



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월26일

(11) 등록번호 10-2525877

(24) 등록일자 2023년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B05D 7/04 (2006.01) B05C 1/08 (2006.01)

B05D 1/28 (2006.01) B05D 7/24 (2006.01)

C08J 7/04 (2020.01)

(52) CPC특허분류

B05D 7/04 (2013.01)

B05C 1/0808 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0125371

(22) 출원일자 2016년09월29일

심사청구일자 2021년07월02일

(65) 공개번호 10-2017-0040104

(43) 공개일자 2017년04월12일

(30) 우선권주장

JP-P-2015-197123 2015년10월02일 일본(JP)

JP-P-2016-188320 2016년09월27일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2015044135 A*

W02015056708 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤

일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 2쵸메 7반 1고

(72) 발명자

시바, 류타로

일본 792-0015 에히메켄 니이하마시 오에쵸 1방

1고 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내

미네모토, 야스토시

일본 792-0015 에히메켄 니이하마시 오에쵸 1방

1고 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인

양영준, 이석재

전체 청구항 수 : 총 8 항

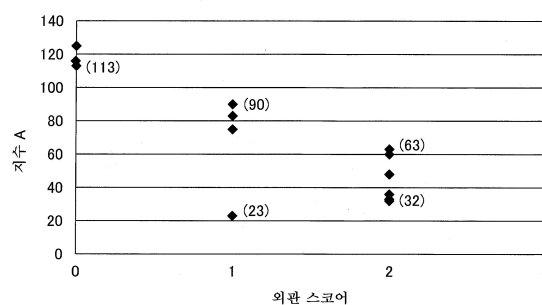
심사관 : 이아람

(54) 발명의 명칭 도포 시공 방법, 도포 시공 장치 및 기능성 필름의 제조 방법

(57) 요약

필름 상에 균일하게 도포 시공액을 도포한다. 그라비아 롤의 직경을 a(mm)라 하고, 필름의 반송 속도에 대한 상기 그라비아 롤의 주속의 비율을 b라 하고, 그라비아 롤의 외주의 단위면적당 설치된, 그라비아 롤의 오목부의 용적을 c(mL/m²)라 했을 때, $0 < a \times c / b < 113$ 을 만족한다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

B05D 1/28 (2013.01)

B05D 7/24 (2013.01)

C08J 7/04 (2022.01)

명세서

청구범위

청구항 1

그라비아 롤을 사용해서 필름을 도포하는 리버스 그라비아 방식의 도포 시공 방법으로서,
 상기 그라비아 롤의 직경을 $a(\text{mm})$ 라 하고,
 상기 필름의 반송 속도에 대한 상기 그라비아 롤의 주속의 비율을 $b(\%)$ 라 하고,
 상기 그라비아 롤의 외주의 단위면적당 설치된, 상기 그라비아 롤의 오목부의 용적을 $c(\text{mL}/\text{m}^2)$ 라 했을 때,
 $0 < a \times c / b < 113$
 을 만족하는 것을 특징으로 하는 도포 시공 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 $a \times c / b \leq 90$
 을 만족하는 것을 특징으로 하는 도포 시공 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
 $15 \leq a \times c / b$
 를 만족하는 것을 특징으로 하는 도포 시공 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 $32 \leq a \times c / b \leq 63$
 을 만족하는 것을 특징으로 하는 도포 시공 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 그라비아 롤의 표면에는, 상기 오목부를 구성하는 복수의 홈이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 도포 시공 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,
 $20 \leq a \leq 180$
 을 만족하는 것을 특징으로 하는 도포 시공 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 도포 시공 방법을 사용하는 것을 특징으로 하는 기능성 필름의 제조 방법.

청구항 8

필름의 반송 방향에 대하여 리버스 방향으로 회전하는 그라비아 롤을 구비하고 있고,

상기 그라비아 롤의 직경을 $a(\text{mm})$ 라 하고,

상기 필름의 반송 속도에 대한 상기 그라비아 롤의 주속의 비율을 $b(\%)$ 라 하고,

상기 그라비아 롤의 외주의 단위면적당 설치된, 상기 그라비아 롤의 오목부의 용적을 $c(\text{mL}/\text{m}^2)$ 라 했을 때,

$$0 < a \times c / b < 113$$

을 만족하는 것을 특징으로 하는 도포 시공 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 도포 시공 방법, 도포 시공 장치 및 기능성 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기재로서의 필름의 표면에 도포 시공액을 도포하는 도포 시공 방법으로서, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 바 코팅법, 그라비아 코팅법 등이 알려져 있다. 그라비아 코팅법은, 표면에 요철이 형성된 그라비아 롤을 도포 시공액에 침지하고, 그라비아 롤을 기재에 접촉시킴으로써 오목부에 고인 도포 시공액을 기재에 도포하는 도포 시공 방법이며, 전지용의 내열 세퍼레이터의 제조 공정에 있어서 다공질 필름 기재에 내열층을 형성하는 공정 등에 사용된다.

[0003] 특허문헌 1에는, 특정한 조건 하에서의 적층 열가소성 수지 필름의 제조 방법이 기재되어 있다. 상기 제조 방법에 의하면, 도포액을 도포한 후의 필름 표면에 있어서, 도포액에 포함되는 입자의 응집체를 중심으로 수지 성분이 산기슭 형상으로 퍼져서 이루어지는 미세한 결점이 연속해서 생기는 연속 점(連彈) 형상 도포 줄무늬 결점의 발생을 억제할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개 특허 공보 「일본 특허 공개 제2006-297829호 공보(2006년 11월 2일 공개)」

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 도포 시공 조건에 따라서는, 도포 시공액이 그라비아 롤의 표면 오목부의 형상에 대응하는 모양을 갖도록 도포되어버려, 도포 시공액의 두께가 불균일해지는 경우가 있다. 나아가, 필름의 전체면에 도포 시공액이 도포되지 않아, 필름의 표면이 노출되어버리는 경우가 있다.

[0006] 본 발명은 상기의 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 필름 전체면에 균일하게 도포 시공액을 도포하기 위한 도포 시공 방법, 도포 시공 장치 및 기능성 필름의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기의 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 도포 시공 방법은 그라비아 롤을 사용해서 필름을 도포하는 리버스 그라비아 방식의 도포 시공 방법이며, 상기 그라비아 롤의 직경을 $a(\text{mm})$ 라 하고, 상기 필름의 반송 속도에 대한 상기 그라비아 롤의 주속의 비율을 b 라 하고, 상기 그라비아 롤의 외주의 단위면적당 설치된, 상기 그라비아 롤의 오목부의 용적을 $c(\text{mL}/\text{m}^2)$ 라 했을 때, $0 < a \times c / b < 113$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다(이하, 상기 b 를 회전 비율이라 하는 경우가 있음).

[0008] 상기의 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 도포 시공 장치는 필름의 반송 방향에 대하여 리버스 방향으로 회전하는 그라비아 롤을 구비하고 있고, 상기 그라비아 롤의 직경을 $a(\text{mm})$ 라 하고, 상기 필름의 반송 속도에 대한 상기 그라비아 롤의 주속의 비율을 b 라 하고, 상기 그라비아 롤의 외주의 단위면적당 설치

된, 상기 그라비아 롤의 오목부의 용적을 $c(\text{mL}/\text{m}^2)$ 라 했을 때, $0 < a \times c/b < 113$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기의 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 기능성 필름의 제조 방법은 상기 도포 시공 방법을 이용하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따르면, 필름 상에 균일하게 도포 시공액을 도포하기 위한 도포 시공 방법, 도포 시공 장치 및 기능성 필름의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은, 리튬 이온 이차 전지의 단면 구성을 도시하는 모식도이다.

도 2는, 도 1에 도시되어 있는 리튬 이온 이차 전지의 각 상태에 있어서의 모습을 도시하는 모식도이다.

도 3은, 다른 구성의 리튬 이온 이차 전지의 각 상태에 있어서의 모습을 도시하는 모식도이다.

도 4는, 본 발명의 실시 형태에 따른 도포 시공 장치의 구성을 도시하는 개략도이며, (a)는 도포 시공 장치의 구성을 도시하는 측면도이며, (b)는 그라비아 롤의 사시도이다.

도 5는, 그라비아 롤의 회전 비율과 단위면적당 중량의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 6의 (a)는 직경 150mm의 그라비아 롤을 사용하여, 회전 비율을 70%로 하여 도포 시공했을 때의 내열층의 표면 상태를 나타내는 사진이며, (b)는 직경 50mm의 그라비아 롤을 사용하여, 회전 비율을 70%로 하여 도포 시공했을 때의 내열층의 표면 상태를 나타내는 사진이다.

