



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0005298
(43) 공개일자 2025년01월09일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 50/414</i> (2021.01) <i>H01G 11/52</i> (2013.01)
 <i>H01M 50/403</i> (2021.01) <i>H01M 50/426</i> (2021.01)
 <i>H01M 50/434</i> (2021.01) <i>H01M 50/443</i> (2021.01)
 <i>H01M 50/449</i> (2021.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 50/414</i> (2023.08)
 <i>H01G 11/52</i> (2023.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7037986
 (22) 출원일자(국제) 2023년01월30일
 심사청구일자 2024년11월14일
 (85) 번역문제출일자 2024년11월14일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/002879
 (87) 국제공개번호 WO 2023/223607
 국제공개일자 2023년11월23일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2022-082442 2022년05월19일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 다이킨 고교 가부시키키가이샤
 일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스</p> <p>(72) 발명자
 후쿠시마 간타
 일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
 우에다 유키
 일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
 야마자키 시게아키
 일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
 다이킨 고교 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
 장수길, 이재훈, 최인호, 성재동</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **조성물, 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터, 전기 화학 디바이스 및 이차 전지**

(57) 요약

플루오로 모노머 단위와 아미드 결합 함유 모노머 단위를 함유하는 공중합체를 함유하는, 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 코팅하기 위한 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

H01M 50/403 (2023.08)

H01M 50/426 (2021.01)

H01M 50/434 (2023.08)

H01M 50/443 (2023.08)

H01M 50/449 (2023.08)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

플루오로 모노머 단위와 아미드 결합 함유 모노머 단위를 함유하는 공중합체를 함유하는, 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 코팅하기 위한, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

플루오로 모노머가, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

아미드 결합 함유 모노머가, 락탐환을 갖는, 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

아미드 결합 함유 모노머가, N-비닐-2-피롤리돈인, 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

공중합체의 플루오로 모노머 단위의 함유량이, 전체 단량체 단위에 대하여, 75 내지 7몰%이며, 공중합체의 아미드 결합 함유 모노머의 단위의 함유량이, 전체 단량체 단위에 대하여, 25 내지 93몰%인, 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

또한, 무기 필러를 함유하는, 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

또한, Mg, Al, Si, Ti, Zr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 무기 필러를 함유하는, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

또한, 무기 필러를 함유하고 있고, 공중합체와 무기 필러의 함유 비율 (공중합체):(무기 필러)가, 질량비로, 0.1:99.9 내지 49.9:50.1인, 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

또한, 용매를 함유하는, 조성물.

청구항 10

기재와, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물로 형성되는 코팅층을 구비하는 전기 화학 디바이스용

세퍼레이터.

청구항 11

제10항에 있어서,

기재가, 유기 재료로 형성되어 있는, 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 기재된 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 구비하는 전기 화학 디바이스.

청구항 13

제10항 또는 제11항에 기재된 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 구비하는 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

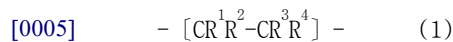
[0001] 본 개시는, 조성물, 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터, 전기 화학 디바이스 및 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 특허문헌 1에는, 불소 함유 공중합체, 알칼리 금속염 및 이온 액체를 포함하는 복합체이며,

[0003] 상기 불소 함유 공중합체는,

[0004] 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위:



[0006] (식 중 R^1 내지 R^4 는, 서로 독립적으로, H, F, Cl, CF_3 , OR^{10} (R^{10} 은 탄소수 1 내지 8의 유기기)이다. 단, R^1 내지 R^4 중 적어도 1개는 F임) 및

[0007] 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위:



[0009] (식 중, R^5 내지 R^8 은, 서로 독립적으로, H, F, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 불소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함하는 관능기, 또는, 상기 관능기를 포함하는 기이다. 단, R^5 내지 R^8 중 적어도 1개는, 불소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함하는 관능기 또는 상기 관능기를 포함하는 기임)를 필수로 하는 불소 함유 공중합체이며,

[0010] 휘발 성분이 복합체 전체에 대하여 0.1질량% 이하인 것을 특징으로 하는 복합체가 기재되어 있다.

[0011] 특허문헌 2에는, 무기 필러, 플루오로 모노머와 아미드 결합을 갖는 중합성 비닐 화합물의 공중합체, 및 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물이 기재되어 있다.

[0012] 특허문헌 3에는, (a) 폴리올레핀계의 세퍼레이터막 기재와, 및 (b) 상기 기재의 표면 및 상기 기재에 존재하는 기공부의 일부로 이루어지는 균에서 선택된 1종 이상의 영역에 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 도포된 활성층을 포함하여 이루어지는, 유기 복합 다공성 세퍼레이터막이며, 상기 활성층은, 바인더 고분자에 의해 무기물 입자끼리가 결부되고, 무기물 입자끼리의 간극에 의해 기공 구조가 형성된 것을 특징으로 하는, 유기 복합 다공성 세퍼레이터막이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2021/221113호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2020/054210호

(특허문헌 0003) 일본 특허 공표 제2008-524824호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 개시에서는, 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 코팅하기 위한 조성물이며, 세퍼레이터의 내열 수축성을 향상시킬 수 있는 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 개시의 제1 관점에 의하면, 플루오로 모노머 단위와 아미드 결합 함유 모노머 단위를 함유하는 공중합체를 함유하는, 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 코팅하기 위한 조성물이 제공된다.

발명의 효과

[0016] 본 개시에 의하면, 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 코팅하기 위한 조성물이며, 세퍼레이터의 내열 수축성을 향상시킬 수 있는 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 개시의 구체적인 실시 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 개시는, 이하의 실시 형태에 한정되는 것은 아니다.

[0018] 리튬 이온 이차 전지는, 정극과 부극 사이에 비수 전해액을, 필요하면 세퍼레이터를 개재시켜 배치하는 것이 기본 구조이다. 세퍼레이터는, 정극과 부극 사이에 개재되어 양극 활물질의 접촉을 방지함과 함께, 그 공간 내에 전해액을 유통시킴으로써 전극 간의 이온 전도의 통로를 형성한다. 또한, 세퍼레이터에는, 정극-부극 간에서의 단락 등의 원인에 의해 전지 내에 이상 전류가 흐른 경우에, 전류를 차단하여, 과도한 전류를 저지하는 기능(셋다운 기능)을 가질 것이 요구되고 있어, 세퍼레이터는 통상의 전지의 사용 온도를 초과한 경우에, 미다공막을 폐색함으로써 셋다운한다.

[0019] 종래, 세퍼레이터로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등으로 이루어지는 미다공성 폴리올레핀 필름 등의 다공질 막이 일반적으로 사용되어 왔다. 그러나, 이들 폴리올레핀계 다공질막은 열수축성이 높기 때문에, 고온에서의 치수 안정성이 낮다고 하는 문제가 있어, 리튬 이온 이차 전지의 이상 가열에 의해 세퍼레이터 내의 공공이 폐색된 후에도 전지의 내부 온도가 상승한 경우에는, 세퍼레이터가 열수축 및 파손을 일으켜, 내부 단락이 일어나, 발화 등으로 이어질 위험성이 우려된다. 이들 고온 하에서의 전지의 안전성의 향상을 위해, 세퍼레이터의 내열 수축성의 향상이 요구되고 있다.

[0020] 본 발명자들이 예의 검토한바, 플루오로 모노머와 아미드 결합 함유 모노머의 공중합체를 함유하는 조성물을 사용하여, 세퍼레이터를 코팅함으로써, 세퍼레이터의 내열 수축성을 향상시킬 수 있음을 알아냈다.

