sodium alginate), 셀룰로오스 유도체, 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane), 폴리이미드(Polyimide), 폴리우레탄, 폴리스티렌술폰산나트륨(Sodium polystyrenesulfonate), 술폰화 폴리에테르에테르케톤(Sulfonated polyetheretherketone), 폴리비닐알콜비닐술폰산그라프트(Polyvinyl alcohol vinyl sulfonic acid graft) 공중합체, 술폰화폴리술폰(Sulfonated polysulfone), 술폰화 폴리벤즈이미다졸(Sulfonated polybenzimidazole), 술폰화폴리페닐퀴놀린(Sulfonated polyphenylquinoline), 퍼플루오로술폰산(Perfluorosulfonic acid) 중합체(예를 들어 Nafion) 중의 하나 또는 여러 가지를 포함하며,

바람직하게, 상기 유기 용매를 매질로 사용하는 용액에서, 상기 유기 용매는 아세톤(Acetone), 부타논(Butanone) 등과 같은 케톤계의 용매로부터 선택될 수 있고, 메탄올(Methanol), 에탄올(ethanol) 등과 같은 알코올계 용매로부터 선택될 수도 있으며, 클로로메탄(Chloromethane), 디클로로메탄(Dichloromethane), 클로로포름(chloroform), 사염화탄소(Carbon tetrachloride) 등과 같은 할로젠화 탄화수소계 용매로부터 선택될 수도 있고, N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide), N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide) 등과 같은 아미드계 용매로부터 선택될 수도 있으며, 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene) 등과 같은 벤젠계 용매로부터 선택될 수도 있고, 테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 디메틸술폰(Dimethyl sulfoxide), 에틸에테르(ethyl ether)으로부터 선택될 수도 있으며,

바람직하게, 상기 물을 매질로 사용하는 용액에서, 상기 수용성 중합체 또는 수용성 중합체 조성물은 폴리비닐알코올, 폴리옥시에틸렌에테르, 알긴산나트륨, 소듐카르복시메틸셀룰로오스(Sodium carboxymethyl cellulose),

폴리아크릴아미드(Polyacrylamide), 키토산(Chitosan), 콘작글루코만난(Konjac glucomannan) 중의 하나 또는 여러 가지를 포함하고,

바람직하게, 상기 물을 매질로 사용하는 분산액에서, 상기 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물은 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리스티렌(Polystyrene), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate), 폴리우레탄, 퍼플루오로술폰산 중합체(예를 들어 Nafion) 중의 하나 또는 여러 가지를 포함하는 복합 다공성막의 제조 방법.

청구항 6

제1항, 제3항 또는 제4항 중 어느 한 항에 따른 복합 다공성막의 제조 방법으로서, 상기 방법은,

세로연신막의 일측 또는 양측 표면에 코팅액을 도포하고, 다시 가로연신하여 상기 복합 다공성막을 제조하여 얻는 단계를 포함하며,

바람직하게, 상기 세로연신막은 코팅된 후, 다시 가로연신과정을 거치고, 세로연신막은 가로연신 처리되어 본 발명의 다공성 베이스층을 제조하여 얻으며; 코팅액은 가로연신 처리되어 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 제조하여 얻고,

바람직하게, 상기 세로연신막의 공극율은 5 ~ 35 %이며, 더 바람직하게, 상기 세로연신막의 공극율은 15 ~ 35 % 이고, 바람직하게, 상기 세로연신막의 두께는 16 ~ 80 μm 이며; 더 바람직하게, 상기 세로연신막의 두께는 20 ~ 60 μm 이고,

바람직하게, 상기 복합 다공성막은,

1) 폴리프로필렌에 β 결정형의 형성을 촉진시킬 수 있는 조해제를 첨가하고, 조해제가 혼합된 폴리프로필렌을 용융 압출, 성형하여 고 β 결정막을 얻는 단계;

2) 고 β 결정막을 세로연신하여 세로연신막을 얻고, 코팅액을 상기 세로연신막의 일측 또는 양측 표면에 도포하며, 다시 가로연신하여 상기 복합 다공성막을 제조하여 얻는 단계;를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있고,

바람직하게, 상기 고 β 결정막의 두께는 80 ~ 300 μm 이며, 더 바람직하게, 상기 고 β 결정막의 두께는 100 ~ 200 μm 이고,

바람직하게, 단계(S3) 및 단계2)에서, 상기 세로연신의 온도는 60 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 이며, 바람직하게, 상기 세로연신의 온도는 80 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$ 이고; 상기 세로연신의 배율은 2.5 ~ 5.5배이며, 바람직하게, 상기 세로연신의 배율은 3 ~ 5 배이고; 상기 코팅액 건조 후 얻은 두께는 0.3 ~ 10 μm 이며; 바람직하게, 건조 후 얻은 상기 코팅액의 두께는 2 ~ 10 μm 이고, 바람직하게는 3 ~ 5 μm 이며,

바람직하게, 단계(S4) 및 단계2)에서, 상기 가로연신의 온도는 120 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 이고; 상기 가로연신의 배율은 2 ~ 5배이며; 더 바람직하게, 상기 가로연신의 온도는 130 ~ 140 $^{\circ}\text{C}$ 이고; 상기 가로연신의 배율은 2.5 ~ 4.5배이며,

바람직하게, 상기 복합 다공성막은,

a) 폴리프로필렌을 용융 압출하고, 고속 연신 배향에 의해 성형하여 폴리프로필렌 초기 필름을 얻는 단계;

b) 폴리프로필렌 초기 필름을 고온 어닐링하여 폴리프로필렌 프리스트레치 필름(pre-stretch film)을 얻는 단계;

c) 건식 일축 연신 공정에 의해 폴리프로필렌 프리스트레치 필름을 연신하여 세로연신막을 얻고, 세로연신막의 일측 또는 양측 표면에 코팅액을 도포하며, 다시 가로연신하여 상기 복합 다공성막을 제조하여 얻는 단계;를 포함하는 방법에 의해 제조될 수도 있고,

단계c)는 구체적으로,

c') 폴리프로필렌 프리스트레치 필름을 다층 적층 처리하고, 20 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 하에서 20 ~ 50 %으로 프리스트레치한 후, 100 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 하에서 계속하여 30 ~ 80 % 연신하며, 선택적으로 연신된 후 다층 적층된 세로연신막을 박리하여 분리함으로써 세로연신막을 얻고; 다음, 세로연신막의 일측 또는 양측 표면에 코팅액을 도포하며, 다시 가로연신하여 상기 복합 다공성막을 제조하여 얻는 단계;를 포함하고,

바람직하게, 단계c)에서, 상기 다층 적층 처리는 적어도 한 층의 폴리프로필렌 프리스트레치 필름을 적층 처리

하는 것일 수 있으며, 연신 후 적어도 한 층을 포함하는 세로연신막을 제조하여 얻고; 더 바람직하게, 8 ~ 16층의 폴리프로필렌 프리스트레치 필름을 적층 처리하며, 연신 후 층간 박리하여 1 ~ 4층을 포함하는 세로연신막을 얻고,

바람직하게, 상기 코팅액은 물을 매질로 사용하는 분산액이며; 상기 코팅액은 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물을 포함하고; 상기 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물은 과립 형태로 체계에 분산되며, 상기 과립의 평균 직경은 0.01 ~ 3 μm 이고, 더 바람직하게는 0.1 ~ 1 μm 이며,

바람직하게, 상기 물을 매질로 사용하는 분산액은 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물을 유화중합하는 방법으로 얻은 중합체 또는 중합체 조성물의 유액일 수 있거나, 또는 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물을 연마 또는 분쇄하는 방법으로 얻은 중합체 또는 중합체 조성물을 함유한 수분산체일 수도 있고,

바람직하게, 상기 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물의 유리전이온도 또는 용점은 가로연신 온도보다 낮으며,

바람직하게, 상기 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물은 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate), 폴리우레탄, 퍼플루오로술폰산 중합체(예를 들어 Nafion) 중의 하나 또는 여러 가지를 포함하고,

바람직하게, 물을 매질로 사용하는 분산액에서 상기 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물의 질량 백분 함량은 5 ~ 50 %이고, 더 바람직하게는 10 ~ 30 %이며,

바람직하게, 상기 물을 매질로 사용하는 분산액에서 물의 질량 백분 함량은 50 ~ 95 %이고, 더 바람직하게는 70 ~ 90 %이며

바람직하게, 상기 코팅액은 유기 충전제 또는 무기 충전제를 더 포함하고; 상기 무기 충전제는 실리카, 이산화티탄, 산화란타넘, 이산화지르코늄, 산화알루미늄, 황산바륨, 탄산칼슘, 질화탄소, 뽕석, 탄화규소, 분자체, 활성분, 벤토나이트 중의 하나 또는 여러 가지를 포함하며, 바람직하게, 상기 유기 충전제는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르에테르케톤(Polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(Polyethersulfone), 폴리페닐에테르(polyphenyl ether) 중의 하나 또는 여러 가지와 같은 고온 내성 고분자를 포함하고,

바람직하게, 상기 유기 충전제의 첨가량은 코팅액의 5 ~ 10 wt%이며; 상기 무기 충전제의 첨가량은 코팅액의 5 ~ 20 wt%이고,

바람직하게, 상기 코팅액은 바인더를 더 포함하며; 상기 바인더는 폴리아크릴레이트 유액, 폴리우레탄 유액, 폴리부타디엔-스티렌(Polybutadiene-styrene) 유액, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxymethyl cellulose) 등을 포함하고; 상기 바인더의 첨가량은 코팅액 질량의 2 ~ 8 wt%이며; 바람직하게는 3 ~ 6 wt%인 복합 다공성막의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 복합 다공성막을 포함하는 리튬 전지 격막(separator).

