



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0130401
(43) 공개일자 2017년11월28일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 69/12 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
B01D 69/12 (2013.01)
B01D 67/00 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7025617</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년12월10일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년09월12일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/084720</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/151962
국제공개일자 2016년09월29일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2015-061572 2015년03월24일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
데이진 가부시키키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3초메 2방 4고</p> <p>(72) 발명자
혼모토 히로유키
일본국 오사카후 오사카시 주오쿠 미나미혼마치 1-6-7 데이진 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
문두현</p> |
|--|--|

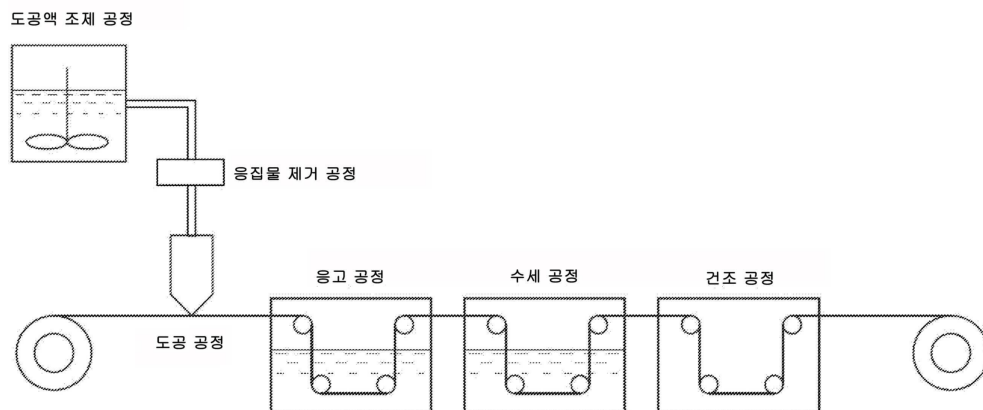
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 복합막의 제조 방법

(57) 요약

수지 및 필러를 함유하고, 점도가 0.1Pa·s 이상 5.0Pa·s 이하인 도공액(塗工液)을 조제하는 도공액 조제 공정과, 상기 도공액을, 상기 도공액에 포함되는 응집물의 최대 입경보다도 큰 최소 세공경(細孔徑)을 갖는 필터에 통과시켜 상기 응집물을 제거하는 응집물 제거 공정과, 상기 응집물 제거 공정을 거친 상기 도공액을, 다공질 기재(基材)의 편면 또는 양면에 도공해서 도공층을 형성하는 도공 공정과, 상기 도공층에 포함되는 상기 수지를 응고시켜, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 상기 수지 및 상기 필러를 함유하는 다공질층을 구비한 복합막을 얻는 응고 공정을 갖는 복합막의 제조 방법.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

수지 및 필터를 함유하고, 점도가 $0.1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 이상 $5.0\text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하인 도공액(塗工液)을 조제하는 도공액 조제 공정과,

상기 도공액을, 상기 도공액에 포함되는 응집물의 최대 입경보다도 큰 최소 세공경(細孔徑)을 갖는 필터에 통과시켜 상기 응집물을 제거하는 응집물 제거 공정과,

상기 응집물 제거 공정을 거친 상기 도공액을, 다공질 기재(基材)의 편면 또는 양면에 도공해서 도공층을 형성하는 도공 공정과,

상기 도공층에 포함되는 상기 수지를 응고시켜, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 상기 수지 및 상기 필터를 함유하는 다공질층을 구비한 복합막을 얻는 응고 공정

을 갖는 복합막의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 필터의 최소 세공경이 상기 응집물의 최대 입경의 2배 이상 10배 이하인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 응집물의 최대 입경이 $2\mu\text{m}$ 이상 $30\mu\text{m}$ 이하인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 필터는, 일차 입자의 체적 평균 입경이 $0.1\mu\text{m}$ 이상 $3.0\mu\text{m}$ 이하인 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 필터의 최소 세공경이 $30\mu\text{m}$ 이상 $70\mu\text{m}$ 이하인 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응집물 제거 공정은, 상기 도공액에 대해 0.05MPa 이상 0.5MPa 이하의 압력을 가해서 상기 필터를 통과시키는 것을 포함하는 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응집물 제거 공정은, 상기 필터를 통과하는 상기 도공액의 유량이 0.5L/min 이상인 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 복합막의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 종래, 전지 세퍼레이터, 가스 필터, 액체 필터 등으로서, 다공질 기재(基材) 상에 다공질층을 갖는 복합막이 알려져 있다. 이 복합막의 제조 방법으로서, 수지 및 필러를 포함하는 도공액을 다공질 기재 상에 도공(塗工)해서 도공층을 형성한 후, 도공층에 포함되는 수지를 응고시켜 다공질층을 제작하는 방법이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 다공질 기재의 표면에 다공질층을 형성하기 위한 도공액은, 수지와 필러를 포함하고 있음에 의해, 예를 들면 제작하고 나서 시간이 경과하면 도공액 중에 응집물이 형성되는 경우가 있다. 이 응집물을 포함한 도공액을 다공질 기재 상에 도공하면, 응집물이 복합막에 잔존해서 복합막의 품질 저하를 초래할 우려가 있기 때문에, 종래 도공액을 도공 전에 여과 처리해서 도공액 중의 응집물이나 이물을 제거하는 것이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 일본국 특허 제5424179호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 복합막의 생산 효율의 관점에서는, 장척(長尺)의 다공질 기재를 고속으로 반송하면서 당해 다공질 기재 상에 도공액의 도공을 행하는 것이 바람직하고, 그 실현을 위해서는, 도공액의 공급 속도를 향상시킬 필요가 있다. 한편, 복합막의 품질을 향상시키는 관점에서는, 도공액을 도공 전에 여과 처리하는 것이 바람직하다. 그러나, 도공액의 여과 처리를 행하면 도공액의 공급 속도가 저하해 버린다.
- [0005] 본 발명의 실시형태는 상기 상황에 의거해서 이루어졌다.
- [0006] 본 발명의 실시형태는, 높은 생산 효율로 고품질의 복합막을 제조하는 복합막의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 과제를 해결하기 위한 구체적 수단에는, 하기의 태양이 포함된다.
- [0008] [1] 수지 및 필러를 함유하고, 점도가 $0.1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 이상 $5.0\text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하인 도공액을 조제하는 도공액 조제 공정과, 상기 도공액을, 상기 도공액에 포함되는 응집물의 최대 입경보다도 큰 최소 세공경(細孔徑)을 갖는 필터에 통과시켜 상기 응집물을 제거하는 응집물 제거 공정과, 상기 응집물 제거 공정을 거친 상기 도공액을, 다공질 기재의 편면 또는 양면에 도공해서 도공층을 형성하는 도공 공정과, 상기 도공층에 포함되는 상기 수지를 응고시켜, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 상기 수지 및 상기 필러를 함유하는 다공질층을 구비한 복합막을 얻는 응고 공정을 갖는 복합막의 제조 방법.
- [0009] [2] 상기 필터의 최소 세공경이 상기 응집물의 최대 입경의 2배 이상 10배 이하인, [1]에 기재된 제조 방법.
- [0010] [3] 상기 응집물의 최대 입경이 $2\mu\text{m}$ 이상 $30\mu\text{m}$ 이하인, [1] 또는 [2]에 기재된 제조 방법.
- [0011] [4] 상기 필터는, 일차 입자의 체적 평균 입경이 $0.1\mu\text{m}$ 이상 $3.0\mu\text{m}$ 이하인, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.
- [0012] [5] 상기 필터의 최소 세공경이 $30\mu\text{m}$ 이상 $70\mu\text{m}$ 이하인, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.
- [0013] [6] 상기 응집물 제거 공정은, 상기 도공액에 대해 0.05MPa 이상 0.5MPa 이하의 압력을 가해서 상기 필터를 통과시키는 것을 포함하는, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.
- [0014] [7] 상기 응집물 제거 공정은, 상기 필터를 통과하는 상기 도공액의 유량이 0.5L/min 이상인, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 실시형태에 따르면, 높은 생산 효율로 고품질의 복합막을 제조하는 복합막의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 개시의 제조 방법의 일 실시형태를 나타내는 개념도.

