

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-530173

(P2019-530173A)

(43) 公表日 令和1年10月17日(2019.10.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16	5 H O 2 1
	H O 1 M 2/16	P
	H O 1 M 2/16	M

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

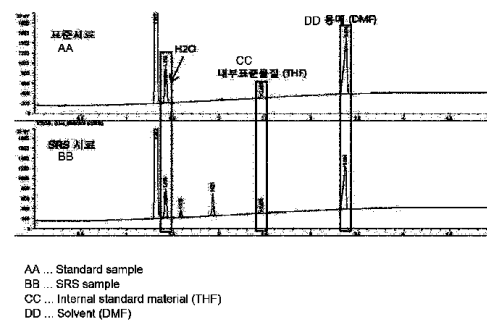
(21) 出願番号	特願2019-516211 (P2019-516211)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成30年1月3日 (2018.1.3)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポグ, ヨイーデロ 128
(85) 翻訳文提出日	平成31年4月3日 (2019.4.3)	(74) 代理人	110000877 龍華国際特許業務法人
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/000079	(72) 発明者	リー、ミンジョン 大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
(87) 国際公開番号	W02018/135777	(72) 発明者	ジュン、ジョンモ 大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
(87) 国際公開日	平成30年7月26日 (2018.7.26)		
(31) 優先権主張番号	10-2017-0009794		
(32) 優先日	平成29年1月20日 (2017.1.20)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池分離膜内の水分含量測定方法

(57) 【要約】

本発明は、ヘッドスペースサンプラーを備えたガスクロマトグラフィーを利用した二次電池分離膜内の水分含量測定方法を提供する。該二次電池分離膜は、ポリオレフィン基材上に無機物粒子及びバインダー高分子がコーティングされたSRS分離膜であり得る。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ヘッドスペースサンプラーを備えたガスクロマトグラフィーを用いる二次電池分離膜内の水分含量測定方法。

【請求項 2】

前記二次電池分離膜は、ポリオレフィン基材上に無機物粒子及びバインダー高分子がコーティングされた S R S 分離膜である請求項 1 に記載の二次電池分離膜内の水分含量測定方法。

【請求項 3】

前記ポリオレフィン基材は、ポリエチレンまたはポリプロピレンである請求項 2 に記載の二次電池分離膜内の水分含量測定方法。

【請求項 4】

前記無機物粒子は、 Al_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 $BaSO_4$ 、 TiO_2 またはこれらの組合せである請求項 2 または 3 に記載の二次電池分離膜内の水分含量測定方法。

【請求項 5】

前記バインダー高分子は、フッ化ポリビニリデン (P V D F) を含む高分子物質である請求項 2 から 4 のいずれか一項に記載の二次電池分離膜内の水分含量測定方法。

【請求項 6】

前記二次電池分離膜内の水分含量測定方法は、

(a) 内部標準物質に溶媒を混合して内部標準溶液を製造する段階と、

(b) 水に溶媒を混合した後、(a) 段階の内部標準溶液を投入して標準試料を製造する段階と、

(c) 二次電池分離膜サンプルに溶媒を混合した後、(a) 段階の内部標準溶液を投入して試験試料を製造する段階と、

(d) ヘッドスペースサンプラーを備えたガスクロマトグラフィーを用いて、(b) 段階の標準試料及び (c) 段階の試験試料の水分含量を測定する段階と、

を含む請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の二次電池分離膜内の水分含量測定方法。

【請求項 7】

前記内部標準物質は、テトラヒドロフラン (T H F) であり、前記溶媒は、ジメチルホルムアミド (D M F) である請求項 6 に記載の二次電池分離膜内の水分含量測定方法。

【請求項 8】

前記内部標準溶液でテトラヒドロフラン (T H F) の濃度は、 $1 \sim 500 \text{ mg/ml}$ である請求項 7 に記載の二次電池分離膜内の水分含量測定方法。

