(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 5 월 22 일 (22.05.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/101363 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 2/14 (2006.01) *H01G 11/52* (2013.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/015471

(22) 국제출원일: 2019 년 11 월 13 일 (13.11.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0140242 2018 년 11 월 14 일 (14.11.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 성인혁 (**SUNG, In-Hyouk**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 권혜진 (**KWON, Hye-Jin**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

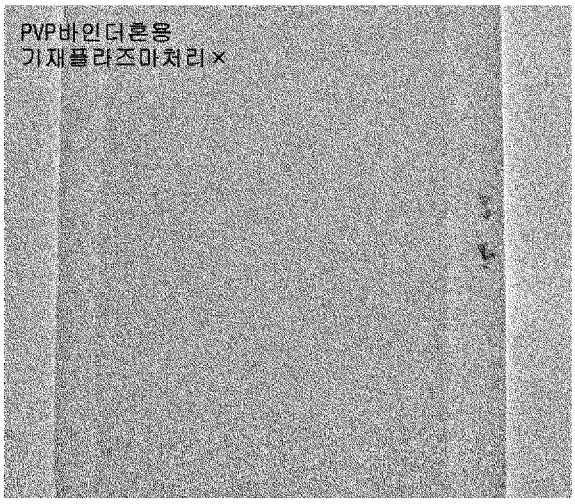
(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (**PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM**); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** SEPARATOR FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭:** 리튬이차전지용 세퍼레이터 및 이의 제조방법



AA ... Plasma treatment of PVP binder mixed substrate x

(57) **Abstract:** Provided are a separator for an electrochemical element and a method for manufacturing same. The separator comprises: a porous polymer substrate having a plurality of pores; and a porous coating layer that is formed on at least one surface of the porous polymer substrate and which comprises: a mixture of inorganic particles and a particulate binder polymer; and a polyvinylpyrrolidone binder polymer positioned on a part or entirety of surfaces of the particles in the mixture to connect and fix the particles to each other, wherein the polyvinylpyrrolidone binder polymer is used at a content of 2 to 20 parts by weight on the basis of the total content of 100 parts by weight of binder polymers. Therefore, the present invention can provide a separator having a Lami strength equal or similar to that of a conventional separator and low resistance even without surface treatment of the porous polymer substrate.

(57) **요약서:** 다수의 기공을 가지는 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 무기물 입자와 입자형 바인더 고분자의 혼합물, 및 상기 혼합물 내 입자 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 입자 사이를 연결 및 고정시키는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpirrolidone) 바인더 고분자를 포함하며, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량은 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 2 내지 20 중량부인 다공성 코팅층;을 포함하는, 전기화학소자용 세퍼레이터 및 이의 제조방법을 제공한다. 이에 따라 다공성 고분자 기재를 표면 처리하지 않고도 종래와 동등 또는 유사한 Lami Strength 및 낮은 저항을 가지는 세퍼레이터를 제공할 수 있다.

WO 2020/101363 A1

[다음 쪽 계속]

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬이차전지용 세퍼레이터 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 리튬이차전지 등의 전기화학소자에 이용될 수 있는 세퍼레이터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2] 본 출원은 2018년 11월 14일자로 출원된 한국 특허출원 번호 제10-2018-0140242호에 대한 우선권주장출원으로서, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 인용에 의해 본 출원에 원용된다.

배경기술

[3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.

[4] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990 년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[5] 상기와 같은 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 이러한 전기화학소자의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전기화학소자가 오작동시 사용자에게 상해를 입혀서는 안 된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나 세퍼레이터가 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 세퍼레이터로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 고분자 기재는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정상의 특성으로 인하여 100 ℃이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 캐소드와 애노드 사이의 단락을 일으켰다.

[6] 리튬이차전지 등의 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에, 과량의 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 코팅하여 다공성 코팅층을 형성한 세퍼레이터가 제안되었다.

[7] 이러한 다공성 코팅층은 다양한 방법으로 제조될 수 있는데, 이 중 수계 용매와

입자형 바인더 고분자를 사용하여 제조하는 경우 고온에서의 열수축률을 크게 개선할 수 있다.

[8] 다만 수계 용매를 사용하는 경우, 다공성 고분자 기재의 낮은 표면 에너지로 인하여, 다공성 고분자 기재에 대한 다공성 코팅층 형성용 슬러리의 젖음성이 떨어진다. 이에 따라 국부적으로 다공성 코팅층이 균일하게 형성되지 않은 부분이 발생하며, 전극과 세퍼레이터 조립시 균일한 접착이 어렵고, 이에 따라 리튬 이온이 탈리될 수 있다.

[9] 이러한 문제를 해결하기 위하여 다공성 고분자 기재의 표면에 코로나 또는 플라즈마 처리하여 다공성 고분자 기재의 표면을 개질하거나, 에탄올 등의 극성 용매를 사용하는 방법이 제안되었으나, 공정 비용이 상승하거나, 오존 등의 유해 물질에 노출된 우려가 있어 여전히 개선이 필요한 상황이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 수계 용매를 다공성 코팅층 형성용 슬러리의 용매로 사용하는 경우에 있어서, 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 간의 젖음성이 개선되어, 세퍼레이터와 전극 간의 접착력이 개선되고, 저항이 감소된 세퍼레이터를 제공하는 것이다.

[11] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 상기 세퍼레이터의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[12] 본 발명의 일 측면은 하기 구현예들에 따른, 리튬이차전지용 세퍼레이터를 제공한다.

[13] 제1 구현예는,

[14] 다수의 기공을 가지는 다공성 고분자 기재; 및

[15] 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 분산제, 무기물 입자와 입자형 바인더 고분자의 혼합물, 및 상기 혼합물 내 입자 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 입자 사이를 연결 및 고정시키는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpirrolidone) 바인더 고분자를 포함하며, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량은 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 2 내지 20 중량부이며, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 K-값은 60 내지 130인 다공성 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

[16] 제2 구현예는, 제1 구현예에 있어서,

[17] 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량은 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 4.66 내지 18.66 중량부인 다공성 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

[18] 제3 구현예는, 제1 또는 제2 구현예에 있어서,

[19] 상기 분산제는 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 폴리

[20] 비닐부티랄(polyvinyl butyral), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose) 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

[21] 제4 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[22] 상기 입자형 바인더 고분자는 스티렌 부타디엔 고무(Styrene Butadiene Rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(acrylonitrile-butadiene rubber), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무(acrylonitrile-butadiene-styrene rubber), 메틸메타크릴레이트와 에틸헥실아크릴레이트의 공중합체, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 스타이렌(Styrene), 폴리시아노아크릴레이트(polycyanoacrylate) 또는 이들 중 적어도 2 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

[23] 제5 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[24] 상기 무기물 입자 : 바인더 고분자 총합의 중량비는 80 : 20 내지 50 : 50 인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

[25] 제6 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[26] 상기 다공성 고분자 기재는 폴리올레핀계 다공성 고분자 필름 기재 또는 다공성 고분자 부직포 기재인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

[27] 제7 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[28] 상기 폴리올레핀계 다공성 고분자 필름 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 또는 이들 중 2 이상의 고분자로 형성된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

[29] 제8 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[30] 상기 다공성 고분자 기재는 표면 처리되거나 또는 표면 처리되지 않은 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

[31] 제9 구현예는, 제8 구현예에 있어서,

[32] 상기 표면 처리된 다공성 고분자 기재는 플라즈마 또는 코로나 방전에 의해 표면 처리된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

[33] 본 발명의 일 측면은 하기 구현예들에 따른 세퍼레이터의 제조방법을 제공한다.

[34] 제10 구현예는,

[35] (S1) 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 용매에 용해된 바인더 고분자 용액에 다수의 무기물 입자, 분산제 및 입자형 바인더 고분자가 분산된 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하되, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 2 내지 20중량부이며, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 K-값은 60 내지 130인 슬러리를 준비하는 단계;

[36] (S2) 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 건조 및 도포하여 다공성 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터의 제조방법에 관한 것이다.

[37] 제11 구현예는, 제10구현예에 있어서,

[38] 상기 용매는 물인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터의 제조방법에 관한 것이다.

[39] 제12 구현예는, 제10 구현예에 있어서,

[40] 상기 다공성 고분자 기재는 표면 처리되거나 또는 표면 처리되지 않은 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터의 제조방법에 관한 것이다.

[41] 제13 구현예는, 제12 구현예에 있어서,

[42] 상기 표면 처리된 다공성 고분자 기재는 플라즈마 또는 코로나 방전에 의해 표면 처리된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터의 제조방법에 관한 것이다.

[43] 제14 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[44] 상기 무기물 입자 : 바인더 고분자 총합의 중량비는 80 : 20 내지 50 : 50 인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터의 제조방법에 관한 것이다.

[45] 제15 구현예는.