도 2는 본 개시의 제조 방법의 다른 일 실시형태를 나타내는 개념도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 명세서에 있어서 「~」를 사용해서 나타난 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최소값 및 최대값으로서 포함하는 범위를 나타낸다.

[0018] 본 명세서에 있어서 「공정」이라 함은, 독립된 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확히 구별할 수 없는 경우에도 그 공정의 소기의 목적이 달성되면, 본 용어에 포함된다.

[0019] 본 명세서에 있어서, 「기계 방향」이란, 장척 형태로 제조되는 다공질 기재 및 복합막에 있어서 장척 방향을 의미하고, 「폭 방향」이란, 「기계 방향」에 직교하는 방향을 의미한다. 「기계 방향」을 「MD 방향」이라고도 하고, 「폭 방향」을 「TD 방향」이라고도 한다.

[0020] 이하에, 본 발명의 실시형태에 대해 설명한다. 이들의 설명 및 실시에는 본 발명을 예시하는 것이고, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0021] <복합막의 제조 방법>

[0022] 본 개시의 제조 방법은, 다공질 기재와, 당해 다공질 기재의 편면 또는 양면에 마련된, 수지 및 필러를 함유하는 다공질층을 구비한 복합막을 제조하는 방법이다. 본 개시의 제조 방법은, 수지 및 필러를 함유하는 도공액을, 다공질 기재의 편면 또는 양면에 도공해서, 다공질 기재의 편면 또는 양면에 다공질층을 마련하는 제조 방법이다. 본 개시의 제조 방법은 하기의 공정을 갖는다.

[0023] · 도공액 조제 공정 : 수지 및 필러를 함유하는 도공액을 조제하는 공정.

[0024] · 응집물 제거 공정 : 도공액을 필터에 통과시켜 도공액에 포함되는 응집물을 제거하는 공정.

[0025] · 도공 공정 : 응집물 제거 공정을 거친 도공액을 다공질 기재의 편면 또는 양면에 도공해서 도공층을 형성하는 공정.

[0026] · 응고 공정 : 도공층에 포함되는 수지를 응고시켜, 다공질 기재의 편면 또는 양면에 수지 및 필러를 함유하는 다공질층을 구비한 복합막을 얻는 공정.

[0027] 본 개시의 제조 방법은, 응고 공정 후에, 복합막을 수세(水洗)하는 수세 공정과, 수세 공정 후에, 복합막으로부터 물을 제거하는 건조 공정을 더 가져도 된다.

[0028] 도 1은 본 개시의 제조 방법의 일 실시형태를 나타내는 개념도이다. 도 1에서는, 도면 중 좌측에, 복합막의 제조에 제공되는 다공질 기재의 롤이 놓이고, 도면 중 우측에, 복합막을 권취(卷取)한 롤이 놓여 있다. 도 1에 나타내는 실시형태는 도공액 조제 공정, 응집물 제거 공정, 도공 공정, 응고 공정, 수세 공정, 및 건조 공정을 갖고, 응고 공정이 습식의 공정이다. 본 실시형태는, 도공 공정, 응고 공정, 수세 공정, 및 건조 공정을 연속적으로 순차 행한다. 또한, 본 실시형태는, 도공 공정의 실시 시기에 맞춰 도공액 조제 공정 및 응집물 제거 공정을 행한다. 각 공정의 상세는 후술한다.

[0029] 도 2는 본 개시의 제조 방법의 다른 일 실시형태를 나타내는 개념도이다. 도 2에서는, 도면 중 좌측에, 복합막의 제조에 제공되는 다공질 기재의 롤이 놓이고, 도면 중 우측에, 복합막을 권취한 롤이 놓여 있다. 도 2에 나타내는 실시형태는, 도공액 조제 공정, 응집물 제거 공정, 도공 공정, 및 응고 공정을 갖고, 응고 공정이 건식의 공정이다. 본 실시형태는, 도공 공정 및 응고 공정을 연속적으로 순차 행한다. 또한, 본 실시형태는, 도공 공정의 실시 시기에 맞춰 도공액 조제 공정 및 응집물 제거 공정을 행한다. 각 공정의 상세는 후술한다.

[0030] 본 개시의 제조 방법에 있어서는, 응집물 제거 공정에 사용되는 필터가, 도공액에 포함되는 응집물의 최대 입경보다도 큰 최소 세공경을 갖는 필터이다. 응집물의 최대 입경과 동일하거나 보다 작은 최소 세공경을 갖는 필터는, 도공액을 통과시키는 것이 곤란하거나, 도공액의 통과에 시간이 걸린다. 응집물의 최대 입경보다 큰 최

소 세공경을 갖는 필터는, 도공액을 스무스하게 통과시키면서, 응집물의 적어도 일부를 제거해서, 도공액 중의 응집물의 저감이 가능하다. 따라서, 본 개시의 제조 방법에 따르면, 도공액을 도공 공정에 안정적으로 공급할 수 있으므로 생산 효율이 높고, 게다가 응집물이 적은 도공액을 도공 공정에 사용하므로, 고품질의 복합막을 제조할 수 있다.

[0031] 본 개시에 있어서, 도공액에 포함되는 응집물의 최대 입경이란, 입도 게이지를 사용하고, JIS K5600-2-5:1999에 따라 조작을 행해서 측정되는 응집물의 크기이다. 구체적으로는, 입도 게이지의 최심부에 도공액을 적하(滴下)한 후, 스크레이퍼를 심도 0 μ m를 향해 도공액을 긁어내도록 등속 및 등압으로 소인(掃引)하고, 입상 또는 선상의 특이 모양이 나타나는 최심부의 눈금을 판독한 값(즉, 입상 또는 선상의 특이 모양이 존재하는 영역의 최대값)이 응집물의 최대 입경(μ m)이다.

[0032] 본 개시에 있어서, 필터의 최소 세공경(μ m)은, 수은 압입법에 의거해, 팜 포로미터를 사용해서 측정되는 값이다.

[0033] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 도공액 조제 공정에서 조제하는 도공액의 점도는, 다공질 기재에의 도공 적성의 관점에서 0.1Pa $\cdot$ s 이상이고, 도공 공정에 안정적으로 도공액을 공급하는 관점에서 5.0Pa $\cdot$ s 이하이다. 도공액의 점도(Pa $\cdot$ s)는, B형 회전 점도계를 사용해서 온도 20℃의 시료를 측정한 점도이다.

[0034] 이하, 본 개시의 제조 방법의 각 공정을 상세히 설명한다.

[0035] [도공액 조제 공정]

[0036] 도공액 조제 공정은 수지 및 필러를 함유하는 도공액을 조제하는 공정이다. 도공액은, 예를 들면 수지를 용매에 녹이고, 추가로 필러를 분산시켜 조제한다. 도공액의 조제에 사용하는 수지나 필러, 즉 다공질층에 포함되는 수지나 필러에 대해서는, 후술하는 [다공질층]의 항목에서 상세하게 설명한다.

