



- (51) 국제특허분류:
C08J 9/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08J 9/28 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/000590
- (22) 국제출원일: 2013년 1월 25일 (25.01.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0007723 2012년 1월 26일 (26.01.2012) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김봉태 (KIM, Bong-Tae); 305-330 대전시 유성구 지족로 317, 110 동 1804 호, Daejeon (KR). 송헌식 (SONG, Heon-Sik); 305-759 대전시 유성구 송림로 13, 107 동 802 호, Daejeon (KR). 임정호 (LIM, Jung-Ho); 302-730 대전시 서구 도산로 11, 101 동 1301 호, Daejeon (KR). 김정민 (KIM, Kyoung-Min); 471-808 경기도 구리시 안골로 20 번길 30-16, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 137-872 서울시 서초구 반포대로 63, 8 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

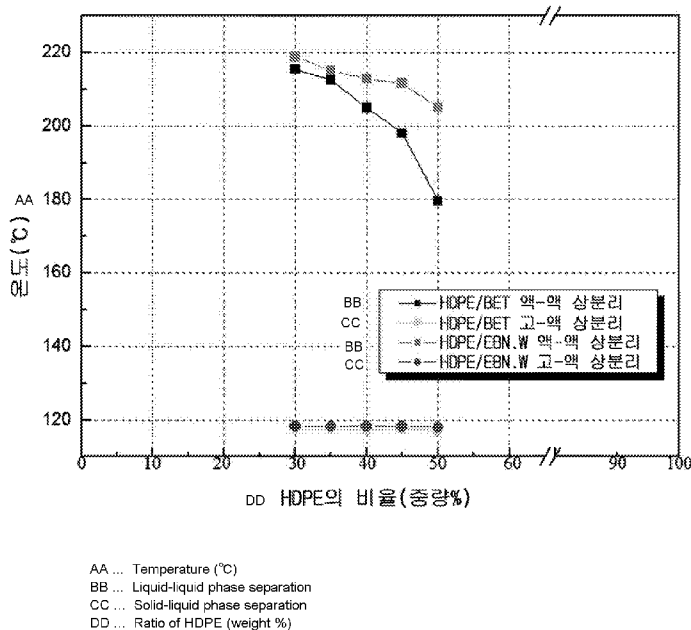
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POLYOLEFIN MICROPOROUS FILM ACCORDING TO HEAT-INDUCED PHASE SEPARATION TECHNIQUE

(54) 발명의 명칭 : 열유도 상분리법에 의한 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법



(57) Abstract: Disclosed is a method for manufacturing a polyolefin microporous film and a polyolefin microporous film manufactured using same, the method for manufacturing the polyolefin microporous film comprising the steps of: preparing a melt having a single phase by injecting into an extruder a composition comprising 30 to 60 wt. % of polyolefin and 70 to 40 wt. % of a diluent, which can thermodynamically achieve liquid-liquid phase separation from the polyolefin, and then melting and mixing same; and extruding same while proceeding with the liquid-liquid phase separation by passing the melt through a section which is set to a temperature equal to or lower than a liquid-liquid phase separation temperature, and then molding same into a sheet form.

(57) 요약서: 폴리올레핀 30 내지 60 중량%와 상기 폴리올레핀과 열역학적으로 액-액 상분리를 이룰 수 있는 희석제 70 내지 40 중량%를 포함하는 조성물을 압출기 내로 주입하고, 용융 혼련하여 단일상의 용융물을 제조하는 단계; 및 액-액 상분리 온도 이하인 구간을 통과시켜 액-액 상분리를 진행시키며 압출하여 시트 형태로 성형하는 단계를 포함하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 폴리올레핀 미세다공막이 제시된다.

명세서

발명의 명칭: 열유도 상분리법에 의한 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 폴리올레핀 미세다공막에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2012년 1월 26일에 출원된 한국특허출원 제10-2012-0007723호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 폴리올레핀 미세다공막(microporous film)은 그 화학적 안정성과 우수한 물성으로 각종 전지용 격리막(battery separator), 분리용 필터 및 미세여과용 분리막(membrane) 등으로 널리 이용되고 있다. 폴리올레핀으로부터 미세다공막을 만드는 방법 중 습식법은, 폴리올레핀을 고온에서 희석제와 혼련하여 단일상을 만들고 냉각과정에서 폴리올레핀과 희석제를 상분리시킨 후 희석제 부분을 추출시켜 폴리올레핀에 기공을 만드는 방법으로, 생산되는 필름의 두께가 얇고 균일하며 막막의 필름을 만들 수 있고 연신에 의해 물성도 우수하여 리튬이온 2차 전지의 격리막용으로 널리 쓰이고 있다.
- [4] 습식법에 의한 다공성필름의 제조방법은 필름을 구성하는 고분자와 혼련된 희석제가 어떠한 과정을 거쳐서 상분리되어 기공을 만드는가에 따라서 고-액 상분리법과 액-액 상분리법으로 분류된다. 두 가지 방법 모두 고분자와 희석제를 고온에서 혼합하여 단일상을 만드는 단계까지는 동일하나 상분리 메커니즘의 차이로 인해 최종적으로 제조되는 미세다공막의 특성은 다르다.
- [5] 고-액 상분리의 경우, 냉각을 거치면서 고분자가 결정화되어 고체화 될 때까지 고분자의 고체화만 진행되어 희석제가 고분자 고체상 사이로 제거되면서 상분리가 일어난다. 다시 말하면, 고분자 사슬들이 결정화되면서 결정의 바깥으로 희석제를 밀어내며 상분리가 일어나게 되므로, 이 때 발생하는 상분리상의 크기는 고분자 결정의 크기와 비견되는 매우 작은 크기를 갖게 되며, 분리된 상의 모양 및 크기 등의 구조를 다양하게 조절할 수 없는 단점이 있다. 이 경우 최근 2차 전지 제조업체에서 개발중인 고성능, 고출력, 장수명 2차 전지에서 요구되는 고투과성을 가지는 2차 전지 격리막으로의 적용에 한계가 있게 된다. 고-액 상분리의 대표적인 조성으로는 폴리올레핀 수지에 파라핀 오일(paraffin oil), 광유(mineral oil), 파라핀 왁스(Paraffin wax)를 혼합하는 경우가 널리 알려져 있다.
- [6] 액-액 상분리의 경우, 액-액 상분리 온도이상에서는 균일한 단일상으로 존재하다가 온도를 낮추면서 고분자가 결정화하는 온도 이상에서 액체 상태인