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 복합 다공성막을 포함하는 가스 분리막.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 복합 다공성막을 제조하는 장치로서,

상기 장치는 피딩 압출 시스템, 플로우 캐스팅(flow casting) 시스템, 세로연신 시스템, 제2 도포 시스템 및 가로연신 시스템을 포함하고;

상기 피딩 압출 시스템은 플로우 캐스팅 시스템에 의해 세로연신 시스템과 연결되며, 상기 세로연신 시스템은 제2 도포 시스템에 의해 가로연신 시스템과 연결되고,

바람직하게, 상기 피딩 압출 시스템은 피더, 스크류 압출기, 제1 용융 파이프, 필터 및 제2 용융 파이프를 포함하며; 상기 제2 용융 파이프는 플로우 캐스팅 시스템과 연결되고; 상기 피더는 상기 스크류 압출기의 공급구의 상방에 위치되며; 상기 스크류 압출기는 제1 용융 파이프에 의해 필터와 연결되고; 상기 필터는 제2 용융 파이프에 의해 플로우 캐스팅 시스템과 연결되며,

바람직하게, 상기 제1 용융 파이프에 계량 펌프가 더 구비되고,

바람직하게, 상기 플로우 캐스팅 시스템은 다이 헤드와 캐스팅 롤러를 포함하며; 상기 다이 헤드는 두께를 자동으로 조절 가능한 다이 헤드로부터 선택되고; 상기 캐스팅 롤러는 온도가 정확하게 제어되는 캐스팅 롤러로부터 선택되며,

바람직하게, 상기 장치는 제1 도포 시스템을 더 포함하고, 상기 제1 도포 시스템은 플로우 캐스팅 시스템과 세로연신 시스템 사이에 구비되며,

바람직하게, 상기 제1 도포 시스템은 제1 도포 부재를 포함하고; 상기 제2 도포 시스템은 제2 도포 부재를 포함하며,

바람직하게, 상기 세로연신 시스템은 온도가 정확하게 제어되는 예열, 연신 및 히트셋 롤러 세트를 포함하고, 상기 가로연신 시스템은 트랙, 체인, 오븐 및 동력전달 기구를 포함하며,

바람직하게, 상기 장치는 제조하여 얻은 복합 다공성막을 롤링된 다공성막으로 제조하기 위한 건인 롤링 시스템을 더 포함하고,

바람직하게, 상기 장치는 두께 측정 피드백 제어 시스템을 더 포함하며; 상기 두께 측정 피드백 제어 시스템은 두께 측정기와 제어 시스템을 포함하고; 상기 두께 측정기는 막의 두께를 온라인으로 측정하며, 제어 시스템을 제어하여 다이 헤드를 자동으로 조절함으로써, 다공성막 두께를 자동으로 제어할 수 있고,

바람직하게, 상기 두께 측정 피드백 제어 시스템은 제1 두께 측정 피드백 제어 시스템과 제2 두께 측정 피드백 제어 시스템을 포함하며, 상기 제1 두께 측정 피드백 제어 시스템은 플로우 캐스팅 시스템과 세로연신 시스템 사이에 구비되고, 상기 제2 두께 측정 피드백 제어 시스템은 가로연신 시스템 뒤에 구비되며,

바람직하게, 상기 제1 두께 측정 피드백 제어 시스템은 비연신된 필름의 두께를 측정하고 제어하거나 적어도 일측 표면에 코팅액이 코팅된 비연신된 필름의 두께를 측정하고 제어하기 위한 필름 두께 측정기를 포함하고,

바람직하게, 상기 제2 두께 측정 피드백 제어 시스템은 연신된 박막의 두께를 측정하고 제어하기 위한 박막 두께 측정기를 포함하며,

바람직하게, 상기 장치는 자동 제어 시스템을 더 포함하고; 상기 자동 제어 시스템은 장치의 온도, 압력, 장력 및 속도를 제어하기 위한 압력 및 온도 제어 모듈, PLC, 컨버터, 센서를 포함하는 복합 다공성막을 제조하는 장치.

청구항 10

복합 다공성막의 제조 방법으로서,

제9항에 따른 장치에 의해 제조되고, 상기 제조방법은,

(a) β 결정형의 형성을 촉진시킬 수 있는 조해제를 포함하는 폴리프로필렌을 피더에 의해 스크류 압출기에 넣어 용융시키고, 용융물은 제1 용융 파이프를 통해 계량 펌프로 흐르며, 정확하게 계량된 후, 필터로 여과하여 제2 용융 파이프에 들어가는 단계;

(b) 단계(a)의 용융물은 다이 헤드를 통해 캐스팅 롤러 상에 캐스팅되며 고 β 결정의 필름을 형성하는 단계;

(c) 캐스팅 롤러에서 단계(b)의 고 β 결정의 필름을 박리하는 단계;

선택적으로, 제1 도포 시스템에 의해 코팅액을 필름의 일측 또는 양측 표면에 도포하고;

선택적으로, 고 β 결정의 필름은 필름 두께 측정기에 의해 모니터링되어, 비연신된 필름의 두께 또는 적어도 일측 표면에 코팅액이 도포된 비연신된 필름의 두께를 측정하며;

(d) 단계(c)의 비연신된 필름 또는 일측 또는 양측 표면에 코팅액이 도포된 비연신된 필름을 세로연신 시스템에 의해 세로연신된 필름을 얻는 단계;

- (e) 제2 도포 시스템에 의해 코팅액을 단계(d)의 세로연신된 필름의 일측 또는 양측 표면에 도포하는 단계;
- (f) 단계(e)의 필름을 가로연신 시스템에 의해 가로연신된 필름을 얻고, 제조하여 상기 복합 다공성막을 얻는 단계;를 포함하고,
- 상기 제조 방법은,
- (g) 단계(f)의 복합 다공성막을 견인 롤링 시스템에 의해 롤링된 복합 다공성막을 얻는 단계;를 더 포함하며;
- 선택적으로, 견인 롤링 시스템 이전에, 박막 두께 측정기에 의해 복합 다공성막의 두께를 모니터링하는 것인, 복합 다공성막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본원 발명은 2017년 8월 25일에 중국 국가 특허청에 제출된 특허 출원 번호 201710744074.X의 선행 출원의 우선권을 주장하며, 본 발명의 명칭은 “복합 다공성막 및 이의 제조 방법과 용도”이다. 동시에 2018년 4월 4일에 중국 국가 특허청에 제출된 특허 출원 번호가 201810302163.3이고, 발명의 명칭이 가로 연신 방향으로 배향된 나노 섬유상 다공성층의 복합 다공성막”인 선행 출원의 우선권을 주장한다. 이들 2개의 선행 출원 전체 내용은 본원에 참조로 인용된다.
- [0002] 본 발명은 다공성막 기술 분야에 속하는 것으로, 구체적으로 복합 다공성막 및 이의 제조 방법과 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 폴리올레핀 다공성막은 고분자막이고, 구경이 5nm ~ 1000 nm 사이에 있는 다공성막으로서, 통기성 재료(예를 들어, 기저귀, 의료용 드레싱, 옷 안감 등), 액체 분리용 재료, 한외 여과 재료, 막 여과 재료 및 슈퍼 커패시터 및 전지 격막(separator) 재료 등 분야에 광범위하게 적용된다.
- [0004] 기존의 폴리올레핀 다공성막의 제조 방법으로 주로 두 가지가 있는데, 하나는 용융 압출 연신법(건식법)이고, 다른 하나는 열 유도 상 분리법(TIPS, 습식법)이다. 여기서, 건식 연신 공정은 일축 연신 공정과 이축 연신 공정으로 나눌 수도 있다. 습식 제조 공정은 포로제닉제(porogenic agent)로 비등점이 높은 소분자 물질을 폴리올레핀에 첨가하고 유기 용매에 용해시켜 캐스트 피스(cast piece)를 형성한 후, 온도를 낮추면 상이 분리되고, 유기 용매로 소분자를 추출하며, 이축 연신을 수행하여 다공성 구조를 형성한다. 건식 이축 연신 공정은 용매를 사용할 필요가 없기 때문에, 다공성막의 가로 방향 강도가 비교적 높아 광범위하게 적용된다.
- [0005] 건식 이축 연신 공정은 주로 폴리프로필렌에 조핵 작용이 있는 β 결정 형태 개질제를 첨가하여 β 결정 함량이 높은 폴리프로필렌필름을 형성하고, 연신 과정에서, β 결정이 α 결정으로 변하며, 폴리프로필렌의 상이한 상 형태 사이의 밀도 차이에 의해 다공성 구조가 형성됨으로써 단층 폴리프로필렌 다공성막의 생산에 사용된다. 기존의 연구(CN1062357A)에서 β 결정형 함량이 높은 균질한 원래의 폴리프로필렌 필름을 연신하여 얻은 다공성 막이 제안되었으며, 상기 다공성막은 용융 가공하여 제조하는 방법에 의해 성막용 폴리프로필렌 수지에 조핵제를 넣어 β 결정형이 있는 폴리프로필렌의 필름을 얻은 후, 4 ~ 5배의 세로연신 및 2 ~ 4배의 가로연신에 의해 다공성막을 얻었다. 세로연신 배수가 크므로, 전지 격막으로 사용될 경우, 절단 과정에서 세로 방향으로 쉽게 균열되어, 합격율과 생산율이 떨어진다. 아울러, 상기 방법으로 제조하여 얻은 다공성막이 리튬 이온 전지 격막으로 사용될 경우, 폴리프로필렌이 낮은 표면 에너지 비극성 재료이므로, 전지에서의 비극성 폴리프로필렌 격막에 대한 카보네이트계 극성 전해액의 습윤성이 불량하다. 아울러, 전지 조립 과정에서 비극성의 폴리프로필렌 격막과 전지 전극탭 사이 또한 극성의 차이로 인한 합지가 불량하다. 따라서, 이축 연신 폴리프로필렌 격막 사용 과정에서의 세로 방향 균열을 완화하고, 격막 표면의 극성을 향상시키는 것이 격막의 사용성을 향상시키는 것에 대하여 중요한 의미가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 선행 기술의 단점을 해결하기 위하여, 본 발명의 첫 번째 목적은 복합 다공성막, 이의 제조 방법 및 이의 용도를 제공하는 것이고, 상기 복합 다공성막은 적어도 한 층의 다공성 베이스층과 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치된 적어도 한 층의 일측 연신 코팅층을 포함하고; 구체적으로, 상기 복합 다공성막은 적어도 한 층의 다공성 베이스층과 상기 다공성 베이스층의 일측 또는 양측 표면에 위치되고 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 적어도 한 층의 나노 섬유상 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 포함하거나, 또는, 상기 복합 다공성막은 이측 연신된 다공성 베이스층과 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치된 일측 연신 코팅층을 포함한다. 상기 제조 방법에서 가로연신 이전에 코팅액을 도입하는 방식으로 상기 복합 다공성막을 제조하여 얻고, 상기 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상 비폴리올레핀계 중합체 다공성층은 복합 다공성막이 사용 과정에 세로 방향으로 균열되는 것을 억제하여, 복합 다공성막의 사용 성능을 향상시킨다.

[0007] 본 발명의 두 번째 목적은 리튬 이온 전지 격막을 제공하는 것으로, 상기 리튬 이온 전지 격막은 상기 복합 다공성막을 포함하고; 상기 복합 다공성막을 포함하는 리튬 이온 전지 격막은 전해액에서 겔을 형성할 수 있어, 격막에 대한 전해액의 습윤성을 개선하며, 전지의 순환 및 사용 성능을 개선하고; 리튬 이온 전지 격막의 사용 수명도 개선할 수 있다.

