

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2017-529657
(P2017-529657A)

(43) 公表日 平成29年10月5日 (2017. 10. 5)

(51) Int.Cl.
H01M 2/16 (2006.01)

F I
H01M 2/16
H01M 2/16
H01M 2/16

テーマコード (参考)
5H021
P
L
M

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2017-508533 (P2017-508533)	(71) 出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社 SAMSUNG SDI Co., LTD. 大韓民国京畿道龍仁市器興区貢稅路150-20 150-20 Gongse-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-902 Republic of Korea
(86) (22) 出願日	平成27年8月19日 (2015. 8. 19)		
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月14日 (2017. 2. 14)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/008656		
(87) 国際公開番号	W02016/032166		
(87) 国際公開日	平成28年3月3日 (2016. 3. 3)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0110953	(74) 代理人	110000408 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
(32) 優先日	平成26年8月25日 (2014. 8. 25)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐熱性および難燃性分離膜および電気化学電池

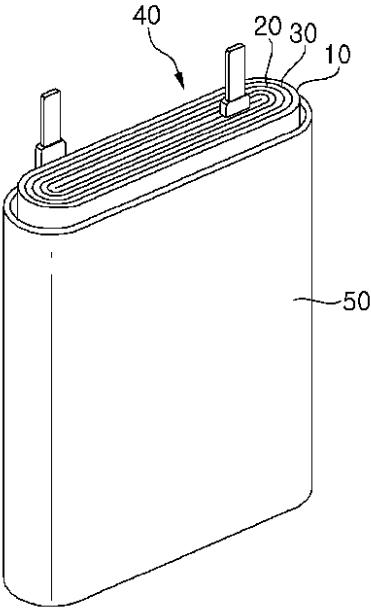
(57) 【要約】

【課題】 本発明は、難燃性および高耐熱性を有し、多孔性基材との接着力と耐酸化性に優れて、多孔性耐熱層の無機粒子の分散性が改善された分離膜およびこれを用いた電気化学電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の実施形態に係る分離膜は、多孔性基材と、前記多孔性基材の一つの面あるいは両面に形成された多孔性耐熱層と、を含み、前記多孔性耐熱層は、第1成分と第2成分を含有する繰り返し単位を含む高分子樹脂を含み、前記第1成分は、ホスフェートあるいはホスホネートを含有し、前記第2成分は、窒素を含有する。

【選択図】 図1

100



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性基材と、
前記多孔性基材の一つの面あるいは両面に形成された多孔性耐熱層と、
を含み、
前記多孔性耐熱層は、第 1 成分と第 2 成分を含有する繰り返し単位を含む高分子樹脂を
含み、

前記第 1 成分は、ホスフェートあるいはホスホネートを含有し、

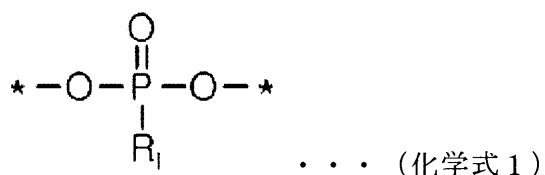
前記第 2 成分は、窒素を含有する分離膜。

【請求項 2】

10

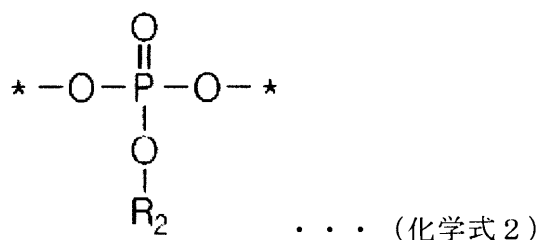
前記第 1 成分は、下記化学式 1 または下記化学式 2 を含む、請求項 1 に記載の分離膜。

【化 1】



【化 2】

20



(前記化学式 1 および化学式 2 で、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、または、置換もしくは非置換の、 C_{1-6} のアルキル、 C_{2-6} のアルケニル、 C_{2-6} のアルキニル、 C_{3-20} のシクロアルキル、および C_{6-30} のアリールからなる群より選択される。)

【請求項 3】

30

前記第 2 成分は、イミドまたはアミド基を含む、請求項 1 に記載の分離膜。

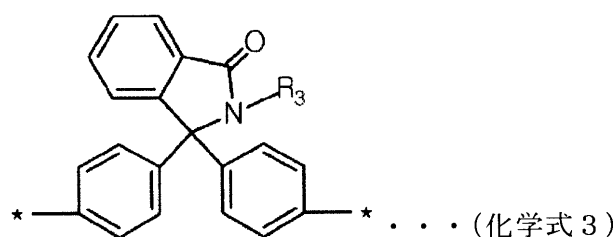
【請求項 4】

前記イミドは、フタルイミドを含む、請求項 3 に記載の分離膜。

【請求項 5】

前記第 2 成分は、下記化学式 3 を含む、請求項 1 に記載の分離膜。

【化 3】



40

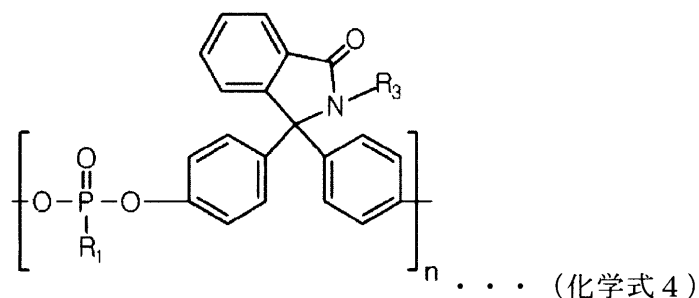
(前記化学式 3 で、 R_3 は、水素、または、置換もしくは非置換の、 C_{1-6} のアルキル、 C_{2-6} のアルケニル、 C_{2-6} のアルキニル、 C_{3-10} のシクロアルキル、および C_{6-30} のアリールからなる群より選択される。)

【請求項 6】

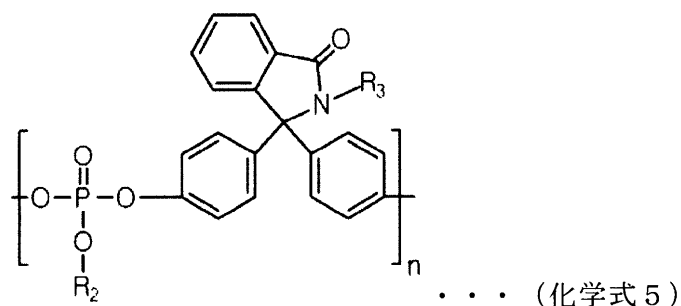
前記繰り返し単位は、下記化学式 4 および下記化学式 5 のうちのいずれか一つの繰り返し単位である、請求項 1 に記載の分離膜。

50

【化 4】



【化 5】



10

(前記化学式 4 および化学式 5 で、 R_1 から R_3 は、それぞれ独立して、水素、または、置換もしくは非置換の、 C_{1-6} のアルキル、 C_{2-6} のアルケニル、 C_{2-6} のアルキニル、 C_{3-20} のシクロアルキル、および C_{6-30} のアリールからなる群より選択される。)

20

【請求項 7】

前記高分子樹脂は、ガラス転移温度が 180°C から 300°C である、請求項 1 に記載の分離膜。

【請求項 8】

前記多孔性耐熱層は、ポリフッ化ビニリデン系ポリマーを追加的に含む、請求項 1 に記載の分離膜。

【請求項 9】

前記多孔性耐熱層は、無機粒子を追加的に含有する、請求項 1 に記載の分離膜。

30

【請求項 10】

前記無機粒子は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Ga_2O_3 、 TiO_2 および SnO_2 からなる群より選択される 1 種以上を含む、請求項 9 に記載の分離膜。

【請求項 11】

前記無機粒子の含有量は、前記多孔性耐熱層全体の固形分の総重量に対して 70 重量% から 98 重量% である、請求項 10 に記載の分離膜。

【請求項 12】

ホスフェートあるいはホスホネートを含有する第 1 成分と窒素を含有する第 2 成分を含有する繰り返し単位を含む高分子樹脂と、溶媒とを含有する多孔性耐熱層組成物を製造し、

40

多孔性基材の一つの面あるいは両面に前記多孔性耐熱層組成物で多孔性耐熱層を形成することを含む分離膜の製造方法。

【請求項 13】

正極と、負極と、分離膜と、電解質とを含む電気化学電池であって、前記分離膜は、請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の分離膜である、電気化学電池。