[46] 캐소드, 애노드, 및 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 세퍼레이터가 전술한 구현예 정 어느 한 구현예에 따른 세퍼레이터인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

발명의 효과

[47] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다공성 코팅층에 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 사용함으로써, 다공성 고분자 기재를 표면 처리하지 않고도 종래와 동등 또는 유사한 Lami Strength를 가지는 세퍼레이터를 제공할 수 있다.

[48] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다공성 코팅층이 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 포함함으로써, 다공성 코팅층 형성용 슬러리에 극성 용매를 추가하지 않고도 다공성 고분자 기재와의 젖음성이 향상된 세퍼레이터를 제공할 수 있다.

[49] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다공성 코팅층에 포함되는 폴리비닐피롤리돈

바인더 고분자의 함량을 제어함으로써, 저항이 감소되고 전극과의 접착력이 개선된 세퍼레이터를 제공할 수 있다.

[50] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자는 K-값이 소정 수치 범위를 가짐에 따라 기계적 및 열적 물성을 확보하고, 분산제 투입에도 불구하고 점도가 적절하여 제조 공정 효율을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[51] 도 1은 본 발명의 실시예 1-1에 따른 세퍼레이터에 있어서, 다공성 고분자 기재에 대한 다공성 코팅층의 젖음성 정도를 나타낸 이미지이다.

[52] 도 2는 본 발명의 비교예 2-1에 따른 세퍼레이터에 있어서, 다공성 고분자 기재에 대한 다공성 코팅층의 젖음성 정도를 나타낸 이미지이다.

[53] 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 세퍼레이터에 있어서, 세퍼레이터와 전극 간의 접착력을 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[54] 이하, 본 발명을 상세히 설명하도록 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.

[55]

[56] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 「연결」 되어 있다고 할 때, 이는 「직접적으로 연결되어 있는 경우」 뿐만 아니라 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 「간접적으로 연결」 되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 상기 연결은 물리적 연결뿐만 아니라 전기화학적 연결을 내포한다.

[57]

[58] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」 고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[59] 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 「포함한다(comprise)」 및/또는 「포함하는(comprising)」 은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

[60]

[61] 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[62]

[63] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표면에 포함된 「이들의 조합(들)」의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[64]

[65] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

[66]

[67] 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터에 있어서, 다공성 코팅층 형성용 슬러리로서 수계 용매와 입자형 바인더 고분자를 사용하면 고온에서의 열수축률을 크게 개선할 수 있다.

[68] 그러나 수계 용매를 사용하는 경우, 다공성 고분자 기재의 낮은 표면 에너지로 인하여, 다공성 고분자 기재에 대한 다공성 코팅층 형성용 슬러리 젖음성이 떨어진다. 이에 따라 국부적으로 다공성 코팅층이 균일하게 형성되지 않은 부분이 발생하며, 전극과 세퍼레이터 조립시 균일한 접착이 어렵고, 리튬 이온이 탈리될 수 있다.

[69] 이러한 문제를 해결하기 위하여 다공성 고분자 기재의 표면에 코로나 또는 플라즈마 처리하여 다공성 고분자 기재의 표면을 개질하거나, 에탄올 등의 극성 용매를 사용하는 방법이 제안되었으나, 공정 비용이 상승하거나, 오존 등의 유해 물질에 노출된 우려가 있어 여전히 개선이 필요한 상황이다.

[70] 본 발명자들은 이러한 문제점에 착안하여, 수계 용매를 다공성 코팅층 형성용 슬러리의 용매로 사용하는 경우에 있어서, 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 형성용 슬러리 간의 젖음성이 개선되어, 결과적으로 세퍼레이터와 전극 간의 접착력이 개선되고, 저항이 감소된 세퍼레이터를 제공하려 한다.

[71] 또한, 다공성 코팅층 형성용 슬러리에 극성 용매를 추가하지 않고도 다공성 고분자 기재와의 젖음성이 향상되고, 세퍼레이터와 전극 간의 접착력이 종래 세퍼레이터와 동등 또는 유사하며 낮은 저항을 가지는 세퍼레이터를 제공하고자 한다.

[72] 또한, 다공성 고분자 기재에 표면 처리하지 않고도 세퍼레이터와 전극 간의 접착력(Lami Strength)이 종래 세퍼레이터와 동등 또는 유사하며 낮은 저항을 가지는 세퍼레이터를 제공하고자 한다.

[73]

[74] 이에 따라, 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자용 세퍼레이터는,

[75] 다수의 기공을 가지는 다공성 고분자 기재;

[76] 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 분산제, 무기물 입자와 입자형 바인더 고분자의 혼합물, 및 상기 혼합물 내 입자 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 입자 사이를 연결 및 고정시키는 폴리비닐피롤리돈

바인더 고분자를 포함하며, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량은 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 2 내지 20 중량부이며, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 K-값은 60 내지 130인, 다공성 코팅층;을 포함한다.

[77]

[78] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 다공성 코팅층 내에 다수의 무기물 입자와 입자형 바인더 고분자가 혼합되어 있으며, 상기 무기물 입자 및/또는 입자형 바인더 고분자 표면의 일부 또는 전부는 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자에 의해 연결 및 고정되어 있다.

[79] 전술한 바와 같이, 종래 수계 용매 및 입자형 바인더 고분자를 사용하여 형성된 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터의 경우, 수계 용매와 다공성 고분자 기재와의 낮은 젖음성으로 인하여 다공성 고분자 기재를 플라즈마 등으로 전처리 하거나, 수계 용매 내에 알코올과 같은 극성 용매를 투입하였다. 이로 인해 공정 비용 또는 시간이 소요되거나 환경 오염이 발생하는 문제 등이 있었다.

[80] 본 발명자들은 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 형성용 슬러리 사이의 젖음성을 개선하기 연구한 결과, 다공성 코팅층 형성용 슬러리에 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 혼합하여, 다공성 고분자 기재와 수계 다공성 코팅층 형성용 슬러리 사이의 젖음성이 향상되도록 제어하였다. 또한, 다공성 고분자 기재에 플라즈마 등 전처리 하거나, 극성 용매를 투입하지 않은 세퍼레이터와 동등 또는 유사한 전극과 세퍼레이터 간 접착력(Lami Strength)을 보이며, 동시에 낮은 저항을 갖도록 제어하였다.

[81] 이는 무기물 입자 및/또는 입자형 바인더 고분자의 혼합물 내 입자 표면의 일부 또는 전부를 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 연결 및 고정시킴에 따른 것으로 보인다.

[82] 본 발명에서, 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자는 용매에 용해된 상태로 무기물 입자 및/또는 입자형 바인더 고분자의 혼합물 내 입자 표면의 일부 또는 전부를 피복하는 것이다. 이에 따라 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자는 필름 형태로 무기물 입자 및/또는 입자형 바인더 고분자의 혼합물 내 입자 표면의 일부 또는 전부를 피복할 수 있다.

[83] 즉, 본 발명에서 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자는 입자형 고분자가 아닌 비입자형 바인더 고분자인 것이다.

[84] 이 때, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량은 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 2 내지 20 중량부이다. 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 상기 수치범위 내로 투입하는 경우, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 수계 용매에 용해되어 입자형 바인더 고분자와 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키며, 다공성 고분자 기재 내 기공과 다공성 코팅층 간의 앵커링이 가능하므로 최종적으로 전극과 세퍼레이터 사이의 접착력도 증가하며, 입자형

바인더 고분자의 함량이 감소함에 따라 저항값이 낮은 세퍼레이터를 구현할 수 있다. 반면, 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량이 총 함량 100 중량부 대비 2 중량부 미만인 경우에는, 무기물 입자와 입자형 바인더 고분자를 고정 및 연결시킬 수 있는 비입자형 바인더 고분자의 함량이 너무 적어 결과적으로 전극과의 접착력이 떨어지거나 리튬 이온이 탈리되며, 동시에 입자형 바인더 고분자가 눌려 저항이 증가하게 된다.

[85] 한편, 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량이 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 20 중량부를 초과하는 경우에는 저항값이 다시 증가하는 반면, 전극과의 접착력이 다시 감소한다. 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량이 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 2 내지 20 중량부인 경우에는, 전체 바인더 고분자 중 저항으로 작용할 수 있는 입자형 바인더 고분자의 함량이 상대적으로 감소하여 저항이 감소하게 되나, 상기 폴리비닐피롤리돈의 함량이 20 중량부를 초과하는 경우에는 수계 용매에 용해되는 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 다공성 코팅층 또는 다공성 고분자 기재 상에 형성된 기공을 막아 저항이 증가하는 것으로 보인다. 또한, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량이 20 중량부를 초과하는 경우, 전극과의 접착력에 보다 크게 기여하는 입자형 바인더 고분자의 함량이 상대적으로 감소하여 전극과의 접착력이 감소하는 것으로 보인다.

[86] 본 발명에서 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpirrolidone) 바인더 고분자는 수용성 고분자로, 25℃의 물에서 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 5 중량% 이상 용해되는 것이다.