[0037] 도공액의 조제에 사용하는, 수지를 용해하는 용매(이하, 「양용매(良溶媒)」라고도 한다)로서는, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드 등의 극성 아미드 용매를 들 수 있다. 양호한 다공 구조를 갖는 다공질층을 형성하는 관점에서, 상분리를 유발시키는 상분리제를 양용매에 혼합하는 것이 바람직하다. 상분리제로서는, 물, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올, 부탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등을 들 수 있다. 상분리제는, 도공에 적절한 도공액의 점도를 확보할 수 있는 범위의 양비(量比)로 양용매와 혼합하는 것이 바람직하다.

[0038] 도공액의 조제에 사용되는 용매로서는, 양호한 다공 구조를 형성하는 관점에서, 양용매를 50질량% 이상(보다 바람직하게는 60질량% 이상) 포함하고, 상분리제를 10질량%~50질량%(보다 바람직하게는 10질량%~40질량%) 포함하는 혼합 용매가 바람직하다. 도공액은, 양호한 다공 구조를 형성하는 관점에서, 수지가 3질량%~10질량%의 농도로 포함되어 있고, 필러가 10질량%~90질량%의 농도로 포함되어 있는 것이 바람직하다.

[0039] 도공액의 조제에는, 수지 및 필러의 용매에의 용해성 및 분산성을 높이기 위해, 호모지나이저, 글라스 비드 밀, 세라믹 비드 밀 등을 사용할 수 있다. 분산 효율을 더 높이기 위해, 수지 또는 필러를 용매에 혼합하기 전에, 분산제에의 프리(pre) 분산을 행해도 된다.

[0040] 도공액 조제 공정에 있어서는, 점도 0.1Pa $\cdot$ s~5.0Pa $\cdot$ s의 도공액을 조제한다. 도공액의 점도는, 다공질 기재에의 도공 적성의 관점에서, 0.1Pa $\cdot$ s 이상이고, 보다 바람직하게는 0.5Pa $\cdot$ s 이상이고, 더 바람직하게는 1.0Pa $\cdot$ s 이상이다. 도공액의 점도는, 도공 공정에 안정적으로 도공액을 공급하는 관점에서, 5.0Pa $\cdot$ s 이하이고, 보다 바람직하게는 4.0Pa $\cdot$ s 이하이고, 더 바람직하게는 3.0Pa $\cdot$ s 이하이다. 도공액의 점도는, 용매, 수지 및 필러의 혼합비에 의해 제어 가능하다.

[0041] 도공액에는, 예를 들면, 조제 후에 시간이 지나거나, 액온(液溫)이 상승하거나 하면, 수지 및 필러 중 적어도 한쪽을 포함하는, 다양한 크기의 응집물이 생긴다. 도공액에 포함되는 응집물의 최대 입경은, 예를 들면 2 μ m~30 μ m이다.

[0042] [응집물 제거 공정]

[0043] 응집물 제거 공정은, 도공액을 필터에 통과시켜 도공액에 포함되는 응집물을 제거하는 공정이고, 도공액에 포함되는 응집물의 최대 입경보다도 큰 최소 세공경을 갖는 필터를 사용해서 행하는 공정이다.

[0044] 응집물 제거 공정에 사용하는 필터의 최소 세공경은, 도공액에 포함되는 응집물의 최대 입경에 대해, 처리 효율의 관점에서, 2배 이상이 바람직하고, 3배 이상이 보다 바람직하고, 4배 이상이 더 바람직하고, 응집물의 제거

효율의 관점에서, 10배 이하가 바람직하고, 9배 이하가 보다 바람직하고, 8배 이하가 더 바람직하다.

- [0045] 응집물 제거 공정에 사용하는 필터의 최소 세공경은, $10\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $30\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $100\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $70\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하다. 응집물 제거 공정에 사용하는 필터의 최소 세공경은, 도공액에 포함되는 응집물의 최대 입경에 따라 설정하는 것이 바람직하다.
- [0046] 필터의 여과재로서는, 부직포, 미다공막(微多孔膜), 망목상 구조물, 다공질체 등을 들 수 있다. 필터의 여과재는, 단층 및 다층의 어느 것이어도 된다. 필터의 여과재의 재료로서는, 수지(예를 들면, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 불소계 수지, 나일론 등), 셀룰로오스 등의 유기 재료; 금속, 유리, 세라믹 등의 무기 재료를 들 수 있다.
- [0047] 필터의 여과재로서는, 수지 섬유 부직포, 셀룰로오스 여과지, 유리 섬유 여과지, 금속 메쉬, 다공질 세라믹 등을 들 수 있고, 도공액에 포함되는 응집물의 제거 효과가 높은 관점에서, 수지 섬유의 부직포가 바람직하다. 필터의 여과재는, 액의 통과 방향의 두께가, 예를 들면 $5\text{mm}\sim 40\text{mm}$ 이다.
- [0048] 필터의 일 실시형태는, 여과재가 연속적으로 밀도 구배(즉 세공경의 구배)를 갖는 필터이다. 본 실시형태에 있어서, 필터의 최소 세공경(μm)이란, 연속적으로 밀도 구배를 이루고 있는 여과재 전체에 대해, 수은 압입법에 의거해 팜 포로미터를 사용해서 측정되는 값이다.
- [0049] 필터의 일 실시형태는, 밀도가 서로 다른 동종 재료 또는 이종 재료의 여과재를 복수 중 조합하고, 필터 내부에 여과재의 밀도 구배(즉 세공경의 구배)를 불연속적으로 갖는 필터이다. 본 실시형태에 있어서, 필터의 최소 세공경(μm)이란, 각 여과재에 대해 수은 압입법에 의거해 팜 포로미터를 사용해서 측정되는 값 중 가장 작은 값이다.
- [0050] 응집물 제거 공정에 사용되는 필터로서는, 여과재가 연속적으로 밀도 구배(즉 세공경의 구배)를 갖는 것; 밀도가 서로 다른 동종 재료 또는 이종 재료의 여과재를 복수 중 조합하고, 필터 내부에 여과재의 밀도 구배(즉 세공경의 구배)를 불연속적으로 갖는 것이 바람직하다.
- [0051] 응집물 제거 공정에 사용되는 필터로서는, 예를 들면 폴리프로필렌 부직포를 여과재로서 구비하는 로키 테크노사제의 HC 시리즈, BO 시리즈, SLF 시리즈, SRL 시리즈, MPX 시리즈 등을 들 수 있다. 이들 필터는, 도공액의 입구 및 출구를 갖는 하우징 내에 1개 또는 2개 이상 설치해서, 응집물 제거 공정에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0052] 응집물 제거 공정에 사용하는 필터는, 전체 여과 면적이, 예를 들면 $0.01\text{m}^2\sim 10\text{m}^2$ 이고, $0.1\text{m}^2\sim 10\text{m}^2$ 가 바람직하다.
- [0053] 응집물 제거 공정은, 처리 효율의 관점에서, 도공액에 대해 압력을 가해서 필터를 통과시키는 공정인 것이 바람직하다. 도공액에 대해 가하는 압력은, 처리 효율의 관점에서, 0.05MPa 이상이 바람직하고, 0.1MPa 이상이 보다 바람직하고, 0.2MPa 이상이 더 바람직하다. 도공액에 대해 가하는 압력은, 도공액에 포함되는 응집물의 제거를 확실히 행하는 관점에서, 0.5MPa 이하가 바람직하고, 0.45MPa 이하가 보다 바람직하고, 0.4MPa 이하가 더 바람직하다.
- [0054] 응집물 제거 공정에 있어서는, 필터를 통과하는 도공액의 유량을 조정하는 것이 바람직하다. 필터를 통과하는 도공액의 유량은, 처리 효율의 관점에서, 0.5L/min 이상이 바람직하고, 1L/min 이상이 보다 바람직하고, 2L/min 이상이 더 바람직하다. 필터를 통과하는 도공액의 유량은, 도공액에 포함되는 응집물의 제거를 확실히 행하는 관점에서, 20L/min 이하가 바람직하고, 15L/min 이하가 보다 바람직하고, 10L/min 이하가 더 바람직하다.
- [0055] 필터를 통과시킬 때의 도공액의 온도는, 예를 들면 $5^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 이다.
- [0056] [도공 공정]
- [0057] 도공 공정은, 다공질 기재의 편면 또는 양면에, 수지 및 필러를 함유하는 도공액을 도공해서 도공층을 형성하는 공정이다. 다공질 기재에의 도공액의 도공은, 마이어 바, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터 등의 도공 수단에 의해 행한다. 도공량은, 양면의 합계로, 예를 들면 $10\text{mL}/\text{m}^2\sim 60\text{mL}/\text{m}^2$ 이다.
- [0058] 도공 공정의 일 실시형태는, 다공질 기재를 개재하여 대향해서 배치된, 한쪽의 면을 도공하는 제1 도공 수단과, 다른 쪽의 면을 도공하는 제2 도공 수단을 사용해서, 도공액을 다공질 기재의 양면에 동시에 도공하는 형태이다.
- [0059] 도공 공정의 일 실시형태는, 다공질 기재의 반송 방향에 있어서 이간해서 배치된, 한쪽의 면을 도공하는 제1 도