[0021] 즉, 본 개시의 조성물은, 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 코팅하기 위한 조성물이며, 플루오로 모노머와 아미드 결합 함유 모노머의 공중합체를 함유하고 있고, 본 개시의 조성물을 세퍼레이터에 코팅함으로써, 세퍼레이터의 내열 수축성을 향상시킬 수 있는 것이다.

[0022] (공중합체)

[0023] 본 개시의 조성물은, 플루오로 모노머와 아미드 결합 함유 모노머의 공중합체를 함유한다.

[0024] 플루오로 모노머로서는, (1) sp^2 혼성 탄소 원자에 결합한 불소 원자를 갖는 올레핀, (2) 일반식: $CH_2=CX-COORf$ (식 중, X는 Cl, H 또는 알킬기, Rf는 플루오로알킬기)로 표시되는 모노머, (3) 일반식: $CH_2=CH-Rf$ (식 중, Rf는 플루오로알킬기)로 표시되는 모노머, (4) 일반식: $CH_2=CH-ORf$ (식 중, Rf는 플루오로알킬기)로 표시되는 모노머 등을 들 수 있다.

[0025] 알킬기로서는, 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 들 수 있고, 메틸기가 바람직하다.

[0026] 플루오로알킬기로서는, 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지된 플루오로알킬기가 바람직하다.

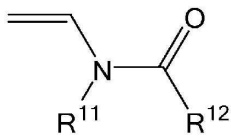
[0027] 플루오로 모노머로서는, 폴리머 주쇄를 구성하는 탄소 원자에 결합한 불소 원자를 상기 공중합체에 도입할 수 있고, 그것에 의해, 세퍼레이터를 코팅한 경우에, 세퍼레이터의 내열 수축성을 한층 향상시킬 수 있기 때문에, (1)이 바람직하고, 불화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 모노플루오로에틸렌, 트리플루오로스티렌, 및, 일반식: $CX_2=CXRf^1$ (식 중, X는 독립적으로 H 또는 F, X 중 적어도 1개는 F, Rf^1 은 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지된 플루오로알킬기)로 표시되는 플루오로 모노머로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다.

[0028] 플루오로 모노머로서는, 세퍼레이터를 코팅한 경우에, 세퍼레이터의 내열 수축성을 한층 더 향상시킬 수 있기 때문에, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 더욱 바람직하고, 테트라플루오로에틸렌이 특히 바람직하다.

[0029] 아미드 결합 함유 모노머는, 아미드 결합 및 중합성 비닐기를 함유하고 있다. 상기 아미드 결합이란, 카르보닐기와 질소 원자 사이의 결합을 말한다. 상기 중합성 비닐기로서는, 비닐기, 알릴기, 비닐에테르기, 비닐에스테르기, 아크릴기 등을 들 수 있다.

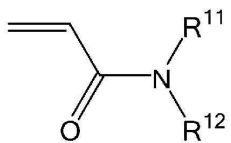
[0030] 아미드 결합 함유 모노머로서는, N-비닐-β-프로피오락탐, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-2-피페리돈, N-비닐-헵토락탐 등의 N-비닐락탐 화합물, N-비닐포름아미드, N-메틸-N-비닐아세트아미드 등의 비환상의 N-비닐아미드 화합물, N-알릴-N-메틸포름아미드, 알릴요소 등의 비환상의 N-알릴아미드 화합물, 1-(2-프로페닐)-2-피롤리돈 등의 N-알릴락탐 화합물, (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드 등의 아크릴아미드 화합물을 들 수 있다.

[0031] 아미드 결합 함유 모노머로서는, 또한,



[0032]

[0033] (식 중, R¹¹ 및 R¹²는, 독립적으로, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기)로 나타내어지는 화합물,



[0034]

[0035] (식 중, R¹¹ 및 R¹²는, 독립적으로, H 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기)로 나타내어지는 화합물 등도 들 수 있다.

[0036] 아미드 결합 함유 모노머로서는, 락탐환을 갖는 모노머가 바람직하다. 락탐환으로서는, 아미드 결합 및 탄소 원자에 의해 형성된 환이면 특별히 한정되지는 않고, 단환이어도 다환이어도 되지만, 단환인 것이 바람직하다. 또한, 락탐환은, 임의의 치환기를 갖는 것이어도 된다. 락탐환으로서는, 예를 들어 α-락탐환, β-락탐환, γ-락탐환, δ-락탐환, ε-카프로락탐환, ω-헵타락탐 등을 들 수 있다.

[0037] 아미드 결합 함유 모노머는, 락탐환을 형성하는 탄소 원자 또는 질소 원자에 결합한 수소 원자를 1개 이상 제거한 나머지의 원자단이, 중합성 비닐기에 직접적 또는 간접적으로 결합한 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 아미드 결합 함유 모노머는, 락탐환을 형성하는 탄소 원자 또는 질소 원자에 결합한 수소 원자를 1개 제거한 나머지의 원자단이, 비닐기 또는 알릴기에 결합한 구조를 가질 수 있다.

[0038] 아미드 결합 함유 모노머로서는, 그 중에서도, N-비닐-β-프로피오락탐, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-2-피페리돈, N-비닐-ε-카프로락탐 및 N-비닐-헵토락탐으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-2-피페리돈 및 N-비닐-ε-카프로락탐으로 이루어지는 군에서 선택되는

적어도 1종이 보다 바람직하고, N-비닐-2-피롤리돈이 더욱 바람직하다.