【請求項 9】

前記標準試料及び試験試料に投入される内部標準溶液の量は、測定されるそれぞれの標準試料及び試験試料を基準に $0.1 \sim 0.5 \mu\text{L/ml}$ である請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載の二次電池分離膜内の水分含量測定方法。

【請求項 10】

前記ヘッドスペースサンプラーは、前記標準試料及び試験試料をそれぞれ投入するための容器を含み、 $140 \sim 160$ の容器の温度で使われる請求項 6 から 9 のいずれか一項に記載の二次電池分離膜内の水分含量測定方法。

【請求項 11】

前記ガスクロマトグラフィーは、検出器として熱伝導度検出器を使用する請求項 6 から 10 のいずれか一項に記載の二次電池分離膜内の水分含量測定方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本願は、2017年1月20日付の大韓民国特許出願第10-2017-0009794号に基づいた優先権の利益を主張し、当該大韓民国特許出願の文献に開示されたあらゆる内容は、本明細書の一部として含まれる。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

本発明は、二次電池分離膜内の水分含量測定方法に係り、より具体的に、ヘッドスペースサンプラー (h e a d s p a c e s a m p l e r) を備えたガスクロマトグラフィーを利用した二次電池分離膜内の水分含量測定方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

リチウムイオン電池は、作動時に、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパンなどのガス成分が発生する。このように発生したガスの組成及び含量についての情報は、電池の熱的・構造的退化を評価することができる技術であって、電池開発において、核心的評価指標として作用する。したがって、このような情報は、電池材料の開発、電池製造工程の最適化、電池不良原因の把握などにおいて、有用に用いられる。

10

【 0 0 0 4 】

最近、電子装備の少量化及び軽量化が可能になることによって、携帯用電子機器の使用が増加している。このような携帯用電子機器の電源として高いエネルギー密度を有した電池の必要性が増大して、二次電池の研究が活発に進められている。

【 0 0 0 5 】

二次電池は、正極、負極及びそれを分離するための分離膜からなる電極組立体を含む。二次電池で分離膜に存在する水分は、二次電池内部に水素などを発生させて、電池の体積膨張及び寿命低下に影響を及ぼすと知られている。したがって、二次電池で分離膜に存在する水分を正確に測定することが重要である。

20

【 0 0 0 6 】

水分の測定と関連して、当該技術分野で従来に最も広く使われる方法は、カールフィッシャー (K a r l - F i s h e r) 滴定法である。カールフィッシャー滴定法は、無水状態のメタノールを用いて試料から水分を抽出した後、あらかじめ力価を求めたカールフィッシャー試薬で滴定して、水分と化学当量的に反応するカールフィッシャー試薬の消費量から試料の水分含有量を測定する方法である。

【 0 0 0 7 】

しかし、二次電池の分離膜内の水分含量を測定するに当って、このようなカールフィッシャー滴定法を使用する場合、測定された水分含量の値が不正確であることを確認した。これにより、より正確に二次電池の分離膜内の水分含量を測定することができる方法が要求される。

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、二次電池の分離膜内の水分含量を測定するに当って、ヘッドスペースサンプラーを備えたガスクロマトグラフィーを用いて、従来の水分測定方法よりも正確に水分含量を測定することができる二次電池分離膜内の水分含量測定方法を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明の第 1 側面によれば、本発明は、ヘッドスペースサンプラーを備えたガスクロマトグラフィーを利用した二次電池分離膜内の水分含量測定方法を提供する。

40

【 0 0 1 0 】

本発明の一具体例によれば、前記分離膜は、ポリオレフィン基材上に無機物粒子及びバインダー高分子がコーティングされた S R S (s a f e t y r e i n f o r c e d s e p a r a t o r) 分離膜である。

【 0 0 1 1 】

本発明の一具体例によれば、前記ポリオレフィンは、ポリエチレンまたはポリプロピレンである。

【 0 0 1 2 】

50

本発明の一具体例によれば、前記無機物は、 Al_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 $BaSO_4$ 、 TiO_2 またはこれらの組合わせである。