고분자 물질과 다른 액체 상태인 희석제(Partially immiscible)가 열역학적인 불안정성에 의하여 상분리가 발생하는 것으로, 상분리 조건의 변화에 따라 분리되는 상(Droplet)의 모양과 크기 등이 변화하게 된다. 따라서, 액-액 상분리법의 경우 고분자의 종류(예: 고분자 분자량)와 희석제의 조합(예: Solubility parameter)에 따라, 액-액 상분리의 온도 및 분리되는 상의 크기를 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 열역학적 액-액 상분리 온도(cloud point)와 고액 상분리 온도와의 차이만큼 액-액 상분리에 의한 상(droplet)이 성장할 수 있는 시간이 존재하게 된다. 막 제조시 압출기 티-다이(T-die)와 캐스팅 롤(casting roll)사이에 급냉공정을 거치게 되는데 실제 액-액, 고-액 상분리를 진행시키는 온도와의 차이 및 압출 단계에서의 체류시간에 따라서 상(Droplet)의 크기를 다양하게 조절할 수 있다. 액-액 상분리법에 의해 제조되는 미세다공막의 경우, 고-액 상분리법에 의한 미세다공막과 달리 기공의 크기를 조절할 수 있으며 고-액 상분리법에 의한 미세다공막의 기공크기 대비 수 배 이상의 기공크기를 가지는 미세다공막의 제조 또한 가능하다.

- [7] 한편, 액-액 상분리법을 사용하기 위해서는 높은 가공 온도에서 폴리머의 가공조건에 적합한 액-액 상분리조건(온도)를 가지는 희석제를 찾아야 한다.
- [8] 미국 특허 제4,247,498호에는 액-액 상분리가 가능한, 여러 가지 다양한 고분자와 희석제의 조합을 소개하고, 이렇게 액-액 상분리된 조성물 중 희석제를 추출시켜 광범위한 두께의 제품을 만들 수 있다는 것을 서술하였다. 미국 특허 제4,867,881호에서는 액-액 상분리된 조성물을 연신, 추출, 건조, 열고정하여 배향된 미세다공막을 만드는 발명을 서술하였다
- [9] 한국 특허 KR20080055061A에도 가공 압출시 고분자와 희석제 조합비와 두가지 희석제성분의 조합비를 설명하고 있다.
- [10] 이때 액-액 상분리에 의해 제조시 사용할 수 있는 희석제의 종류를 열거하고 있으며 이는 기존 미국 특허 제4,247,498호에 열거한 액-액 상분리가 가능한 기존 희석제를 제조 특성에 맞게 선정하였다.
- [11] 하지만, 여전히 폴리올레핀과의 우수한 액-액 상분리 특성을 가지는 희석제를 사용하여, 기공 크기가 효율적으로 제어된 폴리올레핀 미세다공막의 제공에 대한 개발이 요구되는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 액-액 상분리를 단계를 갖는 신규 희석제를 선정하여 제조 조건(압출기 온도, 신규 희석제 종류, 압출기 체류 시간)에 따른 폴리올레핀 미세다공막의 기공 크기를 제어하여 이차 전지에서 고출력, 장수명 특성을 발현할 수 있는 폴리올레핀 미세다공막을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [14] (a) 폴리올레핀 30 내지 60 중량%와 상기 폴리올레핀과 열역학적으로 액-액 상분리를 이룰 수 있는 희석제 70 내지 40 중량%를 포함하는 조성물을 압출기내로 주입하고, 용융 혼련하여 단일상의 용융물을 제조하는 단계; 및
- [15] (b) 액-액 상분리 온도 이하인 구간을 통과시켜 액-액 상분리를 진행시키며 압출하여 시트 형태로 성형하는 단계를 포함하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법이 제공된다.
- [16] 상기 희석제의 총 한센 용해도 파라미터(Total Hansen solubility parameter)가 폴리올레핀 보다 클 수 있다.
- [17] 상기 희석제의 총 한센 용해도 파라미터가 폴리올레핀의 총 한센 용해도 파라미터 보다 0.1 내지 3.0만큼 클 수 있다.
- [18] 상기 희석제가 트리메틸올프로판의 에스테르 또는 트리에틸렌글리콜의 에스테르를 포함할 수 있다.
- [19] 상기 압출시 압출기의 티-다이(T-die)와 캐스팅 롤(casting roll)의 온도차 (ΔT)가 120 내지 160°C일 수 있다.
- [20] 상기 조성물이 폴리올레핀과 열역학적 단일상을 이루는 보조 희석제를 더 포함할 수 있다.
- [21] 상기 보조 희석제가 액체 파라핀, 광유, 및 파라핀 왁스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [22] 상기 희석제 대 보조 희석제의 함량비가 50 내지 70 중량% 대 50 내지 30 중량%일 수 있다.
- [23] 상기 액-액 상분리가 압출기의 필터 이후의 용융물의 온도를 서서히 낮추어 용융물의 온도(티-다이 온도)를 200°C로 낮추고, 체류시간조절을 통해 이루어져 균일한 기공 크기를 형성할 수 있다.
- [24] 상기 압출시 압출기의 티-다이(T-die)와 캐스팅 롤(casting roll)의 온도차 (ΔT)를 작게하여 결정화도를 높이고 균일한 기공 크기를 형성할 수 있다.
- [25] 상기 성형된 시트를 연신하여 필름을 제조하고, 상기 연신된 필름을 유기 용매를 사용하여 희석제를 추출하고 건조하고, 상기 건조된 필름을 열고정하여 폴리올레핀 미세다공막을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [26] 상기 제조된 폴리올레핀 미세다공막을 에이징하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [27] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 제조방법에 의해 제조된 폴리올레핀 미세다공막이 제공된다.

발명의 효과

- [28] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 액-액 상분리를 이루는 신규 희석제를 이용하여 폴리올레핀과 혼련 압출하여 압출과정에서 폴리올레핀과 희석제의 액-액 상분리를 초래하여 물성이 우수한 폴리올레핀 미세다공막을 제조할 수 있고, 그 결과 얻어진 폴리올레핀 미세다공막을 전지용 격리막 및 각종 필터에 유용하게

사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 HDPE와 BET 및 HDPE와 EBN.W의 상분리도를 도시한 그래프이다.
- [30] 도 2는 희석제 혼합물 중 EBN.W의 함량비에 따른 HDPE와 희석제 혼합물의 액-액 상분리 온도를 도시한 그래프이다.
- [31] 도 3은 희석제 혼합물 중 BET의 함량비에 따른 HDPE와 희석제 혼합물의 액-액 상분리 온도를 도시한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