도 7의 (a)는, 각 실시예 1 내지 10 및 각 비교예 1 내지 3의 제조 방법의 도포 시공 조건과, 얻어진 내열 세퍼레이터의 외관 상태를 나타내는 표이며, (b)는, 각 실시예 4 내지 6, 9 내지 10 및 각 비교예 1 내지 3의 제조 방법에 의해 얻어진 내열 세퍼레이터의 내열층의 단위면적당 중량을 나타내는 표이다.

도 8은, 각 실시예 및 각 비교예의 도포 시공 조건의 도포 시공 공정을 포함하는 제조 방법으로 제조한 내열 세퍼레이터의 외관 스코어와 지수 A의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 9의 (a)는, 직경이 150mm인 그라비아 롤과 세퍼레이터의 접촉 부분을 도시하고, (b)는 직경이 50mm인 그라비아 롤과 세퍼레이터의 접촉 부분을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서 도 1 내지 도 9에 기초하여 상세하게 설명한다. 이하에서는, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 기능성 필름의 일례로서, 리튬 이온 이차 전지 등의 전지용의 내열 세퍼레이터에 대해서 설명하고, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 도포 시공 방법 및 도포 시공 장치로서, 세퍼레이터에 내열층(4)이 되는 도포 시공액을 도포하는 도포 시공 방법 및 도포 시공 장치에 대해서 설명한다.

[0013] [실시 형태 1]

[0014] <리튬 이온 이차 전지의 구성>

[0015] 리튬 이온 이차 전지로 대표되는 비수 전해액 이차 전지는 에너지 밀도가 높고, 그로 인해 현재 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화기, 휴대 정보 단말기 등의 기기, 자동차, 항공기 등의 이동체에 사용하는 전지로서, 또한 전력의 안정 공급에 이바지하는 정치용 전지로서 널리 사용되고 있다.

[0016] 도 1은, 리튬 이온 이차 전지(1)의 단면 구성을 도시한 모식도이다.

[0017] 도 1에 도시된 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지(1)는 캐소드(11)와, 세퍼레이터(12)와, 애노드(13)를 구비한다. 리튬 이온 이차 전지(1)의 외부에 있어서, 캐소드(11)와 애노드(13)의 사이에 외부 기기(2)가 접속된다. 그리고, 리튬 이온 이차 전지(1)의 충전 시에는 방향 A로, 방전 시에는 방향 B로 전자가 이동한다.

[0018] <세퍼레이터>

[0019] 세퍼레이터(12)는, 리튬 이온 이차 전지(1)의 정극인 캐소드(11)와 그의 부극인 애노드(13) 사이에, 이들에 끼워지도록 배치된다. 세퍼레이터(12)는 캐소드(11)와 애노드(13) 사이를 분리하면서, 이들 사이에 있어서의 리

튴 이온의 이동을 가능하게 한다. 세퍼레이터(12)는 그 재료로서, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 등이 사용된다.

[0020] 도 2는, 도 1에 도시된 리튬 이온 이차 전지(1)의 각 상태에 있어서의 모습을 도시한 모식도이다. 도 2의 (a)는 통상의 모습을 도시하고, (b)는 리튬 이온 이차 전지(1)가 승온했을 때의 모습을 도시하고, (c)는 리튬 이온 이차 전지(1)가 급격하게 승온했을 때의 모습을 도시한다.

[0021] 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이, 세퍼레이터(12)에는 다수의 구멍(P)이 설치되어 있다. 통상, 리튬 이온 이차 전지(1)의 리튬 이온(3)은 구멍(P)을 통하여 왕래할 수 있다.

[0022] 여기서, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지(1)의 과충전, 또는 외부 기기의 단락에 기인하는 대전류 등에 의해 리튬 이온 이차 전지(1)가 승온하는 경우가 있다. 이 경우, 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, 세퍼레이터(12)가 용해 또는 유연화되어 구멍(P)이 폐색된다. 그리고, 세퍼레이터(12)는 수축된다. 이에 의해, 리튬 이온(3)의 왕래가 정지되므로 상술한 승온도 정지한다.

[0023] 그러나, 리튬 이온 이차 전지(1)가 급격하게 승온할 경우, 세퍼레이터(12)는 급격하게 수축된다. 이 경우, 도 2의 (c)에 도시된 바와 같이, 세퍼레이터(12)는 파괴되는 경우가 있다. 그리고, 리튬 이온(3)이 파괴된 세퍼레이터(12)로부터 누출되므로, 리튬 이온(3)의 왕래는 정지되지 않는다. 따라서, 승온은 계속된다.

[0024] <내열 세퍼레이터>

[0025] 도 3은, 다른 구성의 리튬 이온 이차 전지(1)의 각 상태에 있어서의 모습을 도시한 모식도이다. 도 3의 (a)는 통상의 모습을 도시하고, (b)는 리튬 이온 이차 전지(1)가 급격하게 승온했을 때의 모습을 도시한다.

[0026] 도 3의 (a)에 도시된 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지(1)는 내열층(4)을 더 구비해도 좋다. 이 내열층(4)은 세퍼레이터(12)에 설치할 수 있다. 도 3의 (a)는 세퍼레이터(12)에 기능층으로서의 내열층(4)이 설치된 구성을 도시하고 있다. 이하, 세퍼레이터(12)에 내열층(4)이 설치된 필름을 내열 세퍼레이터(12a)(기능성 필름)이라 한다.

[0027] 도 3의 (a)에 도시된 구성에서는, 내열층(4)은 세퍼레이터(12)의 케이스(11)측의 편면에 적층되어 있다. 또한, 내열층(4)은 세퍼레이터(12)의 애노드(13)측의 편면에 적층되어도 좋고, 세퍼레이터(12)의 양면에 적층되어도 좋다. 그리고, 내열층(4)에도 구멍(P)과 동일한 구멍이 설치되어 있다. 통상, 리튬 이온(3)은 구멍(P)과 내열층(4)의 구멍을 통해서 왕래한다. 내열층(4)은 그 재료로서, 예를 들어 전체 방향족 폴리아미드(아라미드 수지)를 포함한다.

[0028] 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, 리튬 이온 이차 전지(1)가 급격하게 승온하고, 세퍼레이터(12)가 용해 또는 유연화되어도, 내열층(4)이 세퍼레이터(12)를 보조하고 있으므로 세퍼레이터(12)의 형상은 유지된다. 따라서, 세퍼레이터(12)가 용해 또는 유연화되어 구멍(P)이 폐색되는 것으로 그친다. 이에 의해 리튬 이온(3)의 왕래가 정지되므로, 상술한 과방전 또는 과충전도 정지된다. 이와 같이, 세퍼레이터(12)의 파괴가 억제된다.

[0029] <내열 세퍼레이터의 제조 방법>

[0030] 이하, 본 실시 형태의 내열 세퍼레이터의 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0031] 내열 세퍼레이터(12a)의 제조 방법은 세퍼레이터(12)를 형성하는 세퍼레이터 형성 공정과, 세퍼레이터(12)의 표면에 내열층(4)이 되는 도포 시공액을 도포하는 도포 시공 공정과, 도포 시공액을 건조시킴으로써 내열층(4)으로 하는 건조 공정을 포함한다. 또한, 내열층(4)을 적층한 후, 필요에 따라 내열 세퍼레이터(12a)를 제품 폭 등의 협폭으로 슬릿하여 슬릿 내열 세퍼레이터로 해도 좋다. 도포 시공 공정에서는, 그라비아 코터 방식의 도포 시공 장치에 의해 기재의 표면에 도포 시공액을 균일하게 웨트 코팅한다.

[0032] 또한, 본 실시 형태에서는, 세퍼레이터(12)의 표면에 내열층(4)을 형성한 내열 세퍼레이터(12a)를 제조하기 위해서, 내열층(4)이 되는 도포 시공액을 도포하는 도포 시공 공정에 대해서 설명하는데, 본 발명의 제조 방법은 이것에 한정되지 않는다. 즉, 세퍼레이터(12)에는 내열층(4) 이외의 다른 기능층을 부여해도 좋고, 이 경우 도포 시공 공정에서는 기능층에 대응하는 도포 시공액을 도포해도 좋다.

[0033] 본 발명의 도포 시공 방법에서 사용되는 도포 시공액은 필러와 결합제와 용매를 포함한다.