[87] 본 발명에서 상기 폴리비닐피롤리돈의 중량평균분자량은 10,000 내지 1,000,000이며, 전형적으로 80 중량% 초과, 또는 90 중량% 초과, 또는 96 중량% 초과의 비닐피롤리돈 단량체로 구성되는 것이다.

[88] 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자는 K-값이 60 내지 130인 것이다. 상기 K-값(K-value)는 바인더 고분자의 고유 점성(intrinsic viscosity)에 관한 특성을 나타내는 것으로서, 피켄처의 K-값(Fikentscher's K- value)이라고도 한다. 상기 K-값은 DIN EN ISO 1628-1의 방법으로 측정될 수 있다.

[89] 본 발명에서 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 K-값은 60 내지 130 인 것이다. 상기 K-값이 60 미만인 경우에는 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자 투입에 따른 기계적 또는 열적 물성을 확보하기 어렵고, 또한, 접착성을 확보하기 어려운 문제가 있으며, 상기 K-값이 130 초과인 경우에는 폴리비닐피롤리돈 사용에 따른 점도가 지나치게 증가하여 제조 공정 효율이 떨어질 수 있다.

[90] 또한, 상기와 같이 소정 K-값을 가지는 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자와 분산제를 함께 사용함에 따라 다공성 코팅층 형성용 슬러리 제조가 용이한 효과가 있다. 만약, 분산제를 사용하지 않으면서 상기 수치 범위에 따른 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자만을 사용하는 경우에는 무기물 입자와 바인더

고분자 사이의 분산성이 떨어져 슬러리 침강 속도가 너무 커 슬러리를 기재 내에 코팅할 수 없는 문제가 있다.

[91] 한편, 상기 분산제를 사용하더라도, 상기 수치범위에 따른 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 사용하지 않는 경우에는, 접착성이 떨어지거나 또는 슬러리 제조가 어려워 분리막 제조 자체가 어려운 문제가 있다.

[92] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 K-값은 60 이상, 65 이상, 70 이상 또는 80 이상일 수 있으며, 130 미만, 125 이하, 120 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 K-값은 65 내지 125, 또는 80 내지 120일 수 있다.

[93]

[94] 본 발명의 일 측면에 따른 다공성 코팅층은 분산제를 포함하는 것이다. 상기 분산제는 무기물 입자 및 입자형 바인더 고분자를 분산시켜 다공성 코팅층 형성시 고형분이 응집되는 현상을 막기 위해 투입하는 것이다.

[95] 본 발명에서, 상기 분산제는 용매인 물에 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자와 동시에 투입할 수 있으며, 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 용해된 수용액에 후 투입할 수 있다.

[96] 상기 분산제는 무기물 입자에 흡착되어 존재할 수 있으며, 또는 다공성 코팅층 형성용 슬러리 내 전체적으로 분산되어 존재할 수 있다.

[97] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 분산제는 이온성의 주쇄와 비이온성의 측쇄를 포함하는 공중합체 일 수 있다. 상기 분산제의 이온성의 주쇄는 예를 들어, 카르복실산 염, 인산염, 술폰산 염 또는 황산염일 수 있다. 상기 분산제의 비이온성의 측쇄는 비이온성 특성을 가지는 것이라면 특별히 한정되지 아니한다.

[98] 예를 들어, 상기 분산제는 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 폴리비닐부티랄(polyvinyl butyral), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose) 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.

[99]

[100] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 입자형 바인더 고분자는 접착 특성을 갖는 것으로서, 상기 바인더 고분자 기재와 다공성 코팅층 간의 결착력을 제공하거나 상기 다공성 코팅층과 전극 사이의 결착력을 제공한다. 또한 다공성 코팅층 내 무기물 입자 및/또는 다른 입자형 바인더 고분자가 탈리되지 않도록 고정하는 역할을 한다.

[101] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 입자형 바인더 고분자는 수계 용매에 분산되어 존재하는 것으로, 구형 또는 유사 구형의 형태일 수 있으며, 유사 구형이라 함은 타원형을 포함하는 3차원적인 부피를 갖는 것으로서 형태를 특정할 수 없는 무정형 등 모든 형태의 입자를 포함한다. 다만, 상기 입자형 바인더 고분자의 구형도가 1에 가까운 경우, 기공 확보에 유리할 수 있다.

[102] 상기 입자형 바인더 고분자는 유화 중화 방법에 의해 형성된 고분자 미립 중합체일 수 있다. 그러나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[103] 상기 유화 중합 방법은 단량체, 개시제 및 유화제를 물 등의 수계 용매 중에서 중화시키는 방법으로 본원 발명에서 목적하는 입자형 바인더 고분자를 제조할 수 있는 방법이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 소정량의 유화제를 용매와 혼합 및 교반한 후 승온하고 단량체를 투입한다. 이 후, 개시제를 투입하여 단량체의 중합을 유도한다. 이를 수분 내지 수 시간 방치하여 중합 미립자인 고분자 입자를 얻을 수 있다.

[104] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터에 있어서, 상기 입자형 바인더 고분자는, 고무, 수분산성 아크릴계 고분자, 또는 아크릴계 고분자의 공중합체를 포함할 수 있다.

[105] 또한, 상기 입자형 바인더 고분자는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리비닐리덴 풀루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 스타이렌(Styrene), 폴리시아노아크릴레이트(polycyanoacrylate) 또는 이들 중 적어도 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있으며, 이는 접착력이 우수하기 때문에 적은 양의 함량으로도 무기물 입자를 효과적으로 결합할 수 있다.

[106] 본 발명에 사용될 수 있는 고무의 비제한적인 예로는 스티렌 부타디엔 고무(Styrene Butadiene Rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(acrylonitrile-butadiene rubber), 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무(acrylonitrile-butadiene-styrene rubber)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[107] 또한, 수분산성 (메타)아크릴계 고분자는 폴리에틸아크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리프로필아크릴레이트, 폴리프로필메타크릴레이트, 폴리이소프로필아크릴레이트, 폴리이소프로필메타크릴레이트, 폴리 부틸아크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리헥실아크릴레이트, 폴리헥실메타크릴레이트, 폴리에틸헥실아크릴레이트, 폴리에틸헥실메타크릴레이트, 폴리라우릴아크릴레이트 및 폴리라우릴메타아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[108] 또한, 상기 아크릴계 고분자의 공중합체는 메틸메타크릴레이트와 에틸헥실아크릴레이트의 공중합체일 수 있으며, 메틸메타크릴레이트와 에틸헥실아크릴레이트가 25 : 75 내지 50 :50의 몰비로 중합체된 공중합체일 수

있다.

[109] 상기 아크릴계 공중합체는 부틸메타크릴레이트와 부틸아크릴레이트의 25 : 75 내지 50 : 50의 몰비로 중합된 공중합체일 수 있다.

[110] 상기 입자형 바인더 고분자는 코어-쉘 구조일 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 입자형 바인더 고분자는 코어 부분에 부틸아크릴레이트와 메틸메타크릴레이트가 중합된 아크릴계 공중합체를 포함하고, 쉘 부분에 스타이렌을 포함할 수 있다.

[111]

[112] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 다공성 고분자 기재의 일면 또는 양면에 다공성 코팅층이 형성될 수 있다.

[113] 본 발명에서 상기 다공성 고분자 기재는 다공성 막으로서 애노드 및 캐소드를 전기적으로 절연시켜 단락을 방지하면서도 리튬 이온의 이동 경로를 제공할 수 있는 것으로서 통상적으로 전기화학소자의 세퍼레이터 소재로 사용 가능한 것이라면 특별한 제한 없이 사용이 가능하다.

[114] 상기 다공성 고분자 기재는, 구체적으로 다공성 고분자 필름 기재 또는 다공성 고분자 부직포 기재일 수 있다.

[115] 상기 다공성 고분자 필름 기재로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리펜텐과 같은 폴리올레핀으로 이루어진 다공성 고분자 필름일 수 있으며, 이러한 폴리올레핀 다공성 고분자 필름 기재는 예를 들어 80 ℃ 내지 130 ℃의 온도에서 셧다운 기능을 발현한다.

[116] 이때, 폴리올레핀 다공성 고분자 필름 기재는 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독 또는 이들의 2종 이상 혼합하여 고분자로 형성할 수 있다.

[117] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재는 폴리올레핀 외에 폴리에스테르 등의 다양한 고분자들을 이용하여 필름 형상으로 성형하여 제조될 수도 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재는 2층 이상의 필름층이 적층된 구조로 형성될 수 있으며, 각 필름층은 전술한 폴리올레핀, 폴리에스테르 등의 고분자 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합한 고분자로 형성될 수도 있다.

[118] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재 및 다공성 부직포 기재는 상기와 같은 폴리올레핀계 외에 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성될 수 있다.