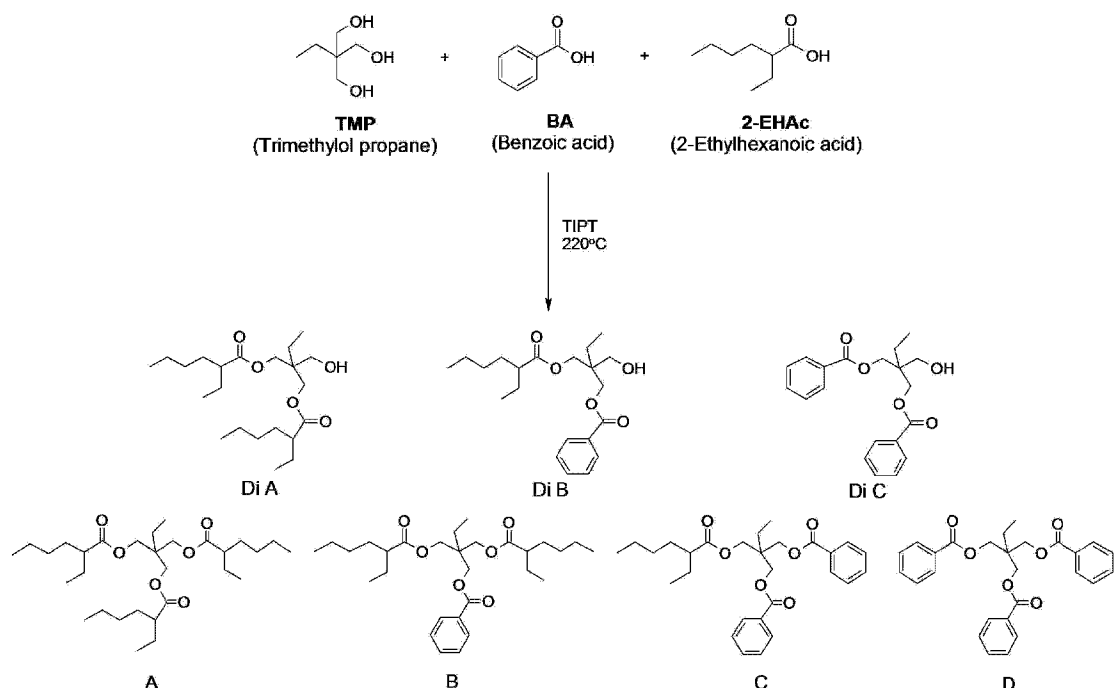
- [32] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [33] 습식 폴리올레핀 미세다공막 제조방법에 사용되는 희석제(저분자량 유기물질)는 크게 두 종류로 나눌 수 있다. 폴리올레핀이 용융후 단일상을 이루고 냉각시 고-액 상분리만을 경유하는 희석제와 폴리올레핀이 용융되어 있는 온도영역 중 고온에서만 폴리올레핀과 단일상을 이루고 상분리 온도(cloud point) 이하의 온도에서는 액-액 상분리를 진행하는 희석제이다.
- [34] 고-액 상분리법은 고분자와의 용해도 파라미터도 유사하여 고분자와 희석제간에 혼화성이 있다. 이는 열역학적으로 고온 믹싱시 폴리올레핀과 상호작용이 크므로 잘 혼합되고 안정한 혼합물을 형성한다. 따라서, 고온에서 단일상을 형성하며 시스템에서 열을 제거하면, 즉 냉각시키면 고분자 고체화에 따른 희석제 제거만이 일어난다. 고-액 상분리 메카니즘만 따른 희석제는 미세다공막의 기공의 크기를 조절하는 것이 가능하다. 액-액 상분리에 적용하는 희석제는 고분자와의 용해도 파라미터가 크므로 고온에서 부분적으로 불혼화성(Partially immiscible)이다. 단일상을 이루기 위해서는 상분리온도 (cloud point)이상으로 유지하면 고분자와 희석제의 단일상이 된다. 단일상이 형성된 온도에서 믹싱한 후 액-액 상분리가 일어나는 온도를 고려하여 압출하면 액-액 상분리에 의한 원하는 기공 크기의 미세다공막을 얻을 수 있다.
- [35] 액-액 상분리법은 고분자 다함유상(rich phase)과 폴리올레핀과 희석제로 이루어진 희석제 다함유상(diluent rich phase)으로 이루어진다. 열역학적으로 상분리된 희석제 다함유상(diluent rich phase)은 시간이 지남에 따라 확산에 의한 액적(droplet)끼리 합쳐지는 응집(coarsening) 작용에 의해 희석제 다함유상의 액적이 커지게 되고, 이는 추출시 기공의 크기에 해당한다. 응집 작용에 의해 상분리된 상이 커지는 정도는 액-액 상분리 상태에서의 체류시간과 액-액 상분리 상태가 유지되는 온도에 따라 달라지게 된다. 즉 체류시간이 클수록, 액-액 상분리가 발생하는 온도와 액-액 상분리가 실제 진행되는 온도의 차가 클수록 각

상의 크기는 커지게 되는 것이다. 또는 두 개의 액적이 합쳐져 하나의 액적을 형성하는 입자 성장(Oswald-ripening)공정을 거치게 된다.

- [36] 각 상의 크기의 증가는 용융물의 온도가 폴리에틸렌 다함유상의 결정화 온도 이하로 내려가 고분자 다함유상이 결정화될 때까지 계속되게 된다. 위와 같은 이유로 액-액 상분리법에 의한 폴리올레핀 미세다공막 제조방법은 고-액 상분리법에 의한 제조방법과 달리 분리되는 상의 크기를 조절할 수 있다. 즉 열역학적 액-액 상분리 온도와 실제 상분리를 진행시키는 온도와의 차이 및 각 단계에서의 체류시간에 따라서 상의 크기를 다양하게 조절할 수 있는 것이다. 이에 따라 액-액 상분리법에 의해 제조되는 미세다공막의 경우, 고-액 상분리법에 의한 미세다공막과 달리, 기공의 크기를 조절할 수 있어 고-액 상분리법에 의한 미세다공막의 기공크기 대비 수 배 이상의 기공크기를 가지는 미세다공막의 제조 또한 가능하다. 실제로 압출시 급냉에 의해 제조되므로 폴리올레핀과의 용해도 파라미터를 고려하여 혼련성을 예측할 수 있으며 폴리올레핀과 용해도 파라미터의 차이를 고려하여 원하는 크기의 액적을 형성할 수 있다.
- [37] 이때 일반적인 적정 가공온도는 200 내지 250°C이다. 위의 조건을 만족시키며 동시에 열안정성 및 상업적인 안전성 등을 모두 만족시키는 신규한 희석제를 선정하였다. 또한 희석제의 경제성도 동시에 고려하였다.
- [38] 본 발명의 특징은 용해도 파라미터가 큰 신규한 희석제를 적용하여 미세다공막의 기공의 크기를 자유롭게 제어할 수 있다.
- [39] 본 발명의 일 측면에 따른 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법은
- [40] (a) 폴리올레핀 30 내지 60 중량%와 상기 폴리올레핀과 열역학적으로 액-액 상분리를 이룰 수 있는 희석제 70 내지 40 중량%를 포함하는 조성물을 압출기내로 주입하고, 용융 혼련하여 단일상의 용융물을 제조하는 단계; 및
- [41] (b) 액-액 상분리 온도 이하인 구간을 통과시켜 액-액 상분리를 진행시키며 압출하여 시트 형태로 성형하는 단계를 포함한다.
- [42] 또한, 상기 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법은 상기 성형된 시트를 연신하여 필름을 제조하고, 상기 연신된 필름을 유기 용매를 사용하여 희석제를 추출하고, 건조하고, 상기 건조된 필름을 열고정하여 폴리올레핀 미세다공막을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [43] 또한, 상기 제조된 폴리올레핀 미세다공막을 에이징하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 에이징하는 단계는 예를 들면, 24 시간 동안 50 내지 80°C의 온도에서 실시될 수 있다.
- [44] 상기 폴리올레핀으로는 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, Polyvinylidene fluoride), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA, Polymethylmethacrylate), 또는 이들 혼합물 등이 사용될 수 있다.