- [0039] 공중합체는, 플루오로 모노머 단위 및 아마이드 결합 함유 모노머 단위에 더하여, 다른 모노머 단위를 함유해도 된다. 다른 모노머로서는, 플루오로 모노머 및 아마이드 결합 함유 모노머와 공중합 가능한 모노머이면 특별히 한정되지는 않는다. 다른 모노머 단위로서는, 비닐에스테르 모노머 단위, 비닐에테르 모노머 단위, 폴리에틸렌 글리콜을 측쇄에 갖는 (메트)아크릴 모노머 단위, 폴리에틸렌글리콜을 측쇄에 갖는 비닐 모노머 단위, 장쇄 탄화수소기를 갖는 (메트)아크릴 모노머 단위, 장쇄 탄화수소기를 갖는 비닐 모노머 단위 등을 들 수 있다.
- [0040] 공중합체의 플루오로 모노머 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대하여, 75 내지 7몰%이며, 공중합체의 아마이드 결합 함유 모노머 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대하여, 25 내지 93몰%인 것이 바람직하다.
- [0041] 공중합체의 플루오로 모노머 단위의 함유량은, 보다 바람직하게는 60몰% 이하이며, 더욱 바람직하게는 55몰% 이하이며, 특히 바람직하게는 50몰% 이하이며, 가장 바람직하게는 45몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 15몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 20몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 35몰% 이상이며, 가장 바람직하게는 40몰% 이상이다.
- [0042] 공중합체의 아마이드 결합 함유 모노머 단위의 함유량은, 보다 바람직하게는 40몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 45몰% 이상이며, 특히 바람직하게는 50몰% 이상이며, 가장 바람직하게는 55몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 85몰% 이하이며, 더욱 바람직하게는 80몰% 이하이며, 특히 바람직하게는 65몰% 이하이며, 가장 바람직하게는 60몰% 이하이다.
- [0043] 공중합체의 다른 모노머 단위의 함유량은, 바람직하게는 50몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 35몰% 이하이며, 더욱 바람직하게 25몰% 이하이며, 보다 더 바람직하게는 15몰% 이하이며, 특히 바람직하게는 5몰% 이하이며, 바람직하게는 0몰% 이상이다.
- [0044] 또한, 공중합체는, 실질적으로 플루오로 모노머 단위와 아마이드 결합 함유 모노머 단위만을 함유하는 공중합체여도 된다.
- [0045] 공중합체의 조성은, 예를 들어 ¹H-NMR 및 ¹⁹F-NMR에 의해 측정할 수 있다.
- [0046] 공중합체의 중량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)은, 바람직하게는 10000 내지 500000이며, 보다 바람직하게는 15000 이상이며, 더욱 바람직하게는 20000 이상이며, 특히 바람직하게는 30000 이상이며, 보다 바람직하게는 400000 이하이다. 중량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 용매로서 디메틸포름아미드를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0047] (공중합체의 제조 방법)
- [0048] 공중합체는, 플루오로 모노머, 아마이드 결합 함유 모노머, 및 필요하면 다른 모노머를 반응기 중에서 중합하는 제조 방법에 의해, 적합하게 제조할 수 있다.
- [0049] 중합 방법으로서, 현탁 중합, 유화 중합, 용액 중합 등의 방법을 채용할 수 있다.
- [0050] 또한, 높은 분자량을 갖는 공중합체를 제조할 수 있기 때문에, 각종 중합 방법 중에서도 불소 함유 용매를 사용한 중합 방법이 바람직하다. 공중합체는, 예를 들어 불소 함유 용매 중에서, 적어도 플루오로 모노머 및 아마이드 결합 함유 모노머를 중합하여 공중합체를 얻는 제조 방법에 의해, 적합하게 제조할 수 있다.
- [0051] 불소 함유 용매로서는, CH₃CClF₂, CH₃CCl₂F, CF₃CF₂CCl₂H, CF₂C1CF₂CFHC1 등의 하이드로클로로플루오로알칸류; CF₂C1CFC1CF₂CF₃, CF₃CFC1CFC1CF₃ 등의 클로로플루오로알칸류; 퍼플루오로시클로부탄, CF₃CF₂CF₂CF₃, CF₃CF₂CF₂CF₂CF₃, CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃ 등의 퍼플루오로알칸류; CF₂HCF₂CF₂CF₂H, CF₃CFHCFC₂CF₂CF₃, CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂H, CF₃CF₂CFHCFC₂CF₃, CF₃CFHCFC₂CF₂CF₃, CF₂HCF₂CF₂CF₂CF₂H, CF₂HCFHCFC₂CF₂CF₃, CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂H, CF₃CH(CF₃)CF₃CF₂CF₃, CF₃CF(CF₃)CFHCFC₂CF₃, CF₃CF(CF₃)CFHCFC₂CF₃, CF₃CH(CF₃)CFHCFC₂CF₃, CF₂HCF₂CF₂CF₂CF₂CF₂H, CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CH₂CH₃, CF₃CH₂CF₂CH₃ 등의 하이드로플루오로카본류; F(CF₂)₄OCH₃, F(CF₂)₄OC₂H₅, (CF₃)₂CFOCH₃, F(CF₂)₃OCH₃ 등의 (퍼플루오로알킬)알킬에테르류; CF₃CH₂OCF₂CHF₂, CHF₂CF₂CH₂OCF₂CHF₂, CF₃CF₂CH₂OCF₂CHF₂ 등의 히드로플루오로알킬에테르류 등을 들 수 있다.
- [0052] 불소 함유 용매로서는, 한층 더 높은 분자량을 갖는 공중합체를 제조할 수 있기 때문에, 하이드로플루오로카본류, (퍼플루오로알킬)알킬에테르류 및 히드로플루오로알킬에테르류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이

바람직하고, 히드로플루오로알킬에테르류가 보다 바람직하다.

- [0053] 불소 함유 용매로서는, 그 중에서도, $CF_3CH_2CF_2CH_3$, $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$, $CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2$ 및 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CHF_2$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 가 보다 바람직하다.
- [0054] 상기 중합에 있어서는, 중합 개시제, 계면 활성제 및 연쇄 이동제를 사용할 수 있고, 각각 종래 공지된 것을 사용할 수 있다.
- [0055] 중합 개시제로서는, 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있다. 중합 개시제로서는, 예를 들어
- [0056] 디노르말프로필퍼옥시디카르보네이트, 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트, 디sec-부틸퍼옥시디카르보네이트 등의 디알킬퍼옥시카르보네이트류;
- [0057] t-부틸퍼옥시이소부티레이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시피발레이트 등의 퍼옥시에스테르류;
- [0058] 디t-부틸퍼옥사이드 등의 디알킬퍼옥사이드류;
- [0059] 디[플루오로(또는 플루오로클로로)아실]퍼옥사이드류;
- [0060] 등을 대표적인 것으로서 들 수 있다.
- [0061] 디[플루오로(또는 플루오로클로로)아실]퍼옥사이드류로서는, [(RfCOO)-]₂(Rf는, 퍼플루오로알킬기, ω-하이드로 퍼플루오로알킬기 또는 플루오로클로로알킬기)로 표시되는 디아실퍼옥사이드를 들 수 있다.
- [0062] 디[플루오로(또는 플루오로클로로)아실]퍼옥사이드류로서는, 예를 들어 디(ω-하이드로-도데카플루오로헵타노일)퍼옥사이드, 디(ω-하이드로-테트라데카플루오로옥타노일)퍼옥사이드, 디(ω-하이드로-헥사데카플루오로노나노일)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로부틸)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로팔레릴)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로헥사노일)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로헵타노일)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로옥타노일)퍼옥사이드, 디(퍼플루오로노나노일)퍼옥사이드, 디(ω-클로로-헥사플루오로부틸)퍼옥사이드, 디(ω-클로로-데카플루오로헥사노일)퍼옥사이드, 디(ω-클로로-테트라데카플루오로옥타노일)퍼옥사이드, ω-하이드로-도데카플루오로헵타노일-ω-
- [0063] 하이드로헥사데카플루오로노나노일-퍼옥사이드, ω-클로로-헥사플루오로부틸-ω-클로로-데카플루오로헥사노일-퍼옥사이드, ω-하이드로도데카플루오로헵타노일-퍼플루오로부틸-퍼옥사이드, 디(디클로로헵타플루오로부타노일)퍼옥사이드, 디(트리클로로옥타플루오로헥사노일)퍼옥사이드, 디(테트라클로로운데카플루오로옥타노일)퍼옥사이드, 디(펜타클로로테트라데카플루오로데카노일)퍼옥사이드, 디(운데카클로로트리아콘타플루오로도코사노일)퍼옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0064] 연쇄 이동제의 존재 하에 중합함으로써, 얻어지는 공중합체의 용액 점도, 중량 평균 분자량 등을 적절하게 조정할 수 있다. 연쇄 이동제로서는, 예를 들어 에탄, 이소펜탄, n-헥산, 시클로헥산 등의 탄화수소류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족류; 아세톤 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 아세트산에스테르류; 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 메틸머캅탄 등의 머캅탄류; 사염화탄소, 클로로포름, 염화메틸렌, 염화메틸 등의 할로겐화탄화수소 등을 들 수 있다.
- [0065] 중합 온도는, 특별히 한정되지는 않지만, 중합 속도 및 조온에 요하는 비용의 관점에서, 바람직하게는 0 내지 95℃이고, 보다 바람직하게는 15 내지 95℃이다.
- [0066] 중합 압력은, 특별히 한정되지는 않지만, 중합 속도 및 반응기의 내압의 관점에서, 바람직하게는 0.3 내지 1.5MPaG이며, 보다 바람직하게는 0.4MPaG 이상이며, 보다 바람직하게는 1.0MPaG 이하이다.
- [0067] 중합 종료 후, 공중합체가 슬러리로서 얻어지는 경우에는, 반응기로부터 슬러리를 빼내어, 세정하고, 건조함으로써, 공중합체를 회수할 수 있다.
- [0068] (무기 필러)
- [0069] 본 개시의 조성물은, 또한, 무기 필러를 함유하는 것이 바람직하다. 본 개시의 조성물이 무기 필러를 함유함으로써, 세퍼레이터의 내열 수축성을 한층 향상시킬 수 있다.

