

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2022년 10월 20일 (20.10.2022) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2022/220628 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 50/375 (2021.01) H01M 50/129 (2021.01)

H01M 50/342 (2021.01) H01M 50/178 (2021.01)

H01M 50/193 (2021.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/005442

(22) 국제출원일: 2022년 4월 14일 (14.04.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0049378 2021년 4월 15일 (15.04.2021) KR

10-2021-0150951 2021년 11월 4일 (04.11.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 송대웅 (SONG, Dae-Woong); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon

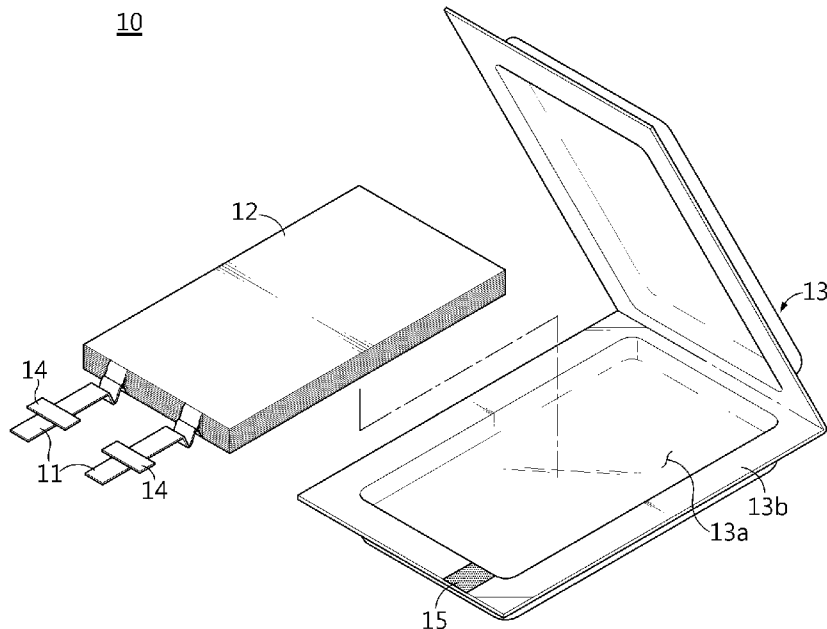
(KR). 김상훈 (KIM, Sang-Hun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 강민형 (KANG, Min-Hyeong); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 유형균 (YU, Hyung-Kyun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 임훈희 (LIM, Hun-Hee); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 황수지 (HWANG, Soo-Ji); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 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, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 이차전지



(57) Abstract: A secondary battery according to one embodiment of the present invention comprises: an electrode assembly; an electrode lead attached to the electrode assembly; a case accommodating the electrode assembly therein; a lead film formed to surround a portion of an outer surface of the electrode lead and interposed between the electrode lead and the case; a vent region formed in at least a portion of the case; and a vent member inserted into the vent region and including a linear low-density polyethylene having a comonomer having 6 or more carbon atoms.

[다음 쪽 계속]