공 수단과, 다른 쪽의 면을 도공하는 제2 도공 수단을 사용해서, 도공액을 다공질 기재의 양면에 편면씩 순차 도공하는 형태이다.

[0060] 도공 공정에 있어서의 다공질 기재의 반송 속도는, 생산 효율의 관점에서, 5m/min 이상이 바람직하고, 10m/min 이상이 보다 바람직하다. 도공 공정에 있어서의 다공질 기재의 반송 속도는, 도공액의 도공을 확실히 행하는 관점에서, 100m/min 이하가 바람직하고, 90m/min 이하가 보다 바람직하다.

[0061] [응고 공정]

[0062] 응고 공정은, 도공층을 응고액에 접촉시켜 도공층에 포함되는 수지를 응고시켜서 다공질층을 얻는 습식 공정; 도공층에 포함되는 용매를 제거하고 도공층에 포함되는 수지를 응고시켜 다공질층을 얻는 건식 공정 중 어느 것 이어도 된다. 건식 공정은 습식 공정에 비해 다공질층이 치밀하게 되기 쉬우므로, 양호한 다공 구조가 얻어진다는 관점에서 습식 공정 쪽이 바람직하다.

[0063] 습식 공정은, 도공층을 갖는 다공질 기재를 응고액에 침지시키는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 응고액이 들어간 조(槽)(응고조)를 통과시키는 것이 바람직하다.

[0064] 습식 공정에 있어서 사용하는 응고액은, 도공액의 조제에 사용한 양용매 및 상분리제와, 물과의 혼합 용액이 일반적이다. 양용매와 상분리제의 혼합비는, 도공액의 조제에 사용한 혼합 용매의 혼합비에 맞추는 것이 생산상 바람직하다. 응고액의 물의 함유량은, 다공 구조의 형성 및 생산성의 관점에서, 40질량%~80질량%가 바람직하다. 응고액의 온도는, 예를 들면 20℃~50℃이다.

[0065] 건식 공정에 있어서, 복합막으로부터 용매를 제거하는 방법은, 한정은 없고 예를 들면, 복합막을 발열 부재에 접촉시키는 방법; 온도 및 습도를 조정된 챔버 내에 복합막을 반송하는 방법; 복합막에 열풍을 맞히는 방법 등을 들 수 있다. 복합막에 열을 부여할 경우, 그 온도는, 예를 들면 50℃~80℃이다.

[0066] [수세 공정]

[0067] 본 개시의 제조 방법은, 응고 공정에 습식 공정을 채용한 경우, 응고 공정 후, 복합막을 수세하는 수세 공정을 마련하는 것이 바람직하다. 수세 공정은, 복합막에 포함되어 있는 용매(도공액의 용매 및 응고액의 용매)를 제거할 목적으로 행해지는 공정이다. 수세 공정은, 복합막을 수욕(水浴) 내를 반송하는 공정인 것이 바람직하다. 수세용의 물의 온도는, 예를 들면 0℃~70℃이다.

[0068] [건조 공정]

[0069] 본 개시의 제조 방법은, 수세 공정 후, 복합막으로부터 물을 제거하는 건조 공정을 마련하는 것이 바람직하다. 건조 방법은, 한정은 없고 예를 들면, 복합막을 발열 부재에 접촉시키는 방법; 온도 및 습도를 조정된 챔버 내에 복합막을 반송하는 방법; 복합막에 열풍을 맞히는 방법 등을 들 수 있다. 복합막에 열을 부여할 경우, 그 온도는, 예를 들면 50℃~80℃이다.

[0070] 본 개시의 제조 방법은, 하기의 실시형태를 채용해도 된다.

[0071] · 도공액 조제 공정의 일부로서, 도공액의 조제용 용매로부터 이물을 제거할 목적으로, 당해 용매를 수지와와의 혼합 전에 필터를 통과시키는 처리를 행한다. 이 처리에 사용하는 필터의 보류 입자경은, 예를 들면 0.1μm~100μm이다.

[0072] · 도공액 조제 공정을 실시하는 탱크에 교반기를 설치하고, 교반기로 항시 도공액을 교반해서, 도공액 중의 고형 성분(예를 들면 필러)의 침강을 억제한다.

[0073] · 도공액 조제 공정으로부터 도공 공정까지의 도공액 수송 배관을 순환식으로 하여, 배관 내를 도공액을 순환시켜서 도공액 중의 고형 성분의 응집을 억제한다. 이 경우, 배관 내의 도공액의 온도를 일정하게 제어하는 것이 바람직하다.

[0074] · 도공액 조제 공정으로부터 응집물 제거 공정으로 도공액을 공급하는 펌프로서, 정밀 정량 펌프를 설치한다.

[0075] · 응집물 제거 공정으로부터 도공 공정으로 도공액을 공급하는 펌프로서, 무맥동(無脈動) 정량 펌프를 설치한다.

[0076] · 도공 공정의 상류에, 정전기 제거 장치를 배치해서, 다공질 기재 표면을 제전(除電)한다.

[0077] · 도공 수단의 주위에 하우징을 마련하고, 도공 공정의 환경을 청정하게 유지하고, 또한, 도공 공정의 분위기

의 온도 및 습도를 제어한다.

[0078] · 도공 수단의 하류에 도공량을 검지하는 센서를 배치해서, 도공 공정에 있어서의 도공량을 보정한다.

[0079] 이하, 복합막의 다공질 기재 및 다공질층을 상세하게 설명한다.

[0080] [다공질 기재]

[0081] 본 개시에 있어서 다공질 기재란, 내부에 공공(空孔) 내지 공극을 갖는 기재를 의미한다. 이와 같은 기재로서는, 미다공막; 섬유상물(纖維狀物)로 이루어지는, 부직포, 종이 등의 다공성 시트; 이들 미다공막이나 다공성 시트에 다른 다공성의 층을 1층 이상 적층한 복합 다공질 시트 등을 들 수 있다. 본 개시에 있어서는, 복합막의 박막화 및 강도의 관점에서, 미다공막이 바람직하다. 미다공막이란, 내부에 다수의 미세공을 갖고, 이들 미세공이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능해진 막을 의미한다.

[0082] 다공질 기재의 재료로서는, 전기 절연성을 갖는 재료가 바람직하고, 유기 재료 및 무기 재료의 어느 것이어도 된다.