[0070] 무기 필러로서는, Mg, Al, Si, Ti, Zr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 무기 필러가 바람직하다.

[0071] 무기 필러로서는, 금속 산화물 입자 및 금속 수산화물 입자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 또한, 무기 필러로서는, Mg, Al, Si, Ti, Zr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 금속 산화물 입자가 보다 바람직하다.

[0072] 금속 산화물 입자로서는, 산화마그네슘, 산화규소, 산화알루미늄, 산화바륨, 산화지르코늄 및 산화티타늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0073] 금속 수산화물 입자로서는, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄 및 수산화지르코늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0074] 무기 필러로서는, 그 중에서도, 산화마그네슘, 산화규소, 산화알루미늄 및 산화지르코늄으로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 산화마그네슘 및 산화알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.

[0075] 무기 필러의 평균 입자경은, 바람직하게는 25 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 10 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 5 μm 이하이며, 특히 바람직하게는 1 μm 이하이며, 바람직하게는 0.02 μm 이상이다. 무기 필러의 평균 입자경은, 투과형 전자 현미경, 레이저식 입도 분포 측정 장치 등에 의해 측정하여 얻어지는 값이다.

[0076] 본 개시의 조성물에 있어서, 공중합체와 무기 필러의 함유 비율[(공중합체)/(무기 필러)]은, 질량비로, 바람직하게는 0.1/99.9 내지 49.9/50.1이며, 보다 바람직하게는 1/99 이상이며, 더욱 바람직하게는 5/95 이상이며, 특히 바람직하게는 10/90 이상이며, 보다 바람직하게는 45/55 이하이며, 더욱 바람직하게는 40/60 이하이다.

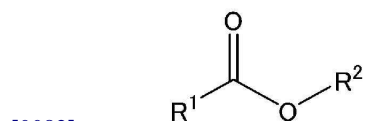
[0077] (용매)

[0078] 본 개시의 조성물은, 또한, 용매를 함유하는 것이 바람직하다.

[0079] 용매로서는, 예를 들어 물; N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 등의 질소 함유계 유기 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매; 테트라히드로푸란, 디옥산, 에틸셀로솔브, 메틸셀로솔브, 디글라임, 트리글라임 등의 에테르계 용매; 크실렌, 톨루엔, 솔벤트나프타 등의 방향족 탄화수소계 용매; n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, n-운데칸, n-도데칸, 미네랄 스피릿 등의 지방족 탄화수소계 용매; 그것들의 혼합 용제 등을 들 수 있다.

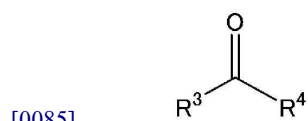
[0080] 또한, 용매로서, 일반식 (1)로 표시되는 에스테르(1) 및 일반식 (2)로 표시되는 케톤(2)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용할 수도 있다.

[0081] 일반식 (1):



[0083] (식 중, R¹ 및 R²는, 독립적으로, H, C₁ 내지 C₁₀의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, 또는, C₆ 내지 C₁₀의 방향족기임)

[0084] 일반식 (2):



[0086] (식 중, R³ 및 R⁴는, 독립적으로, H, C₁ 내지 C₁₀의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, 또는, C₆ 내지 C₁₀의 방향족기임)

- [0087] 일반식 (1)에 있어서의 R^1 및 R^2 는, 독립적으로, H, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, 또는, C_6 내지 C_{10} 의 방향족기이다.
- [0088] R^1 의 지방족기의 탄소수는, 1 내지 10이며, 바람직하게는 2 이상이며, 보다 바람직하게는 3 이상이며, 바람직하게는 7 이하이며, 보다 바람직하게는 5 이하이다. R^1 의 지방족기로서는, 알킬기가 바람직하다. 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분지쇄상이어도 된다.
- [0089] R^1 의 방향족기의 탄소수는, 6 내지 10이다. 방향족기의 방향족환의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자는, 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 된다. 치환기로서는, 메틸기 등의 알킬기, 염소 원자 등의 할로기 등을 들 수 있다. R^1 의 방향족기로서는, 페닐기 또는 벤질기가 바람직하다.
- [0090] R^1 로서는, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 또는 분지쇄상의 지방족기가 바람직하고, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기 또는 C_2 내지 C_{10} 의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알케닐기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 비닐기, 이소프로페닐기, 부틸기 또는 펜틸기가 바람직하고, 프로필기, 부틸기 또는 펜틸기가 보다 바람직하다. 이들 기는, 직쇄상 또는 분지쇄상 중 어느 것이어도 되지만, 직쇄상인 것이 바람직하다.
- [0091] R^2 의 지방족기의 탄소수는, 1 내지 10이며, 바람직하게는 3 이상이며, 보다 바람직하게는 4 이상이며, 바람직하게는 8 이하이며, 보다 바람직하게는 6 이하이다. R^2 의 지방족기로서는, 알킬기가 바람직하다. 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분지쇄상이어도 된다.
- [0092] R^2 의 방향족기의 탄소수는, 6 내지 10이다. 방향족기의 방향족환의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자는, 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 된다. 치환기로서는, 메틸기 등의 알킬기, 염소 원자 등의 할로기 등을 들 수 있다. R^2 의 방향족기로서는, 페닐기 또는 벤질기가 바람직하다.
- [0093] R^2 로서는, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 또는 분지쇄상의 지방족기가 바람직하고, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 또는 헥실기가 바람직하고, 부틸기, 펜틸기 또는 헥실기가 보다 바람직하다. 이들 기는, 직쇄상 또는 분지쇄상 중 어느 것이어도 되지만, 직쇄상인 것이 바람직하다.
- [0094] 일반식 (1)로 표시되는 에스테르(1)로서는, 아세트산에틸, 부티르산에틸, 메타크릴산부틸, 프로피온산프로필, 부티르산에틸, 부티르산부틸, 펜탄산부틸, 헥산산부틸, 부티르산펜틸, 펜탄산펜틸, 헥산산펜틸, 부티르산헥실, 펜탄산헥실 및 헥산산헥실로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 부티르산부틸이 보다 바람직하다.
- [0095] 일반식 (2)에 있어서의 R^3 및 R^4 는, 독립적으로, H, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 혹은 분지쇄상의 지방족기, 또는, C_6 내지 C_{10} 의 방향족기이다.
- [0096] R^3 및 R^4 의 지방족기의 탄소수는, 1 내지 10이며, 바람직하게는 3 이하이며, 보다 바람직하게는 2 이하이다. R^3 의 지방족기로서는, 알킬기가 바람직하다. 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분지쇄상이어도 된다.
- [0097] R^3 및 R^4 의 방향족기의 탄소수는, 6 내지 10이다. 방향족기의 방향족환의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자는, 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 된다. 치환기로서는, 메틸기 등의 알킬기, 염소 원자 등의 할로기 등을 들 수 있다. R^3 및 R^4 의 방향족기로서는, 페닐기 또는 벤질기가 바람직하다.
- [0098] R^3 및 R^4 로서는, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 또는 분지쇄상의 지방족기가 바람직하고, C_1 내지 C_{10} 의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 또는 헥실기가 바람직하고, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하다. 이들 기는, 직쇄상 또는 분지쇄상 중 어느 것이어도 되지만, 직쇄상인 것이 바람직하다.
- [0099] 일반식 (2)로 표시되는 케톤(2)으로서, 아세톤 및 메틸에틸케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종

이 바람직하다.