[0034] 필러로서는, 유기물을 포함하는 필러 및 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 유기물을 포함하는 필러로서는, 구체적으로는 예를 들어 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 글

리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 아크릴산메틸 등의 단량체의 단독 중합체 혹은 2종류 이상의 공중합체; 폴리에테트라플루오로에틸렌, 4불화에틸렌-6불화프로필렌 공중합체, 4불화에틸렌-에틸렌 공중합체, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유 수지; 벨라민 수지; 요소 수지; 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 등을 포함하는 필러를 들 수 있다. 무기물을 포함하는 필러로서는, 구체적으로는 예를 들어 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 하이드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 베마이트, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티탄, 질화티탄, 알루미늄(산화 알루미늄), 질화알루미늄, 마이카, 제올라이트, 유리 등의 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 필러는 1종류만을 사용할 수도 있고, 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0035] 상기 필러 중 무기물을 포함하는 필러가 적합하며, 실리카, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티탄, 알루미늄, 베마이트 등의 무기 산화물을 포함하는 필러가 보다 바람직하고, 실리카, 산화마그네슘, 산화티탄 및 알루미늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 필러가 더욱 바람직하고, 알루미늄, 베마이트가 특히 바람직하다. 알루미늄에는 α -알루미늄, β -알루미늄, γ -알루미늄, θ -알루미늄 등의 많은 결정형이 존재하는데, 모두 적합하게 사용할 수 있다. 이 중에서도, 열적 안정성 및 화학적 안정성이 특히 높기 때문에, α -알루미늄이 가장 바람직하다.

[0036] 또한, 필러의 평균 입경은 $3\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $1\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다. 필러의 형상으로서, 구 형상, 표주박 형상을 들 수 있다. 또한, 필러의 평균 입경은 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 25개씩 입자를 임의로 추출하여 각각에 대하여 입경(직경)을 측정하고, 10개의 입경의 평균값으로서 산출하는 방법이나, BET 비표면적을 측정하여 구 형상 근사함으로써 평균 입경을 산출하는 방법이 있다. SEM에 의한 평균 입경 산출 시에는, 필러의 형상이 구 형상 이외인 경우에는 입자에 있어서의 최대 길이를 나타내는 방향의 길이를 그의 입경으로 한다.

[0037] 또한, 입경 및/또는 비표면적이 상이한 2종류 이상의 필러를 혼용할 수도 있다.

[0038] 기능층의 형성에 사용되는 결합제 수지는, 기능층을 구성하는 필러끼리, 필러와 기재 필름을 결합시키는 역할을 갖는다. 이러한 결합제 수지로서는, 도포 시공액에 사용되는 용매에 용해 또는 분산 가능하면서, 또한 전지의 전해질에 불용이며, 또한 그 전지의 사용 범위에서 전기 화학적으로 안정된 수지가 바람직하다. 결합제 수지로서는, 프로세스나 환경 부하의 관점에서 도포 시공액의 용매에 수계 용매를 사용할 수 있기 때문에, 수분산성 중합체나 수용성 중합체가 바람직하다. 또한, 「수계 용매」란, 물을 50중량% 이상 포함하고, 수분산성 중합체의 분산성이나 수용성 중합체의 용해성을 손상시키지 않는 범위에서, 에탄올 등의 다른 용매나 첨가 성분을 포함하는 용매를 의미한다.

[0039] 수분산성 중합체로서는, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리불화비닐리덴이나 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소 함유 수지, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체나 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등의 불소 함유 고무, 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그의 수소화물, 아크릴산에스테르 공중합체, 메타크릴산에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌프로필렌 러버, 폴리아세트산비닐 등의 고무류, 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르아미드, 폴리아미드, 폴리에스테르 등의 용점이나 유리 전이 온도가 180°C 이상인 수지를 들 수 있다.

[0040] 아크릴산에스테르 공중합체, 메타크릴산에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체 등의 아크릴계 수지는, 필러와 필러, 또는 필러와 기재 필름의 결합성이 높아 바람직하다.

[0041] 또한, 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르아미드, 폴리에스테르 등의 용점이나 유리 전이 온도가 180°C 이상인 수지는 내열성이 높아, 적층 다공 필름의 가열 형상 유지율을 향상시키기 때문에 바람직하다. 내열성 수지 중에서도 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르아미드, 폴리아미드가 보다 바람직하고, 폴리아미드가 더욱 바람직하다.

[0042] 수용성 중합체로서는, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스에테르, 알긴산나트륨, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴산 등을 들 수 있다. 수용성 중합체 중에서도 셀룰로오스에테르가 바람직하게 사용된다. 셀룰로오스에테르로서, 구체적으로는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 히드록시에틸셀룰로오스(HEC), 카르복시에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 시안에틸셀룰로오스, 옥시에틸셀룰로오스 등을 들 수 있고, 화학적인 안정성이 우수한 CMC, HEC가 특히 바람직하다. 또한, 수용성 중합체는 염이 존재하는 경우에는 그들의 염도 포함한다.

- [0043] 또한, 비수용매를 사용하는 경우에는 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유 수지, 폴리염화비닐리덴, 폴리아크릴리트릴 등을 사용할 수 있다.
- [0044] 또한, 이들 결합제 수지는 1종 또는 필요에 따라 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0045] 상술한 바와 같이, 기능층에 있어서의 필러와 결합제 수지의 비율은 기능층의 용도에 따라 적절히 결정되지만, 상기 결합제 수지에 대한 필러의 중량비로 1 내지 100인 것이 바람직하고, 2 내지 99가 바람직하다. 특히 기능층이 내열층인 경우에는 4 내지 99가 바람직하다.
- [0046] 상기 도포 시공액의 점도는, 바람직하게는 10 내지 50cP, 보다 바람직하게는 15 내지 30cP의 점도를 갖는다.
- [0047] 도 4는, 본 실시 형태의 도포 시공 장치의 구성을 도시한 개략도이며, (a)는 도포 시공 장치의 구성을 도시한 측면도이며, (b)는 그라비아 롤의 사시도이다.
- [0048] 도 4의 (a)에 도시된 바와 같이, 도포 시공 장치는 세퍼레이터(12)를 반송하기 위한 구동 롤러(15)와, 표면에 요철의 조각 가공이 실시된 그라비아 롤(20)과, 세퍼레이터(12)를 그라비아 롤(20)에 압박하기 위한 가이드 롤(16)과, 도포 시공액(31)을 저류하는 팬(30)과, 닥터 블레이드(32)를 구비하고 있다.
- [0049] 그라비아 코터 방식의 도포 시공 방법은, 그라비아 롤(20)을 도포 시공액(31)에 침지함으로써 그라비아 롤(20)의 표면의 오목부에 도포 시공액(31)을 저류시키고, 그라비아 롤(20)의 표면의 여분의 도포 시공액(31)을 닥터 블레이드(32)로 긁어 떨어뜨린 후, 가이드 롤(16)을 사용해서 기재로서의 세퍼레이터(12)를 그라비아 롤(20)에 압박함으로써, 그라비아 롤(20)의 오목부에 고인 도포 시공액을 세퍼레이터(12)에 전이시키는 도포 시공 방법이다. 또한, 세퍼레이터(12)를 그라비아 롤(20)에 압박하는 압력은, 세퍼레이터(12)의 장력과 가이드 롤(16)에 의한 세퍼레이터(12)의 압박 깊이에 따라 적절히 조절할 수 있다. 가이드 롤(16)에 의한 세퍼레이터(12)의 압박 깊이는, 예를 들어 5mm로 해도 좋다.
- [0050] 도 4의 (a)에 도시된 바와 같이, 본 실시 형태의 도포 시공 장치를 사용한 도포 시공 방법은, 반송 중의 세퍼레이터(12)를 그라비아 롤(20)의 외주 중 세퍼레이터(12)의 반송 방향과는 반대인 방향(리버스 방향)으로 진행하는 부분에 접촉시키는, 소위 리버스 그라비아 방식, 특히 리버스 그라비아 키스 방식의 도포 시공 방법이다.
- [0051] 도 4의 (b)에 도시된 바와 같이, 도포 시공액(31)을 저류시키기 위한 오목부(21)로서, 표면에 사선 형상의 복수의 홈이 형성된 그라비아 롤(20)을 사용할 수 있다. 홈은 롤 본체의 중심축과 소정 각도를 이루도록 나선 형상으로 형성되어 있다. 홈과 롤 본체의 중심축이 이루는 각도는 본 실시 형태에서는 45°이지만, 필요에 따라, 예를 들어 30 내지 60°의 범위에서 변화시킨 것을 사용할 수도 있다. 홈의 단면 형상은 삼각 형상이고, 홈의 바닥의 각도는 45±15°이며, 홈의 피치(인접하는 홈의 바닥의 간격)는 100 내지 150 μ m이고, 홈의 깊이는 130 내지 150 μ m이다. 홈의 단면 형상이 삼각 형상인 경우, 홈의 피치, 홈의 바닥의 각도, 홈의 깊이에 따라, 그라비아 롤(20)의 외주면에 있어서의 오목부(21)의 용적이 정해진다. 또한, 홈의 단면 형상은 바닥에 평탄한 부분을 갖는 사다리꼴 형상이어도 좋다. 평탄 부분에 대한 경사면의 각도는 110±10°이며, 평탄 부분의 길이는 1 내지 80 μ m이며, 홈의 피치(인접하는 홈의 바닥의 중간점의 간격)는 100 내지 150 μ m이며, 홈의 깊이는 130 내지 150 μ m이다. 홈의 단면 형상이 사다리꼴 형상인 경우, 평탄 부분의 길이, 홈의 피치, 평탄 부분에 대한 경사면의 각도, 홈의 깊이에 따라, 그라비아 롤(20)의 외주면에 있어서의 오목부(21)의 용적이 정해진다.
- [0052] 또한, 그라비아 롤(20)의 오목부(21)의 형상은 이것에 한정되지 않고, 여러가지 형상의 오목부(21)를 구비하는 그라비아 롤을 사용할 수 있다.
- [0053] 그라비아 코터 방식의 도포 시공 방법에서는, 그라비아 롤(20)의 오목부(21)의 용적, 회전수, 직경 등의 도포 시공 조건을 적절하게 설정함으로써, 원하는 도포 시공량(단위면적당 중량)으로 도포 시공액을 도포할 수 있다.
- [0054] 도 5는, 그라비아 롤의 회전 비율과 단위면적당 중량의 관계를 나타낸 그래프이다. 도 5 중, 곡선 C1은, 직경이 50mm인 그라비아 롤을 사용한 경우의 회전 비율과 단위면적당 중량의 관계를 나타낸 곡선이고, 곡선 C2는, 직경이 80mm인 그라비아 롤을 사용한 경우의 회전 비율과 단위면적당 중량의 관계를 나타낸 곡선이며, 곡선 C3은, 직경이 150mm인 그라비아 롤을 사용한 경우의 회전 비율과 단위면적당 중량의 관계를 나타낸 곡선이다. 또한, 그라비아 롤(20)의 회전 비율이란, 세퍼레이터(12)의 라인 속도에 대한 그라비아 롤(20)의 회전 속도 비율(주속의 비율)이다.
- [0055] 도 5에 도시된 바와 같이, 회전 비율과 단위면적당 중량의 관계를 나타낸 곡선은 대략 위로 볼록한 포물선의 형상을 갖고 있다. 보다 상세하게는, 그라비아 롤(20)의 직경이 50mm인 경우, 회전 비율이 약 200%일 때에 단위면적당 중량이 최대가 되고, 그라비아 롤(20)의 직경이 80mm인 경우, 회전 비율이 약 170%일 때에 단위면적당