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차전지는 전극 조립체; 상기 전극 조립체에 부착된 전극 리드; 내부에 상기 전극 조립체를 수납하는 케이스; 상기 전극 리드의 외면의 일부를 감싸도록 형성되고, 상기 전극 리드와 상기 케이스 사이에 개재되는 리드 필름; 상기 케이스의 적어도 일부에 형성된 벤트 영역; 및 상기 벤트 영역에 삽입되고, 탄소수 6 이상의 코모노머(comonomer)를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 벤트 부재;를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 이차전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2021년 4월 15일에 출원된 한국특허출원 제10-2021-0049378호 및 2021년 11월 4일에 출원된 한국특허출원 제10-2021-0150951호에 기초한 우선권을 주장한다.
- [2] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 벤트 부재를 구비한 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 이차전지는 다양한 제품에 적용이 가능하며 높은 에너지 밀도 등 전기적 특성이 우수하다. 이차전지는 휴대용 기기뿐만 아니라 전력으로 구동되는 전기자동차(EV)나 하이브리드 전기자동차(HEV)에도 많이 사용된다. 이차전지는 화석연료의 사용을 크게 줄일 수 있고 에너지 소비 과정에서 부산물이 발생하지 않는다는 점에서 환경 친화성 및 에너지 효율 향상을 위한 새로운 에너지원으로 주목받고 있다.
- [4] 현재 널리 사용되는 이차전지로는 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지, 니켈 카드뮴 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 아연 전지 등이 있다.
- [5] 이차전지는 일반적으로 양극/분리막/음극 구조를 갖는 적어도 하나의 단위 셀을 포함하는 전극 조립체가 외층, 금속 배리어층, 실란트층이 순차적으로 적층된 라미네이트 시트의 케이스에 수납되고, 상기 실란트층의 실란트 수지를 용착하여 전극 조립체가 밀봉된 구조를 갖는다.
- [6] 종래의 이차전지에서는 이차전지 내부의 단락, 과충전 또는 과방전, 온도 조절 등 다양한 원인에 의해 전지가 발화될 수 있다. 이때, 이차전지 내부의 온도가 급격히 상승함과 동시에 인접 셀로 열이 전달되는 열 폭주 현상(Thermal Propagation)이 발생하여 화재가 더욱 커질 수 있다.
- [7] 열 폭주 현상 발생 시, 즉 이차전지 내부 온도가 상승할 때, 가스에 의한 전극의 손상을 최소화하기 위해, 가스를 한 방향으로 배출하는 디렉셔널 벤팅(Directional Venting) 특성이 요구된다. 그러나, 종래의 이차전지는 특정 방향으로 가스 배출을 유도하기 어려운 문제점이 있다.
- [8] 따라서, 본 발명은 특정 방향으로 가스 배출을 유도하여 안전성이 향상된 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 특정 방향으로 가스 배출을 유도할 수 있어 안전성이 향상된 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예들의 이차전지가 제공된다.
- [11] 제1 구현예는,
- [12] 전극 조립체;
- [13] 상기 전극 조립체에 부착된 전극 리드;
- [14] 내부에 상기 전극 조립체를 수납하는 케이스;
- [15] 상기 전극 리드의 외면의 일부를 감싸도록 형성되고, 상기 전극 리드와 상기 케이스 사이에 개재되는 리드 필름;
- [16] 상기 케이스의 적어도 일부에 형성된 벤트 영역; 및
- [17] 상기 벤트 영역에 삽입되고, 탄소수 6 이상의 코모노머(comonomer)를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 벤트 부재;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지에 관한 것이다.
- [18] 제2 구현예는, 제1 구현예에 있어서,
- [19] 상기 벤트 부재는 탄소수 6 내지 8의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함할 수 있다.
- [20] 제3 구현예는, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서,
- [21] 상기 케이스는 상기 전극 조립체를 밀봉하기 위해 형성된 실링부를 구비할 수 있고, 상기 실링부는 실란트 수지를 포함할 수 있고, 상기 벤트 부재의 선형 저밀도 폴리에틸렌은 상기 실란트 수지보다 용점이 낮을 수 있다.
- [22] 제4 구현예는, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [23] 상기 벤트 부재가 100°C 내지 120°C에서 용융되어 가스를 벤트할 수 있다.
- [24] 제5 구현예는, 제4 구현예에 있어서,
- [25] 상기 벤트 부재가 1.5 atm 이상의 압력에서 벤팅될 수 있다.
- [26] 제6 구현예는, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [27] 상기 벤트 부재는 100°C 이상에서의 최대 실링 강도가 6 kgf/15 mm 미만일 수 있다.
- [28] 제7 구현예는, 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [29] 상기 벤트 부재는 100°C 이상에서의 평균 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm 미만일 수 있다.
- [30] 제8 구현예는, 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [31] 상기 벤트 부재는 상온 내지 60°C에서의 최대 실링 강도가 6 kgf/15 mm 이상일 수 있다.
- [32] 제9 구현예는, 제1 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [33] 상기 벤트 부재는 상온 내지 60°C에서의 평균 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm 이상일 수 있다.
- [34] 제10 구현예는, 제1 구현예 내지 제9 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [35] 상기 선형 저밀도 폴리에틸렌이 메탈로센 촉매의 존재 하에 중합된 것일 수 있다.