【請求項 14】

前記電気化学電池は、リチウム二次電池である、請求項 13 に記載の電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、高耐熱性および難燃性の分離膜およびこれを含む電気化学電池に関する。

【背景技術】

【0002】

電気化学電池用分離膜（separator）は、電池内で正極と負極を互いに隔離させながらイオンの伝導度を持続的に維持させて電池の充電と放電を可能にする中間膜を意味する。

【0003】

最近、電子機器の携帯性を高めるための電気化学電池の軽量化および小型化の傾向と共に、電気自動車などへの使用のための高出力大容量電池を必要とする傾向にある。前記高出力大容量用途のための中大型電池パックの単位電池（バッテリーセル）で容量に比べて高出力を提供するリチウム二次電池について多くの研究がなされている。

10

【0004】

リチウム二次電池は、前記のような多様な長所により中大型電池パックの単位電池として有力な候補であるが、充放電時に電池内部温度が上昇し、電解液の分解反応による可燃性ガス、電解液と電極の反応による可燃性ガス、正極の分解による酸素の発生などにより爆発したり火災が発生したりするという問題点がある。また、二次電池の分離膜としてポリオレフィン系フィルムを用いる場合、比較的低い温度でフィルムがメルトダウンするという問題がある（大韓民国登録特許第10-0775310号）。

20

【0005】

したがって、電気化学電池、特に中大型容量の電池で発火を予防したり抑制し、耐熱性が改善されながらも、電池本来の性能が改善されたり維持される新たな分離膜を提供する必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】大韓民国登録特許第10-0775310号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

本発明は、難燃性および高耐熱性を有し、多孔性基材との接着力と耐酸化性に優れ、多孔性耐熱層の無機粒子の分散性が改善された分離膜およびこれを用いた電気化学電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一実施形態で、多孔性基材と、前記多孔性基材の一つの面あるいは両面に形成された多孔性耐熱層と、を含み、前記多孔性耐熱層は、第1成分と第2成分を含有する繰返し単位を含む高分子樹脂を含み、前記第1成分は、ホスフェートあるいはホスホネートを含み、前記第2成分は、窒素を含有する分離膜が提供される。

40

【0009】

また、本発明の他の実施形態は、前記一様態による分離膜から形成された電気化学電池を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の一実施形態による分離膜およびこれを用いた電気化学電池は、難燃性および高耐熱性を有し、多孔性基材と多孔性耐熱層との接着力に優れ、無機粒子の分散性が改善され、耐酸化性に優れた特性を示す。

【図面の簡単な説明】

【0011】

50

【図 1】図 1 は一実施形態による電気化学電池の分解斜視図である。電気化学電池 (100) は、正極 (10) と負極 (20) との間に分離膜 (30) を介在させて巻き取られた電極組立体 (40) と、前記電極組立体 (40) が内蔵されているケース (50) を含んでいる。上記正極 (10)、前記負極 (20) と、前記分離膜 (30) は、電解液 (図示せず) に含浸される。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の一実施形態によれば、多孔性基材と、前記多孔性基材の一つの面あるいは両面に形成された多孔性耐熱層と、を含み、前記多孔性耐熱層は、第 1 成分と第 2 成分を含有する繰り返し単位を含む高分子樹脂を含み、前記第 1 成分は、ホスフェートあるいはホスホネートを含有し、前記第 2 成分は、窒素を含有する分離膜が提供される。

10

【0013】

前記多孔性基材は、多数の気孔を有し、通常、電気化学素子に使用可能な多孔性基材を用いてもよい。多孔性基材としては、非制限的にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、サイクリックオレフィンコポリマー、ポリフェニレンスルフィドおよびポリエチレンナフタレンからなる群より選択されたいずれか一つの高分子またはこれらのうちの 2 種以上の混合物から形成された高分子膜であってもよい。一例として、前記多孔性基材は、ポリオレフィン系基材であってもよく、ポリオレフィン系基材は、シャットダウン (shut down) 機能に優れて電池の安全性の向上に寄与する。ポリオレフィン系基材は、例えば、ポリエチレン単一膜、ポリプロピレン単一膜、ポリエチレン／ポリプロピレンの二重膜、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの三重膜およびポリエチレン／ポリプロピレン／ポリエチレンの三重膜からなる群より選択されてもよい。他の例として、ポリオレフィン系樹脂は、オレフィン樹脂以外に非オレフィン樹脂を含むか、またはオレフィンと非オレフィンモノマーとの共重合体を含んでもよい。前記多孔性基材の厚さは、 $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ であってもよく、より具体的には $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 、さらに具体的に $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であってもよい。前記厚さ範囲内の多孔性基材を用いる場合、電池の正極と負極の短絡を防止可能な程度に十分に厚いながらも、電池の内部抵抗を増加させるほど厚くはない、適切な厚さを有する分離膜を製造することができる。

20

30

【0014】

前記多孔性耐熱層は、ホスフェートまたはホスホネートを含有する第 1 成分と窒素を含有する第 2 成分を含有する繰り返し単位を含む高分子樹脂を含んでもよい。このとき、前記第 1 成分を含有する第 1 繰り返し単位および前記第 2 成分を含有する第 2 繰り返し単位を含む共重合体の形態であるか、または前記第 1 成分と第 2 成分を同時に含有する一つの繰り返し単位を含む重合体の形態であってもよい。前記高分子樹脂は、ホスフェートまたはホスホネートを含有することによって正極の分解による酸素の発生などにより電池が爆発したり火災が発生したりすることを防止することができ、また、窒素を含有することによって多孔性基材との接着力を改善することができ、また、多孔性耐熱層が無機粒子を含む場合において、前記無機粒子の分散性を改善させることができる。特定の理論にしばられることはないが、分離膜内のリン酸基を含むホスフェートまたはホスホネート構造は、熱分解によりポリメタリン酸を生成してもよい。生成されたポリメタリン酸は、分離膜上に保護層を形成したり、ポリメタリン酸の生成過程に脱水作用が伴って発生する炭素被膜が酸素を遮断するようになって難燃性を示したりすることができる。また、特定の理論にしばられることはないが、窒素を含有するとき、窒素の非共有電子対の提供により多孔性基材との接着力および無機粒子の分散性が改善されると推測される。また、本発明の一実施形態による分離膜は、上記のように多孔性耐熱層にホスフェートまたはホスホネートを含有する第 1 成分と窒素を含有する第 2 成分を含有する繰り返し単位を含む高分子樹脂を用いることによって、別のバインダー、別の難燃剤、あるいは別の無機粒子がなくても分

40

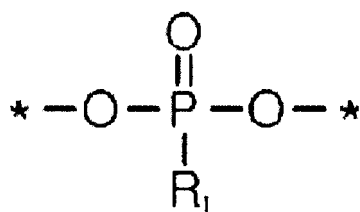
50

離膜基材との十分な接着力、発火抑制および耐熱性を同時に確保できるという点で利点がある。

【0015】

本発明の一実施形態の高分子樹脂においてホスフェートまたはホスホネートを含有する前記第1成分の例は次のとおりである。

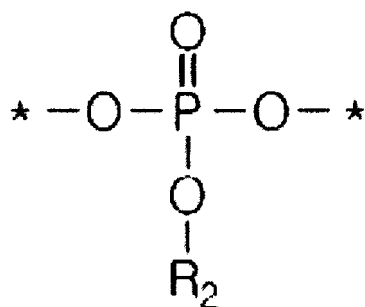
【化1】



・・・ (化学式1)

10

【化2】



・・・ (化学式2)

20

前記化学式1および化学式2で、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、または、置換もしくは非置換の、 C_{1-6} のアルキル、 C_{2-6} のアルケニル、 C_{2-6} のアルキニル、 C_{3-20} のシクロアルキル、および C_{6-30} のアリールからなる群より選択されてもよい。一例として、前記化学式1および化学式2で、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、または、非置換もしくは、ハロゲン、OH、 C_{1-6} アルキル、アルコキシ、ニトロ、シアノ、カルボニル、チオールで1つ以上置換された、 C_{1-6} のアルキル、 C_{6-30} アリールまたは C_{3-10} のシクロアルキルであってもよい。具体的な例として、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素、または、非置換もしくは、ハロゲン、OH、または C_{1-6} アルキルで1つ以上置換されたフェニル、ナフチル、シクロプロピル、シクロブチル、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどであってもよい。