[119] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 상세하게는 1 내지 100 ㎛, 더욱 상세하게는 5 내지 50 ㎛이고, 최근 전지의 고출력/고용량화가 진행됨에 따라 다공성 고분자 기재는 박막을 이용하는 것이 유리하다. 상기 다공성 고분자 기재에 존재하는 기공 직경은 10nm ~ 100nm, 또는 10 nm ~ 70nm, 또는 10 nm ~ 50nm, 또는 10 nm ~ 35nm 이며, 기공도는 5% 내지 90%, 바람직하게는 20% 내지 80%로 형성될 수 있다. 다만, 본원 발명에 있어서, 이러한 수치 범위는 구체적인 실시 형태 또는 필요에 따라 용이하게 변형될 수 있다.

[120] 상기 다공성 고분자 기재의 기공은 여러 가지 타입의 기공 구조가 있으며, 포로시미터(porosimeter)를 이용하여 측정된 또는 FE-SEM상에서 관찰된 기공의 평균 크기 중 어느 한 가지라도 상기 제시한 조건을 만족하면 본 발명에 포함된다.

[121] 여기에서, 일반적으로 알려져 있는 일축 연신 건식 세퍼레이터의 경우에 있어서는, FE-SEM상에서 MD방향의 기공 크기가 아닌 TD방향의 기공 크기에서 중앙의 기공크기를 기준으로 하며, 이외에 그물 구조를 가지는 다공성 고분자 기재(예로서, 습식 PE 세퍼레이터)는 포로시미터로 측정한 기공의 크기를 기준으로 할 수 있다.

[122]

[123] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 표면 처리되거나 또는 표면 처리되지 않은 것일 수 있다. 본 발명에서는 종래와 달리 다공성 코팅층 상에 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 무기물 입자 및/또는 입자형 바인더 고분자를 연결 및 고정시킬 수 있으며 동시에 다공성 고분자 기재 내 기공과 다공성 코팅층을 앵커링(anchoring)할 수 있으므로, 수계 용매를 사용하더라도 다공성 고분자 기재와의 젖음성이 개선되며, 결과적으로 세퍼레이터와 전극 간의 접착력이 향상된다.

[124] 한편, 상기 다공성 고분자 기재를 표면 처리하는 경우에는, 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 사이의 젖음성이 보다 개선되어, 결과적으로 세퍼레이터와 전극 간의 접착력이 보다 더 향상될 수 있다.

[125] 상기 다공성 고분자 기재는 상기 표면 처리에 의해 표면 개질층을 포함할 수 있다.

[126] 상기 표면 처리는 코로나 방전 또는 플라즈마 방전 처리에 의해 수행될 수 있다.

[127] 상기 코로나 방전은 도체를 전극으로 하고 반대극은 금속판을 이용해 직류 전원을 증가시키면 전극이 자색을 띠며 전류가 흐르는 현상으로, 상기 다공성 고분자 기재를 코로나 방전 처리 하는 경우에는 상기 다공성 고분자 기재의 표면은 친수성으로 개질되어 수계 용매에 대한 접착력이 향상된다.

[128] 상기 코로나 방전처리는 통상의 방법에 따라 제한 없이 수행할 수 있으며, 이때 방전량은 예를 들어 0.5 kW 내지 20 kW 에서 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[129] 상기 플라즈마 방전 처리는 일정한 거리로 이격된 도체에 직류 전압을 가하여 전기장(E)를 발생시키고 이에 의하여 도체로부터 생성된 전자와 도체 사이에 존재하는 가스가 충돌함으로써 형성된 플라즈마 방전을 이용하는 것으로 서 플라즈마 방전이 발생한 두 전극 사이로 세퍼레이터를 통과시켜 세퍼레이터 표면의 고분자를 개질하는 것이다.

[130] 상기 코로나 방전처리는 통상의 방법에 따라 제한 없이 수행할 수 있으며, 이때 방전량은 예를 들어 0.5 kV 내지 20 kV에서 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[131] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는, 상기 다공성 고분자 기재;의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 무기물 입자와 입자형 바인더 고분자의 혼합물을 포함하고, 상기 혼합물 내 입자 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 입자 사이를 연결 및 고정시키는 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층;을 포함한다.

[132] 본 발명에서 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li+기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[133] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율이 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물일 수 있다.

[134] 상기 유전율이 5 이상인 무기물 입자는 Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, AlO(OH), TiO_2, $BaTiO_3$, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT, 여기서 $0 < x < 1$), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT, 여기서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$임), $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xPbTiO_3$ (PMN-PT, 여기서 $0 < x < 1$), 하프니아(HfO_2), $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZO_3 및 SiC로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[135] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($Li_xTi_y(PO_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $(LiAlTiP)_xO_y$ 계열glass ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($Li_xLa_yTiO_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬게르마니움티오포스페이트($Li_xGe_yP_zS_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 리튬나이트라이드(Li_xN_y, $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), SiS_2 계열 glass($Li_xSi_yS_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 및 P_2S_5 계열 glass($Li_xP_yS_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[136] 또한, 무기물 입자의 평균입경은 특별한 제한이 없으나 균일한 두께의 코팅층

형성 및 적절한 공극률을 위하여, 0.001 내지 10 ㎛ 범위인 것이 바람직하다. 0.001 ㎛ 미만인 경우 분산성이 저하될 수 있고, 10 ㎛를 초과하는 경우 형성되는 코팅층의 두께가 증가할 수 있다.

[137]

[138] 상기 무기물 입자와 상기 바인더 고분자 총 함량의 중량비는 80 : 20 내지 50 : 50 일 수 있다. 이 때, 상기 바인더 고분자는 입자형 바인더 및 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 포함한 총 바인더 고분자의 함량을 말하는 것이다. 상기 바인더 고분자 총 함량에 대한 무기물 입자의 중량비가 상기 범위를 만족하는 경우, 바인더 고분자의 함량이 많아지게 되어, 형성되는 다공성 코팅층의 기공 크기 및 기공도가 감소되는 문제가 방지될 수 있고, 바인더 고분자 함량이 적기 때문에 형성되는 코팅층의 내필링성이 약화되는 문제도 해소될 수 있다.

[139]

[140] 상기 다공성 코팅층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 상세하게는 1 내지 10 ㎛, 더욱 상세하게는 1.5 내지 6 ㎛이고, 상기 다공성 코팅층의 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 35 내지 65%인 것이 바람직하다.

[141] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 다공성 코팅층 성분으로 전술한 무기물 입자 및 바인더 고분자 이외에, 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[142]

[143] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 세퍼레이터의 제조방법은,

[144] (S1) 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 용매에 용해된 바인더 고분자 용액에 다수의 무기물 입자, 분산제 및 입자형 바인더 고분자가 분산된 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하되, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량은 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 2 내지 20 중량부이며, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 K-값은 60 내지 130 인 슬러리를 준비하는 단계; 및

[145] (S2) 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 건조 및 도포하여 다공성 코팅층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[146]

[147] 먼저, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 용매에 용해된 바인더 고분자 용액을 준비한다.

[148] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 용매는 물인 것이다. 본 발명에서는 다공성 코팅층 형성용 슬러리에 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 포함함으로써, 알코올 등의 극성 용매를 투입하지 않고도, 전극과의 접착력이 향상되며 저항은 감소한 세퍼레이터를 제공할 수 있다.

[149] 한편, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량은 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 2 내지 20 중량부로 준비한다. 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 상기 수치범위 내로 투입하는 경우, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 수계 용매에 용해되어 입자형 바인더 고분자와 무기물 입자 사이를

연결 및 고정시키며, 다공성 고분자 기재 내 기공과 다공성 코팅층 간의 앵커링이 가능하므로 최종적으로 전극과 세퍼레이터 사이의 접착력도 증가하며, 입자형 바인더 고분자의 함량이 감소함에 따라 저항값이 낮은 세퍼레이터를 구현할 수 있다.

[150] 반면, 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량이 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 2 중량부 미만인 경우에는, 무기물 입자와 입자형 바인더 고분자를 고정 및 연결시키고 또는 각 입자와 다공성 고분자 기재 사이를 결착시킬 수 있는 비입자형 바인더 고분자의 함량이 너무 적어 결과적으로 전극과의 접착력이 떨어지거나 또는 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 사이의 접착력이 떨어질 수 있다. 또한, 접착력이 감소된 다공성 코팅층 내 존재하는 리튬 이온이 탈리될 수 있으며, 동시에 입자형 바인더 고분자가 눌려 저항이 증가하게 된다.

[151] 한편, 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량이 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 20 중량부를 초과하는 경우에는 저항값이 다시 증가하는 반면, 전극과의 접착력이 다시 감소한다. 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량이 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 2 내지 20 중량부인 경우에는, 전체 바인더 고분자 중 저항으로 작용할 수 있는 입자형 바인더 고분자의 함량이 상대적으로 감소하여 저항이 감소하게 되나, 상기 폴리비닐피롤리돈의 함량이 20 중량부를 초과하는 경우에는 수계 용매에 용해되는 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 다공성 코팅층 또는 다공성 고분자 기재 상에 형성된 기공을 막아 저항이 증가하는 것으로 보인다. 또한, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량이 20 중량부를 초과하는 경우, 전극과의 접착력에 보다 크게 기여하는 입자형 바인더 고분자의 함량이 상대적으로 감소하여 전극과의 접착력이 감소하는 것으로 보인다.