중량이 최대가 되고, 그라비아 롤(20)의 직경이 150mm인 경우, 회전 비율이 약 150%일 때에 단위면적당 중량이 최대가 된다. 도 5에 도시된 회전 비율과 단위면적당 중량의 관계에 기초하여 그라비아 롤(20)의 회전 비율을 제어함으로써, 원하는 단위면적당 중량으로 도포할 수 있다.

[0056] 단위면적당 중량의 최대값에 대응하는 회전 비율 이하의 영역에서는, 회전 비율의 상승에 대하여 단위면적당 중량의 변화가 직선적이므로 단위면적당 중량의 제어가 용이한 것에 반해서, 단위면적당 중량의 최대값에 대응하는 회전 비율보다도 큰 영역에서는, 회전 비율의 상승에 대하여 단위면적당 중량의 변화가 직선적이지 않으므로 단위면적당 중량의 제어가 곤란하다. 그로 인해, 단위면적당 중량의 최대값에 대응하는 회전 비율 이하의 영역에서 회전 비율을 제어함으로써, 단위면적당 중량을 조정하는 것이 바람직하다.

[0057] 종래의 일반적인 도포 시공 조건에서는 단위면적당 중량이 불균일해지는 경우가 있고, 그 결과 제조되는 내열 세퍼레이터의 내열층(4)의 두께가 불균일해져, 그 중에는 외관 불량인 경우가 있다.

[0058] 도 6은, 내열 세퍼레이터의 내열층의 표면 상태를 나타낸 사진이며, (a)는 직경 150mm의 그라비아 롤을 사용하여, 회전 비율을 70%로 하여 도포 시공했을 때의 내열층의 표면 상태를 나타낸 사진이고, (b)는 직경 50mm의 그라비아 롤을 사용하여, 회전 비율을 70%로 하여 도포 시공했을 때의 내열층의 표면 상태를 나타낸 사진이다.

[0059] 도 6의 (b)에 도시된 바와 같이, 직경 50mm의 그라비아 롤을 사용하여 회전 비율을 70%로 하여 도포 시공했을 경우, 도포 시공액을 균일하게 도포할 수 있어 건조 후의 내열층(4)의 표면 상태는 양호하다. 이에 반해, 도 6의 (a)에 도시된 바와 같이, 직경 150mm의 그라비아 롤을 사용하여 회전 비율을 70%로 하여 도포 시공했을 경우, 건조 후의 내열층(4)의 표면에 요철 형상이 드러난다. 이 내열층(4)의 표면의 요철 형상은 그라비아 롤(20)의 표면의 홈의 형상이 전사된 것이며, 그라비아 롤(20)의 표면의 홈의 형상에 따라 도포 시공량이 많은 개소와 적은 개소가 발생한 것에 따른 것으로 생각할 수 있다.

[0060] 본 실시 형태의 내열 세퍼레이터의 제조 방법은 도포 시공 공정에서 도포 시공액을 균일하게 도포 시공함으로써, 건조 후의 내열층(4)의 외관을 양호하게 하고, 또한 내열층(4)의 두께의 균일성을 향상시키기 위한 도포 시공 조건에서 도포 시공하는 것이다. 이하, 내열 세퍼레이터의 제조 방법을 실시예에 기초하여 상세하게 설명한다.

[0061] <실시예>

[0062] (세퍼레이터 형성 공정)

[0063] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(340M, 미즈이가가쿠사제)을 70중량% 및 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 니뽀세이로사제) 30중량%와, 상기 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계량 100중량부에 대하여, 산화 방지제(Irg1010, 치바·스페셜리티·케미컬즈사제)를 0.4중량%, 산화 방지제(P168, 치바·스페셜리티·케미컬즈사제)를 0.1중량%, 스테아르산 나트륨을 1.3중량% 첨가하고, 또한 전체 부피에 대하여 38체적%가 되도록 평균 구멍 직경 0.1 μ m의 탄산칼슘(마루오칼슘사제)을 첨가하고, 이들을 분말인체로 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다.

[0064] 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 150℃인 한 쌍의 롤로 압연하여 시트를 제작하였다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 계속해서 폭 방향으로 연신함으로써, 막 두께가 18.2 μ m, 단위면적당 중량(단위면적당 질량)이 7.2g/m², 투기도가 89초/100ml인 세퍼레이터를 얻었다.

[0065] (도포 시공 공정)

[0066] (1) 도포 시공액의 조제

[0067] 도포 시공액을 이하의 수순으로 제작하였다. 먼저, 매체로서, 5중량% 이소프로필알코올 수용액에 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC, 다이이치고교세야쿠 가부시키키가이샤제 셀로겐3H)를 용해시켜서 CMC 용액을 얻었다(CMC 농도: CMC 용액에 대하여 0.70중량%).

[0068] 계속해서, CMC 환산으로 100중량부의 CMC 용액에 대하여, 알루미늄(AKP3000, 스미토모가쿠 가부시키키가이샤제)를 3500중량부 첨가, 혼합하여 골린 균질기를 사용한 고압 분산 조건(60MPa)에서 3회 처리함으로써, 도포 시공액을 조제하였다. B형 점도계를 사용하여 23℃, 100rpm의 측정 조건에서 측정했을 때의 도포 시공액의 점도는 20cP이었다.

- [0069] (2) 도포 시공 조건
- [0070] 이하, 도포 시공 조건의 예에 대해서, 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 3의 도포 시공 조건으로서 상세하게 설명한다. 또한, 각 실시예 1 내지 10 및 각 비교예 1 내지 3의 도포 시공 조건의 일람을 도 7의 (a)에 나타냈다.
- [0071] (실시예 1)
- [0072] 실시예 1의 도포 시공 조건에서는, 직경이 50mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $100\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 30m/min으로 하고, 회전 비율을 60%로 하였다.
- [0073] (실시예 2)
- [0074] 실시예 2의 도포 시공 조건에서는, 직경이 50mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $100\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 30m/min으로 하고, 회전 비율을 80%로 하였다.
- [0075] (실시예 3)
- [0076] 실시예 3의 도포 시공 조건에서는, 직경이 50mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $100\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 30m/min으로 하고, 회전 비율을 150%로 하였다.
- [0077] (실시예 4)
- [0078] 실시예 4의 도포 시공 조건에서는, 직경이 80mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $60\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 60m/min으로 하고, 회전 비율을 80%로 하였다.
- [0079] (실시예 5)
- [0080] 실시예 5의 도포 시공 조건에서는, 직경이 80mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $60\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 60m/min으로 하고, 회전 비율을 100%로 하였다.
- [0081] (실시예 6)
- [0082] 실시예 6의 도포 시공 조건에서는, 직경이 80mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $60\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 60m/min으로 하고, 회전 비율을 150%로 하였다.
- [0083] (실시예 7)
- [0084] 실시예 7의 도포 시공 조건에서는, 직경이 150mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $60\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 30m/min으로 하고, 회전 비율을 100%로 하였다.
- [0085] (실시예 8)
- [0086] 실시예 8의 도포 시공 조건에서는, 직경이 150mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $60\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 30m/min으로 하고, 회전 비율을 120%로 하였다.
- [0087] (실시예 9)
- [0088] 실시예 9의 도포 시공 조건에서는, 직경이 150mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $30\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 30m/min으로 하고, 회전 비율을 200%로

하였다.