30

【0016】

本発明の一実施形態の高分子樹脂において窒素を含有する第2成分は、イミドあるいはアミド含有構造であってもよい。第2成分がイミドまたはアミド含有構造である場合、分子間のイミド結合あるいはアミド結合により結合力が強いため、比較的高い温度でも多孔性基材がメルトダウンされない高耐熱性を有することができる。

40

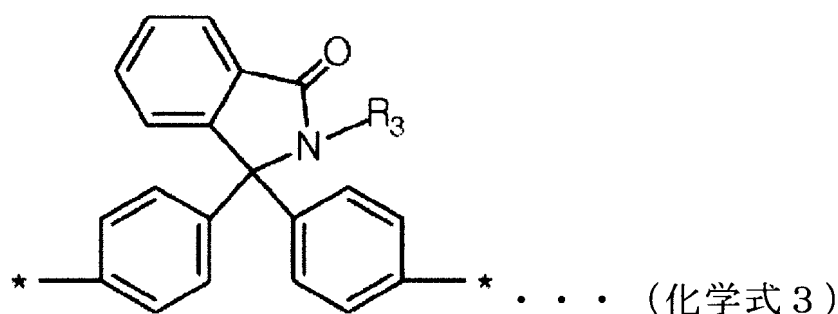
【0017】

具体的な例として、前記第2成分は、フタルイミド含有構造で、炭素数1～10のアルキルアミド含有残基、アルケニルアミド含有残基またはアリールアミド含有残基であってもよい。特に、前記第2成分は、フタルイミド含有構造であってもよく、フタルイミド含有構造である場合、アミン基の水素数が小さくてより広い電位窓を有することができるため、高電圧でも安定しやすく簡単に分解されない利点がある。

【0018】

窒素を含有する第2成分の他の具体的な例は次のとおりである。

【化 3】



10

前記化学式 3 で、 R_3 は、水素、または、置換もしくは非置換の、 C_{1-6} のアルキル、 C_{2-6} のアルケニル、 C_{2-6} のアルキニル、 C_{3-10} のシクロアルキル、および C_{6-30} のアリールからなる群より選択される。一例として、前記化学式 3 で、 R_3 は、水素、または、非置換もしくは、ハロゲン、OH、 C_{1-6} アルキル、 C_{2-6} アルケニル、アルコキシ、ニトロ、シアノ、カルボニル、チオールまたは C_{2-6} アルキニルで 1 つ以上置換された、 C_{1-6} のアルキル、 C_{6-30} アリールまたは C_{3-10} のシクロアルキルであってもよい。具体的な例として、 R_3 は、水素、または、非置換もしくは、ハロゲン、OH、 C_{1-6} アルキルまたは C_{2-6} アルケニルで 1 つ以上置換された、フェニル、ナフチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、メチル、エチル、プロピル、ブチル、エテニル、プロフェニル、ヘプテニルあるいはブテニルであってもよい。

20

【0019】

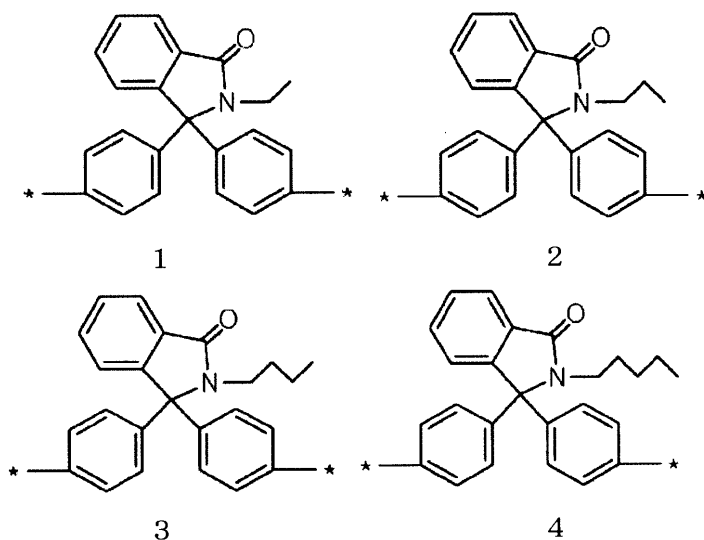
窒素を含有する第 2 成分のまた他の例として、窒素含有ヘテロ芳香族炭化水素環含有構造が挙げられる。本明細書で「窒素含有ヘテロ芳香族炭化水素環」とは、芳香族炭化水素環化合物の 1 個以上の炭素が窒素で置換されたヘテロ芳香族炭化水素環をいう。前記芳香族炭化水素環化合物は、1 環、2 環または 3 環構造であってもよい。その例として、2 個以上の、窒素含有ヘテロ芳香族炭化水素環が直接結合されるか、または、1 個以上の、窒素含有ヘテロ芳香族炭化水素環および 1 個以上の、芳香族炭化水素環化合物がメチル基の水素の代わりに置換された構造が挙げられる。具体的な例として、多環芳香族炭化水素 (poly-aromatic hydrocarbons) で少なくとも一つの芳香族炭化水素環の少なくとも一つの炭素が窒素で置換された構造が挙げられる。