- [45] 이 중에서 결정화도가 높고 수지의 용융점이 낮은 고밀도 폴리에틸렌이 가장 바람직하다. 폴리올레핀의 분자량은 시트형상으로 성형이 가능하다면 크게 중요하지 않으나 2차전지용 분리막과 같이 강한 물성 특성이 요구되는 용도의 경우 분자량이 클수록 좋다. 이 경우 바람직한 폴리올레핀의 중량평균분자량은 1×10^5 내지 1×10^6 이며, 더 바람직하게는 2×10^5 내지 5×10^5 이다.
- [46] 상기 희석제의 총 한센 용해도 파라미터(Total Hansen solubility parameter)가 폴리올레핀 보다 큰 것일 수 있다.
- [47] 예를 들면, 상기 희석제는 트리메틸올프로판의 에스테르 또는 트리에틸렌글리콜의 에스테르를 포함할 수 있다.
- [48] 상기 트리메틸올프로판의 에스테르의 예로는 엘지화학사의 제품명 BET가 있고, 구체적으로 BET는 트리메틸올프로판 트리(2-에틸헥사노에이트) (Trimethylolpropane tri(2-ethylhexanoate)) (하기 식의 A), 트리메틸올프로판 디(2-에틸헥사노에이트)벤조네이트 (Trimethylolpropane di(2-ethylhexanoate) benzoate) (하기 식의 B), 트리메틸올프로판 (2-에틸헥사노에이트)디벤조네이트 (Trimethylolpropane (2-ethylhexanoate) dibenzoate) (하기 식의 C), 및 트리메틸올프로판 트리벤조네이트 (Trimethylolpropane tribenzoate) (하기 식의 D)을 포함하고, A:B:C:D의 조성비는 24 ± 5 : 43 ± 5 : 25 ± 5 : 4 ± 5 일 수 있다.
- [49] 이들의 개략적인 합성 과정과 화학식은 하기와 같다:

[50]



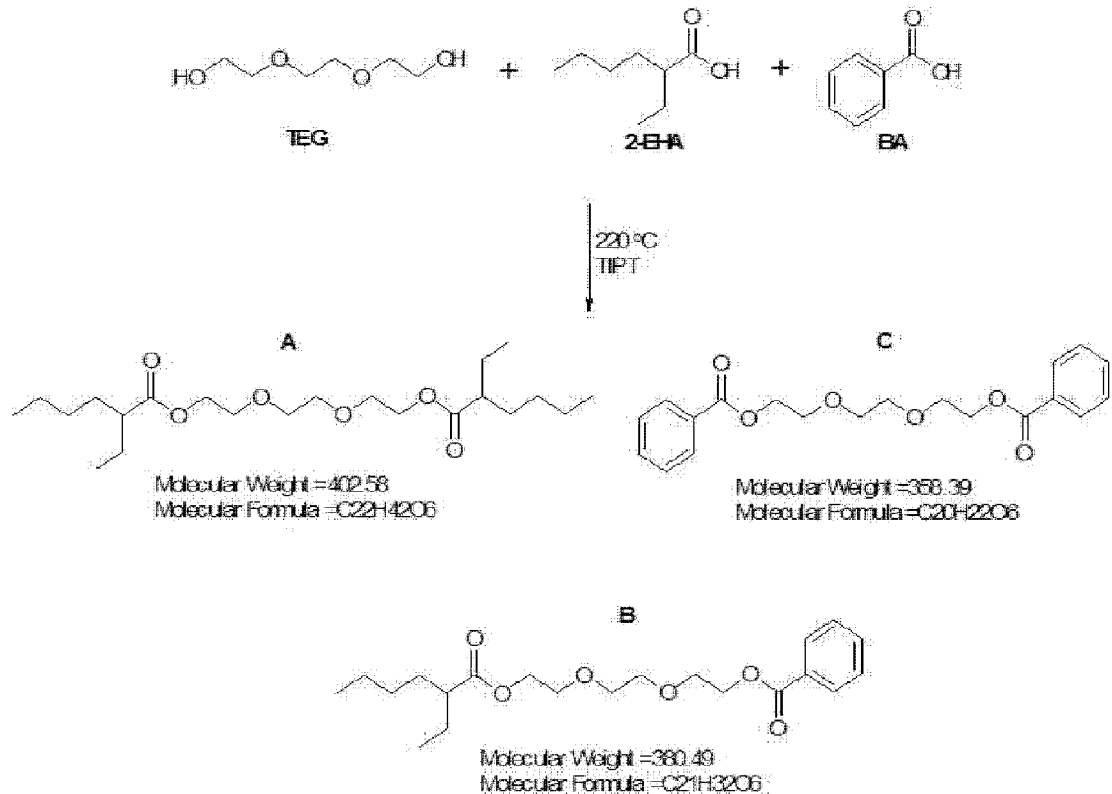
[51]

- [52] 상기 트리에틸렌글리콜의 에스테르의 예로는 엘지화학사의 제품명 EBN.W가 있고, 구체적으로 EBN.W는 트리에틸렌 글리콜 디(2-에틸헥사노에이트) (Tri-ethylene glycol di(2-ethylhexanoate)) (하기 식의 A), 트리에틸렌 글리콜 (2-에틸헥사노에이트) 벤조네이트 (Tri-ethylene glycol (2-ethylhexanoate) benzoate)

(하기 식의 B), 및 트리에틸렌 글리콜 디벤조네이트 (Tri-ethylene glycol dibenzoate) (하기 식의 C)를 포함하고, A:B:C의 조성비는 45 ± 5 : 43 ± 5 : 9 ± 3 일 수 있다.