[152] 한편, 본 발명에 따른 분산제는 상기 바인더 고분자 용액에 상기 폴리비닐피롤리돈과 같이 투입하거나 또는 선투입하거나 또는 후투입할 수 있다. 또는 후술하는 무기물 입자와 동시에 투입하거나 또는 선투입하거나 또는 후투입할 수 있다.

[153] 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자는 K-값이 60 내지 130인 것이다.

[154] 상기 K-값이 60 미만인 경우에는 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자 투입에 따른 기계적 또는 열적 물성을 확보하기 어렵고, 또한, 접착성을 확보하기 어려운 문제가 있으며, 상기 K-값이 130 초과인 경우에는 폴리비닐피롤리돈 사용에 따른 점도가 지나치게 증가하여 제조 공정 효율이 떨어질 수 있다.

[155] 또한, 상기와 같이 소정 K-값을 가지는 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자와 분산제를 함께 사용함에 따라 다공성 코팅층 형성용 슬러리 제조가 용이한 효과가 있다. 만약, 분산제를 사용하지 않으면서 상기 수치 범위에 따른 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자만을 사용하는 경우에는 무기물 입자와 바인더 고분자 사이의 분산성이 떨어져 슬러리 침강 속도가 너무 커 슬러리를 기재 내에

코팅할 수 없는 문제가 있다.

[156] 한편, 상기 분산제를 사용하더라도, 상기 수치범위에 따른 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 사용하지 않는 경우에는, 접착성이 떨어지거나 또는 슬러리 제조가 어려워 분리막 제조 자체가 어려운 문제가 있다.

[157]

[158] 다음으로, 상기 바인더 고분자 용액에, 다수의 무기물 입자 및 입자형 바인더 고분자를 투입하고 이를 분산시켜 상기 입자들이 분산된 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비한다. 상기 무기물 입자 및/또는 입자형 바인더 고분자들은 미리 소정의 직경을 갖도록 파쇄된 상태에서 첨가할 수 있으며, 또는 상기 바인더 고분자 용액에 상기 무기물 입자 및/또는 입자형 바인더 고분자들을 첨가한 후 볼밀법 등을 이용하여 소정의 직경을 갖도록 제어하면서 파쇄하여 분산시킬 수도 있다.

[159]

[160] 이후, 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 건조 및 도포하여 다공성 코팅층을 형성한다(S2).

[161] 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 상기 다공성 고분자 기재에 도포하는 방법은 특별히 한정하지는 않지만, 슬랏 코팅이나 딥 코팅 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 슬랏 코팅은 슬랏 다이를 통해 공급된 조성물이 기재의 전면에 도포되는 방식으로 정량 펌프에서 공급되는 유량에 따라 코팅층 두께의 조절이 가능하다. 또한 딥 코팅은 조성물이 들어있는 탱크에 기재를 담그어 코팅하는 방법으로, 조성물의 농도 및 조성물 탱크에서 기재를 꺼내는 속도에 따라 코팅층 두께의 조절이 가능하며 보다 정확한 코팅 두께 제어를 위해 침지 후 메이어바 등을 통해 후계량할 수 있다.

[162] 이렇게 다공성 코팅층 형성용 슬러리가 코팅된 다공성 고분자 기재를 오븐과 같은 건조기를 이용하여 건조함으로써 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 형성된 다공성 코팅층을 형성하게 된다.

[163] 상기 다공성 코팅층에서는 무기물 입자 및/또는 입자형 바인더 고분자들은 충전되어 서로 접촉된 상태에서 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자에 의해 서로 결착되고, 이로 인해 기물 입자들 및/또는 입자형 바인더 고분자들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 형성될 수 있고, 상기 무기물 입자 사이 또는 상기 입자형 바인더 고분자의 인터스티셜 볼륨(Interstitial Volume)은 빈 공간이 되어 기공을 형성할 수 있다.

[164] 즉, 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자는 무기물 입자 및/또는 입자형 바인더 고분자들이 서로 결착된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착, 예를 들어, 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 무기물 입자 및/또는 입자형 바인더 고분자 사이를 연결 및 고정시킬 수 있다. 또한, 상기 다공성 코팅층의 기공은 무기물 입자들 및/또는 상기 입자형 바인더 고분자들 간의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 빈 공간이 되어 형성된 기공이고, 이는 무기물 입자들 및/또는 입자형

바인더 고분자들에 의한 충진 구조(closed packed or densely packed)에서 실질적으로 면접하는 무기물 입자들에 의해 한정되는 공간일 수 있다.

[165]

[166] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자는 캐소드, 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하고, 상기 세퍼레이터가 전술한 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터이다.

[167] 이러한 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 수퍼 캐패시터 소자와 같은 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.

[168] 본 발명의 세퍼레이터와 함께 적용될 캐소드와 애노드의 양 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극 활물질을 전극 집전체에 결착된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극 활물질 중 캐소드 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 캐소드에 사용될 수 있는 통상적인 캐소드 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 애노드활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 애노드에 사용될 수 있는 통상적인 애노드 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다. 캐소드 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 애노드 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[169] 본 발명의 전기화학소자에서 사용될 수 있는 전해액은 A^+B^-와 같은 구조의 염으로서, A^+는 Li^+, Na^+, K^+와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B^-는 PF_6^-, BF_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, AsF_6^-, $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (γ-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[170] 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종

단계 등에서 적용될 수 있다.

[171]

[172] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[173]

[174] **실시예 1-1**

[175] 1) 애노드 제조

[176] 인조 흑연, 카본 블랙, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC, Carboxy Methyl Cellulose), 스티렌 부타디엔 고무(SBR, Styrene-Butadiene Rubber)를 96 : 1 : 2 : 2의 중량비로 물에 투입하고 믹싱하여 애노드 슬러리를 제조하였다. 상기 애노드 슬러리를 애노드 집전체로서 50 ㎛의 두께의 구리 호일(Cu-foil) 위에 3.55 mAh/g의 용량으로 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후 135 ℃에서 3시간 이상 건조시킨 후 압연(pressing)하여 애노드를 제조하였다.

[177]

[178] 2) 캐소드 제조

[179] $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 캐소드 활물질, 카본 블랙, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF, Polyvinylidene Fluoride)를 96 : 2 : 2의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 투입하고 믹싱하여 캐소드 슬러리를 제조하였다. 상기 캐소드 슬러리를 캐소드 집전체로서 20 ㎛ 두께의 알루미늄 호일에 3.28 mAh/g의 용량으로 코팅하여 캐소드를 제조하였다.

[180]

[181] 3) 세퍼레이터의 제조

[182] 물에 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 투입하고 50 ℃에서 약 4시간 동안 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조하였다.

[183] 이 후, 상기 바인더 고분자 용액에 Al_2O_3 무기물 입자(Alteo社, P172LSB, 입자크기: 500nm), 입자형 바인더 고분자로서 메틸메타크릴레이트와 에틸헥실아크릴레이트의 공중합체(한솔 케미칼社, HC12), 바인더 고분자로서 카르복시 메틸 셀룰로오스를 투입하고 12시간 동안 볼밀법을 이용하여 무기물 입자를 파쇄 및 분산하여 20% 고형분을 가지는 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하였다.

[184] 이 때, 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리의 조성은 표 1과 같이 제어하였다.

[185] 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 딥 코팅 방식으로 23 ℃, 상대습도 40% 조건에서 양면에 로딩량 총 함량이 13.5 g/m^{2}이 되도록 두께 9 ㎛ 폴리에틸렌 다공성 필름 (기공도: 45%)의 양면에 도포 및 건조하여 다공성 코팅층이 형성된 세퍼레이터를 제조하였다.

[186]

[187] 4) 세퍼레이터와 전극의 접착

[188] 다음으로 상기 세퍼레이터의 다공성 코팅층과 1)의 전극의 애노드 활물질층이 대면하도록 세퍼레이터와 전극을 적층한 후 70℃, 600kgf에서 1초(sec)간 압연하여 애노드와 세퍼레이터가 적층된 전극 조립체를 제조하였다.

[189]

[190] **실시예 2-1 내지 4-1**

[191] 다공성 코팅층 형성용 슬러리의 조성을 표 1과 같이 제어한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일하게 전극 조립체를 제조하였다.

[192]

[193] **실시예 1-2 내지 4-2**

[194] 실시예 1-1 내지 실시예 4-1의 다공성 고분자 기재에 플라즈마 방전 처리한 것을 제외하고는 실시예 1-1 내지 실시예 4-1과 동일하게 전극 조립체를 제조하였다. 구체적으로, 상기 플라즈마 방전은 플라즈마 파워 서플라이 기기(플라즈마라이프社, plasma power supply)를 이용하여 10 kV 조건에서 5 m/min으로 처리하였다.