【0013】

本発明の一具体例によれば、前記バインダーは、フッ化ポリビニリデン（PVDf）を含む高分子物質である。

【0014】

本発明の一具体例によれば、前記測定方法は、（a）内部標準物質に溶媒を混合して内部標準溶液を製造する段階；（b）水に溶媒を混合した後、（a）段階の内部標準溶液を投入して標準試料を製造する段階；（c）二次電池分離膜サンプルに溶媒を混合した後、（a）段階の内部標準溶液を投入して試験試料を製造する段階；（d）ヘッドスペースサンプラーを備えたガスクロマトグラフィーを用いて、（b）段階の標準試料及び（c）段階の試験試料の水分含量を測定する段階；を含む。

10

【0015】

本発明の一具体例によれば、前記内部標準物質は、テトラヒドロフラン（THF）であり、前記溶媒は、ジメチルホルムアミド（DMF）である。

【0016】

本発明の一具体例によれば、前記内部標準溶液でテトラヒドロフラン（THF）の濃度は、 $1 \sim 500 \text{ mg/ml}$ である。

【0017】

本発明の一具体例によれば、前記標準試料及び試験試料に投入される内部標準溶液の量は、測定されるそれぞれの標準試料及び試験試料を基準に $0.1 \sim 0.5 \mu\text{L/ml}$ である。

20

【0018】

本発明の一具体例によれば、前記ヘッドスペースサンプラーは、標準試料及び試験試料をそれぞれ投入するための容器を含み、 $140 \sim 160$ の容器の温度で使われる。

【0019】

本発明の一具体例によれば、前記ガスクロマトグラフィーは、検出器として熱伝導度検出器を使用する。

【発明の効果】

【0020】

30

本発明による水分含量測定方法によれば、二次電池の分離膜に含有された水分を正確に測定することができる。特に、前記分離膜が無機物を含む場合、無機物が水化物の形態で水分を含有することができるが、前記測定方法は、このような水化物の形態で存在する水分を共に測定することができるという長所がある。

【0021】

本発明の水分含量測定方法によって二次電池の分離膜内の水分を正確に測定することにより、電池内部の状況を正確に把握し、これは、電池の寿命向上に役に立つ。

【図面の簡単な説明】

【0022】

40

【図1】実施例1の標準試料の水分含量によって作成された検量線を示す図面である。

【図2】実施例1による試験試料のガスクロマトグラフィー - 熱伝導度検出器（GC - TCD）クロマトグラムとこれに相応する標準試料のGC - TCDクロマトグラムとを示す図面である。

【図3】実施例2の標準試料の水分含量によって作成された検量線を示す図面である。

【図4】実施例2による試験試料のガスクロマトグラフィー - 熱伝導度検出器（GC - TCD）クロマトグラムとこれに相応する標準試料のGC - TCDクロマトグラムとを示す図面である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明によって提供される具体例は、下記の説明によっていずれも達成されうる。下記

50

の説明は、本発明の望ましい具体例を記述すると理解しなければならず、本発明が、必ずしもこれに限定されるものではないということを理解しなければならない。

【0024】

本発明は、ヘッドスペースサンプラーを備えたガスクロマトグラフィーを利用した二次電池分離膜内の水分含量測定方法を提供する。

【0025】

本発明による水分含量測定方法は、二次電池分離膜を対象とする。二次電池分離膜内に存在する水分は、二次電池の充電・放電の間に電解液から電子を得て、水素などを発生させて、電池の体積を膨張させ、電池の寿命を低下させる恐れがある。二次電池に影響を及ぼしうる水分は、水分子の形態で分離膜に吸着された水分だけではなく、水化物の形態で他の化合物と結合された水分も含まれる。したがって、二次電池分離膜内に含まれた水化物の形態の水分に対しても、測定することができる測定方法が要求される。