[0083] 다공질 기재의 재료로서는, 다공질 기재에 섰다운 기능을 부여하는 관점에서는, 열가소성 수지가 바람직하다. 섰다운 기능이란, 복합막이 전지 세퍼레이터에 적용된 경우에 있어서 전지 온도가 높아졌을 때, 구성 재료가 용해해서 다공질 기재의 구멍을 폐색함에 의해 이온의 이동을 차단해서, 전지의 열폭주를 방지하는 기능을 말한다. 열가소성 수지로서는, 용점 200℃ 미만의 열가소성 수지가 적당하고, 특히 폴리올레핀이 바람직하다.

[0084] 다공질 기재로서는, 폴리올레핀을 포함하는 미다공막(「폴리올레핀 미다공막」이라 한다)이 바람직하다. 폴리올레핀 미다공막으로서, 예를 들면, 종래의 전지 세퍼레이터에 적용되어 있는 폴리올레핀 미다공막을 들 수 있고, 이 중에서 충분한 역학 특성과 물질 투과성을 갖는 것을 선택하는 것이 바람직하다.

[0085] 폴리올레핀 미다공막은, 섰다운 기능을 발현하는 관점에서, 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하고, 폴리에틸렌의 함유량으로서, 폴리올레핀 미다공막의 전질량에 대해, 95질량% 이상이 바람직하다.

[0086] 폴리올레핀 미다공막은, 고온에 노출되었을 때 용이하게 파막(破膜)하지 않을 정도의 내열성을 부여하는 관점에서는, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀 미다공막이 바람직하다. 이와 같은 폴리올레핀 미다공막으로서, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌이 1개의 층에 있어서 혼재해 있는 미다공막을 들 수 있다. 이와 같은 미다공막에 있어서는, 섰다운 기능과 내열성의 양립이라는 관점에서, 95질량% 이상의 폴리에틸렌과 5질량% 이하의 폴리프로필렌을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 섰다운 기능과 내열성의 양립이라는 관점에서는, 폴리올레핀 미다공막이 2층 이상의 적층 구조를 구비하고 있고, 적어도 1층은 폴리에틸렌을 포함하고, 적어도 1층은 폴리프로필렌을 포함하는 구조의 폴리올레핀 미다공막도 바람직하다.

[0087] 폴리올레핀 미다공막에 포함되는 폴리올레핀으로서, 중량 평균 분자량이 10만~500만인 폴리올레핀이 바람직하다. 폴리올레핀의 중량 평균 분자량이 10만 이상이면, 미다공막에 충분한 역학 특성을 부여할 수 있다. 한편, 폴리올레핀의 중량 평균 분자량이 500만 이하이면, 미다공막의 섰다운 특성이 양호하고, 미다공막의 성형이 하기 쉽다.

[0088] 폴리올레핀 미다공막의 제조 방법으로서, 용융한 폴리올레핀 수지를 T-다이로부터 압출해서 시트화하고, 이것을 결정화 처리한 후 연신하고, 다음으로 열처리를 해서 미다공막으로 하는 방법; 유동 파라핀 등의 가소제와 함께 용융한 폴리올레핀 수지를 T-다이로부터 압출하고, 이것을 냉각해서 시트화하고, 연신한 후, 가소제를 추출하고 열처리를 해서 미다공막으로 하는 방법 등을 들 수 있다.

[0089] 섬유상물로 이루어지는 다공성 시트로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀; 방향족 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에테르설폰, 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르이미드 등의 내열성 수지; 셀룰로오스; 등의 섬유상물로 이루어지는, 부직포, 종이 등의 다공성 시트를 들 수 있다. 내열성 수지란, 용점이 200℃ 이상인 수지, 또는, 용점을 갖지 않고 분해 온도가 200℃ 이상인 수지를 가리킨다.

[0090] 복합 다공질 시트로서는, 미다공막이나 섬유상물로 이루어지는 다공성 시트에, 기능층을 적층한 시트를 들 수 있다. 이와 같은 복합 다공질 시트는, 기능층에 의해 추가적인 기능 부가가 가능해지는 관점에서 바람직하다. 기능층으로서, 예를 들면 내열성을 부여한다는 관점에서는, 내열성 수지로 이루어지는 다공성의 층이나, 내열성 수지 및 무기 필러로 이루어지는 다공성의 층을 들 수 있다. 내열성 수지로서는, 방향족 폴리아미드, 폴리

이미드, 폴리에테르설폰, 폴리설폰, 폴리에테르케톤 및 폴리에테르이미드에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 내열성 수지를 들 수 있다. 무기 필러로서는, 알루미늄 등의 금속 산화물, 수산화마그네슘 등의 금속 수산화물 등을 들 수 있다. 복합화의 방법으로서, 미다공막이나 다공성 시트에 기능층을 도공하는 방법, 미다공막이나 다공성 시트와 기능층을 접착제로 접합하는 방법, 미다공막이나 다공성 시트와 기능층을 열압착하는 방법 등을 들 수 있다.

[0091] 다공질 기재의 폭은, 본 개시의 제조 방법에서의 적합성의 관점에서, 0.1m~3.0m가 바람직하다.

[0092] 다공질 기재의 두께는, 기계 강도의 관점에서, 5 μ m~50 μ m가 바람직하다.

[0093] 다공질 기재의 파단 신도는, 기계 강도의 관점에서, MD 방향으로 10% 이상이 바람직하고, 20% 이상이 보다 바람직하고, TD 방향으로 5% 이상이 바람직하고, 10% 이상이 보다 바람직하다. 다공질 기재의 파단 신도는, 온도 20℃의 분위기 중에서, 인장 시험기를 사용해서, 인장 속도 100mm/min로 인장 시험을 행해서 구한다.

[0094] 다공질 기재의 걸리값(JIS P8117:2009)은, 기계 강도와 물질 투과성의 관점에서, 50초/100cc~800초/100cc가 바람직하다.

[0095] 다공질 기재의 공공률은, 기계 강도, 핸들링성, 및 물질 투과성의 관점에서, 20%~60%가 바람직하다.

[0096] 다공질 기재의 평균 공경은, 물질 투과성의 관점에서, 20nm~100nm가 바람직하다. 다공질 기재의 평균 공경은, ASTM E1294-89에 준거해 팽 포로미터를 사용해서 측정되는 값이다.

[0097] [다공질층]

[0098] 본 개시에 있어서 다공질층은, 내부에 다수의 미세공을 갖고, 이들 미세공이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능해진 층이다.

[0099] 다공질층은, 복합막이 전지 세퍼레이터에 적용될 경우, 전극과 접촉할 수 있는 접촉성 다공질층인 것이 바람직하다. 접촉성 다공질층은, 다공질 기재의 편면에만 있는 것보다도 양면에 있는 편이 바람직하다.

[0100] 다공질층은, 수지 및 필러를 함유하는 도공액을 도공해서 형성된다. 따라서, 다공질층은, 수지 및 필러를 함유한다. 필러는, 무기 필러 및 유기 필러의 어느 것이어도 된다. 필러로서는, 다공질층의 다공화 및 내열성의 관점에서, 무기 입자가 바람직하다. 이하, 도공액 및 다공질층에 함유되는 수지 등의 성분에 대해 설명한다.

[0101] [수지]

[0102] 다공질층에 포함되는 수지는, 종류의 한정은 없다. 다공질층에 포함되는 수지로서는, 필러를 고정화하는 기능을 갖는 것(소위, 바인더 수지)이 바람직하다. 다공질층에 포함되는 수지는, 복합막을 습식 공정으로 제조할 경우에는 제조 적합성의 관점에서, 소수성 수지가 바람직하다. 다공질층에 포함되는 수지는, 복합막이 전지 세퍼레이터에 적용될 경우, 전해액에 안정하고, 전기 화학적으로 안정하고, 무기 입자를 고정화하는 기능을 갖고, 전극과 접촉할 수 있는 것이 바람직하다. 다공질층은, 수지를 1종 포함해도 되고 2종 이상 포함해도 된다.