[53] 이들의 개략적인 합성 과정과 화학식은 하기와 같다:

[54]



[55]

[56] 상기 압출시 압출기의 티-다이(T-die)와 캐스팅 롤(casting roll)의 온도차 (delta T)를 작게 하는 것이 폴리올레핀 미세다공막의 결정화도를 높이고 균일한 기공 크기를 형성함에 있어서 유리하다. 따라서 상기 온도차를 예를 들면, 120 내지 160°C로 조절할 수 있다. 이때, 티-다이의 온도는 200°C이고, 캐스팅 롤 (터치 롤 (Touch roll)의 온도는 40 내지 80°C일 수 있다.

[57] 상기 조성물은 폴리올레핀과 열역학적 단일상을 이루는 보조 희석제를 더 포함할 수 있다.

[58] 상기 단일상을 이루는 보조 희석제로는 폴리올레핀이 용융되는 전 온도 영역에서 폴리올레핀과 열역학적으로 단일상을 이루는, 즉 폴리올레핀과 액-액 상분리를 하지 않는 모든 유기액상 화합물이 사용될 수 있다. 공정의 안정성과 안전성을 고려할 때 액체 파라핀, 파라핀 오일, 광유 또는 파라핀 왁스 등과 같은 불활성 유기물질이 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상의 혼합물로 사용가능하다.

[59] 상기 희석제 대 보조 희석제의 중량비는 3:7 내지 7:3일 수 있다. 상기 중량비가 3:7 미만인 경우에는 상분리 온도가 너무 낮아지고, 추후 얻어지는 폴리올레핀

미세다공막의 기공크기가 너무 커지게 될 수 있고, 상기 중량비가 7:3 초과인 경우에는 상분리 온도가 너무 커지고, 폴리올레핀에 대해 희석제가 불용성을 나타내어, 믹싱성이 저하되어 상분리 거동이 일어나지 않을 수 있다.

[60] 또한, 상기 액-액 상분리가 압출기의 필터 이후의 용융물의 온도를 서서히 낮추어 용융물의 온도(티-다이 온도)를 200°C로 낮추고, 체류시간조절을 통해 이루어져 균일한 기공 크기를 형성할 수 있다. 예를 들면, 상기 압출기 믹싱존의 온도는 220°C로, 압출기 티-다이 온도(용융물의 온도)를 200°C로 낮춘다.

[61] 상기 조성물에는 필요한 경우 산화안정제, UV 안정제, 대전방지제, 기핵제(nucleating agent)등 특정 기능향상을 위한 일반적 첨가제들이 더욱 첨가될 수 있다.

[62] 폴리올레핀과 희석제가 서로 혼련되어 단일상을 이룰 수 있는지 여부를 한센 용해도 파라미터(Hansen Solubility Parameter)를 통해서 미리 예측할 수 있다.

[63] 상기 한센 용해도 파라미터라 함은 하나의 물질이 다른 물질에 용해되어 용액을 형성할 수 있는지를 예측하는 방법으로서 찰스 한센 박사에 의해 발견된 파라미터이다.

[64] 통상 용해도 파라미터(Solubility Parameter)를 계산하기 위해서는 응집 에너지(cohesive energy)를 구해야 한다. 한센 용해도 파라미터(Hansen Solubility Parameter)에서는 용해도 파라미터에 영향을 주는 응집 에너지를 하기의 3개의 에너지로 세분화된 파라미터로 나타낸다:

[65] δD : 비극성의 분산 에너지로 인해 발생하는 용해도 파라미터 (J/cm^3)^{1/2}

[66] δP : 영구 쌍극자로 인한 극성 에너지로 인해 발생하는 용해도 파라미터 (J/cm^3)^{1/2}

[67] δH : 수소 결합으로 인해 발생하는 에너지로 인해 발생하는 용해도 파라미터 (J/cm^3)^{1/2}

[68] 상기 3개의 한센 용해도 파라미터들은 한센 스페이스로 알려진 3차원 공간에 있는 한 점에 대한 좌표값으로 이해될 수 있다.

[69] 이들 3개의 한센 용해도 파라미터의 총합인 총 한센 용해도 파라미터(Total Hansen solubility parameter) (δ_{Tot})는 하기와 같이 정의된다:

[70] $\delta_{Tot} = (\delta D^2 + \delta P^2 + \delta H^2)^{1/2}$

[71] 즉 한센 용해도 파라미터(HSP)는 위의 3개 요소를 가지는 벡터 물성을 나타내고 총 한센 용해도 파라미터 (δ_{Tot})는 그 벡터의 크기를 나타낸다.

[72] 희석제의 각각의 한센 용해도 파라미터(HSP) 값인 δD , δP , 및 δH 은 한센 용해도 파라미터를 제안한 창시자인 찰스 한센 박사 그룹에서 개발한 HSPiP (Hansen Solubility Parameters in Practice) 라는 프로그램을 사용해서 계산할 수 있다.

[73] 또한, R_a 는 두 물질의 한센 용해도 파라미터(HSP)의 거리를 나타내어 두 물질의 유사성의 차이를 의미하는 값으로서, 그 값이 클수록 두 물질은 유사성이 떨어지는 것이다

[74] 두 물질 A와 B에 대해 각각 한센 용해도 파라미터(HSP)가 아래와 같다고 가정하면.

[75] $HSP^A = (\delta D^A, \delta P^A, \delta H^A)$

[76] $HSP^B = (\delta D^B, \delta P^B, \delta H^B)$

[77] Ra는 하기와 같이 계산될 수 있다:

[78] $Ra = [4 * (\delta D^A - \delta D^B)^2 + (\delta P^A - \delta P^B)^2 + (\delta H^A - \delta H^B)^2]^{1/2}$

[79] 하기 표 1 및 2에서는 폴리오레핀을 HDPE로 하고, 희석제를 BET 및 EBN.W으로 한 경우의 한센 용해도 파라미터의 계산 값을 각각 나타내고 있다.