[195]

[196] **비교예 1-1 및 2-1**

[197] 다공성 코팅층 형성용 슬러리의 조성을 표 1과 같이 제어한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 전극 조립체를 제조하였다.

[198]

[199] **비교예 1-2 및 2-2**

[200] 비교예 1-2의 경우, 비교예 1-1의 다공성 고분자 기재에 플라즈마 방전 처리한 것을 제외하고는 비교예 1-1과 동일하게 전극 조립체를 제조하였다. 구체적으로, 상기 플라즈마 방전은 플라즈마 파워 서플라이 기기(플라즈마라이프社, plasma power supply)를 이용하여 10 kV 조건에서 5 m/min으로 처리하였다.

[201] 비교예 2-2의 경우에도, 비교예 2-1의 다공성 고분자 기재에 플라즈마 방전 처리한 것을 제외하고는 비교예 2-1과 동일하게 전극 조립체를 제조하였다.

[202]

[203] **비교예 3**

[204] 두께 9 ㎛ 폴리에틸렌 다공성 필름를 그대로, 즉, 다공성 코팅층을 형성하지 않은 채 실시예 1-1과 동일하게 전극 조립체를 제조하였다.

[205] 사용한 다공성 고분자 기재 내 기공 크기는 평균 43.9 nm 이었으며, 기공도는 45% 이었다.

[206]

[207] **비교예 4**

[208] 분산제를 투입하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 전극 조립체를 제조하였다.

[209] 한편, 비교예 4와 같이, K-값이 120인 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 분산제와 같이 투입하지 않은 경우, 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 용이하게 제조할 수 없어, 세퍼레이터 자체를 제조할 수 없었다.

[210]

[211] **비교예 5 내지 6**

[212] 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 K-값을 표 1과 같이 제어한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 전극 조립체를 제조하였다.

[213] 비교예 5와 같이, 분산제를 사용하더라도 K-값이 60 미만인 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자를 사용하는 경우에는 접착성이 떨어져 세퍼레이터와 전극간의 접착력이 현저히 떨어졌다. 이에 따라 전기화학소자의 세퍼레이터로 적용하기에 어려움이 있다.

[214] 비교예 6의 경우, 분산제를 사용하더라도 K-값이 130 초과하는 경우에는 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 용이하게 제조할 수 없어, 세퍼레이터 자체를 제조할 수 없었다.

[215]

[216]

[표1]

구분	실시예 1-1	실시예 1-2	실시예 2-1	실시예 2-2	실시예 3-1	실시예 3-2	실시예 4-1	실시예 4-2	비교예 1-1	비교예 1-2	비교예 2-1	비교예 2-2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
무기물 입자(알루미나)(%)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70

바인더 고분자	폴리비닐피롤리돈(%)	1.4(K-value: 120)	1.4(K-value: 120)	2.8(K-value: 120)	2.8(K-value: 120)	4.2(K-value: 120)	4.2(K-value: 120)	5.6(K-value: 120)	5.6(K-value: 120)	7.0(K-value: 120)	7.0(K-value: 120)	0	0	-	2.8(K-value: 120)	1.4(K-value: 15)	1.4(K-value: 150)
	메틸메타크릴레이트와 에틸헥실아크릴레이트의 공중합체(%)	27.2	27.2	25.8	25.8	24.4	24.4	23.0	23.0	21.6	216.	28.6	28.6	-	27.2	27.2	27.2

카르복시메틸셀룰로오스(%)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	-	0	1.4	1.4
용매에 알코올 투입 여부	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	-	X	X	X
플라즈마 처리 여부	X	O	X	O	X	O	X	O	X	O	X	O	-	X	X	X
두께(㎛)	11.9	12.3	12.8	12.0	13.4	12.5	13.0	11.9	15.5	15.2	11.9	11.4	8.5	슬러리 제조 불가	10.6	슬러리 제조 불가
다공성 코팅층 형성용 슬러	5.4	5.7	6.4	5.5	7.1	6.2	6.6	5.6	6.4	5.9	5.3	4.2	4.5	-	4.8	-

리로딩량(g/m2)																
통기도(s/100cc)	102	107	105	110	121	158	136	190	195	221	88	82	70	-	95	-
Lami Strength (gh/15mm)	11	22	12	25	12	22	17	21	8	14	10	14	-	-	7	-
저항(ohm)	0.81	0.82	0.83	0.87	0.89	0.93	0.93	0.95	0.96	1.02	1.03	1.02	0.39	-	0.80	-

[217] **평가 결과**

[218] 전술한 실시예 및 비교예의 전극 조립체에 대해서, 두께, 입경, 세퍼레이터-애노드 접착력(gf/15mm), 및 저항을 각각 평가하여 표 1에 나타내었다.

[219]

[220] 표 1에 따르면, 실시예 1-1 내지 실시예 4-2의 경우, 비교예 1-1 내지 비교예 3에 비해 낮은 저항값을 가지며 동시에 높은 lami strength를 가짐을 확인할 수 있다.

[221] 특히 비교예 2-1과 같이 폴리비닐피롤리돈의 함량이 0 중량%인 경우, Lami strength의 값은 감소하여 전극과의 접착력은 낮은 반면 저항값은 높아 본 발명에 따른 실시예에 비해 열악한 세퍼레이터 특성을 보임을 확인할 수 있다.

[222] 또한 비교예 1-1과 같이 폴리비닐피롤리돈의 함량이 7중량%인 경우, Lami strength가 증가하는 것은 별론, 저항 값이 낮아 본 발명의 실시예에 따른 세퍼레이터보다 열악한 특성을 나타내었다.

[223] 다음으로, 비교예 3과 같이 다공성 코팅층을 구비하지 않는 경우에는 전극과의 접착력을 기대하기 어려웠다.

[224]

[225] 한편, 실시예 1-1, 2-1, 3-1, 4-1은 다공성 고분자 기재에 플라즈마 처리를 하지 않은 경우이며, 실시예 1-2, 2-2, 3-2, 4-2는 다공성 고분자 기재에 플라즈마 처리를 한 경우이다. 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 플라즈마 처리를 한 경우의 저항값은 플라즈마 처리를 한 경우와 유사한 반면, Lami strength값은 플라즈마 처리를 한 경우가 보다 높아 세퍼레이터로 사용하기에 보다 적절함을 확인할 수 있다.

[226] 실시예 1-1 내지 4-2 중 실시예 1-1, 1-2 및 실시예 2-1, 2-2는 폴리비닐피롤리돈의 함량이 각각 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 4.66, 9.33 중량부인 경우이다. 이 경우, 표 1 및 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 저항값은 낮고 Lami Strength 증가율은 상대적으로 높아 세퍼레이터로 사용하기에 특히 바람직하다.

[227]

[228] 한편 도 1은 실시예 1-1에 따른 세퍼레이터에 있어서, 다공성 고분자 기재에 대한 다공성 코팅층의 젖음성 정도를 나타낸 이미지이다. 도 2는 비교예 2-1에 따른 세퍼레이터에 있어서, 다공성 고분자 기재에 대한 다공성 코팅층의 젖음성 정도를 나타낸 이미지이다. 도 1의 경우, 다공성 고분자 기재에 플라즈마 처리를 하지 않았음에도 불구하고 도 2의 경우보다 다공성 고분자 기재에 대한 다공성 코팅층의 젖음성이 높음을 확인할 수 있다.

[229]

[230] 이들의 구체적인 평가방법은 하기와 같다.

[231]

[232] **1) 세퍼레이터-애노드 접착력(gf/15mm) (Lami Strength) 측정**

[233] 실시예 1-1)과 동일한 방법으로 애노드를 제조하고, 15mm X 100mm 크기로 재단하여 준비하였다. 실시예 1-1 내지 실시예 4-2 및 비교예 1-1 내지 비교예 3에서 제조된 세퍼레이터를 25mm X 100mm 크기로 재단하여 준비하였다. 준비된 세퍼레이터와 애노드를 서로 겹친 뒤 100㎛의 PET 필름 사이에 끼운 후 평판 프레스를 사용하여 접착시켰다. 이때, 평판 프레스기의 조건은 70℃의 600kgf의 압력으로 1초 동안 가열 및 가압하였다. 접착된 세퍼레이터와 애노드는 양면 테이프를 이용해 슬라이드 글라스에 부착하였다. 세퍼레이터 접착면의 말단부(접착면 끝에서 10 mm 이하)를 떼어내어 25mm X 100mm PET 필름과 단면 접착 테이프를 이용하여 길이 방향이 연결되도록 붙였다. 이 후, UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)의 아래쪽 홀더에 슬라이드 글라스를 장착한 후 UTM 장비의 위쪽 홀더에서는 세퍼레이터와 붙어 있는 PET 필름을 장착하고 측정 속도 300mm/min으로 180°로 힘을 가해 애노드와 애노드에 대향된 다공성 코팅층이 박리되는 데 필요한 힘을 측정하였다. 이에 대한 결과를 표 1 및 도 3에 나타내었다.