30

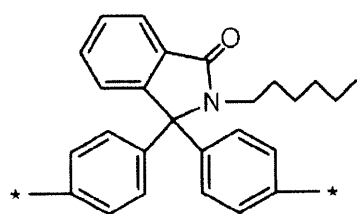
【0020】

より具体的な例として、窒素を含有する第 2 成分は次の中から選択されてもよい。

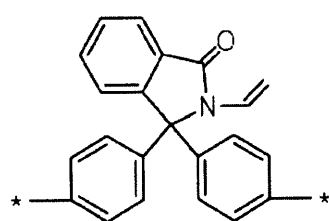
【化 4】



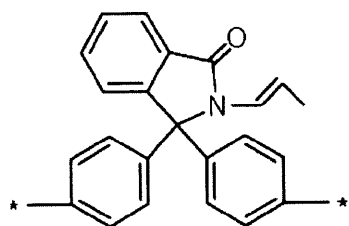
40



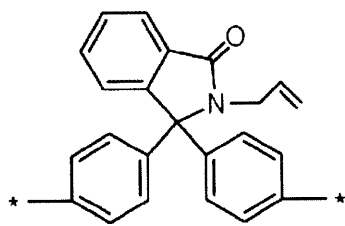
5



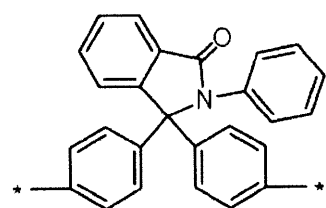
6



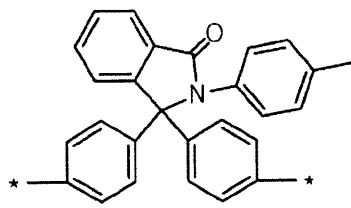
7



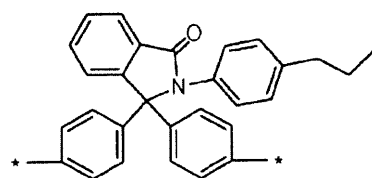
8



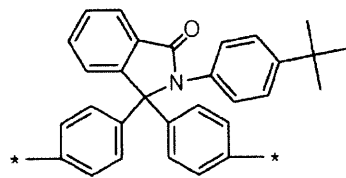
9



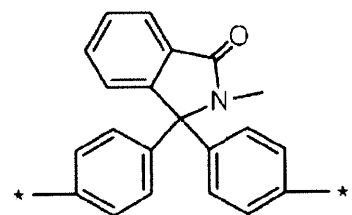
10



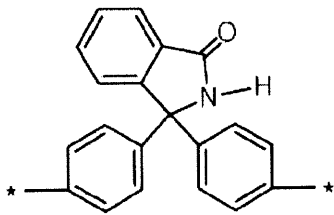
11



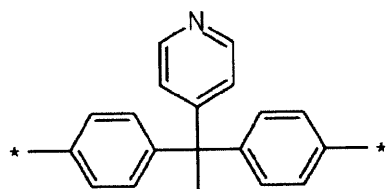
12



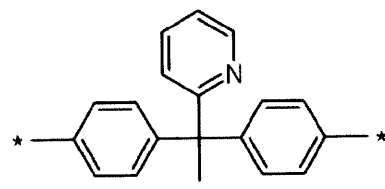
13



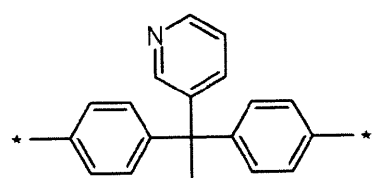
14



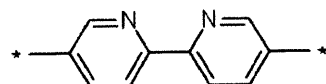
15



16



17



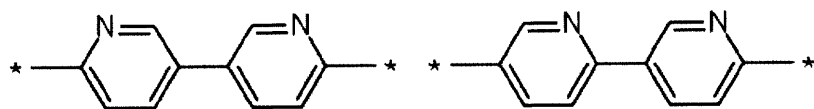
18

10

20

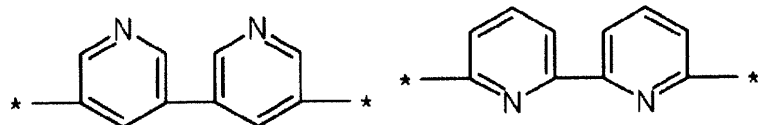
30

40



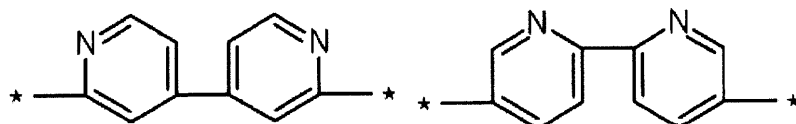
19

20



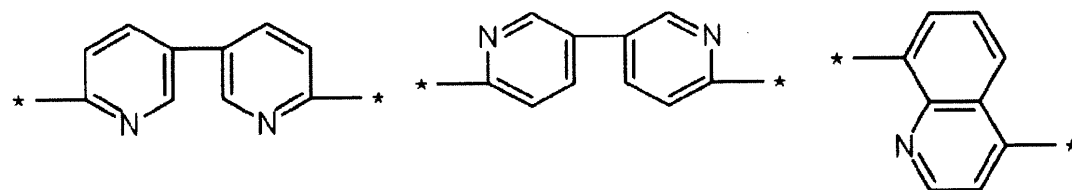
21

22



23

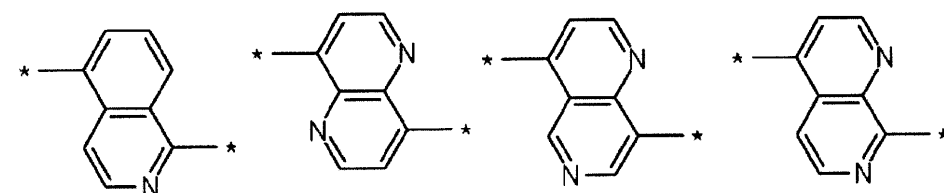
24



25

26

27



28

29

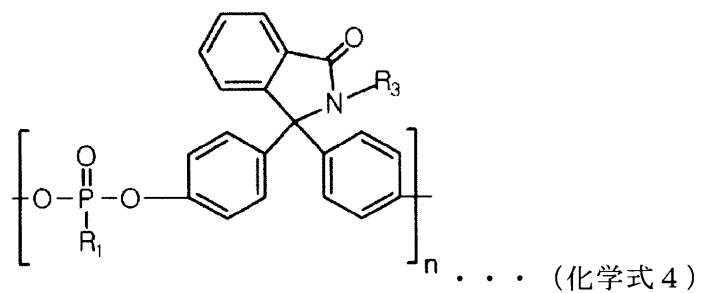
30

31

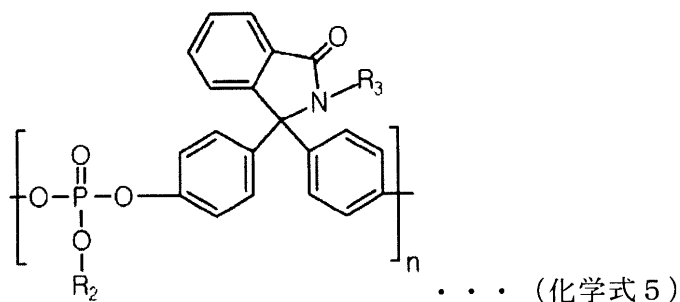
【0021】

前記高分子樹脂は一例として、化学式4または化学式5の繰り返し単位を含むことができる。

【化5】



【化 6】



10

前記化学式 4 および 5 で、 R_1 、 R_2 および R_3 置換基の定義は、前記化学式 1 ～ 3 での R_1 、 R_2 および R_3 置換基の定義と同一である。

【0022】

前記高分子樹脂は、ガラス転移温度が $180^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ であってもよく、具体的には、 $200^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ 、より具体的には、 $220^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ であってもよい。前記範囲を満たす高分子樹脂を多孔性耐熱層に含む分離膜の場合、比較的高い温度でもメルトダウンされないため、高耐熱特性を有することができる。

【0023】

前記高分子樹脂の重量平均分子量は、 $5,000 \sim 350,000$ の範囲であってもよく、前記範囲であれば接着力および耐熱性の側面から有利になり得る。

20

【0024】

以下、本発明の他の実施形態による分離膜について説明する。本実施形態による分離膜は、多孔性基材と、前記多孔性基材上に形成された多孔性耐熱層と、を含み、前記多孔性耐熱層がホスフェートまたはホスホネートを含む第 1 成分と窒素を含む第 2 成分を含む繰り返し単位を含む高分子樹脂以外に追加のバインダー成分を含むという点で前記本発明の一実施形態による分離膜とは差がある。以下、これを中心に説明し、一実施形態と実質的に同一の構成要素については詳細な説明は省略する。本実施形態は追加のバインダー成分をさらに含むことによって多孔性基材との接着力をさらに向上させることができるだけでなく、耐熱性およびサイクル特性が向上する。

【0025】

30

前記追加のバインダー成分は、例えば、ポリフッ化ビニリデン (Polyvinylidene fluoride、PVdF) 系ポリマーであってもよい。ポリフッ化ビニリデン系ポリマーは、ポリフッ化ビニリデン (Polyvinylidene fluoride、PVdF) ホモポリマー、ポリフッ化ビニリデンコポリマー (Polyvinylidene fluoride copolymer)、またはこれらの混合物を含むことができる。前記ポリフッ化ビニリデンホモポリマーは、フッ化ビニリデン (Vinylidene fluoride、VDF) 由来繰り返し単位だけを含むか、またはフッ化ビニリデン由来繰り返し単位以外の他の種類の繰り返し単位を 5 重量%以下で含むポリマーを意味する。ここで、前記ポリフッ化ビニリデンホモポリマーは、前記他の種類の繰り返し単位としてヘキサフルオロプロピレン (Hexafluoropropylene、HFP) 由来繰り返し単位は含まない。ポリフッ化ビニリデンコポリマーは、フッ化ビニリデン以外に他のモノマーを併用して重合したものを意味し、具体的には、ヘキサフルオロプロピレン由来繰り返し単位を含むか、またはフッ化ビニリデン繰り返し単位およびヘキサフルオロプロピレン由来繰り返し単位以外に他の種類の繰り返し単位を 5 重量%を超えて含むものを意味する。前記ポリフッ化ビニリデンコポリマーは、フッ化ビニリデンに由来する繰り返し単位とヘキサフルオロプロピレンに由来する繰り返し単位とを含むポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン (Polyvinylidene fluoride-Hexafluoropropylene、PVdF-HFP) 系コポリマーを含んでもよい。前記ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン系コポリマーは、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン (Polyvinylidene fl

40

50

uoride-Hexafluoropropylene、PVdF-HFP) 二元共重合体、またはフッ化ビニリデン由来繰り返し単位およびヘキサフルオロプロピレン由来繰り返し単位以外に他の繰り返し単位を追加的に含む三元以上の共重合体をすべて含むことができる。前記追加のバインダー成分のまた他の例として、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリビニルピロリドン (polyvinylpyrrolidone)、ポリビニルアセテート (polyvinylacetate)、ポリエチレンオキシド (polyethyleneoxide)、セルロースアセテート (cellulose acetate)、セルロースアセテートブチレート (cellulose acetate butyrate)、セルロースアセテートプロピオネート (cellulose acetate propionate)、シアノエチルプルラン (cyanoethylpullulan)、シアノエチルポリビニルアルコール (cyanoethylpolyvinylalcohol)、シアノエチルセルロース (cyanoethylcellulose)、シアノエチルスクロース (cyanoethylsucrose)、プルラン (pullulan)、カルボキシメチルセルロース (carboxymethylcellulose)、およびアクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体 (acrylonitrilestyrene-butadiene copolymer) からなる群より選択された単独またはこれらの混合物が挙げられる。