[80] 표 1

[Table 1]

	성분명	$\delta D(J/cm^3)^{1/2}$	$\delta P(J/cm^3)^{1/2}$	$\delta H(J/cm^3)^{1/2}$	$\delta Tot(J/cm^3)^{1/2}$	$Ra(J/cm^3)^{1/2}$
폴리올레핀	HDPE(Mw=5x10 ⁵)	17.2	4.0	0.0	17.7	0.0
희석제	BET	17.1	4.6	8.2	19.5	8.2

[81]

[82] 표 2

[Table 2]

	성분명	$\delta D(J/cm^3)^{1/2}$	$\delta P(J/cm^3)^{1/2}$	$\delta H(J/cm^3)^{1/2}$	$\delta Tot(J/cm^3)^{1/2}$	$Ra(J/cm^3)^{1/2}$
폴리올레핀	HDPE(Mw=5x10 ⁵)	17.2	4.0	0.0	17.7	0.0
희석제	EBN.W	16.9	5.6	7.2	19.2	7.4

[83]

[84] 상기 표 1 및 2를 참조하면, 폴리오레핀의 예인 HDPE와 액-액 상분리 거동을 나타내는 희석제 중 트리메틸올프로판의 에스테르의 예인 BET 및 트리에틸렌글리콜의 에스테르의 예인 EBN.W는 모두 HDPE 보다 총 한센 용해도 파라미터 (δTot)가 더 큰 것을 알 수 있다. 이때, 상기 희석제의 총 한센 용해도 파라미터가 폴리오레핀의 총 한센 용해도 파라미터 보다 1.8 및 1.5만큼 각각 더 크다.

[85] 또한, 도 1은 HDPE(Mw=5x10⁵)와 BET 및 HDPE와 EBN.W의 상분리도를 도시하고 있다. 도 1을 참조하면, 폴리오레핀인 HDPE의 비율이 30 내지 50 중량%인 경우에, 폴리오레핀과 희석제의 액-액 상분리 온도가 약 180 내지 220°C 사이인 것을 알 수 있다.

[86] 도 2는 희석제 혼합물 중 EBN.W의 함량비에 따른 HDPE와 희석제 혼합물의

액-액 상분리 온도를 도시한 그래프이고, 도 3은 희석제 혼합물 중 BET의 함량비에 따른 HDPE와 희석제 혼합물의 액-액 상분리 온도를 도시한 그래프이다.

- [87] 상기 상분리 온도를 측정하기에 앞서, 폴리올레핀과 희석제 혼합물을 포함하는 조성물은 HAAKE 믹서를 이용하여 230°C에서 10분 동안 용융-블렌딩하여 얻었고, 이후 조성물을 냉장고에서 즉시 냉각하였다.
- [88] 바이노달(binodal)을 나타내는, 운점(상분리 온도, cloud point) 곡선은 열-광학 현미경(thermo-optical microscopy)을 사용하여 실험적으로 측정하였다.
- [89] 이때, 운점 및 결정화 온도(Tc)를 S.S Kim et al(Polymer, Volume 33, Issue 5, 1992, Pages 1047-1057)에 의해 보고된 방법에 따라서 측정하였다.
- [90] 이 방법에서, 폴리머-희석제 혼합물의 묽은 샘플(thin sample)을 2개의 현미경 슬라이드 커버 슬립 사이에 두고, 100 μ m 두께의 테프론 테이프 및 그리스(grease)로 실링하여 상기 희석제의 증발을 방지하였다. 이후 이를 Linkam THMS500 핫 스테이지에 놓아두고, 230°C까지 가열하였다.
- [91] 20 내지 30 초 후에, 상기 커버 슬립을 부드럽게 압착하여 상기 샘플이 퍼져서 가능하면 얇은 샘플을 형성하였다. 용융물의 균일성을 확인하기 위해서, 230°C에서 1분을 유지한 후에, 상기 커버 슬립 조립체를 10°C/분의 속도로 100°C까지 냉각하였다.
- [92] 상기 샘플의 온도가 10°C/분의 속도로 최종적으로 100°C까지 냉각되는 동안, 광을 상기 샘플 사이로 통과시켜서, 투과된 광의 세기를 모니터링하였다.
- [93] 본 실험을 파장 538 nm의 편광되지 않은 광으로 수행하였다. 액-액 상분리가 일어날 때 투과된 광의 세기는 감소했다. 이러한 신호 변화(signal change)의 시작(onset)은 액-액 상분리의 시작의 표시로 사용되었다.
- [94] 도 2는 희석제 혼합물 중 EBN.W의 함량비에 따른 HDPE와 EBN.W의 액-액 상분리 온도를 도시한 그래프이고, 이때 폴리올레핀인 HDPE와 희석제 혼합물의 중량비는 35:65이다. 이러한 희석제 혼합물은 희석제로서 트리에틸렌글리콜의 에스테르의 예인 EBN.W와 보조 희석제로서 파라핀 오일로 이루어졌고, EBN.W의 함량이 증가할수록 상분리 온도가 증가함을 알 수 있다. 특히, EBN.W의 함량이 50 내지 70 중량%일 때 153.9°C, 154.4°C, 및 161.4°C의 상분리 온도를 나타내고 있어, EBN.W의 함량이 60 중량% 이하인 경우에 안정화된 상분리 현상을 보임을 알 수 있다. 또한, EBN.W의 함량이 80중량%가 되었을 때, 상분리 온도가 227.2°C로 급격히 증가하였다. EBN.W의 함량이 40중량%인 경우에는 상분리를 확인할 수 없었다.
- [95] 도 3은 희석제 혼합물 중 BET의 함량비에 따른 HDPE와 BET의 액-액 상분리 온도를 도시한 그래프이다. 이때 폴리올레핀인 HDPE와 희석제 혼합물의 중량비는 35:65이다. 이러한 희석제 혼합물은 희석제로서 트리에틸올프로판의 에스테르의 예인 BET와 보조 희석제로서 파라핀 오일로 이루어졌다.
- [96] 희석제 혼합물 중 BET의 함량이 60 중량%, 65 중량%, 70 중량%, 80 중량%, 및

100 중량%로 증가할 때, 액-액 상분리 온도가, 각각 142.2°C, 167.2°C, 187°C, 193.3°C, 및 223.9°C이었다. 즉, BET의 함량이 70 중량%에서 60 중량%로 감소할 때, 상분리 온도는 급격히 낮아지는 경향을 알 수 있었다. BET의 함량이 50 중량%인 때에는 액-액 상분리를 확인할 수 없었고, 고-액 상분리만이 확인되었다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 폴리올레핀 30 내지 60 중량%와 상기 폴리올레핀과 열역학적으로 액-액 상분리를 이룰 수 있는 희석제 70 내지 40 중량%를 포함하는 조성물을 압출기내로 주입하고, 용융 혼련하여 단일상의 용융물을 제조하는 단계; 및
(b) 액-액 상분리 온도 이하인 구간을 통과시켜 액-액 상분리를 진행시키며 압출하여 시트 형태로 성형하는 단계를 포함하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 희석제의 총 한센 용해도 파라미터(Total Hansen solubility parameter)가 폴리올레핀의 총 한센 용해도 파라미터 보다 큰 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 희석제의 총 한센 용해도 파라미터가 폴리올레핀의 총 한센 용해도 파라미터 보다 0.1 내지 3.0 만큼 큰 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 희석제가 트리메틸올프로판의 에스테르 또는 트리에틸렌글리콜의 에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 압출시 압출기의 티-다이(T-die)와 캐스팅 롤(casting roll)의 온도차 (ΔT)가 120 내지 160°C인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 조성물이 폴리올레핀과 열역학적 단일상을 이루는 보조 희석제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 보조 희석제가 액체 파라핀, 파라핀 오일, 광유, 및 파라핀 왁스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 희석제 대 보조 희석제의 중량비가 3:7 내지 7:3 인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 액-액 상분리가 압출기의 필터 이후의 용융물의 온도를

서서히 낮추어 용융물의 온도(티-다이 온도)를 200°C로 낮추고, 체류시간조절을 통해 이루어져 균일한 기공 크기를 형성하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법.