[0089] (실시에 10)

[0090] 실시예 10의 도포 시공 조건에서는, 직경이 150mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $60\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 30m/min으로 하고, 회전 비율을 250%로 하였다.

[0091] (비교예 1)

[0092] 비교예 1의 도포 시공 조건에서는, 직경이 50mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $100\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 30m/min으로 하고, 회전 비율을 40%로 하였다.

[0093] (비교예 2)

[0094] 비교예 2의 도포 시공 조건에서는, 직경이 150mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $60\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 30m/min으로 하고, 회전 비율을 80%로 하였다.

[0095] (비교예 3)

[0096] 비교예 3의 도포 시공 조건에서는, 직경이 80mm이며 단위면적당 오목부(21)의 용적이 $100\text{mL}/\text{m}^2$ 인 그라비아 물(20)을 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(12)의 라인 속도(반송 속도)를 30m/min으로 하고, 회전 비율을 70%로 하였다.

[0097] <도포 시공 평가 결과>

[0098] 도 7의 (a)는, 각 실시예 1 내지 10 및 각 비교예 1 내지 3의 제조 방법의 도포 시공 조건과, 얻어진 내열 세퍼레이터의 외관 상태를 나타낸 표이며, 도 7의 (b)는 각 실시예 4 내지 6, 9 내지 10 및 각 비교예 1 내지 3의 제조 방법에 의해 얻어진 내열 세퍼레이터의 내열층(4)의 단위면적당 중량을 나타낸 표이다. 또한, 도 7의 (a)의 표 중에, 그라비아 물의 직경(물 직경)과 그라비아 물의 단위면적당의 오목부(21)의 용적의 곱을 회전 비율로 나눈 값인 지수 A를 나타낸다.

[0099] 즉, 그라비아 물의 직경을 a(mm)라 하고, 그라비아 물의 회전 비율을 b(%)라 하고, 그라비아 물의 단위면적당의 오목부(21)의 용적을 $c(\text{mL}/\text{m}^2)$ 라 했을 때, 지수 A는 이하의 식 (1)로 표현된다.

[0100] $A=a \times c/b$ 식 (1)

[0101] 도 7의 (a)의 표 중의 외관 스코어는, 각 실시예 및 각 비교예의 도포 시공 조건에서 도포 시공하고, 건조 공정을 거쳐서 제조한 내열 세퍼레이터(12a)를 육안 및 현미경으로 외관을 평가하여 평가 결과를 수치화한 것이다. 구체적으로는, 기재인 세퍼레이터(12)가 노출되어 있어, 전지용의 내열 세퍼레이터(12a)로서의 사용에 건디지 못하는 것은 외관 스코어를 「0」으로 하고, 내열층(4)의 표면에 줄무늬 모양이 형성되어 있는 것은 외관 스코어를 「1」로 하고, 줄무늬 모양이 형성되어 있지 않아, 외관이 양호한 것은 외관 스코어를 「2」로 하였다.

[0102] 도 7의 (b)의 표 중에 나타낸 내열 세퍼레이터의 내열층(4)의 단위면적당 중량(Za)을 이하의 방법으로 산출하였다. 첫째로, 도포 시공 전의 세퍼레이터(12)의 일부를 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 의 정사각 형상으로 잘라내어, 세퍼레이터(12)의 단위면적당 질량(Xa)을 산출하였다. 이어서, 도포 시공 공정 및 건조 공정을 거쳐서 얻어진 내열 세퍼레이터(12a)의 일부를 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 의 정사각 형상으로 잘라내어, 내열 세퍼레이터(12a)의 단위면적당 질량(Xb)을 산출하였다. 내열 세퍼레이터(12a)의 단위 면적당 질량(Xb)에서 세퍼레이터(12)의 단위면적당 질량(Xa)을 차감함으로써, 내열층(4)의 단위면적당 중량(Za)을 산출하였다. 각 실시예 4 내지 6, 9 내지 10 및 각 비교예 1 내지 3의 도포 시공 조건에 대해서 3개의 내열 세퍼레이터(12a)를 제조하고, 각 내열 세퍼레이터(12a)에 있어서의 내열층(4)의 단위면적당 중량(단위면적당 중량 1 내지 3)과, 단위면적당 중량 1 내지 3의 표준 편차를 산출하였다.

[0103] 또한, 실시예 4의 도포 시공 조건에서는, 단위면적당 중량이 $5.5\text{g}/\text{m}^2$ 가 되도록 그라비아 물의 회전 비율을 조정해서 도포 시공하였다. 실시예 5의 도포 시공 조건에서는, 단위면적당 중량이 $7.2\text{g}/\text{m}^2$ 가 되도록 그라비아 물의

회전 비율을 조정해서 도포 시공하였다. 실시예 6의 도포 시공 조건에서는, 단위면적당 중량이 7.6g/m^2 가 되도록 그라비아 물의 회전 비율을 조정해서 도포 시공하였다. 실시예 9의 도포 시공 조건에서는, 단위면적당 중량이 2.5g/m^2 가 되도록 그라비아 물의 회전 비율을 조정해서 도포 시공하였다. 실시예 10의 도포 시공 조건에서는, 단위면적당 중량이 5.5g/m^2 가 되도록 그라비아 물의 회전 비율을 조정해서 도포 시공하였다.

[0104] <바람직한 도포 시공 조건>

[0105] (외관)

[0106] 도 8은, 각 실시예 및 각 비교예의 도포 시공 조건의 도포 시공 공정을 포함하는 제조 방법으로 제조한 내열 세퍼레이터의 외관 스코어와 지수 A의 관계를 나타낸 그래프이다.

[0107] 도 9는, 그라비아 물과 세퍼레이터의 접촉 부분을 도시한 확대도이며, (a)는 직경이 150mm인 그라비아 물과 세퍼레이터의 접촉 부분을 도시하고, (b)는 직경이 50mm인 그라비아 물과 세퍼레이터의 접촉 부분을 도시한다.

[0108] 도 9에 도시된 바와 같이, 그라비아 물(20)의 오목부(21)에 고인 도포 시공액(31)은 표면 장력에 의해 세퍼레이터(12)에 부착된 후, 도포 시공액(31)을 저류하고 있었던 오목부(21)를 구성하는 볼록부에 의해 고르게 되고, 평탄화된다.

[0109] 여기서, 세퍼레이터(12)의 반송 속도(라인 속도)를 $d(\text{m/min})$ 라 하고, 그라비아 물(20)의 회전수를 $B(\text{rpm})$ 라 하면, 그라비아 물(20)의 회전 비율($b(\%)$)은 이하의 식 (2)로 표현된다.

$$b = 0.001 \times a \times \pi \times B / d \quad \text{식 (2)}$$

[0111] 식 (1)과 식 (2)로부터, 지수 A는 이하의 식 (3)으로 표현된다.

$$A = (c \times d) / (0.001 \times B \times \pi) \quad \text{식 (3)}$$

[0113] 식 (3)으로부터, 그라비아 물(20)의 회전수(B)가 크고, 라인 속도(d)와 그라비아 물의 용적(c)이 작을수록 지수 A의 값은 작다. 또한, 지수 A는 라인 속도($d(\text{m/min})$)를 그라비아 물(20)의 회전수($B(\text{rpm})$)로 나눈 값(c/B)에 비례한다. 이것은, 즉, 그라비아 물(20)의 회전수(rpm)에 대하여, 라인 속도(m/min)가 크고 그라비아 물(20)의 단위면적당 도포 시공액(31)의 양이 많은 경우, 표면 장력에 의해 오목부(21)로부터 나와서 세퍼레이터(12)에 부착된 도포 시공액(31)이, 볼록부에 의해 고르게 되지 않고 오목부(21)의 형상에 대응하는 형상을 유지한 채 그라비아 물(20)로부터 이격되어버리는 것이 요인으로서 생각된다. 그로 인해, 그라비아 물(20)의 홈 형상의 전사를 방지하기 위해서, 세퍼레이터(12)에 부착된 도포 시공액(31)을 고르게 하고, 보다 평탄화하는 것이 바람직하고, 그를 위해서는 지수 A의 값을 작게 하는 도포 시공 조건으로 하는 것이 바람직하다.