10

【0026】

20

以下、本発明の他の実施形態による分離膜について説明する。本実施形態による分離膜は、多孔性基材および多孔性耐熱層を含み、前記多孔性耐熱層が無機粒子を追加的に含有するという点で本発明の一実施形態とは差がある。以下、これを中心に説明し、一実施形態と実質的に同一の構成要素については詳細な説明は省略する。本実施形態による分離膜は、無機粒子を含有することによって耐熱性を向上させることができるだけでなく、イオンの伝導性を向上させることができる程度に適切な透過度を確保するのに有利である。

【0027】

前記多孔性耐熱層に含有される無機粒子の種類は特に制限されず、当該分野で通常用いる無機粒子を用いてもよい。前記無機粒子の非制限的な例としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Ga_2O_3 、 TiO_2 または SnO_2 などが挙げられる。これらは単独で用いたり2種以上を混合して用いたりすることができ、例えば、 Al_2O_3 (アルミナ) を用いることができる。前記多孔性耐熱層内の無機粒子は多孔性耐熱層の物理的形態を維持することができる一種のスペーサ (spacer) の役割を果たす。これによって、電池などの組み立て過程で多孔性耐熱層内の無機粒子が脱離する問題を防止して形態安定性を確保することができ、多孔性耐熱層と多孔性基材との間に十分な接着力を付与して熱による多孔性基材の収縮を抑制することができるだけでなく、電極の短絡を防止することができ、高温安全性に優れている利点がある。

30

【0028】

前記無機粒子の大きさは特に制限されないが、平均粒径が $100\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ であってもよく、具体的に $300\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ であってもよい。前記大きさ範囲の無機粒子を用いる場合、多孔性耐熱層組成液内での無機粒子の分散性およびコーティング加工性が低下することを防止することができ、多孔性耐熱層の厚さを適切に調節することができる。

40

【0029】

前記無機粒子は、多孔性耐熱層内で70重量%~98重量%で含有されてもよく、具体的には、80重量%~95重量%で含有されてもよい。前記範囲内で分離膜の形態安定性を確保することができ、多孔性耐熱層と多孔性基材との間に十分な接着力を付与して熱による多孔性基材の収縮を抑制することができるだけでなく、電極の短絡を効果的に防止することができる。

【0030】

50

以下、本発明の一実施形態による分離膜の製造方法について説明する。本発明の一実施形態による分離膜の製造方法は、ホスフェートあるいはホスホネートを含む第1成分と窒素を含む第2成分を含む繰り返し単位を含む高分子樹脂と、溶媒とを含む多孔性耐熱層組成物を製造し、多孔性基材の一つの面あるいは両面に前記多孔性耐熱層組成物で多孔性耐熱層を形成することを含む。

【0031】

具体的には、前記分離膜は、多孔性基材上に多孔性耐熱層組成物を塗布した後、これを乾燥させて形成されてもよい。前記多孔性基材の微細孔は、一般に知られた製造方法により形成されてもよい。非制限的な例として、乾式法と湿式法が知られており、具体的には、前記多孔性基材は、多孔性基材用組成物を押出し延伸して多孔性基材に微細孔を形成して製造されてもよい。

10

【0032】

分離膜の多孔性耐熱層を形成するための多孔性耐熱層組成物は、前述した高分子樹脂および溶媒を含んでもよく、他の例では、前記組成に無機粒子を追加的に含んでもよい。多孔性耐熱層組成物を製造する方法に特別な制限はないが、高分子樹脂を溶媒に溶解した高分子溶液を多孔性耐熱層組成物として用いたり、前記高分子溶液に無機粒子を分散させてこれを多孔性耐熱層組成物として用いたり、前記高分子溶液と、無機粒子を分散させた無機粒子分散液をそれぞれ製造した後、これらを適切な溶媒と共に混合したりする方式で多孔性耐熱層組成物を製造してもよい。多孔性耐熱層組成物を製造する一つの方法は、本明細書に開示された高分子樹脂および溶媒、あるいはここに無機粒子を追加的に混合して10℃～40℃で30分～5時間攪拌することを含んでもよい。

20

【0033】

前記高分子溶液および無機粒子分散液の製造に使用される溶媒は、高分子樹脂を溶解可能であり、無機粒子を十分に分散可能である溶媒であれば特に制限されない。本発明で使用可能な前記溶媒の非制限的な例としては、ジメチルホルムアミド(Dimethyl formamide)、ジメチルスルホキシド(Dimethyl sulfoxide)、ジメチルアセトアミド(Dimethyl acetamide)、ジメチルカーボネート(Dimethyl carbonate)またはN-メチルピロリドン(N-methyl pyrrolidone)などが挙げられる。多孔性耐熱層組成物の重量を基準に、溶媒の含有量は20重量%～99重量%であってもよく、具体的には50重量%～95重量%であってもよく、より具体的には70重量%～95重量%であってもよい。前記範囲の溶媒を含む場合、多孔性耐熱層組成物の製造が容易になり、多孔性耐熱層の乾燥工程が円滑に行われ得る。また、前記高分子樹脂は、多孔性耐熱層組成物の固形分の総重量を基準に、2重量%～100重量%、例えば、2重量%～70重量%で含有されてもよい。より具体的な例では、5重量%～30重量%で含有されてもよい。

30

【0034】

前記高分子溶液および無機粒子分散液に追加的に溶媒を混合した後、ボールミル(Ball mill)、ビーズミル(Beads mill)またはスクリーミキサー(Screw mixer)などを用いて十分に攪拌する工程を経て混合物形態の多孔性耐熱層組成液を製造することができる。

40

【0035】

前記多孔性基材に多孔性耐熱層を形成させる方法は特に制限されず、本発明の技術分野で通常用いる方法、例えば、コーティング法、ラミネーション(lamination)、共押出(coextrusion)などを用いてもよい。前記コーティング方法の非制限的な例としては、ディップ(Dip)コーティング法、ダイ(Die)コーティング法、ロール(Roll)コーティング法またはコンマ(Comma)コーティング法などが挙げられる。これらは単独または2種類以上の方法を混合して適用可能である。本発明の分離膜の多孔性耐熱層は、例えば、ディップコーティング法により形成されたものであってもよい。

【0036】

50

本発明の実施形態による多孔性耐熱層の厚さは、 $0.01\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ であってもよく、具体的には、 $1\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ であってもよい。前記厚さ範囲内で、適切な厚さの多孔性耐熱層を形成して優れた熱的安定性および接着力を得ることができ、分離膜全体の厚さが過度に厚くなることを防止して電池の内部抵抗が増加することを抑制することができる。

【0037】

本発明の実施形態で多孔性耐熱層を乾燥するには、温風、熱風、低湿風による乾燥や真空乾燥または遠赤電子線などを照射する方法を用いてもよい。そして、乾燥温度は、溶媒の種類に応じて差があるが、ほぼ $60^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度で乾燥することができる。乾燥時間も溶媒の種類に応じて差があるが、ほぼ1分～1時間で乾燥することができる。具体的例では、 $90^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度で1分～30分、または1分～10分間で乾燥することができる。

10

【0038】

本発明の実施形態に記載された多孔性耐熱層を含む分離膜を 200°C で30分間放置した後の機械方向(Machine Direction、MD)または直角方向(Transverse Direction、TD)への熱収縮率は、それぞれ10%以下、具体的には、5%以下、より具体的には3%以下であってもよい。前記範囲内で、電極の短絡を効果的に防止して電池の安全性を向上させる利点がある。

【0039】

前記分離膜の熱収縮率を測定する方法は特に制限されず、本発明の技術分野で通常用いる方法を用いてもよい。

20

【0040】

分離膜の熱収縮率を測定する方法の非制限的な例は次のとおりである。つまり、製造された分離膜を横(MD)約 $5\text{cm}\times$ 縦(TD)約 5cm の大きさに切断し、これを 200°C のチャンバー(chamber)で30分間保管した後、前記分離膜のMD方向およびTD方向の収縮程度を測定して熱収縮率を計算する方式で行うことができる。

【0041】

本発明の実施形態に記載された多孔性耐熱層を含む分離膜の難燃性がUL94VB難燃規定に準拠して測定した時、V0以上の優れた難燃性のグレードであってもよい。前記範囲内で、前記分離膜の燃焼が効果的に防止されるため、電池の安全性が向上することができる。