[0008] 본 발명의 세 번째 목적은 가스 분리막을 제공하는 것으로, 이는 상기 복합 다공성막을 포함하고; 상기 복합 다공성막을 포함하는 가스 분리막은 상이한 가스에 대한 코팅층의 투과 계수가 상이하어, 가스를 분리 및 농축할 수 있다.

[0009] 본 발명의 네 번째 목적은 복합 다공성막을 제조하는 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 목적은 구체적으로 하기와 같은 해결 수단에 의해 구현된다.

[0011] 본 발명의 제1 양태는 복합 다공성막을 제공하고, 상기 복합 다공성막은 적어도 한 층의 다공성 베이스층과 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치된 적어도 한 층의 일측 연신 코팅층을 포함한다.

[0012] 본 발명의 해결 수단에 있어서, 상기 복합 다공성막은 이측 연신된 다공성 베이스층과 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치된 일측 연신 코팅층을 포함한다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 복합 다공성막은 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치된 이측 연신 코팅층을 더 포함한다.

[0014] 본 발명에 따르면, 상기 복합 다공성막은 상기 다공성 베이스층과 일측 연신 코팅층 사이의 적어도 일측 표면에 이측 연신 코팅층을 더 포함한다.

[0015] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치된 일측 연신 코팅층은 다공성의 코팅층일 수 있고, 비다공성의 치밀한 코팅층일 수도 있다.

[0016] 본 발명에 따르면, 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치된 이측 연신 코팅층은 다공성의 코팅층일 수 있고, 비다공성의 치밀한 코팅층일 수도 있다.

[0017] 본 발명에 따르면, 상기 코팅층의 두께는 $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ 이고, 바람직하게는 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 이다.

[0018] 바람직하게, 코팅층의 코팅액이 유기 용매를 매질로 사용하는 용액일 경우, 코팅액 건조 후 형성된 코팅층은 연신 과정에서 비다공성의 치밀한 코팅층을 형성한다. 상기 비다공 치밀 구조는 코팅액에서의 중합체에 의해 형성된 것이다.

[0019] 바람직하게, 코팅층의 코팅액이 유기 용매를 매질로 사용하는 용액과 무기 충전제의 복합 코팅액일 경우, 코팅액 건조 후 형성된 코팅층은 연신 과정에서 다공성의 코팅층으로 형성된다. 상기 다공성 구조는 코팅액에서의 중합체와 무기 충전제의 계면 연신에 따른 균열에 의해 야기된 것이다.

[0020] 바람직하게, 코팅층의 코팅액이 물을 매질로 사용하는 분산액 즉 중합체의 유액 또는 수분산체일 경우, 코팅액 건조 후 형성된 코팅층은 연신 과정에서 다공성의 코팅층으로 형성된다. 상기 다공성 구조는 중합체 입자 축적에 따른 간극에 의해 야기된 것이다.

[0021] 바람직하게, 코팅층의 코팅액이 물을 매질로 사용하는 분산액 즉 중합체의 유액 또는 수분산체와 무기 충전제의 복합 코팅액일 경우, 코팅액 건조 후 형성된 코팅층은 연신 과정에서 다공성의 코팅층으로 형성된다. 상기 다공

성 구조는 중합체 입자 축적에 따른 간극 및 중합체와 무기 충전재 계면 연선에 따른 균열에 의해 야기된 것이다.

- [0022] 바람직하게, 코팅층의 코팅액이 물을 매질로 사용하는 수용성 중합체 용액일 경우, 코팅액 건조 후 형성된 코팅층은 연신 과정에서 비다공성의 치밀한 코팅층으로 형성된다. 상기 비다공 치밀 구조는 코팅액에서의 중합체에 의해 형성된 것이다.
- [0023] 바람직하게, 코팅층의 코팅액이 물을 매질로 사용하는 수용성 중합체 용액과 무기 충전재의 복합 코팅액일 경우, 코팅액 건조 후 형성된 코팅층은 연신 과정에서 다공성의 코팅층으로 형성된다. 상기 다공성 구조는 코팅액에서의 중합체와 무기 충전재의 계면 연선에 따른 균열에 의해 야기된 것이다.
- [0024] 본 발명의 다른 하나의 해결 수단에 있어서, 상기 복합 다공성막은 적어도 한 층의 다공성 베이스층과 상기 다공성 베이스층의 일측 또는 양측 표면에 위치되고 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 적어도 한 층의 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 포함한다.
- [0025] 본 발명에 따르면, 상기 복합 다공성막은 적어도 한 층의 다공성 베이스층과 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 적어도 한 층의 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 포함하고; 당업자에게 공지된 상기 다공성 베이스층과 상기 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층의 배열 방식에 대하여 구체적인 제한이 없으며, 당업자에게 공지된 임의의 층들 사이의 배열 방식일 수 있다. 상기 복합 다공성막은 세로 방향 균열에 대하여 우수한 내성을 갖고, 이온 수송 성능 및 현저하게 향상된 사용 성능도 있다.
- [0026] 본 발명에 따르면, 상기 복합 다공성막은 한 층의 다공성 베이스층과 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 한 층의 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 포함하고; 상기 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층은 상기 다공성 베이스층의 일측 표면에 위치된다.
- [0027] 본 발명에 따르면, 상기 복합 다공성막은 한 층의 다공성 베이스층과 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 두 층의 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 포함하고; 상기 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층은 상기 다공성 베이스층의 양측 표면에 위치된다.
- [0028] 본 발명에 따르면, 상기 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층의 두께는 특별히 제한되지 않고, 이는 당업자에게 공지된 것일 수 있으며, 가로연신 방법에 의해 제조된 임의의 두께일 수 있고; 바람직하게, 상기 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층의 두께는 0.1 ~ 4 μm 이며, 바람직하게는 1 ~ 2 μm 이다.
- [0029] 본 발명에 따르면, 바람직하게, 상기 비폴리올레핀계 중합체는 비폴리에틸렌계 중합체, 비폴리프로필렌계 중합체이고; 바람직하게, 상기 비폴리올레핀계 중합체는 비폴리프로필렌계 중합체이다.
- [0030] 본 발명에 따르면, 상기 나노 섬유의 직경은 10 ~ 500 nm이고, 바람직하게는 15 ~ 250 nm이다.
- [0031] 상기 각각의 해결 수단에서, 상기 다공성 베이스층의 선택은 특별히 제한되지 않고, 복합 다공성막을 제조할 수 있는 당업자에게 공지된 임의의 베이스층일 수 있으며, 그 사용 목적이 달성될 수 있는 것이면 되고, 전지 격막을 예로 들면, 상기 다공성 베이스층은 양극 및 음극을 차단하여 이온 수송 통로를 제공하는 역할을 할 수 있는 것이면 된다. 바람직하게, 상기 다공성 베이스층은 다공성 폴리올레핀 베이스층으로부터 선택되고, 상기 다공성 폴리올레핀 베이스층으로, 특히 다공성 폴리에틸렌 베이스층, 다공성 폴리프로필렌 베이스층 또는 다공성 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 복합 베이스층을 사용하는 것이 유리하다. 더 바람직하게, 상기 다공성 베이스층은 다공성 폴리프로필렌 베이스층으로부터 선택된다.
- [0032] 상기 각각의 해결 수단에서, 상기 다공성 베이스층의 공극율, 통기성 및 두께는 구체적으로 제한되지 않고, 당업계에 공지된 임의의 공극율, 통기성 및 두께일 수 있으며, 상기 다공성 베이스층의 공극율, 통기성 및 두께는 본 발명의 이온 수송 성능이 높은 복합 다공성막을 제조하는 것을 만족시킴으로써, 전자 소자용 격막의 목적을 달성하고, 즉 양극 및 음극을 차단하여 이온 수송 경로 역할 하는 것으로부터 선택되고; 바람직하게, 상기 다공성 베이스층의 공극율은 25 ~ 60 %이며; 상기 다공성 베이스층의 Gurley 통기성 값은 100 ~ 400 s이고; 상기 다공성 베이스층의 두께는 5 ~ 55 μm 이다.
- [0033] 상기 각각의 해결 수단에 있어서, 상기 복합 다공성막의 세로연신 강도는 60 ~ 130 MPa이고; 세로 파단 신장율은 5 ~ 70 %이며; 가로연신 강도는 15 ~ 60 MPa이고; 가로 파단 신장율은 10 ~ 100 %이며; 상기 복합 다공성막의 두께는 10 ~ 60 μm 이고, 더 바람직하게는 15 ~ 30 μm 이며; 상기 복합 다공성막의 Gurley 통기성 값은 100

~ 400 s이다.