[0103] 다공질층에 포함되는 수지로서는, 예를 들면, 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴이나 메타크릴로니트릴 등의 비닐리트릴류의 단독 중합체 또는 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드나 폴리프로필렌옥사이드 등의 폴리에테르류를 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리불화비닐리덴 및 폴리불화비닐리덴 공중합체(이들을 「폴리불화비닐리덴계 수지」라 한다)가 바람직하다.

[0104] 폴리불화비닐리덴계 수지로서는, 불화비닐리덴의 단독 중합체(즉 폴리불화비닐리덴); 불화비닐리덴과 다른 공중합 가능한 모노머와의 공중합체(폴리불화비닐리덴 공중합체); 이들의 혼합물을 들 수 있다. 불화비닐리덴과 공중합 가능한 모노머로서는, 예를 들면, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 불화비닐 등을 들 수 있고, 1종류 또는 2종류 이상을 사용할 수 있다. 폴리불화비닐리덴계 수지는, 유화(乳化) 중합 또는 현탁 중합에 의해 제조할 수 있다.

[0105] 다공질층에 포함되는 수지로서는, 내열성의 관점에서는, 내열성 수지(용점이 200℃ 이상인 수지, 또는, 용점을 갖지 않고 분해 온도가 200℃ 이상인 수지)가 바람직하다. 내열성 수지로서는, 예를 들면, 폴리아미드(나일론), 전방향족 폴리아미드(아라미드), 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리설폰, 폴리케톤, 폴리에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리에테르이미드, 셀룰로오스, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 다공 구조의 형성의 용이성, 무기 입자와의 결합성, 내산화성 등의 관점에서, 전방향족 폴리아미드가 바람직하다. 전방향족 폴리아미드 중에서도, 성형이 용이한 관점에서, 메타형 전방향족 폴리아미드가 바람직하고, 특히 폴리메타페닐

렌이소프탈아미드가 바람직하다.

- [0106] 다공질층에 포함되는 수지로서는, 입자상 수지 또는 수용성 수지도 들 수 있다. 입자상 수지로서는, 예를 들면, 폴리불화비닐리텐계 수지, 불소계 고무, 스티렌-부타디엔 고무 등의 수지를 포함하는 입자를 들 수 있다. 입자상 수지는, 물 등의 분산매에 분산시켜 도공액의 제작에 사용한다. 수용성 수지로서는, 예를 들면, 셀룰로오스계 수지, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다. 수용성 수지는, 예를 들면 물에 용해시켜 도공액의 제작에 사용한다. 입자상 수지 및 수용성 수지는, 응고 공정을 건식 공정으로 실시할 경우에 호적하다.
- [0107] [필러]
- [0108] 다공질층에 포함되는 필러는, 종류의 한정은 없다. 다공질층에 포함되는 필러로서는, 무기 필러 및 유기 필러의 어느 것이어도 된다. 필러의 일차 입자의 체적 평균 입경은, $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, $0.1\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 가 더 바람직하다.
- [0109] 다공질층은 필러로서 무기 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 다공질층에 포함되는 무기 입자는, 전해액에 안정하고 또한 전기 화학적으로 안정한 것이 바람직하다. 다공질층은, 무기 입자를 1종 포함해도 되고 2종 이상 포함해도 된다.
- [0110] 다공질층에 포함되는 무기 입자로서는, 예를 들면, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화크롬, 수산화지르코늄, 수산화세륨, 수산화니켈, 수산화붕소 등의 금속 수산화물; 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 산화마그네슘 등의 금속 산화물; 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염; 황산바륨, 황산칼슘 등의 황산염; 규산칼슘, 탈크 등의 점토 광물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 난연성 부여나 제전 효과의 관점에서, 금속 수산화물 및 금속 산화물이 바람직하다. 무기 입자는, 실란 커플링제 등에 의해 표면 수식(修飾)된 것이어도 된다.
- [0111] 다공질층에 포함되는 무기 입자의 입자 형상은 임의이고, 구형, 타원형, 판상, 침상, 부정형의 어느 것이어도 된다. 무기 입자의 일차 입자의 체적 평균 입경은, 다공질층의 성형성, 복합막의 물질 투과성, 및 복합막의 미끄러짐성의 관점에서, $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, $0.1\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 가 더 바람직하다.
- [0112] 다공질층이 무기 입자를 함유할 경우, 수지와 무기 입자의 함계량에서 차지하는 무기 입자의 비율은, 예를 들면 30체적%~90체적%이다.
- [0113] 다공질층은, 필러로서 유기 필러를 함유하고 있어도 된다. 유기 필러로서는, 예를 들면, 가교 폴리(메타)아크릴산, 가교 폴리(메타)아크릴산에스테르, 가교 폴리실리콘, 가교 폴리스티렌, 가교 폴리디비닐벤젠, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 가교물, 폴리이미드, 멜라민 수지, 페놀 수지, 벤조구아나민-포름알데히드 축합물 등의 가교 고분자로 이루어지는 입자; 폴리설폰, 폴리아크릴로니트릴, 아라미드, 폴리아세탈, 열가소성 폴리이미드 등의 내열성 수지로 이루어지는 입자 등을 들 수 있다.
- [0114] 다공질층의 두께는, 기계 강도의 관점에서, 다공질 기재의 편면에 있어서 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 가 바람직하다.
- [0115] 다공질층의 공공률은, 기계 강도, 핸들링성, 및 물질 투과성의 관점에서, 30%~80%가 바람직하다.
- [0116] 다공질층의 평균 공경은, 물질 투과성의 관점에서, $20\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 가 바람직하다. 다공질층의 평균 공경은, ASTM E1294-89에 준거해 팜 포로미터를 사용해서 측정되는 값이다.
- [0117] [복합막의 특성]
- [0118] 복합막의 두께는, 예를 들면 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 이고, 전지 세퍼레이터용의 경우, 예를 들면 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 이다.
- [0119] 복합막의 걸리값(JIS P8117:2009)은, 기계 강도와 물질 투과성의 관점에서, 50초/100cc~800초/100cc가 바람직하다.
- [0120] 복합막의 공공률은, 기계 강도, 핸들링성, 및 물질 투과성의 관점에서, 30%~60%가 바람직하다.
- [0121] 본 개시에 있어서 복합막의 공공률은, 하기 식에 의해 구한다. 다공질 기재의 공공률 및 다공질층의 공공률도 마찬가지로이다.
- [0122] $\text{공공률}(\%) = \{1 - (W_a/d_a + W_b/d_b + W_c/d_c + \dots + W_n/d_n)/t\} \times 100$
- [0123] $W_a, W_b, W_c, \dots, W_n$ 은 구성 재료 a, b, c, ..., n의 질량(g/cm^3)이고, $d_a, d_b, d_c, \dots, d_n$ 은 구성 재료 a, b, c, ..., n의 진밀도(g/cm^3)이고, t는 막두께(cm)이다.