10

【0026】

本発明による水分含量測定方法は、二次電池分離膜のうち、SRS (safety reinforced separator) 分離膜で望ましく適用可能である。前記SRS分離膜は、ポリオレフィン基材上に無機物粒子及びバインダー高分子がコーティングされて構成される。このようなSRS分離膜は、有機/無機複合多孔性の形態を有する。ここで、無機物粒子は、その一部が水化物の形態で存在して、自体的に水分を保有することができる。このように無機物に結合された水化物は、高温から放出されるために、一般的な方法としては、その含量を測定しにくい。前記SRS分離膜の場合、水分の供給源及び水分の含量を把握することが重要であり、本発明では、ヘッドスペースサンプラーを利用することにより、無機物に結合された水化物の形態の水分も測定が可能であって、SRS分離膜の水分測定に有用に活用されうる。

20

【0027】

SRS分離膜において、ポリオレフィン基材と無機物粒子及びバインダー高分子を含む活性層は、絡み合っている形態 (anchoring) として存在して、分離膜基材と活性層とが物理的に堅固に結合することができる。前記ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはこれらの誘導体などであり得るが、必ずしもこれに限定されるものではない。前記無機物は、 Al_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 $BaSO_4$ 、 TiO_2 またはこれらの組み合わせなどであり得るが、必ずしもこれに限定されるものではない。また、前記バインダーは、フッ化ポリビニリデン (polyvinylidene fluoride、PVD F) またはフッ化ポリビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン (polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene、PVD F-HFP) などの高分子物質であり得るが、必ずしもこれに限定されるものではない。

30

【0028】

本発明による二次電池分離膜内の水分含量測定方法は、内部標準物質に溶媒を混合して内部標準溶液を製造する段階；水に溶媒を混合した後、前記内部標準溶液を投入して標準試料を製造する段階；二次電池分離膜サンプルに溶媒を混合した後、前記内部標準溶液を投入して試験試料を製造する段階；ヘッドスペースサンプラーを備えたガスクロマトグラフィーを用いて、前記標準試料及び前記試験試料の水分含量を測定する段階；を含む。

40

【0029】

内部標準物質に溶媒を混合して内部標準溶液を製造する。内部標準溶液は、以後に標準試料及び試験試料製造時に、標準溶液及び試験溶液に一定量が投入され、これは、データ値を補正する役割を果たす。本発明によれば、内部標準溶液は、内部標準物質であるテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran、THF) に溶媒であるジメチルホルムアミド (dimethylformamide、DMF) を混合して製造されるが、必ずしもこれに限定されるものではない。テトラヒドロフラン (THF) とジメチルホルムアミド (DMF) とを混合して製造された混合物を内部標準溶液として使用する場合、前記溶液は、水と混合され、二次電池の分離膜を適切に膨潤 (swelling) させ、分析時に、水のピークと適当な距離でピークを形成するために、二次電池の分離膜内の水分

50

含量の測定に容易であり得る。本発明の一具体例によれば、内部標準溶液でテトラヒドロフランの濃度は、 $1 \sim 500 \text{ mg/ml}$ 、望ましくは、 $10 \sim 50 \text{ mg/ml}$ であり得る。前記内部標準溶液でテトラヒドロフランの濃度が、前記範囲を外れる場合、誤差補正の役割を望ましく行うことができない。

【0030】

標準物質である水に溶媒を混合した後、一定量の内部標準溶液を投入して標準試料を製造する。標準試料で分かる量の標準物質を注入して標準物質の含量とクロマトグラムの面積で検量線 (calibration curve) を確保することができる。試験試料内で測定された水分の面積を検量線に代入して、試験試料の水分含量を定量的に分析することができる。

10

【0031】

試験物質である二次電池分離膜サンプルに溶媒を混合した後、一定量の内部標準溶液を投入して試験試料を製造する。内部標準溶液は、標準試料及び試験試料に同量が投入される。本発明の一具体例によれば、内部標準溶液は、測定される試験試料全体体積を基準に $0.1 \sim 0.5 \mu\text{L/ml}$ 、望ましくは、 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{L/ml}$ の量が投入されうる。上述した内容のように、内部標準溶液は、標準試料及び試験試料の水分含量に対するデータ値を補正する役割を行うが、前記範囲で適切に補正が可能である。