[234]

[235] **2) 저항 측정**

[236] 실시예 1-1 내지 실시예 4-2 및 비교예 1-1 내지 비교예 3에서 제조된 세퍼레이터를 전해액에 함침시켰을 때의 저항값으로, 1M LiPF6-에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트(중량비 3:7) 전해액을 이용하여 25 ℃에서 교류법으로 측정하였다.

[237]

[238] **3) 두께 측정 방법**

[239] 세퍼레이터의 두께는 두께 측정기(Mitutoyo社, VL-50S-B)를 이용하여 측정하였다.

[240]

[241] **4) 통기도 측정 방법**

[242] JIS P-8117에 따라, Gurley식 공기 투과도계를 이용하여 측정하였다. 이때, 직경 28.6 mm, 면적 645 ㎟를 공기 100 ml가 통과하는 시간을 측정하였다.

[243]

[244] **5) 표면 에너지 및 접촉각 측정 방법**

[245] 플라즈마 처리하지 않은 실시예 1-1 및 플라즈마 처리한 실시예 1-2의 다공성 고분자 기재 표면의 특성 변화를 다음과 같이 표면 에너지와 접촉각으로 나타내었다.

[246] 구체적으로, 표면 에너지는 Owens-Wendt theory를 통해 산출하였으며, 접촉각은 접촉각 측정 장치(교와가이멘가가쿠사제, DM-301)를 이용하여 상온(25 ℃)에서 1 ㎕ 떨어뜨려 3회 이상 반복하여 그 평균값을 측정하였다.

[247] 이에 대한 결과를 표 2에 나타내었다.

[248]

[249] [표2]

구분		접촉각		표면 에너지			
		H_2O (o)	MI (o)	Γs(mN/m)	Γs^d (mN/m)	Γs^p (mN/m)	Polarity($\gamma_s^p / \gamma s$)
실시예 1-1	Top	120.1±9	41.9±1.2	41.0	38.6	2.32	0.057
	Back	119.8±0.9	42.9±1.1	40.3	38.1	2.17	0.054
실시예 1-2	1일	101.5±0.6	21.2±0.9	47.6	47.4	0.18	0.004
	2일	102.1±0.4	25.6±0.9	46.1	45.9	0.16	0.004
	4일	103.6±0.2	29.3±0.4	44.7	44.5	0.21	0.005
	7일	104.2±0.9	30.0±0.2	44.5	44.2	0.25	0.005

[250]

[251] 다공성 고분자 기재의 표면 에너지가 클수록 물과 같은 극성 용매에 대한 젖음성이 향상될 수 있으며, 이와 반대로 다공성 고분자 기재의 표면에너지가 작을수록 용매와의 접촉 면적은 넓어져 접촉각은 감소하게 된다.

[252] 상기 접촉각 및 표면 에너지의 파라미터는 당업계에서 통상적으로 사용하는 용어가 사용된다.

[253] 상기 표 2로부터 실시예 1-2와 같이, 다공성 고분자 기재의 표면에 플라즈마 처리하는 경우, 접촉각이 낮아져 다공성 코팅층 형성용 슬러리와 다공성 고분자 기재 사이의 젖음성이 향상됨을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 다수의 기공을 가지는 다공성 고분자 기재; 및
상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 분산제, 무기물 입자와 입자형 바인더 고분자의 혼합물, 및 상기 혼합물 내 입자 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 입자 사이를 연결 및 고정시키는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpirrolidone) 바인더 고분자를 포함하며, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량은 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 2 내지 20 중량부이며, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 K-값은 60 내지 130인 다공성 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 함량은 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 4.66 내지 18.66 중량부인 다공성 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 분산제는 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 폴리
비닐부티랄(polyvinyl butyral), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose) 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 세퍼레이터.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 입자형 바인더 고분자는 스티렌 부타디엔 고무(Styrene Butadiene Rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(acrylonitrile-butadiene rubber), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌
고무(acrylonitrile-butadiene-styrene rubber), 메틸메타크릴레이트와 에틸헥실아크릴레이트의 공중합체,
폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),
폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리비닐리덴
풀루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 스타이렌(Styrene), 폴리시아노아크릴레이트(polycyanoacrylate) 또는 이들 중 적어도 2 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는

리튬이차전지용 세퍼레이터.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 무기물 입자 : 바인더 고분자 총합의 중량비는 80 : 20 내지 50 : 50 인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 기재는 폴리올레핀계 다공성 고분자 필름 기재 또는 다공성 고분자 부직포 기재인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 폴리올레핀계 다공성 고분자 필름 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 또는 이들 중 2 이상의 고분자로 형성된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 기재는 표면 처리되거나 또는 표면 처리되지 않은 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 표면 처리된 다공성 고분자 기재는 플라즈마 또는 코로나 방전에 의해 표면 처리된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터.

[청구항 10] (S1) 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자가 용매에 용해된 바인더 고분자 용액에 다수의 무기물 입자, 분산제 및 입자형 바인더 고분자가 분산된 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하되, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 바인더 고분자 총 함량 100 중량부 대비 2 내지 20중량부이며, 상기 폴리비닐피롤리돈 바인더 고분자의 K-값은 60 내지 130인 슬러리를 준비하는 단계;
(S2) 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 건조 및 도포하여 다공성 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터의 제조방법.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 용매는 물인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터의 제조방법.

[청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 다공성 고분자 기재는 표면 처리되거나 또는 표면 처리되지 않은 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터의 제조방법.

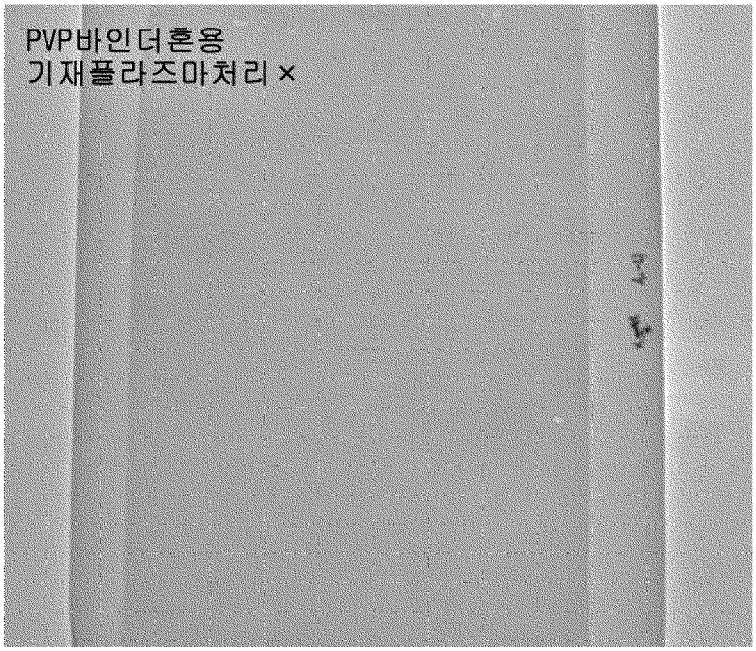
[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 표면 처리된 다공성 고분자 기재는 플라즈마 또는 코로나 방전에 의해 표면 처리된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터의 제조방법.

[청구항 14] 제10항에 있어서,

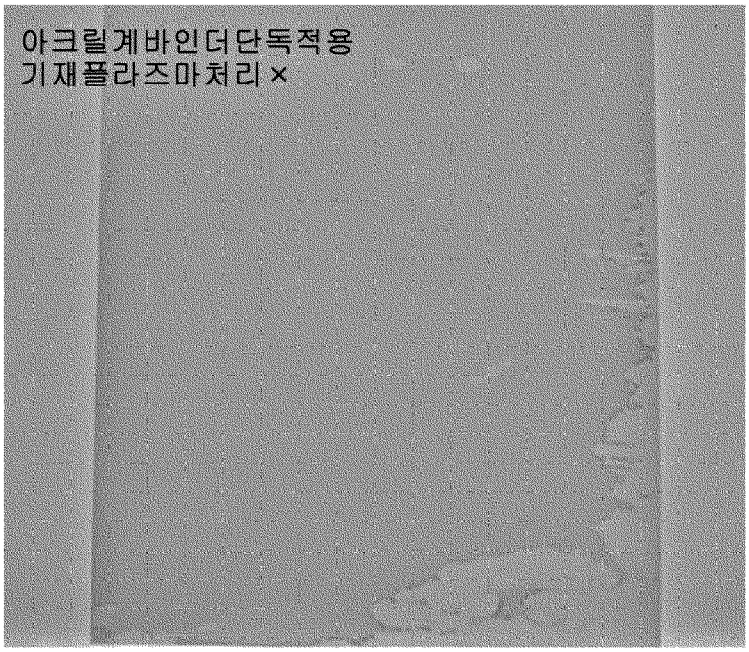
상기 무기물 입자 : 바인더 고분자 총합의 중량비는 80 : 20 내지 50 : 50 인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 세퍼레이터의 제조방법.