[0114] 도 8에 도시된 바와 같이, 지수 A가 113 이상일 때는 외관 스코어가 0이었다. 그로 인해, 도포 시공 공정에서는 지수 A가 0보다 크고 113 미만($0 < A < 113$)이 되는 도포 시공 조건에서 도포 시공하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 세퍼레이터(12)를 노출시키지 않고, 세퍼레이터(12) 전체면에 균일하게 도포 시공액을 도포 시공하여 내열층(4)을 형성할 수 있다.

[0115] 또한, 지수 A가 90 이하일 때는 외관 스코어가 1 이상이였다. 그로 인해, 도포 시공 공정에서는 지수 A가 90 이하($A \leq 90$)가 되는 도포 시공 조건에서 도포 시공하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 세퍼레이터(12) 전체면에, 보다 균일하게 도포 시공액을 도포 시공하여 내열층(4)을 형성할 수 있다.

[0116] 또한, 지수 A가 32 이상 63 이하일 때는 외관 스코어가 2였다. 그로 인해, 도포 시공 공정에서는, 지수 A가 32 이상 63 이하($32 \leq A \leq 60$)가 되는 도포 시공 조건에서 도포 시공하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 그라비아 물(20)의 오목부(21)의 형상에 따른 줄무늬 모양을 발생시키지 않고 도포 시공액을 균일하게 도포 시공하여, 내열층(4)을 형성할 수 있다.

[0117] 또한, 도 7의 (b)에 도시된 바와 같이, 실시예 4 내지 6의 도포 시공 조건에서 도포 시공해서 얻어진 내열층(4)의 단위면적당 중량의 표준 편차에 비하여, 실시예 9 내지 10의 도포 시공 조건에서 도포 시공해서 얻어진 내열층(4)의 단위면적당 중량의 표준 편차는 크다. 이것은, 실시예 9의 도포 시공 조건에서는 회전 비율이 200%이고, 실시예 10의 도포 시공 조건에서는 회전 비율이 250%이며, 도 5를 참조하여 설명한 회전 비율이 바람직한 값의 범위를 초과하고 있어, 단위면적당 중량의 제어성이 저하되었기 때문이다.

[0118] (반송 속도와 지수 A의 관계)

- [0119] 도포 시공 공정에서는 세퍼레이터(12)를 반송하면서 도포 시공하는데, 반송 장력이 너무 작은 경우 세퍼레이터(12)에 주름이 발생해버리고, 반송 장력이 너무 큰 경우 세퍼레이터(12)가 갈라질 우려가 있다.
- [0120] 그로 인해, 적절한 반송 장력으로 필름을 반송하면서 도포 시공하기 위해서, 도포 시공 공정에서의 반송 속도(라인 속도)는 대략 20 내지 60(m/min)의 범위 내의 속도로 설정하는 것이 바람직하다. 그라비아 롤의 회전수, 직경, 용적은 상기 라인 속도에 따라 설정된다. 이하, 상세하게 설명한다.
- [0121] (회전수)
- [0122] 도 5를 참조하여 설명한 바와 같이, 단위면적당 중량의 제어성의 관점에서, 단위면적당 중량의 최대값에 대응하는 회전 비율 이하의 영역에서 회전 비율을 제어하는 것이 바람직하다.
- [0123] 회전 비율의 상승에 대한 단위면적당 중량의 변화가 특히 직선적으로 되는 영역에서 단위면적당 중량을 조정하기 위해서, 회전 비율은 150% 이하인 것이 바람직하고, 120% 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 회전 비율의 값을 과도하게 작게 설정하면, 반송되는 세퍼레이터에 대하여 전체면에 균일하게 도포할 수 없게 되므로, 도포 시공액을 균일하게 도포하기 위해서 회전 비율은 40% 이상인 것이 바람직하고, 60% 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0124] 라인 속도에 따라서 그라비아 롤(20)의 회전수를 조정함으로써, 회전 비율을 상기 범위 내의 값으로 설정하는 것이 바람직하다.
- [0125] (롤 직경)
- [0126] 그라비아 롤(20)의 직경은 적절히 설정할 수 있지만, 원하는 회전 비율로 도포 시공하기 위해서, 그라비아 롤(20)의 직경이 작을수록 그라비아 롤(20)을 보다고속으로 회전시킬 필요가 있고, 그라비아 롤(20)의 직경이 클수록 그라비아 롤(20)을 보다 저속으로 회전시킬 필요가 있다.
- [0127] 그러나, 그라비아 롤(20)의 회전수를 과도하게 높게 설정한 경우, 또한 과도하게 낮게 설정한 경우, 단위면적당 중량의 안정성이 저하되어버린다. 그로 인해, 그라비아 롤(20)의 직경은 20mm 이상 180mm 이하인 것이 바람직하고, 30mm 이상 150mm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0128] (용적)
- [0129] 그라비아 롤(20)의 오목부(21)의 용적은 적절히 설정할 수 있지만, 용적을 과도하게 작게 설정한 경우, 원하는 단위면적당 중량으로 도포 시공하기 위해서 그라비아 롤(20)을 고속으로 회전시킬 필요가 있고, 또한 용적이 큰 경우, 단위면적당 중량의 균일성이 손상될 우려가 있다.
- [0130] 그로 인해, 그라비아 롤의 용적은 $10\text{mL}/\text{m}^2$ 이상이며 $120\text{mL}/\text{m}^2$ 이하인 것이 바람직하고, $20\text{mL}/\text{m}^2$ 이상이며 $100\text{mL}/\text{m}^2$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $60\text{mL}/\text{m}^2$ 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0131] 그라비아 롤(20)의 회전 비율, 직경, 용적의 바람직한 수치 범위로부터, 지수 A의 값이 상술한 수치 범위에 들어가도록 적절한 도포 시공 조건을 선택하여 도포 시공함으로써, 세퍼레이터(12) 전체면에 균일하게 도포 시공액을 도포 시공하여 내열층(4)을 형성할 수 있다.
- [0132] 또한, 상기와 같이 적절한 반송 장력으로 필름을 반송하면서 도포 시공하기 위해서는, 회전 비율은 120% 이하인 것이 특히 바람직하고, 그라비아 롤(20)의 직경은 30mm 이상인 것이 특히 바람직하고, 그라비아 롤(20)의 오목부(21)의 용적은 $60\text{mL}/\text{m}^2$ 이상인 것이 특히 바람직하다. 따라서, 지수 A는 15 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0133] [정리]
- [0134] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 도포 시공 방법은 그라비아 롤을 사용해서 필름을 도포하는 리버스 그라비아 방식의 도포 시공 방법이며, 상기 그라비아 롤의 직경을 $a(\text{mm})$ 라 하고, 상기 필름의 반송 속도에 대한 상기 그라비아 롤의 주속의 비율을 b 라 하고, 상기 그라비아 롤의 외주의 단위면적당 설치된, 상기 그라비아 롤의 오목부의 용적을 $c(\text{mL}/\text{m}^2)$ 라 했을 때, $0 < a \times c / b < 113$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다(이하, 상기 b 를 회전 비율이라 하는 경우가 있음).
- [0135] 상기의 방법에 의하면, 필름을 노출시키지 않고, 필름 전체면에 균일하게 도포 시공액을 도포할 수 있다.
- [0136] 또한, 상기 도포 시공 방법에 있어서 $a \times c / b \leq 90$ 을 만족하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 보다 확실하게 필름

을 노출시키지 않고, 필름 전체면에 균일하게 도포 시공액을 도포할 수 있다.

[0137] 또한, 상기 도포 시공 방법에 있어서, $15 \leq a \times c/b$ 를 만족하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 적절한 반송 장력으로 필름을 반송하면서, 필름을 노출시키지 않고 필름 전체면에 균일하게 도포 시공액을 도포할 수 있다.

[0138] 또한, 상기 도포 시공 방법에 있어서, $32 \leq a \times c/b \leq 63$ 을 만족하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 그라비아 롤의 오목부의 형상에 따른 모양을 발생시키지 않고 도포 시공액을 도포할 수 있다.

[0139] 상기 그라비아 롤의 표면에는, 상기 오목부를 구성하는 복수의 홈이 형성되어 있어도 좋다.

[0140] 또한, 상기 도포 시공 방법에 있어서, $20 \leq a \leq 180$ 을 만족하는 것이 바람직하다.