[청구항 10]

제1항에 있어서,
상기 압출시 압출기의 티-다이(T-die)와 캐스팅 롤(casting roll)의 온도차 (ΔT)를 작게 하여 결정화도를 높이고 균일한 기공 크기를 형성하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법.

[청구항 11]

제1항에 있어서,
상기 성형된 시트를 연신하여 필름을 제조하고, 상기 연신된 필름을 유기 용매를 사용하여 희석제를 추출하고, 건조하고, 상기 건조된 필름을 열고정하여 폴리올레핀 미세다공막을 제조하는 단계를 더 포함하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법.

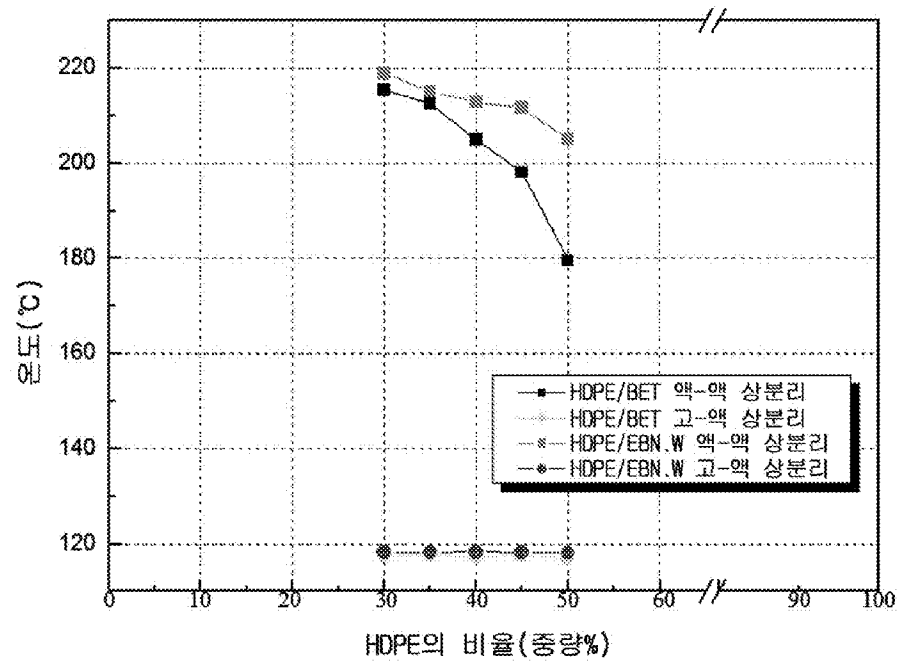
[청구항 12]

제11항에 있어서,
상기 제조된 폴리올레핀 미세다공막을 에이징하는 단계를 더 포함하는 폴리올레핀 미세다공막의 제조방법.

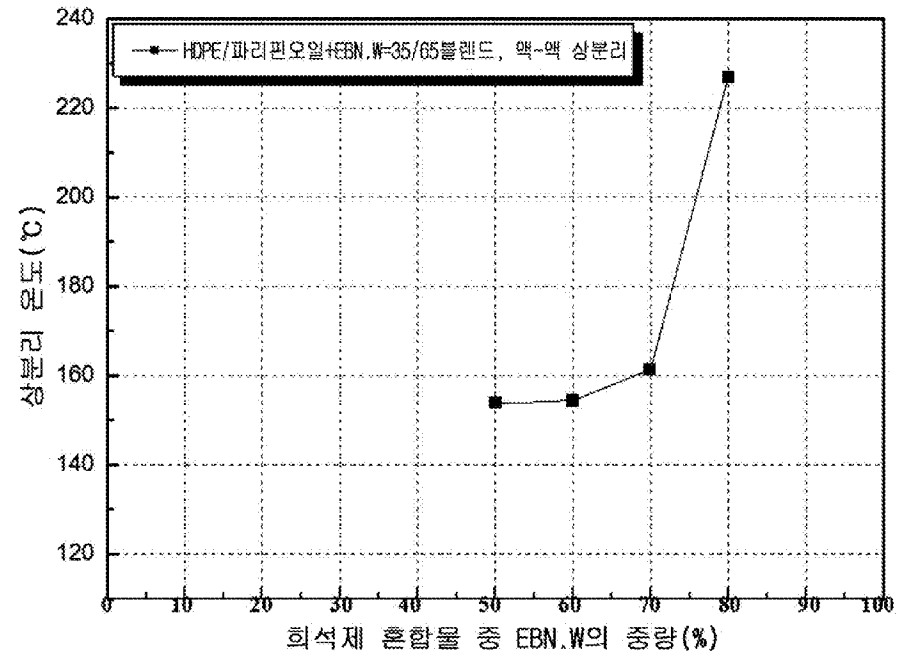
[청구항 13]

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 폴리올레핀 미세다공막.