- [0124] [복합막의 용도]
- [0125] 복합막의 용도로서는, 예를 들면, 전지 세퍼레이터, 콘덴서용 필름, 가스 필터, 액체 필터 등을 들 수 있고, 특히 호적한 용도로서, 비수계 이차전지용 세퍼레이터를 들 수 있다.
- [0126] 실시예
- [0127] 이하에 실시예를 들어, 본 발명의 실시형태를 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 순서 등은, 본 개시의 취지를 일탈하지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시형태의 범위는 이하에 나타내는 구체 예에 의해 한정적으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0128] <물성의 측정 방법>
- [0129] 실시예 및 비교예에 적용한 측정 방법은 하기와 같다.
- [0130] [필터의 일차 입경]
- [0131] 필터의 일차 입자의 체적 평균 입경(μm)은, 스펙트리스사의 제타사이저 나노ZSP를 사용해서 측정했다.
- [0132] [도공액의 점도]
- [0133] 도공액의 점도($\text{Pa} \cdot \text{s}$)는, B형 회전 점도계(브룩필드사의 품번 RVDV+I, 스펀들:SC4-18)를 사용해서 측정했다. 시료는, 교반에 의해 균질화된 도공액으로부터 채취하고, 시료의 양 7mL, 시료의 온도 20℃, 스펀들의 회전 수 10회전/min의 조건으로 측정했다.
- [0134] [응집물의 최대 입경]
- [0135] 도공액에 포함되는 응집물의 최대 입경(μm)은, 다이이치 소쿠한 세이사쿠조외의 입도 게이지(최대 깊이 25 μm , 눈금 간격 5 μm , 측정 범위 0 μm ~25 μm)로 측정했다. 본 측정은, JIS K5600-2-5:1999에 따라 조작을 행했다. 구체적으로는, 입도 게이지의 최심부에 도공액을 적하한 후, 스크레이퍼를 심도 0 μm 를 향해 도공액을 긁어내도록 등속 및 등압으로 소인하고, 입상 또는 선상의 특이 모양이 나타나는 최심부의 눈금을 판독했다(즉, 입상 또는 선상의 특이 모양이 존재하는 영역의 최대값을 구했다). 이 측정을 10회 행해 평균을 산출해서, 응집물의 최대 입경(μm)으로 했다. 도공액은 경시에 따라 응집물이 침강할 경우가 있으므로, 입도 게이지에 올려 놓는 시료는, 교반에 의해 균질화된 도공액으로부터 채취했다.
- [0136] [필터의 최소 세공경]
- [0137] 필터의 최소 세공경(μm)은, PMI사의 팜 포로미터를 사용해서, 수은 압입법으로 측정했다. 측정용의 시료는, 필터 내부로부터 여과재의 일부를 형상을 유지하도록 유의해서 채취했다.
- [0138] <복합막의 품질 평가 방법>
- [0139] 실시예 및 비교예에서 제조한 복합막을, 하기의 품질 평가 방법에 의해 평가했다.
- [0140] [표면의 이물 개수]
- [0141] 복합막의 다공질층측의 표면을 니레코사의 무지(無地) 검사기로 관찰하고, 장경(長徑) 100 μm 이상의 크기의 이물(흑점)을 계수해서, 하기와 같이 분류했다.
- [0142] A : 100 m^2 당 1개 미만이다.
- [0143] B : 100 m^2 당 1개 이상 5개 미만이다.
- [0144] C : 100 m^2 당 5개 이상 10개 미만이다.
- [0145] D : 100 m^2 당 10개 이상이다.
- [0146] [표면의 평활성]
- [0147] 복합막을 폭 8cm, 길이 10m로 절취하여 시료로 했다. 시료의 폭 방향에 있어서의, 중앙, 한쪽 끝으로부터 1cm 내측, 다른 한쪽 끝으로부터 1cm 내측의 각각의 위치에 있어서의 막두께를, 시료의 길이 방향으로 10cm마다 측정하고, 모든 값의 평균값 및 표준 편차를 산출했다. 얻어진 표준 편차를 평균값으로 나누어, 막두께의 평균값에 대한 막두께의 표준 편차의 비 Q(표준 편차/평균값)를 구해서, 하기와 같이 분류했다.

- [0148] AA : 비 Q가 1% 이하이다.
- [0149] A : 비 Q가 1% 초과 2% 이하이다.
- [0150] B : 비 Q가 2% 초과 3% 이하이다.
- [0151] C : 비 Q가 3% 초과이다.
- [0152] <복합막의 제조>
- [0153] [실시에 1]
- [0154] -도공액 조제 공정-
- [0155] 디메틸아세트아미드(DMAc)와 트리프로필렌글리콜(TPG)의 혼합 용매(질량비 1:1)로, 폴리메타페닐렌이소프탈아미드를 용해하고, 추가로 수산화알루미늄 입자($Al(OH)_3$)를 분산시켜서 도공액을 조제했다. 도공액의 조성(질량비)은, $Al(OH)_3$:폴리메타페닐렌이소프탈아미드:DMAc:TPG=16:4:40:40으로 했다. 도공액의 점도, 및 도공액에 포함되는 응집물의 최대 입경을 표 1에 나타낸다.
- [0156] -응집물 제거 공정-
- [0157] 필터로서 로키 테크노사의 형변 62.5L-HC-50AD(여과재:폴리프로필렌 부직포, 여과 면적 $0.02m^2$)를 사용했다. 이 필터는 중공의 원통형이고, 필터 내부에 여과재의 밀도 구배를 연속적으로 갖고, 외측으로부터 내측을 향해 액체가 흐르는 필터이다. 이 필터를 하우징 내에 1개 설치하고, 10L의 도공액을 통과시켰다. 도공액을 조제한 탱크로부터 필터에의 도공액의 공급은, 모터 구동 정밀 정량 펌프(타크미나사의 스무스 플로우 펌프)에 의해 행해, 도공액에 가하는 압력 및 도공액의 유량을 조절했다. 응집물 제거 공정의 처리 조건을 표 1에 나타낸다.
- [0158] -도공 공정-
- [0159] 다공질 기재로서 장척 형태의 폭 1m의 폴리에틸렌 미다공막(PE막)을 준비하고, 응집물의 제거 처리 후의 도공액을 다공질 기재의 편면에 다이 코터에 의해 도공해서 도공층을 형성했다. 도공 공정에 있어서의 다공질 기재의 반송 속도는 10m/min로 했다.
- [0160] -응고 공정-
- [0161] 도공층 형성 후의 다공질 기재를 응고조에 반송해서 응고액(물:DMAc:TPG=43:40:17 [질량비], 액온 $30^{\circ}C$)에 침지하고 도공층에 포함되는 수지를 응고시켜 복합막을 얻었다.
- [0162] -수세 공정, 건조 공정-
- [0163] 복합막을, 수온 $30^{\circ}C$ 로 제어된 수욕에 반송해서 수세하고, 수세 후의 복합막을 가열 물을 구비한 건조 장치를 통과시켜 건조시켰다.
- [0164] 상기의 각 공정을 연속적으로 실시해서, 폴리에틸렌 미다공막의 편면에 다공질층을 구비한 복합막을 얻었다. 제조한 복합막의 품질 평가의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 다른 실시예 및 비교예에 대해서도 마찬가지로 표 1에 나타낸다.
- [0165] [실시에 2]
- [0166] 필터를 로키 테크노사의 형변 62.5L-HC-25AD(여과재:폴리프로필렌 부직포, 여과 면적 $0.02m^2$)로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합막을 제조했다.
- [0167] [실시에 3]
- [0168] 필터를 로키 테크노사의 형변 62.5L-HC-100AD(여과재:폴리프로필렌 부직포, 여과 면적 $0.02m^2$)로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합막을 제조했다.
- [0169] [비교예 1]
- [0170] 필터를 로키 테크노사의 형변 62.5L-HC-10AD(여과재:폴리프로필렌 부직포, 여과 면적 $0.02m^2$)로 변경했더니, 필터가 막혀 응집물의 제거 처리를 할 수 없었기 때문에, 복합막을 제조할 수 없었다.
- [0171] [비교예 2]