- [0100] 용매로서, 물을 사용할 수도 있다. 예를 들어, 수중에서 모노머를 유화 중합하는 제조 방법에 의해 공중합체를 제조하는 경우에는, 통상 공중합체 및 물을 함유하는 중합 조성물이 얻어지므로, 중합 조성물에 포함되는 물을, 본 개시의 조성물 용매로서 사용할 수 있다.
- [0101] 본 개시의 조성물은, 그 중에서도, 조성물의 안정성, 도공성이 우수한 점에서, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰, 아세톤 및 메틸에틸케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하고, N-메틸-2-피롤리돈을 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0102] 본 개시의 조성물이 공중합체 및 용매를 함유하는 경우, 공중합체의 함유량은, 조성물의 질량에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 20질량%이며, 보다 바람직하게는 1질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 3질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 10질량% 이상이며, 가장 바람직하게는 13질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 16질량% 이하이다.
- [0103] (그 밖의 성분)
- [0104] 본 개시의 조성물은, 또한, 유기 필러를 함유해도 된다. 유기 필러로서는, 비도전성의 가교 폴리머가 바람직하고, 가교 폴리스티렌, 가교 폴리메타크릴레이트, 가교 아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0105] 본 개시의 조성물은, 또한, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴니트릴, 폴리아미드이미드, 아크릴 고무, 카르복시알킬셀룰로오스, 알킬셀룰로오스, 히드록시알킬셀룰로오스 등의 다른 폴리머를 함유해도 된다.
- [0106] (전기 화학 디바이스용 세퍼레이터)
- [0107] 본 개시의 조성물을 사용함으로써, 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 제작할 수 있다. 본 개시의 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터는, 기재와, 상기 조성물로 형성되는 코팅층을 구비하고 있다.
- [0108] 기재와 코팅층은 직접 접촉되어 있어도 되고, 다른 층을 통해 접촉되어 있어도 되지만, 코팅층이 기재 상에 직접 형성되어 있는 것이 바람직하다. 코팅층은, 기재의 편측에만 마련되어도 되고, 양측에 마련되어도 된다. 또한, 코팅층은, 코팅층이 마련되는 기재의 전부를 덮도록 마련되어도 되고, 일부만을 덮도록 마련되어도 된다.
- [0109] 코팅층의 중량은, 코팅층을 기재의 편측에만 형성하는 경우에는, 내열 수축성, 전극과의 접촉성 및 이온 전도성의 관점에서, 0.5 내지 50.0g/m²의 범위가 바람직하다. 기재의 양측에 코팅층을 형성하는 경우의 코팅층의 중량은, 바람직하게는 1.0g/m² 이상이며, 보다 바람직하게는 3.0g/m² 이상이며, 바람직하게는 25.0g/m² 이하이며, 보다 바람직하게는 20.0g/m² 이하이다.
- [0110] 편측당 코팅층의 두께는, 바람직하게는 1 내지 5 μ m이다. 코팅층의 두께가 상기 범위에 있으면, 과막 강도와 절연성을 확보할 수 있고, 또한 기재의 결이 커지기 어렵다.
- [0111] 기재로서는, 내부에 공공 내지 공극을 갖는 다공성 기재가 바람직하다. 다공성 기재로서는, 미다공막이나, 부직포, 종이상 시트 등의 섬유상물로 이루어지는 다공성 시트, 혹은, 이들 미다공막이나 다공성 시트에 다른 다공성층을 1층 이상 적층시킨 복합 코팅층 등을 들 수 있다. 또한, 미다공막이란, 내부에 다수의 미세 구멍을 갖고, 이들 미세 구멍이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능하게 된 막을 의미한다.
- [0112] 기재를 구성하는 재료는, 전기 절연성을 갖는 유기 재료 혹은 무기 재료 중 어느 것이라도 사용할 수 있다. 특히, 기재에 섫다운 기능을 부여하는 관점에서는, 기재의 구성 재료로서, 유기 재료를 사용하는 것이 바람직하고, 열가소성 수지를 사용하는 것이 보다 바람직하고, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르 및 폴리아세탈로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0113] 섫다운 기능이란, 전지 온도가 높아진 경우에, 열가소성 수지가 용해되어 기재의 구멍을 폐색함으로써 이온의 이동을 차단하여, 전지의 열폭주를 방지하는 기능을 말한다. 열가소성 수지로서는, 용점 200℃ 미만의 열가소성 수지가 적당하며, 특히 폴리올레핀이 바람직하다.
- [0114] 폴리올레핀을 사용한 기재로서는 폴리올레핀 미다공막이 적합하다. 폴리올레핀 미다공막으로서, 충분한 역학 물성과 이온 투과성을 가진, 종래의 비수계 이차 전지용 세퍼레이터에 적용되어 있는 폴리올레핀 미다공막을 사

용할 수 있다. 그리고, 폴리올레핀 미다공막은, 상술한 섀다운 기능을 갖는다고 하는 관점에서, 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하다.

- [0115] 폴리올레핀의 중량 평균 분자량은 10만 내지 500만의 것이 적합하다. 중량 평균 분자량이 10만보다 작으면, 충분한 역학 물성을 확보하는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 500만보다 커지면, 섀다운 특성이 나빠지는 경우나, 성형이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0116] 이와 같은 폴리올레핀 미다공막은, 예를 들어 이하의 방법으로 제조 가능하다. 즉, (i) 용융한 폴리올레핀 수지를 T-다이로부터 압출하여 시트화하는 공정, (ii) 상기 시트에 결정화 처리를 실시하는 공정, (iii) 시트를 연신하는 공정, 및 (iv) 시트를 열처리하는 공정을 순차적으로 실시하여, 미다공막을 형성하는 방법을 들 수 있다. 또한, (i) 유동 파라핀 등의 가소제와 함께 폴리올레핀 수지를 용융하고, 이것을 T-다이로부터 압출하고, 이것을 냉각하여 시트화하는 공정, (ii) 시트를 연신하는 공정, (iii) 시트로부터 가소제를 추출하는 공정, 및 (iv) 시트를 열처리하는 공정을 순차적으로 실시하여 미다공막을 형성하는 방법 등도 들 수 있다.
- [0117] 섬유상물로 이루어지는 다공성 시트로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 방향족 폴리아미드나 폴리아미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르이미드 등의 내열성 고분자 등으로 이루어지는 섬유상물, 혹은, 이들 섬유상물의 혼합물로 이루어지는 다공성 시트를 사용할 수 있다.
- [0118] 기재는, 또한 기능층을 적층한 복합 기재여도 된다. 복합 기재는, 기능층에 의해 한층 더한 기능 부가가 가능해지는 점에서 바람직하다. 기능층으로서, 예를 들어 내열성을 부여한다고 하는 관점에서는, 내열성 수지로 이루어지는 다공질층이나, 내열성 수지 및 무기 필러로 이루어지는 다공질층을 사용할 수 있다. 내열성 수지로서는, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리에테르케톤, 및 폴리에테르이미드에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 내열성 고분자를 들 수 있다. 무기 필러로서는, 알루미늄 등의 금속 산화물이나, 수산화마그네슘 등의 금속 수산화물 등을 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 복합화의 방법으로서, 다공성 시트에 기능층을 코팅하는 방법, 접착제로 접합하는 방법, 열압착하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0119] 기재로서는, 상술한 것 중에서도, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르 및 폴리아세탈로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 다공성 기재가 바람직하다.
- [0120] 기재의 막 두께는, 양호한 역학 물성과 내부 저항을 얻는 관점에서, 5 내지 50 μm 의 범위가 바람직하다. 상기 막 두께의 상한은 보다 바람직하게는 40 μm , 더욱 바람직하게는 30 μm 이다. 또한, 상기 막 두께의 하한은 보다 바람직하게는 10 μm 이다.
- [0121] 기재의 걸리값은, 500sec/100ccAir 이하가 바람직하고, 300sec/100ccAir 이하가 보다 바람직하다. 상기 걸리값은, 또한, 50sec/100ccAir 이상이 바람직하다. 걸리값은, JIS P 8117에 따라, 걸리식 텐소미터로 측정하여 얻어지는 값이다.
- [0122] 기재의 공공률은, 30 내지 70%가 바람직하고, 35 내지 60%가 보다 바람직하다. 공공률은, 하기 식에 의해 산출하는 값이다.
- [0123] $\text{공공률} = (1 - \text{시료 질량}(\text{g}) / (\text{시료 밀도}(\text{g}/\text{cm}^3) \times \text{시료 체적}(\text{cm}^3))) \times 100$
- [0124] 여기에서의 시료 체적(cm^3)은, $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times \text{두께}(\text{cm})$ 로 산출한다.
- [0125] 기재의 평균 구멍 직경은, 0.01 내지 0.5 μm 가 바람직하고, 0.1 내지 0.3 μm 가 보다 바람직하다. 평균 구멍 직경은, 가스 흡착법으로 BET식을 적용하여, 기재의 비표면적(m^2/g)을 측정하고, 기재의 단위 면적당 중량(g/m^2)을 승산하여 기재 1 m^2 당 공공 표면적 S를 산출한다. 별도로, 공공률로부터 기재 1 m^2 당 공공 체적 V를 산출한다. 얻어진 값을 사용하여 다음 식으로부터 평균 구멍 직경(직경) d를 산출한다.
- [0126] $d = 4 \cdot V / S$
- [0127] 기재의 걸리값, 공공률 및 평균 구멍 직경이 상기 범위에 있으면, 우수한 이온 투과성을 갖는 세퍼레이터가 얻어져, 양호한 충전 특성 갖는 전지를 얻을 수 있다.
- [0128] 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터는, 상기 조성물을 기재 상에 코팅함으로써 제조할 수 있다. 코팅의 방법은, 기재의 표면을, 조성물로 형성되는 코팅층으로 덮을 수 있는 방법이면 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 상