【0032】

製造された標準試料及び試験試料は、ヘッドスペースサンプラー用の容器に投入され、前記容器は、ヘッドスペースサンプラーを備えたガスクロマトグラフィーによって水分含量が測定される。本発明の一具体例によれば、ヘッドスペースサンプラーは、前記容器の温度が $140 \sim 160$ になる条件下で使われる。 140 よりも温度が低い場合、SR S分離膜の無機物内に含有された水分が十分に測定されず、 160 よりも温度が高い場合には、分離膜の構成成分も共に溶解されるという問題点が発生する。前記ガスクロマトグラフィーの検出器としては、熱伝導度検出器 (TCD検出器) が使われる。

20

【0033】

以下、本発明の理解を助けるために望ましい実施例を提示するが、下記の実施例は、本発明をより容易に理解するために提供されるものであり、本発明が、これに限定されるものではない。

【0034】

実施例

30

【0035】

実施例 1

【0036】

内部標準溶液の製造

10 g のテトラヒドロフラン (THF) を 50 ml のメスフラスコ (volumetric flask) に入れ、ジメチルホルムアミド (DMF) をフラスコの表示線まで入れた。前記メスフラスコで 5 ml の溶液を新たな 50 ml のメスフラスコに入れ、ジメチルホルムアミド (DMF) をフラスコの表示線まで入れて、内部標準溶液を製造した。

【0037】

標準試料の製造

40

3 g 、 6 g 及び 9 g の水をそれぞれ 50 ml のメスフラスコに入れ、ジメチルホルムアミド (DMF) をそれぞれのフラスコの表示線まで入れた。前記メスフラスコでそれぞれ 5 ml の溶液を取り出して、それぞれ新たな 50 ml のメスフラスコに入れ、ジメチルホルムアミド (DMF) をそれぞれのフラスコの表示線まで入れた。製造された溶液をそれぞれ 20 ml のヘッドスペースサンプラー用バイアル (vial) に入れ、クランプ (clamp) を用いて隔壁 (septum) とキャップ (cap) とを密封した。該密封されたバイアルにマイクロシリンジ (microsyringe) を用いて、 $5 \mu\text{L}$ の内部標準溶液を注入して、標準試料を製造した。

【0038】

50

試験試料の製造

試験試料の製造のために、ポリエチレン樹脂（PE）に Al_2O_3 をフッ化ポリビニリデン（PVDF）バインダーと共にスラリー状態でコーティングした後、乾燥させたSR S分離膜を準備した。1 gのSR S分離膜を20 mlのヘッドスペースサンプラー用バイアルに入れ、ジメチルホルムアミド（DMF）を満たした。前記バイアルをクランプを用いて隔壁とキャップとを密封した。該密封されたバイアルにマイクロシリンジを用いて、5 μ Lの内部標準溶液を注入して、試験試料を製造した。

【0039】

試験試料の水分含量測定

標準試料及び試験試料をヘッドスペースサンプラー（Agilent社の7694 headspace sampler使用）及びガスクロマトグラフィー/熱伝導度検出器（GC/TCD）（Agilent社の6890 GC system使用）を用いて分析した。ここで、ヘッドスペースサンプラー及びGC/TCDは、下記のような条件下に使用した。標準試料の分析結果値を通じて検量線を作成して、図1に示した。図1の検量線を用いて試験試料内の水分含量を測定し、図2のGC-TCDクロマトグラムを通じて測定された水分含量を検証した。実施例1による試験試料内の水分含量は、802.3 ppmで測定された。

10

【0040】

[ヘッドスペースサンプラーの条件]