- [0034] 본 발명이 제2 양태에서 상기 복합 다공성막의 제조 방법을 제공하고, 상기 제조 방법은,
- [0035] (S1) 폴리프로필렌에 β 결정형의 형성을 촉진시킬 수 있는 조핵제를 첨가하는 단계;
- [0036] (S2) 단계(S1)의 조핵제가 혼합된 폴리프로필렌을 용융 압출, 성형하여 고 β 결정막을 얻는 단계;
- [0037] (S3) 고 β 결정막을 세로연신하여 세로연신막을 얻고, 코팅액을 상기 세로연신막의 일측 또는 양측 표면에 도포하는 단계;
- [0038] (S4) 코팅액이 도포된 세로연신막을 가로 연신하여 상기 복합 다공성막을 얻는 단계를 포함한다.
- [0039] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 상기 제조 방법의 단계(S2)와 단계(S3) 사이에 코팅액을 단계(S2)에서 얻은 고 β 결정막의 일측 또는 양측 표면에 도포하여, 코팅액이 도포된 고 β 결정막을 얻는 단계(S2')를 더 포함한다.
- [0040] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 상기 복합 다공성막은 고 β 결정막을 세로연신하여 얻은 세로연신막의 일측 또는 양측 표면에 코팅액을 도포하고, 가로연신한 후 얻은 복합 다공성막이거나; 또는, 상기 복합 다공성막은 고 β 결정막의 일측 또는 양측 표면에 코팅액을 도포하고, 세로연신한 후 얻은 세로연신막이며; 세로연신막의 일측 또는 양측 표면에 코팅액을 도포하고, 가로연신한 후 복합 다공성막을 얻는다.
- [0041] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 단계(S3) 및 단계(S2')에서, 상기 코팅액은 유기 용매를 매질로 사용하는 용액 또는 물을 매질로 사용하는 용액 또는 분산액을 포함하고;
- [0042] 상기 유기 용매를 매질로 사용하는 용액은 중합체 또는 중합체 조성물을 유기 용매에 용해시켜 형성된 용액을 포함하며; 상기 물을 매질로 사용하는 용액은 수용성 중합체 또는 수용성 중합체 조성물을 물에 용해시켜 형성된 용액을 포함하고; 상기 물을 매질로 사용하는 분산액은 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물을 유화중합하는 방법으로 얻은 중합체 또는 중합체 조성물의 유액, 또는 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물을 연마 또는 분쇄하는 방법으로 얻은 중합체 또는 중합체 조성물을 함유한 수분산체를 포함한다.
- [0043] 바람직하게, 상기 유기 용매를 매질로 사용하는 용액 또는 물을 매질로 사용하는 용액 또는 분산액은 무기 충전제를 더 포함할 수 있다. 바람직하게, 상기 무기 충전제는 실리카, 이산화티탄, 산화란타넘, 이산화지르코늄, 산화알루미늄, 황산바륨, 탄산칼슘, 질화탄소, 붕석, 탄화규소, 분자체, 활석분, 벤토나이트 중의 하나 또는 여러 가지를 포함한다.
- [0044] 바람직하게, 상기 유기 용매를 매질로 사용하는 용액에서, 상기 중합체 또는 중합체 조성물은 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(Vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) 공중합체, 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile), 폴리비닐리덴클로라이드(Polyvinylidene chloride), 폴리메타크릴레이트(Polymethacrylate), 폴리에틸렌, 폴리에틸렌왁스(Polyethylene wax), 염화 폴리에틸렌(Chlorinated polyethylene), 염화 폴리프로필렌(Chlorinated Polypropylene), 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol), 폴리우레탄(Polyurethane), 메타크릴레이트(Methacrylate)와 아크릴로니트릴(Acrylonitrile)의 공중합체, 폴리옥시에틸렌에테르(Polyoxyethylene ether), 알긴산나트륨(Sodium alginate), 셀룰로오스 유도체, 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane), 폴리이미드(Polyimide), 폴리우레탄, 폴리스티렌술포산나트륨(Sodium polystyrenesulfonate), 술폰화 폴리에테르에테르케톤(Sulfonated polyetheretherketone), 폴리비닐알코올비닐술포산그라프트(Polyvinyl alcohol vinyl sulfonic acid graft) 공중합체, 술폰화 폴리술폰(Sulfonated polysulfone), 술폰화 폴리벤즈이미다졸(Sulfonated polybenzimidazole), 술폰화 폴리페닐퀴놀린(Sulfonated polyphenylquinoline), 퍼플루오로술폰산(Perfluorosulfonic acid) 중합체 (예를 들어 Nafion) 중의 하나 또는 여러 가지를 포함한다.
- [0045] 바람직하게, 상기 유기 용매를 매질로 사용하는 용액에서, 상기 유기 용매는 아세톤(Acetone), 부타논(Butanone) 등과 같은 케톤계의 용매로부터 선택될 수 있고, 메탄올(Methanol), 에탄올(ethanol) 등과 같은 알코올계 용매로부터 선택될 수도 있으며, 클로로메탄(Chloromethane), 디클로로메탄(Dichloromethane), 클로로포름(chloroform), 사염화탄소(Carbon tetrachloride) 등과 같은 할로젠화 탄화수소계 용매로부터 선택될 수도 있고, N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide), N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide) 등과 같은 아미드계 용매로부터 선택될 수도 있으며, 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene) 등과 같은 벤젠계 용매로부터 선택될 수도 있고, 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone),

디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide), 에틸에테르(ethyl ether)로부터 선택될 수도 있다.

- [0046] 바람직하게, 상기 물을 매질로 사용하는 용액에서, 상기 수용성 중합체 또는 수용성 중합체 조성물은 폴리비닐 알코올, 폴리옥시에틸렌에테르, 알긴산나트륨, 소듐카복시메틸셀룰로오스(Sodium carboxymethyl cellulose), 폴리아크릴아미드(Polyacrylamide), 키토산(Chitosan), 콘작글루코만난(Konjac glucomannan) 중의 하나 또는 여러 가지를 포함한다.
- [0047] 바람직하게, 상기 물을 매질로 사용하는 분산액에서, 상기 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물은 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리스티렌(Polystyrene), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate), 폴리우레탄, 퍼플루오로술폰산 중합체(예를 들어 Nafion) 중의 하나 또는 여러 가지를 포함한다.
- [0048] 본 발명의 제3 양태는 상기 복합 다공성막의 제조 방법을 제공하고, 상기 제조 방법은 세로연신막의 일측 또는 양측 표면에 코팅액을 도포하고, 다시 가로연신하여 상기 복합 다공성막을 제조하여 얻는 단계를 포함한다.
- [0049] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 상기 세로연신막은 코팅된 후, 다시 가로연신과정을 거치고, 여기서의 세로연신막은 가로연신 처리되어 본 발명의 복합 다공성막을 제조하여 얻으며; 여기서의 코팅액은 가로연신 처리되어 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 제조하여 얻는다.
- [0050] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 상기 세로연신막은 당업자의 통상적인 수단에 의해 제조하여 얻은 세로연신막이다. 바람직하게, 상기 세로연신막의 공극율은 5 ~ 35 %이다. 더 바람직하게, 상기 세로연신막의 공극율은 15 ~ 35 %이다. 바람직하게, 상기 세로연신막의 두께는 16 ~ 80 μm 이고; 더 바람직하게, 상기 세로연신막의 두께는 20 ~ 60 μm 이다.
- [0051] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 상기 복합 다공성막은,
- [0052] 1) 폴리프로필렌에 β 결정형의 형성을 촉진시킬 수 있는 조핵제를 첨가하고, 조핵제가 혼합된 폴리프로필렌을 용융 압출, 성형하여 고 β 결정막을 얻는 단계;
- [0053] 2) 고 β 결정막을 세로연신하여 세로연신막을 얻고, 코팅액을 상기 세로연신막의 일측 또는 양측 표면에 도포하며, 다시 가로연신하여 상기 복합 다공성막을 제조하여 얻는 단계;를 포하하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 제2 양태 및 제3 양태에 따르면, 단계(S2) 및 단계1)에서, 상기 고 β 결정막은 폴리프로필렌 고 β 결정막이고, 상기 폴리프로필렌의 이소타틱도(Isotacticity) 및 용융 지수는 특별히 제한되지 않으며, 조핵제에 의해 고 β 결정막으로 제조될 수 있고, 세로연신에 의해 공극율이 5 ~ 35 %인 세로연신막을 얻으며; 예시적으로, 상기 폴리프로필렌은 호모폴리프로필렌(homopolypropylene) 또는 코폴리프로필렌(co-polypropylene)이다. 바람직하게, 상기 폴리프로필렌의 이소타틱도는 90 ~ 98 %이고; 용융 지수는 1 ~ 10 g/10 min이다. 더 바람직하게, 상기 폴리프로필렌의 이소타틱도는 95 ~ 98 %이고; 용융 지수는 2 ~ 5 g/10 min이다.
- [0055] 본 발명의 제2 양태 및 제3 양태에 따르면, 단계(S1) 및 단계1)에서, 상기 β 결정형의 형성을 촉진할 수 있는 조핵제는 조핵 효율이 비교적 높고, 정적 결정화 조건 하에서 β 결정 함량이 50 % 이상인 조핵제로부터 선택된다. 예시적으로, 상기 조핵제는 시판되는 상품 또는 선행 기술의 공지된 방법에 따라 합성된 제품으로부터 선택된다. 상기 조핵제의 종류 및 조핵 효율은 문헌 Varga J. Journal of Macromolecular Science: Physics 2002, 41, 1121을 참조할 수 있다. 예시적으로, 상기 조핵제는 N,N-디시클로헥실테르프탈아미드(N,N-dicyclohexylterephthalamide), N,N-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디아미드(N,N-dicyclohexyl-2,6-naphthalene diamide) 또는 γ -퀴니딘(γ -quinidine) 등과 같은 유기 소분자일 수 있고, 아디프산 및/또는 수베르산의 히드라진염, 피멜산 및/또는 수베르산의 칼슘염, 테트라히드로프탈산 무수물의 칼슘염 또는 바륨염, 헥사히드로프탈산 무수물의 칼슘염 또는 바륨염 등과 같은 무기염일 수도 있으며; 상기 조핵제는 호합 사용될 수 있고, 당업자는 상기 조핵제의 혼합비가 본 발명의 상기 체계에 적용되는 것이면 특별히 요구되지 않는 것을 이해할 것이다. 당업자는 β 결정형 형성을 촉진할 수 있는 조핵제와 폴리프로필렌의 용량비 또한 예를 들어 0.001 ~ 0.1 wt%과 같이 통상적으로 선택되는 것임을 이해할 것이다.
- [0056] 본 발명의 제2 양태 및 제3 양태에 따르면, 단계(S2) 및 단계1)에서, 본 발명의 β 결정막에서, 사용된 용융 압출 및 결정 성형 등 공정 절차는 모두 당 업계에 공지된 통상적인 방식으로, 즉 상기 폴리프로필렌이 용융된 후, 플로우 캐스팅 롤러 상에서 결정화되어 고 β 결정막을 얻을 수 있다. 당업자는 상기 캐스팅 롤러의 온도는 용융 압출된 폴리프로필렌이 표면에서 결정화되어 형성될 수 있는 온도이면 특별히 제한되지 않는 것을 이해할

수 있을 것이다. 바람직하게, 상기 캐스팅 롤러의 온도는 110 ~ 140 °C이고, 더 바람직하게, 상기 캐스팅 롤러의 온도는 120 ~ 130 °C이다.

[0057] 본 발명의 제2 양태 및 제3 양태에 따르면, 단계(S2) 및 단계1)에서, 바람직하게 상기 용융 압출은 스크류 압출기에서 수행되고; 당업자는 상기 스크류 압출기는 일축 스크류 압출기일 수 있고, 이축 스크류 압출기일 수도 있으며, 본 발명의 체계에 적용되는 것이면 구체적으로 제한되지 않는 것을 이해할 수 있을 것이다. 바람직하게, 상기 성형은 다이 헤드 성형일 수 있고; 당업자는 상기 다이 헤드는 조절 가능한 다이 헤드일 수 있고 조절 불가능한 다이 헤드일 수도 있으며, 본 발명의 상기 체계에 적용 가능한 것이면 구체적으로 제한되지 않는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0058] 본 발명의 제2 양태 및 제3 양태에 따르면, 단계(S2) 및 단계1)에서, 상기 용융 압출기의 용융 압출 온도는 당업자에게 공지된 본 발명의 폴리프로필렌 체계에 사용 가능하고, 용융 압출에 의해 고β 결정막을 얻을 수 있는 것이면 구체적으로 제한되지 않는다. 바람직하게, 상기 고β 결정막이 압출되는 스크류 압출기의 용융 압출의 온도는 200 ~ 260 °C이고, 바람직하게, 상기 고β 결정막이 압출되는 스크류 압출기의 용융 압출의 온도는 220 ~ 250 °C이다.