기 조성물을 기재 상에 도포하고, 도포막을 건조시키는 방법을 들 수 있다. 코팅의 방법으로서, 보다 구체적으로는, 상기 조성물을, 기재에 물 코팅하는 방법, 상기 조성물에 기재를 디핑하는 방법, 상기 조성물을 기재에 도공하고 또한 적절한 응고액에 침지하여 제작하는 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 조성물을 사용하여 필름을 제작하고, 얻어진 필름과 기재를 라미네이트 등의 방법에 의해 적층함으로써, 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 제조해도 된다. 상기 조성물을 사용하여 필름을 제작하는 방법으로서, 상기 조성물을, 폴리에스테르 필름, 알루미늄 필름 등의 평활한 표면을 갖는 필름 상에 캐스트한 후, 박리한다고 하는 방법을 예시할 수 있다.

- [0129] 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터의 투기도는, 1000s/100mL 이하가 바람직하고, 800s/100mL 이하가 보다 바람직하고, 500s/100mL 이하가 더욱 바람직하고, 50s/100mL 이상이 바람직하다. 투기도는, 투기도 시험기를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0130] 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터의 걸리값은, 1000sec/100ccAir 이하가 바람직하고, 800sec/100ccAir 이하가 보다 바람직하고, 500sec/100ccAir 이하가 더욱 바람직하다. 상기 걸리값은 또한, 50sec/100ccAir 이상이 바람직하다. 걸리값은, JIS P 8117에 따라, 걸리식 덴소미터로 측정하여 얻어지는 값이다.
- [0131] 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터는, 걸리값의 상승률이 500% 이하인 것이 바람직하고, 400% 이하인 것이 보다 바람직하고, 250% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 걸리값의 상승률은 또한, 103% 이상인 것이 바람직하다. 걸리값의 상승률은 다음 식으로부터 구할 수 있다.
- [0132] 걸리값 상승률(%)=(전기 화학 디바이스용 세퍼레이터의 걸리값/기재만의 걸리값)×100
- [0133] (전기 화학 디바이스)
- [0134] 본 개시의 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터는, 전기 화학 디바이스에 적용할 수 있다. 본 개시의 전기 화학 디바이스는, 상기 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 구비하고 있다.
- [0135] 전기 화학 디바이스로서는, 이차 전지, 커패시터 등의 전지를 들 수 있다. 전지는, 일차 전지여도 되고, 축전지(이차 전지) 또는 축전 소자여도 된다. 전지는 비수 전해액 전지여도 된다. 비수 전해액 전지에는, 전해액 및 발전 소자를 구비하는 전지가 모두 포함된다. 비수 전해액 전지로서는, 예를 들어 리튬 이온 일차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 니켈 수소 전지, 리튬 이온 커패시터, 전기 이중층 커패시터 등을 들 수 있다.
- [0136] 본 개시의 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터는, 정극, 부극 및 비수 전해액과 함께, 이차 전지를 구성할 수 있다. 이차 전지로서는, 그 중에서도 리튬 이온 이차 전지가 특히 바람직하다. 이하에, 본 개시의 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 리튬 이온 이차 전지에 적용한 경우의 대표적인 구성에 대하여 설명하지만, 본 개시의 전기 화학 디바이스는 이들 구성에 한정되는 것은 아니다.
- [0137] 정극은, 정극의 재료인 정극 활물질을 포함하는 정극 합제와, 집전체로 구성된다.
- [0138] 정극 활물질로서는, 전기 화학적으로 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 것이면 특별히 제한은 없다. 리튬과 적어도 1종의 전이 금속을 함유하는 물질이 바람직하고, 예를 들어 리튬·코발트 복합 산화물, 리튬·니켈 복합 산화물, 리튬·망간 복합 산화물 등의 리튬 전이 금속 복합 산화물, 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물 등을 들 수 있다.
- [0139] 정극 합제는, 또한, 결합제, 증점제, 도전재를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0140] 결합제로서는, 전극 제조 시에 사용하는 용매나 전해액에 대하여 안전한 재료이면, 임의의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌·부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0141] 증점제로서는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 산화스타치, 인산스타치, 카제인 등을 들 수 있다.
- [0142] 정극의 도전재로서는, 그래파이트, 카본 블랙, 카본 나노튜브, 카본 파이버 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다.
- [0143] 정극용 집전체의 재질로서는, 알루미늄, 티타늄 혹은 탄탈 등의 금속, 또는, 그 합금을 들 수 있다. 그 중에서도, 알루미늄 또는 그 합금이 바람직하다.