Vial temperature: 150
 Loop temperature: 160
 Transfer line temperature: 160
 Equilibrium time: 30 min
 Pressurizing time: 1 min
 Loop fill time: 0.25 min
 Injection time: 0.5 min
 Vial pressure: 6.5 psi

20

【0041】

[GC/TCDの条件]

Column: Rtx-5 (30 m $\times$ 0.53 mm I.D. $\times$ 1.2 m (フィルム厚さ))
 Injector temperature: 250
 Oven temperature: 50 / 0 min - 30 / min - 200 / min
 Detector temperature: 250
 Flow: 4 ml (He)
 Split ratio: 1 / 5
 Injection volume: 1 μ L
 Analysis time: 6 min

30

【0042】

比較例1

実施例1で使われた1 gのSR S分離膜を100 に加熱し、この際、発生する水分をカールフィッシャー滴定法を使用して測定した。比較例1によるSR S分離膜内の水分含量は、590 ppmで測定された。比較例1のカールフィッシャー滴定法を使用して水分含量を測定する場合、実施例1の方法を使用して水分含量を測定する場合に比べて、約26.5%程度水分含量が少なく測定されることを確認することができた。

40

【0043】

実施例2

実施例1で使われたSR S分離膜の代わりに、ポリエチレン樹脂（PE）に Al_2O_3 と少量のBaTiO₃とを混合した混合物をフッ化ポリビニリデン（PVDF）バインダ

50

ーと共にスラリー状態でコーティングした後、乾燥させたＳＲＳ分離膜を準備した。それを除いては、実施例１と同じ方法で実験が進められた。実施例２による試験試料内の水分含量は、 769.0 ppm で測定された。

【００４４】

比較例２

実施例２で使われたＳＲＳ分離膜を比較例１で使われたカールフィッシャー滴定法を使用して水分含量を測定した。比較例２によるＳＲＳ分離膜内の水分含量は、 575 ppm で測定された。比較例２のカールフィッシャー滴定法を使用して水分含量を測定する場合、実施例２の方法を使用して水分含量を測定する場合に比べて、約 25.2% 程度水分含量が少なく測定されることを確認することができる。

10

【００４５】

実施例３

実施例１と同じ構成であって、ポリエチレン樹脂（ＰＥ）に Al_2O_3 をフッ化ポリビニリデン（ＰＶＤＦ）バインダーと共にスラリー状態でコーティングした後、乾燥させたＳＲＳ分離膜を準備した。バイアルの加熱温度及び経時的な分離膜内の水分含量を測定するために、加熱温度及び時間を除いては、実施例１と同じ方法で実験が進められた。これにより、測定された水分の含量を下記表１に示した。

【表１】

温度（℃）	時間（分）	水分含量（ppm）	RSD（%）
150	10	610	5.4
	30	655	3.3
	60	700	0.5
	150	770	4.8
120	10	395	6.7
	30	396	2.8
	60	331	8.1

20

【００４６】

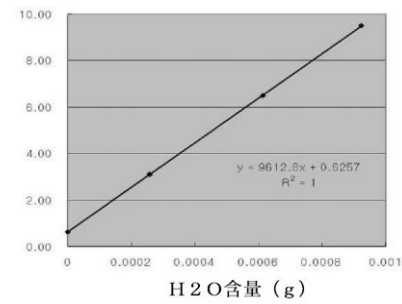
前記表１によれば、ヘッドスペースサンプラーでバイアルを 150°C に加熱する場合、 120°C に加熱する場合に比べて、無機物に含有された水分をより正確に測定を確認することができる。