[청구항 15] 캐소드, 애노드, 및 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 세퍼레이터가 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 세퍼레이터인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

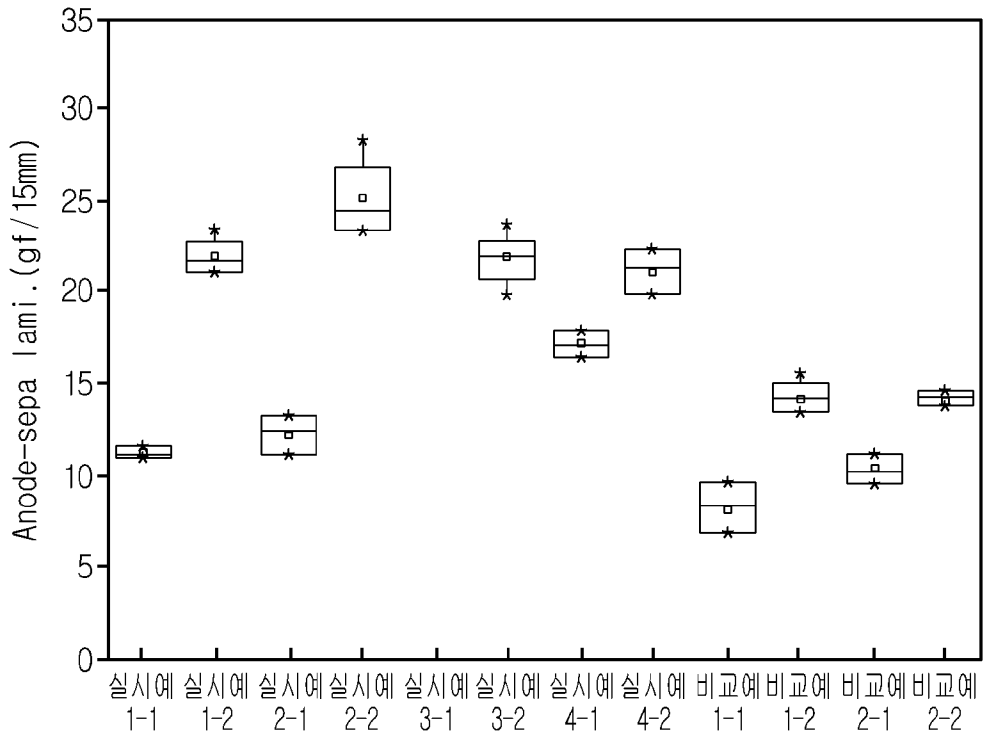
[도1]



[도2]



[도3]


Anode-sepa Iami.(gf/15mm)
35
30
25
20
15
10
5
0
실시예 1-1
실시예 1-2
실시예 2-1
실시예 2-2
실시예 3-1
실시예 3-2
실시예 4-1
실시예 4-2
비교예 1-1
비교예 1-2
비교예 2-1
비교예 2-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/015471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01G 11/52(2013.01)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 10/05; H01M 2/14; H01M 10/052; H01G 11/52

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: porous polymer substrate, dispersant, inorganic particle, binder polymer, polyvinylpyrrolidone, porous coating layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6233404 B2 (ZEON CORPORATION) 22 November 2017 See claims 1, 5-7; paragraphs [0018]-[0170].	1-15
Y	JP 2016-015268 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 28 January 2016 See claims 1-3; paragraphs [0017], [0018], [0042].	1-15
Y	KR 10-1341196 B1 (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS CO., LTD.) 12 December 2013 See paragraphs [0021], [0022].	8,9,12,13
A	WO 2018-147714 A1 (LG CHEM, LTD.) 16 August 2018 See claims 1-13.	1-15
A	KR 10-2014-0070465 A (LG CHEM, LTD.) 10 June 2014 See the entire document.	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
20 FEBRUARY 2020 (20.02.2020)	**21 FEBRUARY 2020 (21.02.2020)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/015471

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 6233404 B2	22/11/2017	WO 2014-136799 A1	12/09/2014
JP 2016-015268 A	28/01/2016	JP 6386272 B2	05/09/2018
KR 10-1341196 B1	12/12/2013	CN 104272501 A	07/01/2015
		CN 104272501 B	09/02/2018
		DE 112013005887 T5	27/08/2015
		JP 2015-522904 A	06/08/2015
		JP 6148331 B2	14/06/2017
		US 2015-0140404 A1	21/05/2015
		US 9711772 B2	18/07/2017
		WO 2014-092334 A1	19/06/2014
WO 2018-147714 A1	16/08/2018	CN 110249447 A	17/09/2019
		EP 3518318 A1	31/07/2019
		EP 3518318 A4	11/12/2019
		JP 2019-536242 A	12/12/2019
		KR 10-2018-0093831 A	22/08/2018
		US 2019-0245183 A1	08/08/2019
KR 10-2014-0070465 A	10/06/2014	BR 112014017660 A2	27/06/2017
		CN 104094447 A	08/10/2014
		CN 109309185 A	05/02/2019
		EP 2784843 A1	01/10/2014
		EP 2784843 A4	05/08/2015
		EP 2784843 B1	15/05/2019
		HU E046104 T2	28/01/2020
		IN 2238MUN2014 A	24/07/2015
		JP 2015-534710 A	03/12/2015
		JP 2017-126566 A	20/07/2017
		JP 6110949 B2	05/04/2017
		JP 6387127 B2	05/09/2018
		KR 10-1535199 B1	09/07/2015
		PL 2784843 T3	31/10/2019
		US 2014-0227593 A1	14/08/2014
		US 2018-0254447 A1	06/09/2018
		US 9991491 B2	05/06/2018
		WO 2014-084692 A1	05/06/2014

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/015471

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01G 11/52(2013.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/16; H01M 10/05; H01M 2/14; H01M 10/052; H01G 11/52

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: 다공성 고분자 기재(porous polymer substrate), 분산제(dispersant), 무기물 입자(inorganic particle), 바인더 고분자(binder polymer), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 다공성 코팅층(porous coating layer)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 6233404 B2 (ZEON CORPORATION) 2017.11.22 청구항 1, 5-7; 단락 [0018]-[0170]	1-15
Y	JP 2016-015268 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2016.01.28 청구항 1-3; 단락 [0017], [0018], [0042]	1-15
Y	KR 10-1341196 B1 (삼성토탈 주식회사) 2013.12.12 단락 [0021], [0022]	8,9,12,13
A	WO 2018-147714 A1 (LG CHEM, LTD.) 2018.08.16 청구항 1-13	1-15
A	KR 10-2014-0070465 A (주식회사 엘지화학) 2014.06.10 전체 문헌	1-15

☐ 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

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 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	국제조사보고서 발송일
2020년 02월 20일 (20.02.2020)	2020년 02월 21일 (21.02.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김연경
전화번호 +82-42-481-3325

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/015471

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 6233404 B2	2017/11/22	WO 2014-136799 A1	2014/09/12
JP 2016-015268 A	2016/01/28	JP 6386272 B2	2018/09/05
KR 10-1341196 B1	2013/12/12	CN 104272501 A	2015/01/07
		CN 104272501 B	2018/02/09
		DE 112013005887 T5	2015/08/27
		JP 2015-522904 A	2015/08/06
		JP 6148331 B2	2017/06/14
		US 2015-0140404 A1	2015/05/21
		US 9711772 B2	2017/07/18
		WO 2014-092334 A1	2014/06/19
WO 2018-147714 A1	2018/08/16	CN 110249447 A	2019/09/17
		EP 3518318 A1	2019/07/31
		EP 3518318 A4	2019/12/11
		JP 2019-536242 A	2019/12/12
		KR 10-2018-0093831 A	2018/08/22
		US 2019-0245183 A1	2019/08/08
KR 10-2014-0070465 A	2014/06/10	BR 112014017660 A2	2017/06/27
		CN 104094447 A	2014/10/08
		CN 109309185 A	2019/02/05
		EP 2784843 A1	2014/10/01
		EP 2784843 A4	2015/08/05
		EP 2784843 B1	2019/05/15
		HU E046104 T2	2020/01/28
		IN 2238MUN2014 A	2015/07/24
		JP 2015-534710 A	2015/12/03
		JP 2017-126566 A	2017/07/20
		JP 6110949 B2	2017/04/05
		JP 6387127 B2	2018/09/05
		KR 10-1535199 B1	2015/07/09
		PL 2784843 T3	2019/10/31
		US 2014-0227593 A1	2014/08/14
		US 2018-0254447 A1	2018/09/06
		US 9991491 B2	2018/06/05
		WO 2014-084692 A1	2014/06/05