30

【0042】

前記分離膜の難燃性を測定する方法は特に制限されず、本発明の技術分野で通常用いる方法を用いることができる。

【0043】

前記分離膜の難燃性を測定する方法の非制限的な例は次のとおりである。つまり、製造された $10\text{cm}\times 50\text{cm}$ の分離膜を畳んで $10\text{cm}\times 2\text{cm}$ に作った後、上下部分を固定して試片を製造し、UL94VBに準拠して難燃性のグレードは、試片の燃焼時間を目安に測定する。

【0044】

本発明の実施形態に記載された多孔性耐熱層を含む分離膜の通気度は、 $400\text{sec}/100\text{cc}$ 以下であってもよく、具体的には、 $310\text{sec}/100\text{cc}$ 以下であってもよく、より具体的には、 $280\text{sec}/100\text{cc}$ 以下であってもよい。前記範囲内で、前記分離膜を含む電池内部のイオンおよび電子の流れが円滑で、電池性能が改善され得る。

40

【0045】

前記分離膜の通気度を測定する方法は特に制限されず、本発明の技術分野で通常用いる方法を用いてもよい。

【0046】

前記分離膜の通気度を測定する方法の非制限的な例は次のとおりである。つまり、製造

50

された分離膜に対して100ccの空気が分離膜を通過するのにかかる時間を測定する方式で通気度を求める。

【0047】

本発明のまた他の実施形態によれば、本明細書に開示された第1成分と第2成分を含有する繰り返し単位を含む高分子樹脂を含む多孔性耐熱層を含む多孔性分離膜および正極、負極を含み、電解質で満たされた電気化学電池を提供する。

【0048】

前記電気化学電池の種類は特に制限されず、本発明の技術分野で知られた種類の電池であってもよい。

【0049】

本発明の一実施形態による前記電気化学電池は、具体的にはリチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池またはリチウムイオンポリマー二次電池などのようなリチウム二次電池であってもよい。

【0050】

本発明の一実施形態による電気化学電池を製造する方法は特に制限されず、本発明の技術分野で通常用いる方法を用いることができる。

【0051】

図1は、一実施形態による電気化学電池の分解斜視図である。一実施形態による電気化学電池は、角型であるものを例に挙げて説明するが、本発明がこれに制限されるのではなく、リチウムポリマー電池、円筒型電池など多様な形態の電池に適用可能である。

【0052】

図1を参照すると、一実施形態に係る電気化学電池100は、正極10と負極20との間に分離膜30を介して巻き取られた電極組立体40と、前記電極組立体40が内蔵されるケース50とを含む。前記正極10、前記負極20および前記分離膜30は電解液（図示せず）に含浸される。

【0053】

前記分離膜30は、前述したとおりである。

【0054】

前記正極10は、正極集電体と、前記正極集電体の上に形成される正極活物質層とを含むことができる。前記正極活物質層は、正極活物質と、バインダーと、選択的に導電剤とを含んでもよい。

【0055】

前記正極集電体としては、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）などを用いてもよいが、これに限定されない。

【0056】

前記正極活物質としては、リチウムの可逆的な挿入および脱離が可能な化合物を用いてもよい。具体的には、コバルト、マンガン、ニッケル、アルミニウム、鉄またはこれらの組み合わせの金属とリチウムとの複合酸化物または複合リン酸化物の中で1種以上を用いてもよい。より具体的には、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物、リチウム鉄リン酸化物またはこれらの組み合わせを用いてもよい。

【0057】

前記バインダーは、正極活物質粒子を互いに良好に付着させるだけでなく、正極活物質を正極集電体に良好に付着させる役割を果たし、具体的な例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化されたポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオリド、エチレンオキシド含有ポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンーブタジエンラバー、アクリル化スチレンーブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナ

10

20

30

40

50

イロンなどがあるが、これに限定されない。これらは単独または２種以上混合して用いてもよい。

【００５８】

前記導電剤は、電極に導電性を付与するものであり、その例として天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維、金属粉末、金属繊維などがあるが、これに限定されない。

これらは、単独または２種以上混合して用いてもよい。前記金属粉末と前記金属繊維は、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属を用いてもよい。

【００５９】

前記負極２０は、負極集電体と、前記負極集電体の上に形成される負極活物質層とを含んでもよい。

10

【００６０】

前記負極集電体は、銅（Cu）、金（Au）、ニッケル（Ni）、銅合金などを用いてもよいが、これに限定されない。

【００６１】

前記負極活物質層は、負極活物質と、バインダーと、選択的に導電剤とを含んでもよい。

【００６２】

前記負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に挿入および脱離することができる物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムをドーブおよび脱ドーブすることができる物質、遷移金属酸化物またはこれらの組み合わせを用いることができる。

20

【００６３】

前記リチウムイオンを可逆的に挿入および脱離することができる物質としては、炭素系物質が挙げられ、その例としては、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの組み合わせが挙げられる。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗片状（flake）、球状または繊維状の天然黒鉛または人造黒鉛が挙げられる。前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン（soft carbon）またはハードカーボン（hard carbon）、メソフェーズピッチ炭化物、焼成されたコークスなどが挙げられる。前記リチウム金属の合金としては、リチウムとNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、AlおよびSnからなる群より選択される金属の合金を用いることができる。前記リチウムをドーブおよび脱ドーブすることができる物質としては、Si、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）、Si-C複合体、Si-Y合金、Sn、 SnO_2 、Sn-C複合体、Sn-Yなどが挙げられ、またこれらの中の少なくとも一つと SiO_2 を混合して用いてもよい。前記元素Yとしては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Poおよびこれらの組み合わせからなる群より選択されてもよい。前記遷移金属酸化物としては、バナジウム酸化物、リチウムバナジウム酸化物などが挙げられる。

30

40

【００６４】

前記負極に使用されるバインダーと導電剤の種類は前述した正極で使用されるバインダーと導電剤と同一である。

【００６５】

前記正極と負極は、それぞれの活物質およびバインダーと選択的に導電剤を溶媒中に混合して各活物質組成物を製造し、前記活物質組成物をそれぞれの集電体に塗布して製造することができる。この時、前記溶媒は、N-メチルピロリドンなどを用いることができるが、これに限定されない。このような電極製造方法は、当該分野に広く知られた内容であるため、本明細書で詳細な説明は省略する。

【００６６】

50

前記電解液は、有機溶媒と、リチウム塩とを含む。

【0067】

前記有機溶媒は、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動可能な媒質の役割を果たす。その具体的な例としては、カーボネート系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒および非プロトン性溶媒から選択されてもよい。

【0068】

前記カーボネート系溶媒の例としては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）などが挙げられる。具体的には、鎖状カーボネート化合物と環状カーボネート化合物を混合して用いる場合、誘電率を高めると同時に粘性が小さい溶媒として製造され得る。このとき、環状カーボネート化合物および鎖状カーボネート化合物は、1：1～1：9の体積比で混合して用いることができる。

【0069】

前記エステル系溶媒の例としては、メチルアセテート、エチルアセテート、*n*-プロピルアセテート、ジメチルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、 γ -ブチロラクトン、デカノリド（decanolide）、バレロラクトン、メバロノラクトン（mevalonolactone）、カプロラクトン（caprolactone）などが挙げられる。前記エーテル系溶媒の例としては、ジブチルエーテル、テトラグリム、ジグリム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。前記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどが挙げられ、前記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。

【0070】

前記有機溶媒は、単独または2種以上混合して用いてもよく、2種以上混合して用いる場合の混合比率は、目的とする電池性能に応じて適切に調節してもよい。

【0071】

前記リチウム塩は、有機溶媒に溶解されて、電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的な電気化学電池の作動を可能にし、正極と負極との間のリチウムイオンの移動を促進させる物質である。

【0072】

前記リチウム塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ x および y は、自然数である）、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【0073】

前記リチウム塩の濃度は、0.1M～2.0Mの範囲内で用いることができる。リチウム塩の濃度が前記範囲内である場合、電解液が適切な伝導度および粘度を有するため、優れた電解液性能を示すことができ、リチウムイオンが効果的に移動することができる。

【実施例】

【0074】

以下、製造例、実施例、比較例および実験例を記述することによって、本発明をより詳細に説明する。ただし、下記の製造例、実施例、比較例および実験例は、本発明の一例に過ぎず、本発明の内容がこれに限定されると解釈されてはならない。