[0141] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 도포 시공 장치는 필름의 반송 방향에 대하여 리버스 방향으로 회전하는 그라비아 롤을 구비하고 있고, 상기 그라비아 롤의 직경을 a(mm)라 하고, 상기 필름의 반송 속도에 대한 상기 그라비아 롤의 주속의 비율을 b라 하고, 상기 그라비아 롤의 외주의 단위면적당 설치된, 상기 그라비아 롤의 오목부의 용적을 c(mL/m^2)라 했을 때, $0 < a \times c / b < 113$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0142] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 기능성 필름의 제조 방법은, 상기 도포 시공 방법을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0143] [부기 사항]

[0144] 본 발명은 상술한 각 실시 형태에 한정되지 않고, 청구항에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 상이한 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합해서 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

부호의 설명

[0145] 4 : 내열층

12 : 세퍼레이터(필름)

12a : 내열 세퍼레이터(기능성 필름)

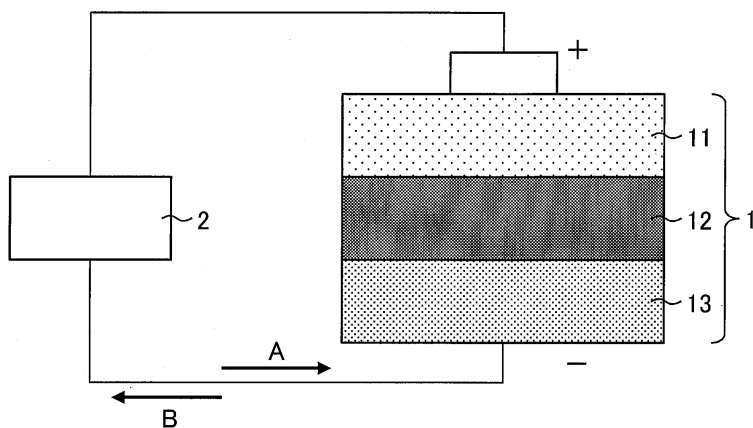
20 : 그라비아 롤

21 : 오목부

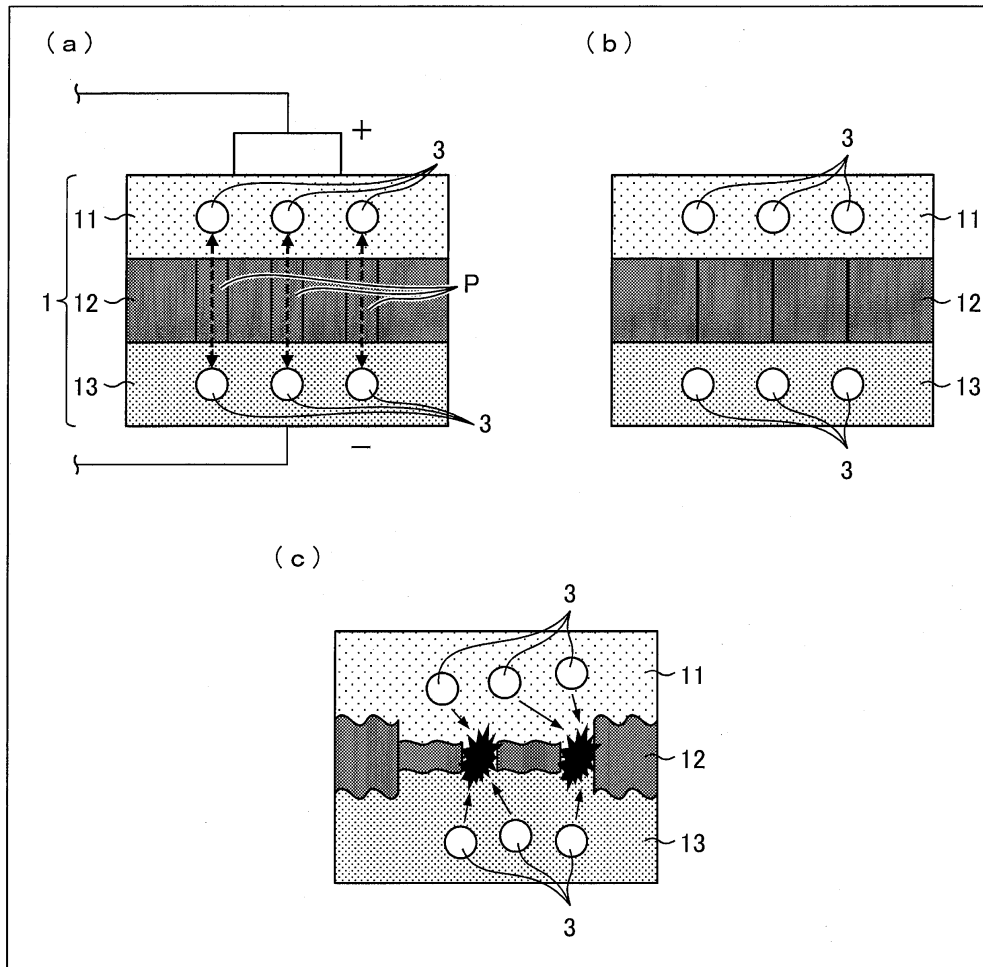
31 : 도포 시공액

도면