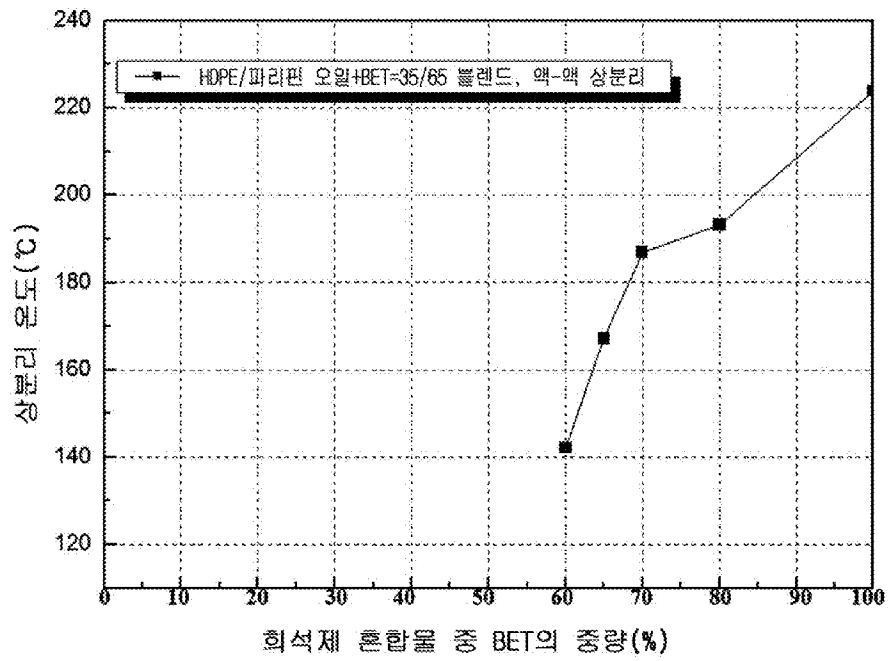
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/000590**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08J 9/00(2006.01)i, C08J 9/28(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08L 23/00(2006.01)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)

C08J 9/00; B29D 7/01; B29D 27/04; B01D 71/26; C08J 5/18; C08J 5/22; C08J 9/26; B32B 27/00

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 (KIPO internal) & Keywords: micro porous film, polyolefin, partially immiscible, liquid-liquid phase separation, extrusion, sheet, solubility

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2008-0055061 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 19 June 2008 See abstract; claims 1-9; pages 7,8,10 and 11; example 1.	1,5-13
Y		2-4
Y	KR 10-1042931 B1 (GLOBAL INDUSTRIAL CO.,LTD.) 21 June 2011 See abstract; claims 1 and 2; page 6.	2,3
Y	US 4247498 A (CASTRO, A. J.) 27 January 1981 See abstract; column 10, lines 29-36.	4
A	KR 10-1004580 B1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 30 December 2010 See abstract; claims 1-7; pages 9 and 10; example 1.	1-13
A	US 2006-0148915 A1 (FLOYD, R. M. et al.) 06 July 2006 See abstract; claims 1 and 22.	1-13



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

23 MAY 2013 (23.05.2013)

Date of mailing of the international search report

24 MAY 2013 (24.05.2013)

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/KR2013/000590

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0055061 A	19.06.2008	CN 101558105 A CN 101558105 B JP 2010-513590 A US 2010-0041779 A1 US 7887727 B2 WO 2008-072906 A1	14.10.2009 07.03.2012 30.04.2010 18.02.2010 15.02.2011 19.06.2008
KR 10-1042931 B1	21.06.2011	NONE	
US 4247498 A	27.01.1981	JP 03-029815 B JP 03-078423 B JP 04-050339 B JP 1681201 C JP 1756092 C JP 1831870 C JP 3205435 A JP 53-029367 A JP 62-064836 A US 04519909 A	25.04.1991 13.12.1991 14.08.1992 31.07.1992 23.04.1993 29.03.1994 06.09.1991 18.03.1978 23.03.1987 28.05.1985
KR 10-1004580 B1	30.12.2010	CN 101223217 A EP 1882005 A1 JP 2008-540795 A KR 10-0943234 B1 US 2007-0092705 A1 US 2007-0232709 A1 US 8323547 B2 WO 2006-123850 A1	16.07.2008 30.01.2008 20.11.2008 18.02.2010 26.04.2007 04.10.2007 04.12.2012 23.11.2006
US 2006-0148915 A1	06.07.2006	CN 101094884 A EP 1831291 A1 JP 2008-527073 A KR 10-2007-0111459 A MX 2007007933 A WO 2006-073594 A1 WO 2006-073594 A8	26.12.2007 12.09.2007 24.07.2008 21.11.2007 21.08.2007 13.07.2006 28.09.2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 9/00(2006.01)i, C08J 9/28(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08L 23/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 9/00; B29D 7/01; B29D 27/04; B01D 71/26; C08J 5/18; C08J 5/22; C08J 9/26; B32B 27/00

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))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 미세다공막, 폴리올레핀, 희석제, 액-액 상분리, 압출, 시트, 용해도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2008-0055061 A (에스케이에너지 주식회사) 2008.06.19 요약; 청구항 1-9; 페이지 7, 8, 10 및 11; 실시예 1 참조.	1,5-13
Y		2-4
Y	KR 10-1042931 B1 (세방산업 주식회사) 2011.06.21 요약; 청구항 1 및 2; 페이지 6 참조.	2,3
Y	US 4247498 A (CASTRO, A. J.) 1981.01.27 요약; 컬럼 10, 라인 29-36	4
A	KR 10-1004580 B1 (에스케이에너지 주식회사) 2010.12.30 요약; 청구항 1-7; 페이지 9 및 10; 실시예 1 참조.	1-13
A	US 2006-0148915 A1 (FLOYD, R. M. 외 2인) 2006.07.06 요약; 청구항 1 및 22 참조.	1-13

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 05월 23일 (23.05.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 05월 24일 (24.05.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

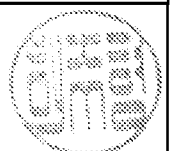
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

허주형

전화번호 82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0055061 A	2008.06.19	CN 101558105 A CN 101558105 B JP 2010-513590 A US 2010-0041779 A1 US 7887727 B2 WO 2008-072906 A1	2009.10.14 2012.03.07 2010.04.30 2010.02.18 2011.02.15 2008.06.19
KR 10-1042931 B1	2011.06.21	없음	
US 4247498 A	1981.01.27	JP 03-029815 B JP 03-078423 B JP 04-050339 B JP 1681201 C JP 1756092 C JP 1831870 C JP 3205435 A JP 53-029367 A JP 62-064836 A US 04519909 A	1991.04.25 1991.12.13 1992.08.14 1992.07.31 1993.04.23 1994.03.29 1991.09.06 1978.03.18 1987.03.23 1985.05.28
KR 10-1004580 B1	2010.12.30	CN 101223217 A EP 1882005 A1 JP 2008-540795 A KR 10-0943234 B1 US 2007-0092705 A1 US 2007-0232709 A1 US 8323547 B2 WO 2006-123850 A1	2008.07.16 2008.01.30 2008.11.20 2010.02.18 2007.04.26 2007.10.04 2012.12.04 2006.11.23
US 2006-0148915 A1	2006.07.06	CN 101094884 A EP 1831291 A1 JP 2008-527073 A KR 10-2007-0111459 A MX 2007007933 A WO 2006-073594 A1 WO 2006-073594 A8	2007.12.26 2007.09.12 2008.07.24 2007.11.21 2007.08.21 2006.07.13 2006.09.28