【0075】

製造例1：高分子樹脂1の製造

フェノールフタレイン（100g、314mmol）に28%アンモニア水溶液を添加して製造された溶液を室温で20日間攪拌した。前記溶液がほぼ透明になったとき、濃塩

10

20

30

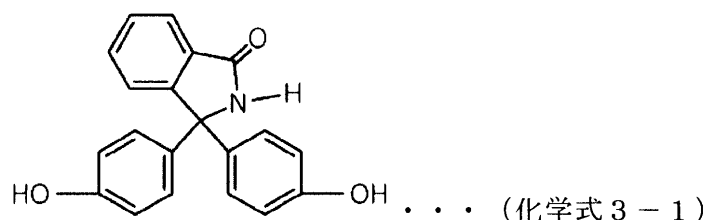
40

50

酸と水に前記溶液を注いで反応を終了した。結果物を中性になるように蒸留水で洗浄後、エタノールと水を用いて再結晶して化学式 3-1 の化合物を合成した。前記合成された化学式 3-1 の化合物 (44.4 g、140 mmol) とトリエチルアミン (triethylamine) (35.8 g、350 mmol) をメチレンクロリド (methylenechloride) (210 mL) に添加した後、0℃に冷却させた。28.1 g のフェニルホスホン酸ジクロリド (ベンゼンホスホン酸ジクロリド) (phenylphosphonic dichloride (benzenephosphorus oxydichloride、BPOD)) をメチレンクロリド (15 mL) に溶かした溶液を徐々に 1 時間にかけて添加した後、室温で 4 時間反応した。反応が終わった溶液を希釈した HCl 溶液と蒸留水で数回洗浄した。洗浄された高分子を 80℃真空オーブンで 48 時間乾燥して、重量平均分子量が 125,000 g/mol であり、ガラス転移温度が 248℃である化学式 6 の繰り返し単位を有する高分子樹脂 1 を得た。

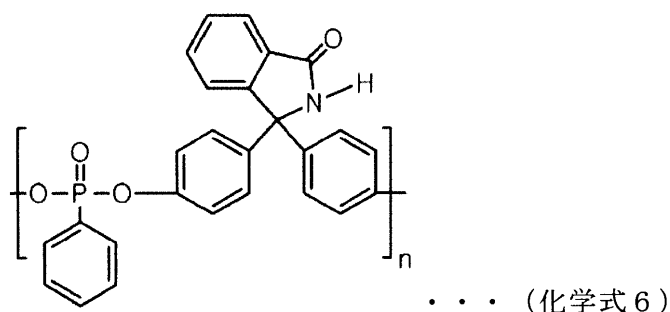
10

【化 7】



20

【化 8】



30

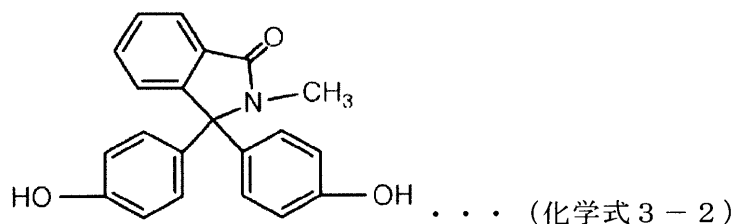
【0076】

製造例 2：高分子樹脂 2 の製造

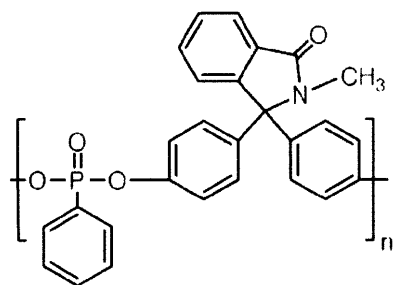
フェノールフタレイン (100 g、314 mmol) に 40% メチルアミン (methylamine) 水溶液を添加して製造された溶液を 30℃で 24 時間反応させた。この後、前記溶液を濃塩酸と水に注いで反応を終了した。結果物をフィルターした後、蒸留水で洗浄後、エタノールと水を用いて再結晶して化学式 3-2 の化合物を合成した。前記合成された化学式 3-2 の化合物 (46.4 g、140 mmol) を前記製造例 1 と同一の条件で反応を行って重量平均分子量が 138,000 g/mol であり、ガラス転移温度が 210℃である化学式 7 の繰り返し単位を有する高分子樹脂 2 を得た。

【化 9】

40



【化 10】



・・・ (化学式 7)

10

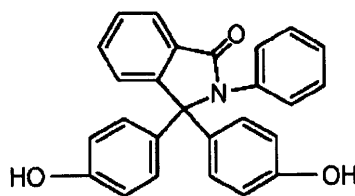
【0077】

製造例 3：高分子樹脂 3 の製造

フェノールフタレイン (100 g、314 mmol) にアニリン (aniline) (300 mL、3287 mmol) とアニリンヒドロクロリド (aniline hydrochloride) (100 g、965 mmol) を添加して製造された溶液を 185 °C で 5 時間反応させた。その後、温度を下げ、前記溶液を濃塩酸と水に注いで反応を終了した。結果物をフィルターした後、蒸留水で洗浄後、エタノールを用いて再結晶して化学式 3-3 の化合物を合成した。前記合成された化学式 3-3 の化合物 (55.1 g、140 mmol) を前記製造例 1 と同一の条件で反応を行って重量平均分子量が 148,000 g/mol であり、ガラス転移温度が 202 °C である化学式 8 の繰り返し単位を有する高分子樹脂 3 を得た。

20

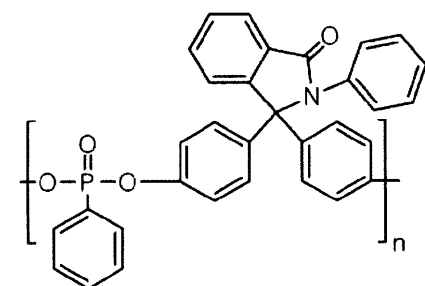
【化 11】



・・・ (化学式 3-3)

【化 12】

30



・・・ (化学式 8)

【0078】

40

実施例 1：分離膜の製造 (高分子樹脂 1 + 無機粒子含有分離膜)

前記製造例 1 で製造された高分子樹脂 1 を 10 重量% でテトラヒドロフラン (THF) に溶解してポリマー溶液を製造した。また Al_2O_3 (日本軽金属社製、LS235A) をアセトン (大井化金社製) に 25 重量% で添加し、ビーズミルを用いて 25 °C で 3 時間ミリングして分散させて無機分散液を製造した。前記製造された高分子樹脂溶液および無機分散液と、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) および THF の混合溶媒がそれぞれ 2.5 : 5 : 2.5 の重量比になるように混合し、パワーミキサーで 25 °C で 1 時間攪拌して多孔性耐熱層組成物を製造した。

【0079】

前記製造された多孔性耐熱層組成物を厚さ 9 μm のポリエチレン単一膜の多孔性基材の

50

両面にディップコーティング方式でそれぞれ 1.5 μm の厚さにコーティングした後、これを 110 $^{\circ}\text{C}$ で 1 分間乾燥して分離膜を製造した。

【0080】

実施例 2：分離膜の製造（高分子樹脂 2 + 無機粒子含有分離膜）

前記実施例 1 で製造例 1 の高分子樹脂 1 の代わりに製造例 2 の高分子樹脂 2 を用いたことを除いては同様に実施して総厚さ 12 μm の分離膜を製造した。

【0081】

実施例 3：分離膜の製造（高分子樹脂 3 + 無機粒子含有分離膜）

前記実施例 1 で製造例 1 の高分子樹脂 1 の代わりに製造例 3 の高分子樹脂 3 を用いたことを除いては同様に実施して総厚さ 12 μm の分離膜を製造した。

10

【0082】

比較例 1：分離膜の製造

前記製造例 1 で製造された高分子樹脂 1 の代わりにポリ（ブチルアクリレート-*co*-メチルメタクリレート-*co*-ビニルアセテート）を用いたことを除いては、実施例 1 と同様な方法で分離膜を製造した。

【0083】

実験例

製造例 1～3 の高分子樹脂と比較例 1 のポリ（ブチルアクリレート-*co*-メチルメタクリレート-*co*-ビニルアセテート）に対して重量平均分子量（ M_w ）およびガラス転移温度（ T_g ）と難燃性をそれぞれの以下の方法で測定し、その結果を下記表 1 に示した。