30

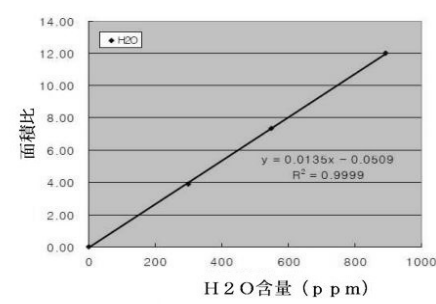
【００４７】

本発明の単純な変形または変更は、いずれも本発明の領域に属するものであり、本発明の具体的な保護範囲は、添付の特許請求の範囲によって明確になる。

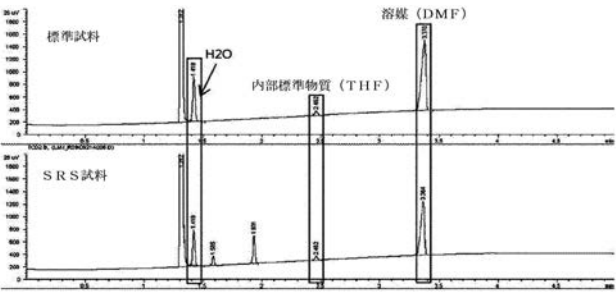
【 図 1 】



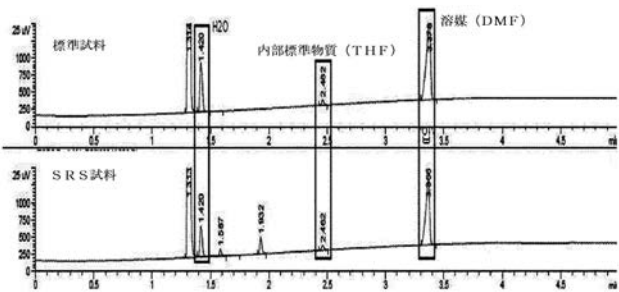
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/000079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 10/48(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, B32B 27/32(2006.01)i</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 10/48; H01M 2/16; H01M 10/05; H01M 2/14; H01M 4/64; G01N 30/02; B32B 27/32 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: headspace sampler, gas chromatography, separation membrane, moisture content, thermal conductivity detector		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0001963 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 07 January 2015 See claims 1, 7; paragraphs [0048]-[0052], [0067].	1-11
Y	XIE, Wei-Qi et al., "Rapid Determination of Moisture Content in Paper Materials by Multiple Headspace Extraction Gas Chromatography", Journal of Chromatography A, 1443, 24 March 2016, pages 62-65 See abstract; 2. Experimental.	1-11
Y	KR 10-2015-0064438 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 11 June 2015 See claims 1-3; paragraphs [0041], [0049], [0130]-[0132].	1-11
A	CN 106153769 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY(SCUT)) 23 November 2016 See the entire document.	1-11
A	KR 10-1997-0004141 B1 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 25 March 1997 See the entire document.	1-11
☐ 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 "I" 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 24 APRIL 2018 (24.04.2018)		Date of mailing of the international search report 24 APRIL 2018 (24.04.2018)
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. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/000079

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0001963 A	07/01/2015	KR 10-1661671 B1 WO 2014-209021 A1	30/09/2016 31/12/2014
KR 10-2015-0064438 A	11/06/2015	KR 10-1688010 B1 KR 10-2015-0106818 A WO 2015-084053 A1	03/01/2017 22/09/2015 11/06/2015
CN 106153769 A	23/11/2016	NONE	
KR 10-1997-0004141 B1	25/03/1997	CA 2106066 A1 CA 2106066 C CN 100057874 C CN 100092208 A DE 69228065 T2 DE 69228065 T3 EP 0603397 A1 EP 0603397 A4 EP 0603397 B1 EP 0603397 B2 HK 1002598 A1 JP 05-226004 A KR 10-1994-0701588 A US 5631100 A WO 93-06628 A1	14/03/1993 12/08/1997 25/10/2000 14/09/1994 27/05/1999 08/05/2003 29/06/1994 03/05/1995 30/12/1998 18/12/2002 17/03/2000 03/09/1993 28/05/1994 20/05/1997 01/04/1993