- [0172] 필터를 로키 테크노사의 형번 62.5L-HC-05AD(여과재:폴리프로필렌 부직포, 여과 면적 0.02m²)로 변경했더니, 필터가 막혀 응집물의 제거 처리를 할 수 없었기 때문에, 복합막을 제조할 수 없었다.
- [0173] [실시예 4]
- [0174] 포함되는 응집물의 최대 입경이 15 μ m인 도공액을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합막을 제조했다.
- [0175] [실시예 5]
- [0176] 포함되는 응집물의 최대 입경이 20 μ m인 도공액을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합막을 제조했다.
- [0177] [실시예 6]
- [0178] 포함되는 응집물의 최대 입경이 8 μ m인 도공액을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합막을 제조했다.
- [0179] [실시예 7~10]
- [0180] 응집물 제거 공정의 조건을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합막을 제조했다.
- [0181] [실시예 11]
- [0182] 도공액 조제 공정에 있어서, 폴리메타페닐렌이소프탈아미드를 폴리불화비닐리덴(PVDF)으로 변경하고, 수산화알루미늄 입자를 알루미늄 입자(Al_2O_3)로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합막을 제조했다.
- [0183] [실시예 12]
- [0184] 도공액 조제 공정에 있어서, 폴리메타페닐렌이소프탈아미드를 폴리불화비닐리덴(PVDF)으로 변경하고, 수산화알루미늄 입자를 수산화마그네슘 입자($Mg(OH)_2$)로 변경하고, 응집물 제거 공정의 조건을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합막을 제조했다.
- [0185] [실시예 13]
- [0186] 도공액 조제 공정에 있어서, 폴리메타페닐렌이소프탈아미드를 폴리불화비닐리덴(PVDF)으로 변경하고, 수산화알루미늄 입자를 가교 폴리메타크릴산메틸 입자(PMMA)로 변경하고, 응집물 제거 공정의 조건을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합막을 제조했다.
- [0187] [실시예 14]
- [0188] 도공액 조제 공정에 있어서, 폴리메타페닐렌이소프탈아미드를 폴리불화비닐리덴(PVDF) 에멀전으로 변경하고, 응집물 제거 공정의 조건을 표 1에 기재된 바와 같이 변경하고, 응고 공정을 온도 60℃에서 건조시키는 건식 공정으로 변경한 것(따라서, 수세 공정 및 그 후의 건조 공정을 행하지 않은 것) 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합막을 제조했다.
- [0189] [실시예 15]
- [0190] 다공질 기재를 폴리에틸렌테레프탈레이트 부직포(PET 부직포)로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합막을 제조했다.
- [0191] [실시예 16]
- [0192] 도공액의 조성(질량비)을 $Al(OH)_3$:폴리메타페닐렌이소프탈아미드:DMAc:TPG=16:4:35:45로 변경하고, 필터를 로키 테크노사의 형번 62.5L-HC-100AD(여과재:폴리프로필렌 부직포, 여과 면적 0.02m²)로 변경하고, 응집물 제거 공정의 조건을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 복합막을 제조했다.

[0193]

[표 1]

	다공질 기재	도공액				응집물 제거 공정				복합막		
		수지 종류	필러 종류	필러의 입자 입경 μm	응집물의 최대 입경 μm	점도 $\text{Pa}\cdot\text{s}$	도공액의 온도 $^{\circ}\text{C}$	필터의 최소 세공경 μm	압력 MPa	유량 L/min	표면의 이물 개수	표면의 평활성
비교예 1	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	10	2.2	20	10	0.4	처리 불능	측정 불가	측정 불가
비교예 2	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	10	2.2	20	5	0.4	처리 불능	측정 불가	측정 불가
실시예 1	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	10	2.2	20	50	0.4	3	A	A
실시예 2	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	10	2.2	20	30	0.4	3	A	A
실시예 3	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	10	2.2	20	100	0.4	3	B	B
실시예 4	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	15	2.2	20	50	0.4	3	A	A
실시예 5	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	20	2.2	20	50	0.4	3	A	A
실시예 6	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	8	2.2	20	50	0.4	3	A	AA
실시예 7	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	10	2.2	20	50	0.2	3	A	A
실시예 8	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	10	2.2	20	50	0.1	3	A	A
실시예 9	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	10	2.2	20	50	0.3	5	A	A
실시예 10	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	10	2.2	20	50	0.3	2	A	A
실시예 11	PE막	PVDF	Al_2O_3	0.1	5	2.8	20	50	0.4	3	A	A
실시예 12	PE막	PVDF	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.8	15	0.4	20	50	0.3	5	A	A
실시예 13	PE막	PVDF	PMMA	1.0	20	0.5	20	50	0.3	3	A	A
실시예 14	PE막	PVDF 에멀전	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.2	10	1.0	20	50	0.3	3	A	A
실시예 15	PET 부직포	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	10	2.2	20	50	0.4	3	A	B
실시예 16	PE막	아라미드	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.8	10	4.0	20	100	0.5	3	B	B

[0194]

[0195]

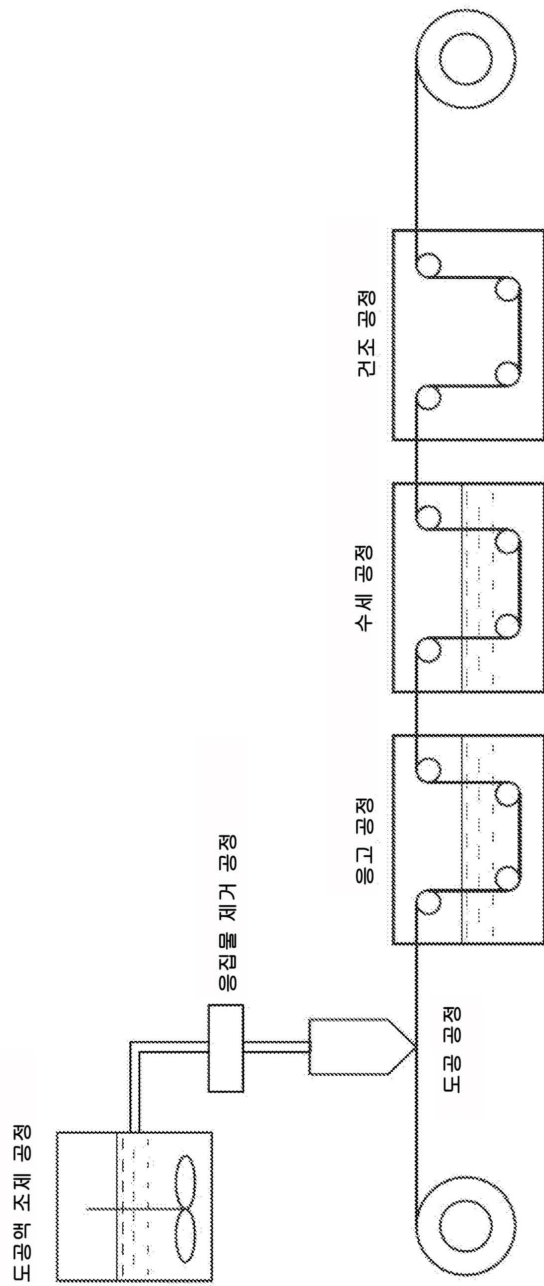
2015년 3월 24일에 출원된 일본국 출원번호 제2015-61572호의 개시는, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 도입된다.

[0196]

본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허출원, 및 기술규격은, 개개의 문헌, 특허출원, 및 기술규격이 참조에 의해 도입되는 것이 구체적이며 개별적으로 기록된 경우와 같은 정도로, 본 명세서 중에 참조에 의해 도입된다.

도면

도면1



도면2