[0059] 본 발명의 제2 양태 및 제3 양태에 따르면, 단계(S2) 및 단계1)에서, 상기 고β 결정막의 두께는 본 발명의 복합 다공성막의 체계에 적용되고, 상기 복합 다공성막 역할, 즉 양극 및 음극을 차단하여 리튬 이온 수송 통로를 제공하는 역할을 하는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 상기 고β 결정막 두께의 선택은 목표 산물 - 복합 다공성막의 두께 및 가로연신 및 세로연신 배율에 따라 합리하게 선택된다. 바람직하게, 상기 고β 결정막의 두께는 80 ~ 300 μm이고, 더 바람직하게, 상기 고β 결정막의 두께는 100 ~ 200 μm이다.

[0060] 본 발명의 제2 양태 및 제3 양태에 따르면, 단계(S2) 및 단계1)에서, 상기 고β 결정막 중 β 결정의 함량은 상기 고β 결정막을 제조하여 얻을 수 있고, 제조하여 얻은 고β 결정막을 연신한 후 본 발명의 복합 다공성막 체계에 적용되는 고β 결정막을 제조하여 얻을 수 있으며, 상기 연신된 고β 결정막은 또한 상기 복합 다공성 역할, 즉 양극 및 음극을 차단하여 리튬 이온 수송 통로를 제공하는 역할을 하는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게, 상기 고β 결정막에서 β 결정의 함량은 80 %보다 높고, 더 바람직하게, 상기 고β 결정막에서 β 결정의 함량은 85 %보다 높다.

[0061] 본 발명의 제2 양태 및 제3 양태에 따르면, 단계(S3) 및 단계2)에서, 상기 세로연신의 온도는 60 ~ 120 °C이고, 바람직하게, 상기 세로연신의 온도는 80 ~ 110 °C이며; 상기 세로연신의 배율은 2.5 ~ 5.5배이고, 바람직하게, 상기 세로연신의 배율은 3 ~ 5배이며; 상기 코팅액 건조 후 얻은 코팅층 두께는 0.3 ~ 10 μm이고; 바람직하게, 상기 코팅액 건조 후 얻은 코팅층 두께는 2 ~ 10 μm이며, 바람직하게는 3 ~ 5 μm이다.

[0062] 본 발명의 제2 양태 및 제3 양태에 따르면, 단계(S4) 및 단계2)에서, 당업자에게 공지된 상기 가로연신의 온도 및 가로연신의 배율은 본 발명의 복합 다공성막의 체계에 적용 가능한 것이면 구체적으로 제한되지 않고; 당업자는 상기 복합 다공성막의 응용 분야가 상이함에 따라, 상이한 가로연신의 배율을 선택함으로써, 코팅층의 두께를 제어하거나, 또는 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층의 두께, 및 나노 섬유 직경과 섬유의 길이를 제어할 수 있다. 바람직하게, 상기 가로연신의 온도는 120 ~ 150 °C이고; 상기 가로연신의 배율은 2 ~ 5배이며; 더 바람직하게, 상기 가로연신의 온도는 130 ~ 140 °C이고; 상기 가로연신의 배율은 2.5 ~ 4.5배이다.

[0063] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 상기 복합 다공성막은,

[0064] a) 폴리프로필렌을 용융 압출하고, 고속 연신 배향에 의해 성형하여 폴리프로필렌 초기 필름을 얻는 단계;

[0065] b) 폴리프로필렌 초기 필름을 고온 어닐링하여 폴리프로필렌 프리스트레치 필름(pre-stretch film)을 얻는 단계;

[0066] c) 건식 일축 연신 공정에 의해 폴리프로필렌 프리스트레치 필름을 연신하여 세로연신막을 얻고, 세로연신막의 일측 또는 양측 표면에 코팅액을 도포하며, 다시 가로연신하여 상기 복합 다공성막을 제조하여 얻는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0067] 본 발명에 따르면, 단계c)는 구체적으로 폴리프로필렌 프리스트레치 필름을 다층 적층 처리하고, 20 ~ 50 °C의 온도 하에서 20 ~ 50 %로 프리스트레치한 후, 100 ~ 130 °C의 온도 하에서 계속하여 30 ~ 80 % 연신하며, 선택적으로 연신된 후 다층 적층된 세로연신막을 박리하여 분리함으로써 세로연신막을 얻고; 다음, 세로연신막의 일측 또는 양측 표면에 코팅액을 도포하며, 다시 가로연신하여 상기 복합 다공성막을 제조하여 얻는 단계c')를

포함한다.

- [0068] 단계c')에서, 상기 다층 적층 처리는 적어도 한 층의 폴리프로필렌 프리스트레치 필름을 적층 처리하는 것일 수 있으며, 연신 후 적어도 한 층을 포함하는 세로연신막을 제조하여 얻고; 더 바람직하게, 8 ~ 16층의 폴리프로필렌 프리스트레치 필름을 적층 처리하며, 연신 후 층간 박리하여 1 ~ 4층을 포함하는 세로연신막을 얻는다.
- [0069] 단계a)에서, 사용된 용융 압출 및 고속 고속 연신 배향 성형 등 공정 절차는 모두 당 업계에 공지된 방식으로, 즉 상기 폴리프로필렌이 용융 압출된 후, 고속 연신되어 냉각 롤 상에서 형성됨으로써, 폴리프로필렌 초기 필름을 얻는다. 당업자는 상기 냉각 롤의 온도는 용융 압출된 폴리프로필렌이 표면에서 냉각 경화되어 성형되는 것이면 특별히 제한되지 않는 것을 이해할 것이다. 바람직하게, 상기 냉각롤의 온도는 60 ~ 120 °C이고, 더 바람직하게, 상기 냉각롤의 온도는 70 ~ 90 °C이다.
- [0070] 단계a)에서, 바람직하게 상기 용융 압출은 스크류 압출기에서 수행되고; 당업자는 상기 스크류 압출기는 일축 스크류 압출기일 수 있고, 이축 스크류 압출기일 수도 있으며, 본 발명의 체계에 적용되는 것이면 구체적으로 제한되지 않는 것을 이해할 수 있을 것이다. 바람직하게, 상기 성형은 다이 헤드 성형일 수 있고; 당업자는 상기 다이 헤드는 조절 가능한 다이 헤드일 수 있고 조절 불가능한 다이 헤드일 수도 있으며, 본 발명의 상기 체계에 적용 가능한 것이면 구체적으로 제한되지 않는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0071] 단계a)에서, 상기 용융 압출기의 용융 압출 온도는 당업자에게 공지된 본 발명의 폴리프로필렌 체계에 사용 가능하고, 용융 압출에 의해 폴리프로필렌 프리스트레치 필름을 얻을 수 있는 것이면 구체적으로 제한되지 않는다. 바람직하게, 상기 폴리프로필렌 프리스트레치 필름이 압출되는 스크류 압출기의 용융 압출의 온도는 200 ~ 260 °C이고, 바람직하게, 상기 폴리프로필렌 프리스트레치 필름이 압출되는 스크류 압출기의 용융 압출의 온도는 220 ~ 250 °C이다.
- [0072] 단계a)에서, 상기 고속 연신 배향 성형의 목적은 폴리프로필렌 분자 사슬의 배향 구조를 형성하는 것이고, 상기 고속 연신되는 속도는 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게, 상기 고속 연신되는 속도는 20 ~ 80 m/min이고, 더 바람직하게, 상기 고속 연신되는 속도는 40 ~ 60 m/min이다.
- [0073] 단계b)에서, 상기 고온 어닐링은 급속 냉각 공정 동안 결정화되지 않은 폴리프로필렌을 연속적으로 결정화하여, 결정도를 향상시킴으로, 결정 구조를 추가로 개선하기 위하여 폴리프로필렌 초기 필름을 일정 온도 하에서 일정 시간 동안 방치하는 것을 의미한다. 바람직하게, 상기 고온 어닐링의 온도는 100 ~ 140 °C이고, 어닐링 시간은 8 ~ 10시간이며, 더 바람직하게, 상기 고온 어닐링의 온도는 120 ~ 130 °C이고, 어닐링 시간은 4 ~ 5시간이다.
- [0074] 단계c) 및 단계c')에서, 건식 일축 연신 공정에서, 실질적으로 연신된 폴리프로필렌 프리스트레치 필름과 연신된 후 제조하여 얻은 세로연신막의 두께는 본 발명의 복합 다공성막의 체계에 적용되고, 상기 복합 다공성막의 역할, 즉 양극 및 음극을 차단하여 리튬 이온 수송 통로를 제공하는 역할을 하는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 건식 일축 연신 공정에서 대부분 다층 적층 처리하는 방식을 사용하므로, 다층 적층 처리된 폴리프로필렌 프리스트레치 필름이 적층된 두께가 상이함에 따라 얻은 세로연신막의 두께도 상이하고; 상이한 제조 공정에 따라 상이한 두께 또는 박리하여 얻은 상이한 층 수의 적층된 세로연신막을 선택하며; 바람직하게, 폴리프로필렌 프리스트레치 필름의 두께는 16 ~ 60 μm 이고, 더 바람직하게, 폴리프로필렌 프리스트레치 필름의 두께는 20 ~ 30 μm 이다. 바람직하게, 상기 세로연신막의 두께는 16 ~ 80 μm 이고; 더 바람직하게, 상기 세로연신막의 두께는 20 ~ 60 μm 이다.
- [0075] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 상기 코팅액의 조성 및 함량은 특별히 제한되지 않고, 당업자에게 공지된 다공성 베이스층 표면에서 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 제조하여 얻을 수 있는 것일 수 있으며; 바람직하게, 상기 코팅액은 물을 매질로 사용하는 분산액이고; 상기 코팅액은 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물을 포함하며; 상기 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물은 입자 형태로 체계에 분산되고, 상기 입자의 평균 직경은 0.01 ~ 3 μm 이며, 더 바람직하게는 0.1 ~ 1 μm 이다.
- [0076] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 상기 물을 매질로 사용하는 분산액은 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물을 유화중합하는 방법으로 얻은 중합체 또는 중합체 조성물의 유액일 수 있거나, 또는 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물을 연마 또는 분쇄하는 방법으로 얻은 중합체 또는 중합체 조성물을 함유한 수분산체일 수도 있고; 당업자에게 공지된 상기 물을 매질로 사용하는 분산액에서의 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물의 선택과 용량은 구체적으로 제한되지 않으며, 이는 당업자에게 공지된 임의의 제조하여 얻을 수 있는 물을 매질로 사용하는 중합체 분산액일 수

있고, 코팅 후 상기 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 얻을 수 있는 것이면 되며; 바람직하게, 상기 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물은 입자 형태로 코팅액에 분산되고, 세로연신막의 적어도 일측 표면에 코팅된 후, 세로연신막 표면에 중합체 또는 중합체 조성물이 코팅된 나노 입자가 형성되며, 가로연신 과정에서, 나노 입자는 세로연신막에 의해 연신되어; 가로연신 방향에 따라 배향된 나노 섬유상 다공성층을 제조하여 얻는다. 바람직하게, 상기 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물의 유리전이온도 또는 용점은 가로연신 온도보다 낮고; 바람직하게, 상기 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물은 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸렌숙시네이트(Polybutylene succinate), 폴리우레탄, 퍼플루오로술폰산 중합체(예를 들어 Nafion) 중의 하나 또는 여러 가지를 포함한다. 바람직하게, 물을 매질로 사용하는 분산액에서 상기 물에 용해되지 않는 중합체 또는 물에 용해되지 않는 중합체 조성물의 질량 백분 함량은 5 ~ 50 %이고, 더 바람직하게는 10 ~ 30 %이다. 바람직하게, 물을 매질로 사용하는 분산액에서 물의 질량 백분 함량은 50 ~ 95 %이고, 더 바람직하게는 70 ~ 90 %이다.