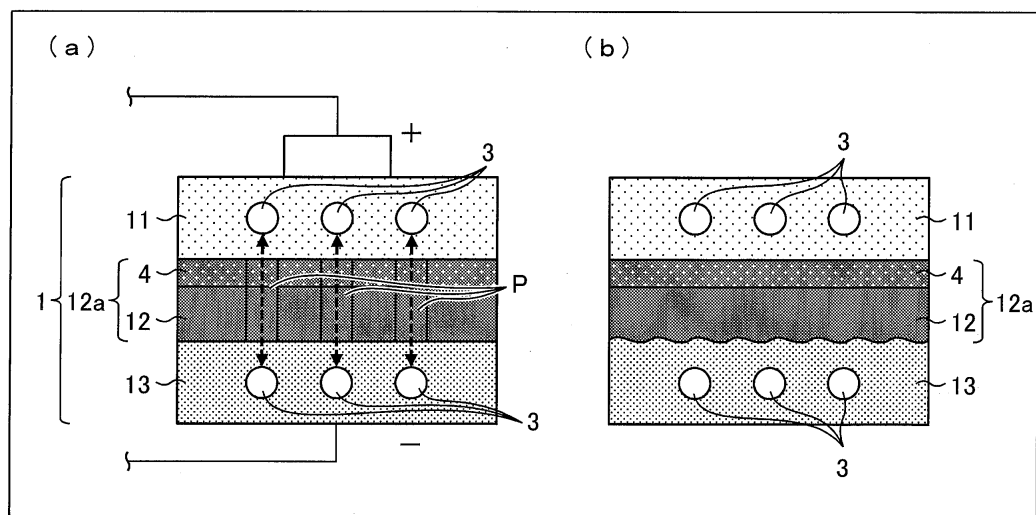
도면1



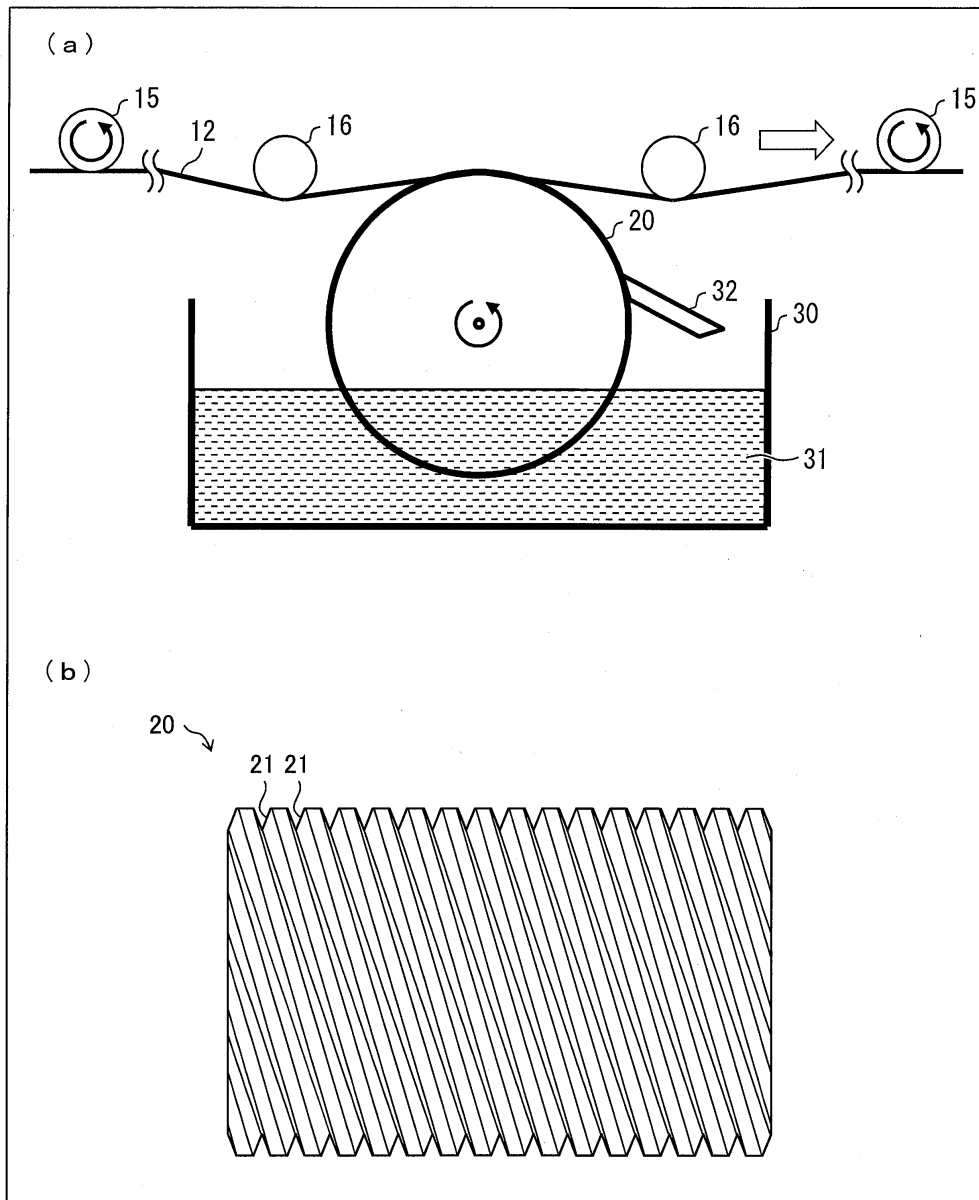
도면2



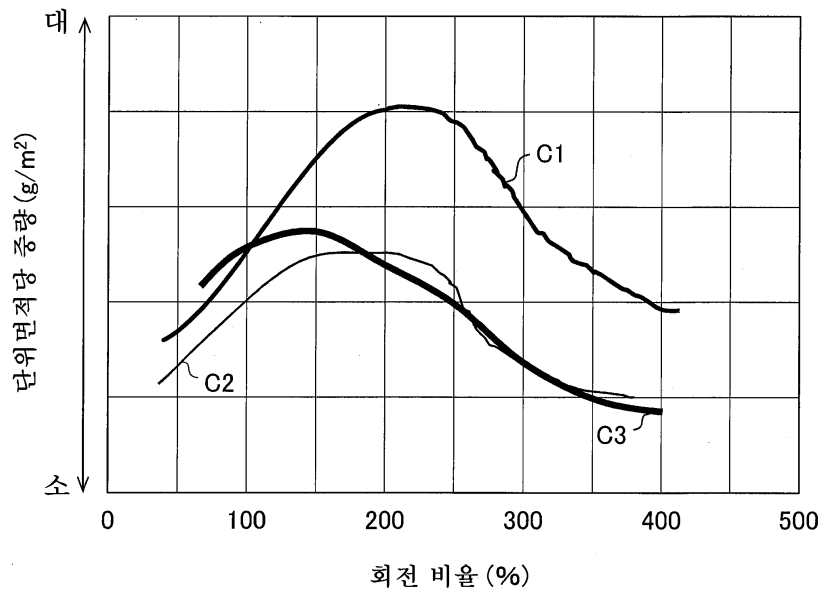
도면3



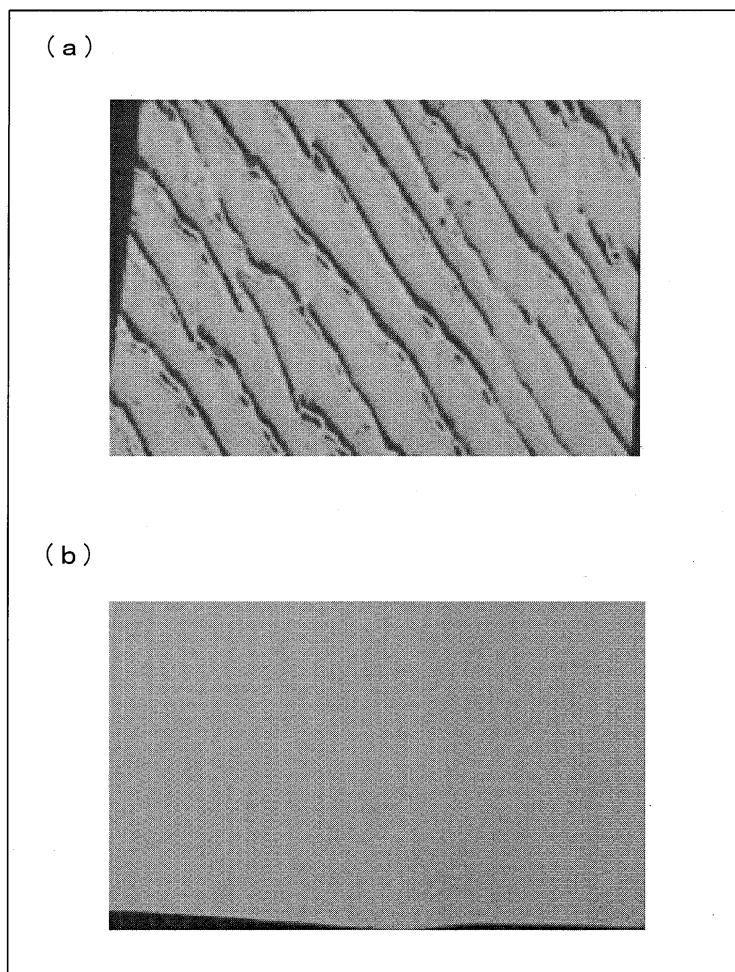
도면4



도면5



도면6

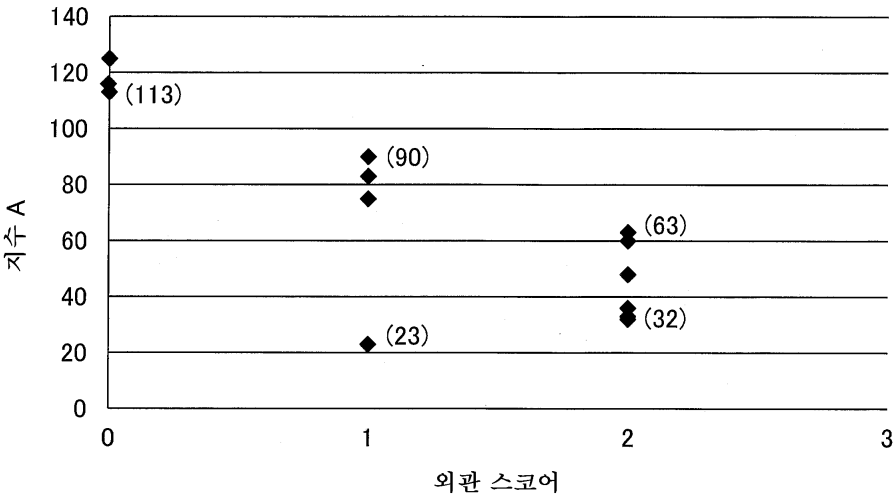


도면7

(a)						
	롤 직경 (a) [mm]	회전 비율(b) [%]	라인 속도(d) [m/min]	용적(c) [ml/m ²]	지수 A (ac/b)	외관 스코어
실시예 1	50	60	30	100	83	1
실시예 2	50	80	30	100	63	2
실시예 3	50	150	30	100	33	2
실시예 4	80	80	60	60	60	2
실시예 5	80	100	60	60	48	2
실시예 6	80	150	60	60	32	2
실시예 7	150	100	30	60	90	1
실시예 8	150	120	30	60	75	1
실시예 9	150	200	30	30	23	1
실시예 10	150	250	30	60	36	2
비교예 1	50	40	30	100	125	0
비교예 2	150	80	30	60	113	0
비교예 3	80	70	30	100	114	0

(b)				
	단위면적당 중량1 [g/m ²]	단위면적당 중량2 [g/m ²]	단위면적당 중량3 [g/m ²]	단위면적당 중량의 표준 편차
실시예 4	5.42	5.48	5.55	0.06
실시예 5	7.16	7.20	7.28	0.06
실시예 6	7.61	7.64	7.67	0.03
실시예 9	2.52	2.86	3.00	0.25
실시예 10	5.36	5.48	5.64	0.14
비교예 2	7.72	7.75	7.44	0.30

도면8



도면9