- [0144] 정극의 제조는, 통상의 방법에 의하면 된다. 예를 들어, 상기 정극 활물질에, 상술한 결합제, 증점제, 도전제, 용매 등을 첨가하여 슬러리상의 정극 합제로 하고, 이것을 집전체에 도포하고, 건조시킨 후에 프레스하여 고밀도화하는 방법을 들 수 있다.
- [0145] 부극은, 부극 재료를 포함하는 부극 합제와, 집전체로 구성된다.
- [0146] 부극 재료로서는, 다양한 열분해 조건에서의 유기물의 열분해물이나 인조 흑연, 천연 흑연 등의 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 탄소질 재료; 산화주석, 산화규소 등의 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 금속 산화물 재료; 리튬 금속; 다양한 리튬 합금 등을 들 수 있다. 이들 부극 재료는, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0147] 리튬 이온을 흡장·방출 가능한 탄소질 재료로서는, 다양한 원료로부터 얻은 이흑연성 피치의 고온 처리에 의해 제조된 인조 흑연 혹은 정제 천연 흑연, 또는, 이들 흑연에 피치 그 밖의 유기물로 표면 처리를 실시한 후 탄화하여 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0148] 부극 합제는, 또한, 결합제, 증점제, 도전제를 포함하는 것이 바람직하다. 결합제로서는, 상술한, 정극에 사용할 수 있는 결합제와 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 증점제로서는, 상술한, 정극에 사용할 수 있는 증점제와 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 부극의 도전제로서는, 구리나 니켈 등의 금속 재료; 그래파이트, 카본 블랙 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다.
- [0149] 부극용 집전체의 재질로서는, 구리, 니켈 또는 스테인리스 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 박막으로 가공하기 쉽다고 하는 점, 및, 비용의 점에서 구리가 바람직하다.
- [0150] 부극의 제조는, 통상의 방법에 의하면 된다. 예를 들어, 상기 부극 재료에, 상술한 결합제, 증점제, 도전제, 용매 등을 첨가하여 슬러리상으로 하고, 집전체에 도포하고, 건조시킨 후에 프레스하여 고밀도화하는 방법을 들 수 있다.
- [0151] 비수 전해액으로서, 공지의 전해질염을 공지의 전해질염 용해용 유기 용매에 용해한 것을 사용해도 된다.
- [0152] 전해질염 용해용 유기 용매로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, γ -부티로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트 등의 탄화수소계 용매; 플루오로에틸렌카르보네이트, 플루오로에테르, 불소화카르보네이트 등의 불소계 용매의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [0153] 전해질염으로서, LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCl , LiBr , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, 탄산세슘 등을 들 수 있다.
- [0154] 전해질염의 농도는, 0.8몰/리터 이상이 바람직하고, 1.0몰/리터 이상이 보다 바람직하다. 상한은 전해질염 용해용 유기 용매에도 의하지만, 통상 1.5몰/리터이다.
- [0155] 리튬 이온 이차 전지의 형상은 임의이며, 예를 들어 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형, 대형 등의 형상을 들 수 있다. 또한, 정극, 부극, 세퍼레이터의 형상 및 구성은, 각각의 전지의 형상에 따라서 변경하여 사용할 수 있다.
- [0156] 이상, 실시 형태를 설명하였지만, 특히 청구 범위의 취지 및 범위로부터 이탈하지 않고, 형태나 상세의 다양한 변경이 가능한 것이 이해될 것이다.
- [0157] <1> 본 개시의 제1 관점에 의하면, 플루오로 모노머 단위와 아미드 결합 함유 모노머 단위를 함유하는 공중합체를 함유하는, 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 코팅하기 위한 조성물이 제공된다.
- [0158] <2> 본 개시의 제2 관점에 의하면, 플루오로 모노머가, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 및, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 제1 관점에 의한 조성물이 제공된다.
- [0159] <3> 본 개시의 제3 관점에 의하면, 아미드 결합 함유 모노머가, 락탐환을 갖는 제1 또는 제2 관점에 의한 조성물이 제공된다.
- [0160] <4> 본 개시의 제4 관점에 의하면, 아미드 결합 함유 모노머가, N-비닐-2-피롤리돈인 제1 내지 제3 관점 중 어느 것에 의한 조성물이 제공된다.

- [0161] <5> 본 개시의 제5 관점에 의하면, 공중합체의 플루오로 모노머 단위의 함유량이, 전체 단량체 단위에 대하여, 75 내지 7몰%이며, 공중합체의 아미드 결합 함유 모노머의 단위 함유량이, 전체 단량체 단위에 대하여, 25 내지 93몰%인 제1 내지 제4 관점 중 어느 것에 의한 조성물이 제공된다.
- [0162] <6> 본 개시의 제6 관점에 의하면, 또한, 무기 필러를 함유하는 제1 내지 제5 관점 중 어느 것에 의한 조성물이 제공된다.
- [0163] <7> 본 개시의 제7 관점에 의하면, 또한, Mg, Al, Si, Ti, Zr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 무기 필러를 함유하는 제1 내지 제6 관점 중 어느 것에 의한 조성물이 제공된다.
- [0164] <8> 본 개시의 제8 관점에 의하면, 또한, 무기 필러를 함유하고 있고, 공중합체와 무기 필러의 함유 비율 (공중합체):(무기 필러)가 질량비로, 0.1: 99.9 내지 49.9: 50.1인 제1 내지 제7 관점 중 어느 것에 의한 조성물이 제공된다.
- [0165] <9> 본 개시의 제9 관점에 의하면, 또한, 용매를 함유하는 제1 내지 제8 관점 중 어느 것에 의한 조성물이 제공된다.
- [0166] <10> 본 개시의 제10 관점에 의하면, 기재와, 제1 내지 제9 중 어느 관점에 의한 조성물로 형성되는 코팅층을 구비하는 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터가 제공된다.
- [0167] <11> 본 개시의 제11 관점에 의하면, 기재가, 유기 재료로 형성되어 있는 제10 관점에 의한 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터가 제공된다.
- [0168] <12> 본 개시의 제12 관점에 의하면, 제10 또는 제11 관점에 의한 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 구비하는 전기 화학 디바이스가 제공된다.
- [0169] <13> 본 개시의 제13 관점에 의하면, 제10 또는 제11 관점에 의한 전기 화학 디바이스용 세퍼레이터를 구비하는 이차 전지가 제공된다.
- [0170] **실시예**
- [0171] 다음으로 본 개시의 실시 형태에 대하여 실시예를 들어 설명하지만, 본 개시는 이러한 실시예에만 한정되는 것은 아니다.
- [0172] 실시예의 각 수치는 이하의 방법에 의해 측정하였다.
- [0173] <폴리머의 단량체 조성>
- [0174] NMR 분석 장치(애질런트·테크놀로지사제, VNS400MHz)를 사용하여, ¹H-NMR 및 ¹⁹F-NMR 측정으로 폴리머의 중클로로포름 용액 상태에서, 폴리머의 단량체 조성을 측정하였다.
- [0175] <중량 평균 분자량>
- [0176] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다. 도소사제의 AS-8010, CO-8020, 칼럼(GMHHR-H를 3개 직렬로 접속), 및, 시마즈 세이사쿠쇼사제 RID-10A를 사용하고, 용매로서 디메틸포름아미드(DMF)를 유속 1.0ml/분으로 흐르게 하여 측정된 데이터(레퍼런스: 폴리스티렌)로부터 산출하였다.
- [0177] <투기도>
- [0178] 투기도 시험기(구마가이 리끼 고교사제)에 의해 측정하였다. 기체가, 눈금으로 0ml로부터 25ml까지 통과하는데 요한 시간(s)을 4배 함으로써, 투기도(s/100ml)를 산출하였다.
- [0179] <도막 두께>
- [0180] 고정밀도 두께 측정기(HKT-1240)에 의해 측정하였다. 도포 전의 기재만의 막 두께와, 코팅된 세퍼레이터의 막 두께를 측정하고, 그 값의 차를 도막 두께로서 산출하였다.
- [0181] <면적 유지율>
- [0182] 각 실험예에서 제작한 세퍼레이터를 오븐에 넣고, 150℃에서 30분간 가열하였다. 가열 전후의 세퍼레이터의 면적을 측정하고, 이하의 계산식에 의해 면적 유지율을 산출하였다. 면적 유지율이 높은 세퍼레이터는, 내열 수축성이 우수하다.