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2018/000079

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/48(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, B32B 27/32(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/48; H01M 2/16; H01M 10/05; H01M 2/14; H01M 4/64; G01N 30/02; B32B 27/32 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: 헤드스페이스 샘플러, 가스 크로마토그래피, 분리막, 수분함량, 열전도도 검출기																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2015-0001963 A (제일모직주식회사) 2015.01.07 청구항 1, 7; 단락 [0048]-[0052], [0067] 참조.</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>XIE, WEI-QI 등, "Rapid determination of moisture content in paper materials by multiple headspace extraction gas chromatography", Journal of Chromatography A, 1443, 2016.03.24, 페이지 62-65 초록; 2. Experimental 참조.</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2015-0064438 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.06.11 청구항 1-3; 단락 [0041], [0049], [0130]-[0132] 참조.</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106153769 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY(SCUT)) 2016.11.23 전체 문헌 참조.</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1997-0004141 B1 (아사히가세이코오교 가부시기가이샤) 1997.03.25 전체 문헌 참조.</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	KR 10-2015-0001963 A (제일모직주식회사) 2015.01.07 청구항 1, 7; 단락 [0048]-[0052], [0067] 참조.	1-11	Y	XIE, WEI-QI 등, "Rapid determination of moisture content in paper materials by multiple headspace extraction gas chromatography", Journal of Chromatography A, 1443, 2016.03.24, 페이지 62-65 초록; 2. Experimental 참조.	1-11	Y	KR 10-2015-0064438 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.06.11 청구항 1-3; 단락 [0041], [0049], [0130]-[0132] 참조.	1-11	A	CN 106153769 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY(SCUT)) 2016.11.23 전체 문헌 참조.	1-11	A	KR 10-1997-0004141 B1 (아사히가세이코오교 가부시기가이샤) 1997.03.25 전체 문헌 참조.	1-11
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	KR 10-2015-0001963 A (제일모직주식회사) 2015.01.07 청구항 1, 7; 단락 [0048]-[0052], [0067] 참조.	1-11																		
Y	XIE, WEI-QI 등, "Rapid determination of moisture content in paper materials by multiple headspace extraction gas chromatography", Journal of Chromatography A, 1443, 2016.03.24, 페이지 62-65 초록; 2. Experimental 참조.	1-11																		
Y	KR 10-2015-0064438 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.06.11 청구항 1-3; 단락 [0041], [0049], [0130]-[0132] 참조.	1-11																		
A	CN 106153769 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY(SCUT)) 2016.11.23 전체 문헌 참조.	1-11																		
A	KR 10-1997-0004141 B1 (아사히가세이코오교 가부시기가이샤) 1997.03.25 전체 문헌 참조.	1-11																		
☐ 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 "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 신구성 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 2018년 04월 24일 (24.04.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 04월 24일 (24.04.2018)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이명진 전화번호 +82-42-481-8474																		

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/000079

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0001963 A	2015/01/07	KR 10-1661671 B1 WO 2014-209021 A1	2016/09/30 2014/12/31
KR 10-2015-0064438 A	2015/06/11	KR 10-1688010 B1 KR 10-2015-0106818 A WO 2015-084053 A1	2017/01/03 2015/09/22 2015/06/11
CN 106153769 A	2016/11/23	없음	
KR 10-1997-0004141 B1	1997/03/25	CA 2106066 A1 CA 2106066 C CN 100057874 C CN 100092208 A DE 69228065 T2 DE 69228065 T3 EP 0603397 A1 EP 0603397 A4 EP 0603397 B1 EP 0603397 B2 HK 1002598 A1 JP 05-226004 A KR 10-1994-0701588 A US 5631100 A WO 93-06628 A1	1993/03/14 1997/08/12 2000/10/25 1994/09/14 1999/05/27 2003/05/08 1994/06/29 1995/05/03 1998/12/30 2002/12/18 2000/03/17 1993/09/03 1994/05/28 1997/05/20 1993/04/01

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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

Fターム(参考) 5H021 BB12 BB20 CC03 CC04 EE02 EE04 EE10 EE21 EE22 EE23
EE32