[0077] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 상기 코팅액은 유기 충전재 또는 무기 충전재를 더 포함하고; 상기 유기 충전재 또는 무기 충전재의 첨가는 코팅층, 즉 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층의 공극율, 천자 내성의 추가 향상 및 복합 다공성막의 고온 내성의 향상에 유리할 수 있다. 상기 무기 충전재 또는 유기 충전재는 당업자에게 공지된 임의의 복합 다공성막에의 체계에 적용되는 것으로부터 선택된다. 바람직하게, 상기 무기 충전재는 실리카, 이산화티탄, 산화란타넘, 이산화지르코늄, 산화알루미늄, 황산바륨, 탄산칼슘, 질화탄소, 붕석, 탄화규소, 분자체, 활석분, 벤토나이트 중의 하나 또는 여러 가지를 포함한다. 바람직하게, 상기 유기 충전재는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리테트라에테르케톤(Polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(Polyethersulfone), 폴리페닐에테르(polyphenyl ether) 중의 하나 또는 여러 가지로부터 선택된다.

[0078] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 상기 무기 충전재의 크기는 다공성 베이스층 상에 균일하게 코팅 가능한 것이면 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 해결 수단에 있어서, 무기 입자는 고체 무기 입자일 수 있고, 다공성의 무기 입자일 수도 있다. 다공성의 무기 입자일 경우, 무기 다공성 입자 자체의 바람직한 평균 구경은 통상적으로 0.0001 ~ 0.5 μm 이다.

[0079] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 상기 코팅액에서 상기 유기 충전재 또는 무기 충전재의 첨가량은 특별히 제한되지 않고, 제조하여 얻은 상기 복합 다공성막의 응용 분야가 상이함에 따라, 그 중의 유기 충전재 또는 무기 충전재의 첨가량도 상이하다. 바람직하게, 상기 유기 충전재의 첨가량은 코팅액의 5 ~ 10 wt%이고; 상기 무기 충전재의 첨가량은 코팅액의 5 ~ 20 wt%이다.

[0080] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 상기 코팅액은 바인더를 더 포함하고; 상기 바인더의 첨가는 코팅층, 즉 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층과 다공성 베이스층의 접착 성능의 추가 향상에 유리하고, 이의 사용 수명을 연장할 수 있다. 상기 바인더는 당업자에게 공지된 임의의 복합 다공성막의 체계에 적용되는 것이면 된다. 바람직하게, 상기 바인더는 폴리아크릴레이트 유액, 폴리우레탄 유액, 폴리부타디엔-스티렌(Polybutadiene-styrene) 유액, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxymethyl cellulose) 등을 포함한다. 상기 바인더의 첨가량은 코팅액 질량은 2 ~ 8 wt%이고; 바람직하게는 3 ~ 6 wt%이다.

[0081] 본 발명의 제4 양태는 상기 복합 다공성막의 용도를 제공하였고, 이는 리튬 이온 전지 격막, 가스 분리막 등을 제조하는 분야에 사용될 수 있다.

[0082] 본 발명의 제5 양태는 상기 복합 다공성막을 포함하는 리튬 전지 격막, 상기 리튬 전지 격막을 제공하였다.

[0083] 본 발명의 제6 양태는 상기 복합 다공성막을 포함하는 가스 분리막, 상기 가스 분리막을 제공하였다.

[0084] 본 발명에 따르면, 상기 코팅층을 제조하기 위한 코팅액의 주요 성분은 가스에 대하여 상이한 확산 계수를 갖는 재료이다.

[0085] 바람직하게, 상기 가스에 대하여 상이한 확산 계수를 갖는 재료는 실리콘 고무, 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리페닐에테르, 셀룰로오스아세테이트 등 고분자를 포함한다.

[0086] 본 발명에 따르면, 상기 가스 분리막은 가스 분리 기능층이 있는 가스 분리막의 제조에 사용될 수 있다.

- [0087] 본 발명의 제7 양태는 상기 복합 다공성막의 제조하는 장치를 제공하였고, 상기 장치는 피딩 압출 시스템, 플로우 캐스팅 시스템, 세로연신 시스템, 제2 도포 시스템 및 가로연신 시스템을 포함하고;
- [0088] 상기 피딩 압출 시스템은 플로우 캐스팅 시스템에 의해 세로연신 시스템과 연결되고, 상기 세로연신 시스템은 제2 도포 시스템에 의해 가로연신 시스템과 연결된다.
- [0089] 본 발명에 따르면, 상기 피딩 압출 시스템은 피더, 스크류 압출기, 제1 용융 파이프, 필터 및 제2 용융 파이프를 포함한다.
- [0090] 바람직하게, 상기 제2 용융 파이프는 플로우 캐스팅 시스템과 연결된다.
- [0091] 바람직하게, 상기 피더는 상기 스크류 압출기의 공급구의 상방향에 위치되고; 상기 스크류 압출기는 제1 용융 파이프에 의해 필터와 연결되며; 상기 필터는 제2 용융 파이프에 의해 플로우 캐스팅 시스템과 연결되고;
- [0092] 바람직하게, 상기 제1 용융 파이프에는 계량 펌프가 더 구비된다.
- [0093] 본 발명에 따르면, 상기 플로우 캐스팅 시스템은 다이 헤드 및 캐스팅 롤러를 더 포함한다.
- [0094] 바람직하게, 상기 다이 헤드는 두께를 자동으로 조절 가능한 다이 헤드로부터 선택되고; 상기 캐스팅 롤러는 온도가 정확하게 제어되는 캐스팅 롤러로부터 선택된다.
- [0095] 본 발명에 따르면, 상기 장치는 제1 도포 시스템을 더 포함한다.
- [0096] 본 발명에 따르면, 상기 제1 도포 시스템은 플로우 캐스팅 시스템과 세로연신 시스템 사이에 구비된다.
- [0097] 본 발명에 따르면, 상기 제1 도포 시스템은 제1 도포 부재를 포함한다.
- [0098] 본 발명에 따르면, 상기 제2 도포 시스템은 제2 도포 부재를 포함한다.
- [0099] 본 발명에 따르면, 상기 세로연신 시스템은 온도가 정확하게 제어되는 예열, 연신 및 히트세트 롤러 세트를 포함한다.
- [0100] 본 발명에 따르면, 상기 가로연신 시스템은 트랙, 체인, 오븐 및 동력전달 기구를 포함한다.
- [0101] 본 발명에 따르면, 상기 장치는 제조하여 얻은 복합 다공성막을 롤링된 다공성막으로 얻기 위한 견인 롤링 시스템을 더 포함한다.
- [0102] 본 발명에 따르면, 상기 장치는 두께 측정 피드백 제어 시스템을 더 포함한다. 상기 두께 측정 피드백 제어 시스템은 두께 측정기 및 제어 시스템을 포함하고; 상기 두께 측정기는 막의 두께를 온라인으로 측정하며, 제어 시스템을 제어하여 다이 헤드를 자동으로 조절함으로써, 다공성막 두께를 자동으로 제어할 수 있다.
- [0103] 본 발명에 따르면, 상기 두께 측정 피드백 제어 시스템은 제1 두께 측정 피드백 제어 시스템 및 제2 두께 측정 피드백 제어 시스템을 포함한다.
- [0104] 본 발명에 따르면, 상기 제1 두께 측정 피드백 제어 시스템은 플로우 캐스팅 시스템과 세로연신 시스템 사이에 구비된다. 바람직하게, 상기 제1 두께 측정 피드백 제어 시스템은 제1 도포 시스템과 세로연신 시스템 사이에 구비된다.
- [0105] 본 발명에 따르면, 상기 제2 두께 측정 피드백 제어 시스템은 가로연신 시스템 뒤에 구비된다. 바람직하게, 상기 제2 두께 측정 피드백 제어 시스템은 가로연신 시스템과 견인 롤링 시스템 사이에 구비된다.
- [0106] 본 발명에 따르면, 상기 제1 두께 측정 피드백 제어 시스템은 비연신된 필름의 두께를 측정하고 제어하거나 적어도 일측 표면에 코팅액이 코팅된 비연신된 필름의 두께를 측정하고 제어하기 위한 필름 두께 측정기를 포함한다.
- [0107] 본 발명에 따르면, 상기 제2 두께 측정 피드백 제어 시스템은 연신된 박막의 두께를 측정하고 제어하기 위한 박막 두께 측정기를 포함한다.
- [0108] 본 발명에 따르면, 상기 장치는 자동 제어 시스템을 더 포함하고;
- [0109] 본 발명에 따르면, 상기 자동 제어 시스템은 장치의 온도, 압력, 장력 및 속도를 제어하기 위한 압력 및 온도 제어 모듈, PLC, 컨버터, 센서를 포함한다.
- [0110] 본 발명의 제8 양태는 상기 장치를 사용하여 제조된 복합 다공성막의 제조 방법을 제공하고, 상기 제조 방법은,