- [0183] 면적 유지율(%)=(가열 후의 세퍼레이터의 면적)/(가열 전의 세퍼레이터의 면적)×100
- [0184] <합성예 1>
- [0185] 용적이 500mL인 오토클레이브에 HFE-347pc-f(CF₃CH₂OCF₂CHF₂) 245g, N-비닐-2-피롤리돈 9.7g, 테트라플루오로에틸렌 35g, 개시제로서 70중량%의 t-부틸퍼옥시피발레이트의 탄화수소 용액(이하, 「퍼부틸 PV」로 약칭함) 0.5g을 투입하고, 50℃에서 중합 반응을 행하였다. 중합 반응에 의해, 압력이 0.81MPa로부터 0.71MPa로 강압되었을 때, 오토클레이브 내의 단량체를 퍼지하고, 얻어진 폴리머 용액을 120℃에서 건조시킴으로써 공중합체(폴리머 a)를 회수하였다. 폴리머 a는, NMR 측정에 의해 측정된 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 중합 단위/N-비닐-2-피롤리돈에 기초하는 중합 단위의 비율이 38/62(몰비)이며, GPC 측정에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 32만이었다.
- [0186] <합성예 2>
- [0187] 용적이 500mL인 오토클레이브에 HFE-347pc-f 245g, N-비닐-2-피롤리돈 9.5g, 테트라플루오로에틸렌 34g, 개시제로서 퍼부틸 PV 1.0g을 투입하고, 50℃에서 중합 반응을 행하였다. 중합 반응에 의해, 압력이 0.77MPa로부터 0.66MPa로 강압되었을 때, 오토클레이브 내의 단량체를 퍼지하고, 얻어진 폴리머 용액을 120℃에서 건조시킴으로써 공중합체(폴리머 b)를 회수하였다. 폴리머 b는, NMR 측정에 의해 측정된 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 중합 단위/N-비닐-2-피롤리돈에 기초하는 중합 단위의 비율이 38/62(몰비)이며, GPC 측정에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 24만이었다.
- [0188] <합성예 3>
- [0189] 용적이 500mL인 오토클레이브에 HFE-347pc-f 245g, N-비닐-2-피롤리돈 7.4g, 테트라플루오로에틸렌 38g, 개시제로서 퍼부틸 PV 0.5g을 투입하고, 50℃에서 중합 반응을 행하였다. 중합 반응에 의해, 압력이 0.83MPa로부터 0.73MPa로 강압되었을 때, 오토클레이브 내의 단량체를 퍼지하고, 얻어진 폴리머 용액을 120℃에서 건조시킴으로써 공중합체(폴리머 c)를 회수하였다. 폴리머 c는, NMR 측정에 의해 측정된 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 중합 단위/N-비닐-2-피롤리돈에 기초하는 중합 단위의 비율이 41/59(몰비)이며, GPC 측정에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 32만이었다.
- [0190] <합성예 4>
- [0191] 용적이 500mL인 오토클레이브에 HFE-347pc-f 245g, N-비닐-2-피롤리돈 7.4g, 테트라플루오로에틸렌 38g, 개시제로서 퍼부틸 PV 1.0g을 투입하고, 50℃에서 중합 반응을 행하였다. 중합 반응에 의해, 압력이 0.90MPa로부터 0.79MPa로 강압되었을 때, 오토클레이브 내의 단량체를 퍼지하고, 얻어진 폴리머 용액을 120℃에서 건조시킴으로써 공중합체(폴리머 d)를 회수하였다. 폴리머 d는, NMR 측정에 의해 측정된 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 중합 단위/N-비닐-2-피롤리돈에 기초하는 중합 단위의 비율이 41/59(몰비)이며, GPC 측정에 의해 측정된 중량 평균 분자량이 25만이었다.
- [0192] 실시예 및 비교예에서는, 이하의 공중합체를 사용하였다.
- [0193] 폴리머 a(조성비: 테트라플루오로에틸렌/N-비닐-2-피롤리돈=38/62, 중량 평균 분자량: 32만)
- [0194] 폴리머 b(조성비: 테트라플루오로에틸렌/N-비닐-2-피롤리돈=38/62, 중량 평균 분자량: 24만)
- [0195] 폴리머 c(조성비: 테트라플루오로에틸렌/N-비닐-2-피롤리돈=41/59, 중량 평균 분자량: 32만)
- [0196] 폴리머 d(조성비: 테트라플루오로에틸렌/N-비닐-2-피롤리돈=41/59, 중량 평균 분자량: 25만)
- [0197] 폴리머 e(조성비: 테트라플루오로에틸렌/N-비닐-2-피롤리돈=33/67, 중량 평균 분자량: 9.7만)
- [0198] 폴리머 f(조성비: 비닐리텐플루오라이드/헥사플루오로프로필렌=93/7, 중량 평균 분자량: 32만)
- [0199] 실시예 1
- [0200] 폴리머 a, 산화알루미늄(알루미나) 분말(평균 입자경 0.67 μ m) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)을 각각 12.2질량부, 18.7질량부, 69.1질량부의 비율로 용기에 배합하고, 지르코니아 비즈를 첨가하여, 비즈 밀을 사용하여 혼합하고, 이어서 지르코니아 비즈를 여과함으로써, 코팅용 조성물을 조제하였다.
- [0201] 또한, NMP/물을 55/45로 혼합하여, 상분리액으로 하였다. 폴리에틸렌제 세퍼레이터의 양면에 코팅용 조성물을 도포하고, 도포된 세퍼레이터를 상분리액에 3분간 침지시켰다. 다음으로, 세퍼레이터를 물에 3분간

침지시키고, 80℃의 오븐에서 30분간 건조시켜, 코팅된 세퍼레이터를 제조하였다. 제조한 세퍼레이터의 투기도 및 면적 유지율을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0202] 실시예 2
- [0203] 폴리머 b, 산화알루미늄(알루미나) 분말(평균 입자경 0.67 μ m) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)을 각각 15.4질량부, 23.1질량부, 61.5질량부의 비율로 용기에 배합한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 세퍼레이터를 제조하고, 얻어진 세퍼레이터를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0204] 실시예 3, 4
- [0205] 폴리머 c, d를 각각 단독으로 사용하여, 실시예 2와 마찬가지로 세퍼레이터를 제조하고, 얻어진 세퍼레이터를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0206] 실시예 5
- [0207] 폴리머 e, 산화알루미늄(알루미나) 분말(평균 입자경 0.67 μ m) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)을 각각 10.0질량부, 15.0질량부, 75.0질량부의 비율로 용기에 배합한 후에는, 실시예 1과 마찬가지로 세퍼레이터를 제조하고, 얻어진 세퍼레이터를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0208] 실시예 6
- [0209] 폴리머 c, 산화마그네슘 분말(평균 입자경 0.54 μ m) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)을 각각 10.0질량부, 15.0질량부, 75.0질량부의 비율로 용기에 배합한 후에는, 실시예 1과 마찬가지로 세퍼레이터를 제조하고, 얻어진 세퍼레이터를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0210] 비교예 1
- [0211] 폴리머 f를 사용하여, 실시예 5와 마찬가지로 세퍼레이터를 제조하고, 얻어진 세퍼레이터를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0212] 비교예 2
- [0213] 폴리머 f를 사용하여, 실시예 6과 마찬가지로 세퍼레이터를 제조하고, 얻어진 세퍼레이터를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0214] 비교예 3
- [0215] 실시예 1과 마찬가지로 하여, 폴리에틸렌제 세퍼레이터(코팅되어 있지 않은 원단)를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3
폴리머	a	b	c	d	e	c	f	f	-
부기 펄러	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	알루미나	산화 마그네슘	알루미나	산화 마그네슘	-
부기도 (s/100mL)	420	440	430	370	440	420	390	400	200
도관 두께	7.0 μm	8.8 μm	9.6 μm	8.3 μm	6.6 μm	7.5 μm	8.7 μm	7.4 μm	-
면적 유지율(%)	44	49	69	55	30	59	12	10	8

[0216]