20

（1）重量平均分子量（ M_w ）：ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算数値で示した。

（2）ガラス転移温度（ T_g ）：示差走査熱量測定法（DSC）で測定した。

（3）難燃性（1/8"）：UL94VB 難燃規定に準拠して測定した。

【0084】

【表 1】

分離膜バインダー	$M_w(\text{g/mol})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	高分子樹脂の難燃性
製造例 1 の高分子樹脂 1	125,000	248	V0
製造例 2 の高分子樹脂 2	138,000	210	V0
製造例 3 の高分子樹脂 3	148,000	202	V0
ポリ（ブチルアクリレート- <i>co</i> -メチルメタクリレート- <i>co</i> -ビニルアセテート）	450,000	35	V2

30

【0085】

前記実施例 1～3 および比較例 1 で製造された分離膜に対して以下に開示された測定方法により難燃性、熱収縮率、および通気度を測定し、その結果を表 2 に示した。

【0086】

実験例 1：難燃性の測定

前記実施例 1～3 および比較例 1 で製造した分離膜に対して下記のような方法で試片を製造し、UL94VB 難燃規定に準拠して難燃性を評価した。

40

【0087】

実施例 1～3 および比較例 1 で製造した 10 cm $\times$ 50 cm の分離膜を畳んで 10 cm $\times$ 2 cm に作った後、上下部分を固定して試片を製造した。UL94VB に準拠して難燃性のグレードは、試片の燃焼時間を目安に測定した。

【0088】

実験例 2：熱収縮率の測定

前記実施例 1～3 および比較例 1 で製造された分離膜の熱収縮率を測定するために下記

50

の方法を行った。前記実施例および比較例により製造された分離膜のそれぞれを横（MD）5 cm×縦（TD）5 cmに切断し、総7個の試料を製作した。前記各試料を200℃のチェンバでそれぞれ30分間保管した後、各試料のMD方向およびTD方向の収縮程度を測定して熱収縮率を計算した。

【0089】

実験例3：通気度の測定

前記実施例1～3および比較例1で製造された分離膜の通気度をEG01-55-1MR（旭精工社製）を用いて100ccの空気が分離膜を通過するのにかかる時間を測定する方法で測定した。

【表2】

	分離膜の難燃性	通気度(sec/100cc)	収縮率(%)
実施例1	V0	220	1未満
実施例2	V0	240	1未満
実施例3	V0	250	1未満
比較例1	V2	255	55

10

20

【0090】

前記表2を参照すると、ホスホネートを含有する第1成分と窒素を含有する第2成分を含む高分子樹脂を用いて分離膜を製造する場合、難燃性がV0と優れている。また熱収縮率が1%未満であり、通気度は250sec/100cc以下であることが確認された。

【0091】

以上で本発明の特定の部分を詳細に記述したところ、当業系の通常の知識を有する者にこのような具体的記述は単に好ましい実施例に過ぎず、これによって本発明の範囲が制限されるのではない点は明白であろう。したがって、本発明の実質的な範囲は、請求項とそれらの等価物により定義されるといえる。

30

【符号の説明】

【0092】

100 電気化学電池

10 正極

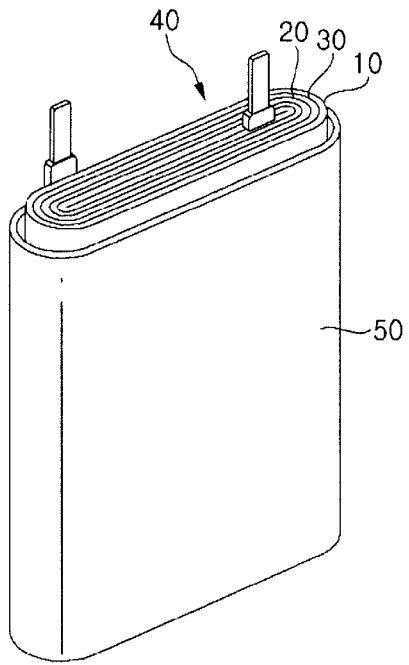
20 負極

30 分離膜

40 電極組立体

50 ケース

【図 1】

100

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/008656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 2/16; H01M 10/0567; C08L 79/08; H01G 9/02; H01M 4/62; H01M 10/052; H01M 10/0568 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIP0 internal) & Keywords: separation membrane, porosity, substrate, polymer, heat-resisting, flame retardant, phosphate, phosphonate, imide, amide, phthalimide, inorganic particle, lithium secondary battery		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-050076 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 04 March 2010 See abstract; paragraphs [0010]-[0072]; claims 1-19; and figure 2.	1,2,7-14
A		3-6
A	KR 10-2014-0070199 A (LG CHEM, LTD.) 10 June 2014 See abstract; paragraphs [0013]-[0046]; and claims 1-3.	1-14
A	JP 2014-116078 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) 26 June 2014 See paragraphs [0023]-[0068]; and claim 1.	1-14
A	JP 2012-204203 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 22 October 2012 See paragraphs [0010]-[0016]; and claims 1-11.	1-14
A	KR 10-2014-0018126 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 12 February 2014 See abstract; paragraphs [0031]-[0387]; and claims 1-16.	1-14
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 NOVEMBER 2015 (20.11.2015)		Date of mailing of the international search report 25 NOVEMBER 2015 (25.11.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/008656

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2010-050076 A	04/03/2010	NONE	
KR 10-2014-0070199 A	10/06/2014	NONE	
JP 2014-116078 A	26/06/2014	NONE	
JP 2012-204203 A	22/10/2012	JP 5684620 B2	18/03/2015
KR 10-2014-0018126 A	12/02/2014	KR 10-2014-0018125 A	12/02/2014
		KR 10-2014-0018127 A	12/02/2014
		KR 10-2014-0018128 A	12/02/2014
		US 2015-0155542 A1	04/06/2015
		US 2015-0207123 A1	23/07/2015
		WO 2014-021634 A1	06/02/2014
		WO 2014-021635 A1	06/02/2014

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2015/008656
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 2/16; H01M 10/0567; C08L 79/08; H01G 9/02; H01M 4/62; H01M 10/052; H01M 10/0568 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 분리막, 다공성, 기재, 고분자, 내열, 난연, 포스포에이트, 포스포네이트, 이미드, 아미드, 프탈이미드, 무기 입자, 리튬 이차 전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2010-050076 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2010.03.04 요약; 단락 [0010]-[0072]; 청구항 1-19; 및 도면 2 참조.	1, 2, 7-14
A		3-6
A	KR 10-2014-0070199 A (주식회사 엘지화학) 2014.06.10 요약; 단락 [0013]-[0046]; 및 청구항 1-3 참조.	1-14
A	JP 2014-116078 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) 2014.06.26 단락 [0023]-[0068]; 및 청구항 1 참조.	1-14
A	JP 2012-204203 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2012.10.22 단락 [0010]-[0016]; 및 청구항 1-11 참조.	1-14
A	KR 10-2014-0018126 A (제일모직주식회사) 2014.02.12 요약; 단락 [0031]-[0387]; 및 청구항 1-16 참조.	1-14
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “B” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 11월 20일 (20.11.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 11월 25일 (25.11.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/008656

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2010-050076 A	2010/03/04	없음	
KR 10-2014-0070199 A	2014/06/10	없음	
JP 2014-116078 A	2014/06/26	없음	
JP 2012-204203 A	2012/10/22	JP 5684620 B2	2015/03/18
KR 10-2014-0018126 A	2014/02/12	KR 10-2014-0018125 A	2014/02/12
		KR 10-2014-0018127 A	2014/02/12
		KR 10-2014-0018128 A	2014/02/12
		US 2015-0155542 A1	2015/06/04
		US 2015-0207123 A1	2015/07/23
		WO 2014-021634 A1	2014/02/06
		WO 2014-021635 A1	2014/02/06

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 ソ, ドン ワン
大韓民国, 1 6 6 7 8 ギョンギード, スウォンーシ, ヨントンーク, サムスノーロ 1 3 0

(72)発明者 コ, チャン ホン
大韓民国, 1 6 6 7 8 ギョンギード, スウォンーシ, ヨントンーク, サムスノーロ 1 3 0

(72)発明者 ジン, モク ユン
大韓民国, 1 6 6 7 8 ギョンギード, スウォンーシ, ヨントンーク, サムスノーロ 1 3 0

(72)発明者 ベ, イム ヒュック
大韓民国, 1 6 6 7 8 ギョンギード, スウォンーシ, ヨントンーク, サムスノーロ 1 3 0

Fターム(参考) 5H021 BB12 CC04 EE02 EE03 EE10 EE15 EE20 EE22 EE32 HH01
HH06