- [0111] (a) β 결정형의 형성을 촉진시킬 수 있는 조해제를 포함하는 폴리프로필렌을 피더에 의해 스크류 압출기에 넣어 용융시키고, 용융물은 제1 용융 파이프를 통해 계량 펌프로 흐르며, 정확하게 계량된 후, 필터로 여과하여 제2 용융 파이프로 들어가는 단계;
- [0112] (b) 단계(a)의 용융물은 다이 헤드를 통해 캐스팅 롤러 상에 캐스팅되며 고 β 결정의 필름을 형성하는 단계;
- [0113] (c) 캐스팅 롤러에서 단계(b)의 고 β 결정의 필름을 박리하는 단계;
- [0114] 선택적으로, 제1 도포 시스템에 의해 코팅액을 필름의 일측 또는 양측 표면에 도포하고;
- [0115] 선택적으로, 고 β 결정의 필름은 필름 두께 측정기에 의해 모니터링되어, 비연신된 필름의 두께 또는 적어도 일측 표면에 코팅액이 도포된 비연신된 필름의 두께를 측정하며;
- [0116] (d) 단계(c)의 비연신된 필름 또는 일측 또는 양측 표면에 코팅액이 도포된 비연신된 필름을 세로연신 시스템에 의해 세로연신된 필름을 얻는 단계;
- [0117] (e) 제2 도포 시스템에 의해 코팅액을 단계(d)의 세로연신된 필름의 일측 또는 양측 표면에 도포하는 단계;
- [0118] (f) 단계(e)의 필름을 가로연신 시스템에 의해 가로연신된 필름을 얻고, 제조하여 상기 복합 다공성막을 얻는 단계;를 포함한다.
- [0119] 본 발명에 따르면, 상기 제조 방법은 단계(f)의 복합 다공성막을 견인 롤링 시스템에 의해 롤링된 복합 다공성막을 얻는 단계(g)를 더 포함하고;
- [0120] 선택적으로, 견인 롤링 시스템 이전에, 박막 두께 측정기에 의해 복합 다공성막의 두께를 모니터링한다.
- [0121] 본 발명에 따르면, 상기 코팅액의 도포는 스프레이 코팅, 나이프 코팅, 그라비아 코팅 등과 같은 기존 기술에 공지된 임의의 방식에 따라 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0122] 1. 본 발명은 복합 다공성막 및 이의 제조 방법과 용도를 제공하였고, 상기 복합 다공성막은 적어도 한 층의 다공성 베이스층과 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치한 적어도 한 층의 일측 연신 코팅층을 포함하고; 구체적으로, 상기 복합 다공성막은 적어도 한 층의 다공성 베이스층과 상기 다공성 베이스층의 일측 또는 양측 표면에 위치한 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 적어도 한 층의 나노 섬유상의 비폴리올레핀계 중합체 다공성층을 포함하거나, 또는, 상기 복합 다공성막은 이측 연신 폴리프로필렌 다공성 베이스층 및 상기 다공성 베이스층의 적어도 일측 표면에 위치한 일측 연신 코팅층을 포함한다. 상기 제조 방법에서 가로연신 이전에 코팅액을 도입하는 방식으로 상기 복합 다공성막을 제조하여 얻고, 상기 복합 다공성막의 가로연신 방향으로 배향된 나노 섬유상 비폴리올레핀계 중합체 다공성층은 복합 다공성막이 사용 과정에 세로 방향으로 균열되는 것을 억제하여, 복합 다공성막의 사용 성능을 향상시킨다.
- [0123] 2. 본 발명은 복합 다공성막을 제조하는 장치를 더 제공하였고, 상기 장치는 피딩 압출 시스템, 플로우 캐스팅 시스템, 세로연신 시스템, 제2 도포 시스템, 가로연신 시스템을 포함하고; 상기 장치에 의해 성능 파라미터가 더 우수한 복합 다공성막을 제조하여 얻으며, 상기 방법은 공정이 간단하고, 제조가 편리하며, 공업화 생산에 적합하다.
- [0124] 3. 본 발명은 리튬 전지 격막과 가스 분리막을 더 제공하였고, 상기 리튬 전지 격막은 상기 복합 다공성막을 포함하며; 상기 가스 분리막은 복합 다공성막을 포함하고; 상기 복합 다공성막이 격막으로서 리튬 전지에 적용될 경우, 코팅층은 전해액에서 겔을 형성하여, 격막에 대한 전해액의 습윤성을 향상시키거나 다공성 베이스층의 내열 성능을 향상시킨다. 상기 복합 다공성막이 가스 분리에 사용될 경우, 상이한 가스에 대한 코팅층의 투과 계수가 상이하므로, 가스를 분리 및 농축할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0125] 도 1은 본 발명의 실시예1에 따른 복합 다공성막의 주사 전자 현미경 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 비교예1에 따른 복합 다공성막의 주사 전자 현미경 사진이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 복합 다공성막을 제조하는 장치이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0126] 본 발명은 본 발명의 목적, 해결 수단 및 장점을 보다 명확하게 하기 위해, 아래 구체적인 실시예에 결부하여, 도면을 참조하여 더 상세히 설명될 것이다. 그러나 당업자는 본 발명이 도면 및 이하의 실시예로 제한되지 않는 것을 이해하여야 한다.
- [0127] 실시예1
- [0128] 용융 지수가 2.5 g/10 min의 호모폴리프로필렌수지와 호모폴리프로필렌수지의 0.03 wt%를 차지하는 폴리프로필렌 β 결정 조핵제 N,N-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디아미드(N,N-dicyclohexyl-2,6-naphthalenediamide)를 균일하게 혼합하고, 200 ~ 250 °C의 온도 하에서 용융시킨 후, 폴리프로필렌층 용융물을 형성하며;
- [0129] 폴리프로필렌층 용융물을 T형 다이 헤드에 의해 압출시킨 후, 128 °C의 온도의 캐스팅 롤러 상에 냉각 및 결정화시켜 β 결정을 함유하는 폴리프로필렌필름, 즉 고β 결정막을 얻었다. 상기 필름을 100 °C의 온도 하에서 4.5배로 세로연신한 후, 두 표면에 각각 고체 함량이 20 %이고, 폴리비닐리덴플루오라이드 입도가 200 nm인 수분산액을 도포하여, 두께가 6 μm인 코팅층을 형성하며, 이후 가로연신 시스템에 도입하여, 135 °C의 온도 하에서 3.0배 가로연신하여, 두께가 20 μm인 복합 폴리프로필렌 다공성막을 얻었다. 여기서 두 개의 폴리비닐리덴플루오라이드층의 두께는 각각 2 μm이고, 코어층 폴리프로필렌 다공성 베이스층의 두께는 16 μm이다. 두 개의 표면의 폴리비닐리덴플루오라이드층에서 폴리비닐리덴플루오라이드 섬유의 직경은 30 ~ 70 nm이다.
- [0130] 도 1은 본 발명의 실시예1에 따른 복합 다공성막의 주사 전자 현미경 사진이다.
- [0131] 실시예2
- [0132] 용융 지수가 2.5 g/10 min인 호모폴리프로필렌수지를 일축 스크류 압출기에 의해 200 ~ 250 °C의 온도 하에서 용융시킨 후, T형 다이 헤드로 압출하고, 50 m/min의 속도로 물링하여 고도로 배향된 폴리프로필렌필름을 얻었다. 폴리프로필렌필름을 125 °C의 온도 하에서 어닐링 및 결정화시킨 후, 폴리프로필렌 프리스트레치 필름을 얻었다. 폴리프로필렌 프리스트레치 필름을 30 °C의 온도 하에서 40 %까지 프리스트레치한 후, 125 °C의 온도 하에서 50 %까지 계속하여 연신하여 공극율이 30 %인 세로연신막을 얻었다. 상기 세로연신막의 두 개의 표면에 각각 고체 함량이 20 %이고, 폴리비닐리덴플루오라이드 입도가 200 nm인 수분산액을 도포하여, 두께가 6 μm인 코팅층을 얻으며, 이후 가로연신 시스템에 도입하여, 140 °C의 온도 하에서 4.0배로 가로연신하여, 두께가 20 μm인 복합 폴리프로필렌 다공성막을 얻었다. 여기서 두 개의 폴리비닐리덴플루오라이드 층의 두께는 각각 2 μm이고, 코어층의 폴리프로필렌 다공성 베이스층의 두께는 12 μm이다. 두 개의 표면층 폴리비닐리덴플루오라이드층에서 폴리비닐리덴플루오라이드나노 섬유의 직경은 30 ~ 50 nm이다.
- [0133] 실시예3
- [0134] 실시예3은 도포된 수분산액의 고체 함량이 15 %이고, 입도가 500 nm인 폴리메틸메타크릴레이트를 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로, 두께가 각각 2 μm이며, 코어층 폴리프로필렌 다공성 베이스층의 두께는 16 μm인 두 개의 폴리메틸메타크릴레이트층을 얻었다. 두 개의 표면층의 폴리메틸메타크릴레이트나노 섬유의 직경은 80 ~ 120 nm이다.
- [0135] 비교예1
- [0136] 용융 지수가 2.5 g/10 min인 호모폴리프로필렌수지와 호모폴리프로필렌수지의 0.03 wt%를 차지하는 폴리프로필렌β 결정 조핵제 N,N-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디아미드를 균일하게 혼합하고, 200 ~ 250 °C의 온도 하에서 용융시킨 후, 폴리프로필렌층 용융물을 형성하며;
- [0137] 폴리프로필렌층 용융물을 T형 다이 헤드로 압출시킨 후, 128 °C의 온도의 캐스팅 롤러 상에 냉각 및 결정화시켜 β 결정을 함유하는 폴리프로필렌필름, 즉 고β 결정막을 얻었다. 상기 필름을 100 °C의 온도 하에서 4.5배로 세로연신한 후, 가로연신 시스템에 도입하여, 135 °C의 온도 하에서 3.0배 가로연신하여, 두께가 16 μm인 폴리프로필렌 베이스막을 얻고, 폴리프로필렌베이스막의 두 개의 표면에 각각 고체 함량이 20 %이고, 폴리비닐리덴플루오라이드 입도가 200 nm인 수분산액을 도포하여, 두께가 2 μm인 코팅층을 형성하며, 건조하여 두께가 20 μm인 복합 폴리프로필렌 다공성막을 얻었다.
- [0138] 도 2는 본 발명의 비교예1에 따른 복합 다공성막의 주사 전자 현미경 사진이다.
- [0139] 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 제조 방법을 사용하여, 폴리프로필렌 세로연신막 표면에 200 nm의

구형 입자가 응집된 폴리비닐리덴플루오라이드 코팅층을 코팅하여 연신한 후, 구형의 폴리비닐리덴플루오라이드 입자는 기질의 가로연신에 따라, 가로 방향에 따라 배향된 나노 섬유로 변환되며, 나노 섬유의 직경은 약 10 ~ 70 nm이다. 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 제조 방법을 사용하지 않으면, 코팅층은 가로연신되지 않고, 구형 입자가 응집된 폴리비닐리덴플루오라이드 코팅층을 얻는다.

[0140] 실시예4

[0141] 용융 지수가 2.5 g/10 min인 호모폴리프로필렌수지와 호모폴리프로필렌수지의 0.03 wt%를 차지하는 폴리프로필렌β 결정 조핵제 N,N-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디아미드를 균일하게 혼합하고, 피더(1)에 의해 일축 스크류 압출기(2)에 넣고, 160 ~ 230 °C의 온도 하에서 용융시키며, 계량 펌프(3)로 계량하고, 필터(4)를 통과한 후 제2 용융 파이프(5)를 통과하여 T형 다이 헤드(6)로 도입되어 압출되며, 캐스팅 롤러(7) 상에서 냉각되어, β 결정 조핵제를 함유한 폴리프로필렌필름을 얻었다. 상기 β 결정 조핵제를 함유한 폴리프로필렌필름의 두께는 140 μm이다.

[0142] 상기 필름을 필름 두께 측정기(9)를 통해 세로연신 시스템(10)에 도입되고, 100 °C의 온도 하에서 4.5배로 세로연신되어 세로연신막을 얻는다.

[0143] 세로연신막을 제2 도포 시스템의 양측에 고체 함량이 25 wt%인 폴리메틸메타크릴레이트 수분산체를 도포하고, 건조 후 코팅층 두께는 6 μm이다. 도포된 세로연신막은 가로연신 시스템에 도입되어 135 °C의 온도 하에서 3.0배로 가로연신되어, 표면에 다공성 구조를 갖는 폴리메틸메타크릴레이트의 이중 코팅된 복합 폴리프로필렌 다공성막을 얻었다.

[0144] 상기 코팅층의 두께는 2 μm이고; 상기 복합 폴리프로필렌 다공성막의 두께는 20 μm이다.

[0145] 상기 제조하여 얻은 복합 폴리프로필렌 다공성막을 리튬 이온 전지 격막으로 사용할 경우, 상기 격막은 단층 폴리프로필렌 격막보다 리튬 이온 전지 전해액에 대한 습윤성 및 액체 흡수율이 현저하게 향상되었다.

[0146] 실시예5

[0147] 실시예5는 실시예4와 동일하되, 구별점은 단지 세로연신막을 코팅 시스템(II)에 의해 일축 표면에 Nafion 용액(듀폰(DuPont)회사에서 구입)을 도포하고, 건조 후 코팅층의 두께는 3 μm이며, 가로연신하여 일축 표면에 비다공성의 치밀한 구조를 갖는 Nafion의 단일 면에 도포된 복합 폴리프로필렌 다공성막을 얻는 것이다.

[0148] 상기 코팅층의 두께는 1.0 μm이고; 상기 복합 폴리프로필렌 다공성막의 두께는 19 μm이다.

[0149] 상기 제조하여 얻은 복합 폴리프로필렌 다공성막을 리튬-황전지 격막으로 상용할 경우, 표면의 Nafion층이 비다공성의 치밀한 구조이므로, 전해액에 용해된 다황화물은 격막을 통과하여 전송될 수 없으나, 리튬 이온은 Nafion 중의 황산기와 결합하여 전송될 수 있으므로, 복합 폴리프로필렌 다공성막은 리튬 이온 전지에서 다황화물의 “비행 효과”를 완화하고 리튬-황 전지의 순환 성능을 향상시킬 수 있다.

[0150] 실시예6

[0151] 실시예6은 실시예4와 동일하되, 구별점은 단지 세로연신막을 제2 도포 시스템에 의해 일축 표면에 폴리디메틸실록산의 크실렌 용액으로 도포하고, 건조 후 코팅층 두께는 6 μm이며, 가로연신하여 일축 표면이 비다공성의 치밀한 구조를 갖는 폴리디메틸실록산의 단일면이 코팅된 복합 폴리프로필렌 다공성막을 얻는 것이다.

[0152] 상기 코팅층의 두께는 2 μm이고; 상기 복합 폴리프로필렌 다공성막의 두께는 20 μm이다.

[0153] 상기 제조하여 얻은 복합 폴리프로필렌 다공성막을 가스 분리막으로 사용하고, 침투 기화에 의해 에탄올/수용액을 분리하여, 우수한 분리 효과를 얻었다.

[0154] 실시예7

[0155] 실시예4 ~ 6에 따른 복합 폴리프로필렌 다공성막을 제조하는 장치에 있어서, 상기 장치는 피딩 압출 시스템, 플로우 캐스팅 시스템, 세로연신 시스템, 제2 도포 시스템 및 가로연신 시스템을 포함하고;

[0156] 상기 피딩 압출 시스템은 플로우 캐스팅 시스템에 의해 세로연신 시스템과 연결되며, 상기 세로연신 시스템은 제2 도포 시스템에 의해 가로연신 시스템과 연결된다.

[0157] 본 발명의 바람직한 일 양태에 따르면, 상기 피딩 압출 시스템은 피더(1), 스크류 압출기(2), 제1 용융 파이프, 필터(4) 및 제2 용융 파이프(5)를 포함하고;

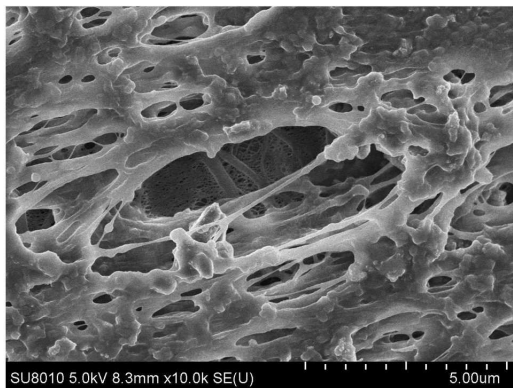
- [0158] 상기 제2 용융 파이프(5)는 플로우 캐스팅 시스템과 연결되며; 상기 피더(1)는 상기 스크류 압출기(2)의 공급구의 상방향에 위치되고; 상기 스크류 압출기(2)는 제1 용융 파이프에 의해 필터(4)와 연결되며; 상기 필터(4)는 제2 용융 파이프(5)에 의해 플로우 캐스팅 시스템과 연결되고; 상기 제1 용융 파이프에는 계량 펌프(3)가 구비되지 않는다.
- [0159] 본 발명의 바람직한 일 양태에 따르면, 상기 플로우 캐스팅 시스템은 다이 헤드(6)와 캐스팅 롤러(7)를 포함하고; 상기 다이 헤드(6)는 두께를 자동으로 조절 가능한 다이 헤드로부터 선택되며; 상기 캐스팅 롤러(7)는 온도가 정확하게 제어되는 캐스팅 롤러로부터 선택된다.
- [0160] 본 발명의 바람직한 일 양태에 따르면, 상기 장치는 제1 도포 시스템을 더 포함하고; 상기 제1 도포 시스템은 플로우 캐스팅 시스템과 세로연신 시스템 사이에 구비되며; 상기 제1 도포 시스템은 도포 부재(8)를 포함하고; 상기 제2 도포 시스템은 제2 도포 부재(11)를 포함한다.
- [0161] 본 발명의 바람직한 일 양태에 따르면, 상기 세로연신 시스템(10)은 온도가 정확하게 제어되는 예열, 연신 및 히트셋 롤러 세트를 포함하고; 상기 가로연신 시스템(12)은 트랙, 체인, 오븐 및 동력전달 기구를 포함한다.
- [0162] 본 발명의 바람직한 일 양태에 따르면, 상기 장치는 견인 롤링 시스템(14)을 더 포함한다.
- [0163] 본 발명의 바람직한 일 양태에 따르면, 상기 장치는 두께 측정 피드백 제어 시스템을 더 포함하고; 상기 두께 측정 피드백 제어 시스템은 두께 측정기 및 제어 시스템을 포함하고; 상기 두께 측정기는 막의 두께를 온라인으로 측정하며, 제어 시스템을 제어하여 다이 헤드를 자동으로 조절함으로써, 다공성막 두께를 자동으로 제어할 수 있다.
- [0164] 본 발명의 바람직한 일 양태에 따르면, 상기 두께 측정 피드백 제어 시스템은 제1 두께 측정 피드백 제어 시스템 및 제2 두께 측정 피드백 제어 시스템을 포함하고; 상기 제1 두께 측정 피드백 제어 시스템은 플로우 캐스팅 시스템과 세로연신 시스템 사이에 구비되며; 상기 제1 두께 측정 피드백 제어 시스템은 제1 도포 시스템과 세로연신 시스템 사이에 구비되고; 상기 제2 두께 측정 피드백 제어 시스템은 가로연신 시스템 뒤에 구비되며; 상기 제2 두께 측정 피드백 제어 시스템은 가로연신 시스템과 견인 롤링 시스템(14) 사이에 구비된다.
- [0165] 상기 제1 두께 측정 피드백 제어 시스템은 필름 두께 측정기(9)를 포함하고; 상기 제2 두께 측정 피드백 제어 시스템은 연신된 박막의 두께를 측정하고 제어하기 위한 박막 두께 측정기(13)를 포함한다.
- [0166] 본 발명의 바람직한 일 양태에 따르면, 상기 장치는 자동 제어 시스템(15)을 더 포함하고; 상기 자동 제어 시스템(15)은 압력 및 온도 제어 모듈, PLC, 컨버터, 센서를 포함한다.
- [0167] 이상, 본 발명의 양태에 대하여 설명하였다. 그러나, 본 발명은 상기 양태에 제한되지 않는다. 본 발명의 정신 및 원칙 내에서 이루어진 임의의 수정, 균등 치환, 개선 등은 모두 본 발명의 보호 범위 내에 속한다.

부호의 설명

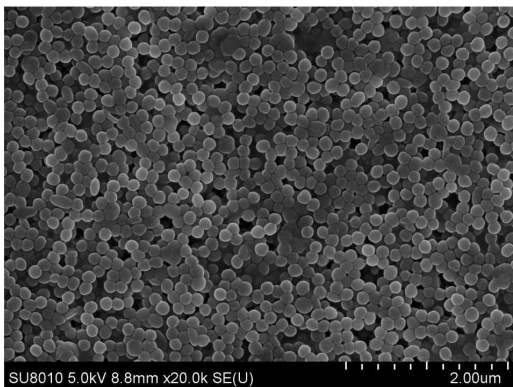
- [0168] 1: 피더; 2: 스크류 압출기; 3: 계량 펌프; 4: 필터; 5: 제2 용융 파이프; 6: 다이 헤드; 7: 캐스팅 롤러; 8: 제1 도포 부재; 9: 필름 두께 측정기; 10: 세로연신 시스템; 11: 제2 도포 부재; 12: 가로연신 시스템; 13: 박막 두께 측정기; 14: 견인 롤링 시스템; 15: 자동 제어 시스템

도면

도면1



도면2



도면3