- [36] 제11 구현예는, 제1 구현예 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[37] 상기 선형 저밀도 폴리에틸렌 100 중량%을 기준으로 탄소수 6 이상의
코모노머의 함량이 15 중량% 이하일 수 있다.
- [38] 제12 구현예는, 제1 구현예 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[39] 상기 선형 저밀도 폴리에틸렌이 4 이하의 다분산성 지수(Poly Dispersity Index;
PDI)를 가질 수 있다.
- [40] 제13 구현예는, 제3 구현예 내지 제12 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[41] 상기 실란트 수지의 결정화 온도와 상기 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화
온도의 차이가 10°C 이하일 수 있다.
- [42] 제14 구현예는, 제13 구현예에 있어서,
[43] 상기 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 온도가 90°C 내지 115°C일 수 있다.
- [44] 제15 구현예는, 제1 구현예 내지 제14 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[45] 상기 선형 저밀도 폴리에틸렌이 100°C 내지 130°C의 용점을 가질 수 있다.
- [46] 제16 구현예는, 제1 구현예 내지 제15 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[47] 상기 선형 저밀도 폴리에틸렌의 중량평균분자량이 10만 g/mol 내지 40만
g/mol일 수 있다.
- [48] 제17 구현예는, 제3 구현예 내지 제16 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[49] 상기 벤트 영역이 상기 실링부에 위치할 수 있다.
- [50] 제18 구현예는, 제17 구현예에 있어서,
[51] 상기 벤트 영역이 상기 케이스의 코너 측 실링부에 위치할 수 있다.
- [52] 제19 구현예는, 제1 구현예 내지 제18 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[53] 상기 이차전지는 파우치형 이차전지일 수 있다.
- [54] 제20 구현예는, 제1 구현예 내지 제19 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[55] 상기 벤트 부재는 100°C 내지 120°C에서의 최대 실링 강도가 6 kgf/15 mm
미만일 수 있다.
- [56] 제21 구현예는, 제1 구현예 내지 제20 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[57] 상기 벤트 부재는 100°C 내지 120°C에서의 평균 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm
미만일 수 있다.
- [58] 제22 구현예는, 제1 구현예 내지 제21 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[59] 상기 선형 저밀도 폴리에틸렌 100 중량%을 기준으로 탄소수 6 이상의
코모노머의 함량이 5 중량% 내지 15 중량%일 수 있다.
- [60] 제23 구현예는, 제1 구현예 내지 제22 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[61] 상기 선형 저밀도 폴리에틸렌이 1 내지 4의 다분산성 지수(Poly Dispersity
Index; PDI)를 가질 수 있다.
- [62] 제24 구현예는, 제1 구현예 내지 제23 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[63] 상기 벤트 부재는 120°C 이상에서의 최대 실링 강도가 3 kgf/15 mm 미만일 수
있다.
- [64] 제25 구현예는, 제1 구현예 내지 제24 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

- [65] 상기 벤트 부재는 120°C 이상에서의 평균 실링 강도가 2 kgf/15 mm 미만일 수 있다.

발명의 효과

- [66] 본 발명의 일 실시형태에 따른 이차전지는 탄소수 6 이상의 코모노머(comonomer)를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 벤트 부재를 구비하여, 벤트 영역으로 가스 배출을 유도할 수 있다. 이에 따라, 전지의 안전성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [67] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[68]

- [69] 도 1은, 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차전지의 분해 사시도이다.

- [70] 도 2는, 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차전지를 나타내는 평면도이다.

- [71] 도 3은, 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차전지에서 벤트가 발생하는 상태를 나타낸 도면이다.

- [72] 도 4는, 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 이차전지를 나타내는 평면도이다.

- [73] 도 5는, 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 이차전지를 나타내는 평면도이다.

- [74] 도 6은, 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 이차전지를 나타내는 평면도이다.

- [75] 도 7은, 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 이차전지를 나타내는 평면도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [76] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

- [77] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[78]

- [79] 본 발명의 일 측면에 따른 이차전지는, 전극 리드가 부착된 전극 조립체; 내부에 상기 전극 조립체를 수납하는 케이스; 상기 전극 리드의 외면의 일부를 감싸도록 형성되고, 상기 전극 리드와 상기 케이스 사이에 개재되는 리드 필름; 상기 케이스의 적어도 일부에 형성된 벤트 영역; 및 상기 벤트 영역에 삽입되고,

탄소수 6 이상의 코모노머(comonomer)를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 벤트 부재;를 포함한다.

[80]

[81] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차전지를 나타낸 것이다.

[82] 이차전지(10)는 전극 리드(11)가 부착된 전극 조립체(12), 및 케이스(13)를 구비한다.

[83] 상기 전극 조립체(12)는 양극판, 음극판 및 분리막을 포함한다. 전극 조립체(12)는 분리막을 사이에 두고 양극판과 음극판이 순차적으로 적층될 수 있다.

[84] 양극판은 도전성이 우수한 금속 박판, 예를 들면 알루미늄(Al) 호일(foil)로 이루어진 양극 집전체와 이의 적어도 일면에 코팅된 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 또한, 상기 양극판은 일측 단부에 금속 재질, 이를테면 알루미늄(Al) 재질로 이루어진 양극탭을 포함할 수 있다. 상기 양극탭은 양극판의 일측 단부로부터 돌출될 수 있다. 상기 양극탭은 양극판의 일측 단부에 용접되거나 도전성 접착제를 이용하여 접합될 수 있다.

[85] 음극판은 도전성 금속 박판, 예를 들면 구리(Cu) 호일로 이루어진 음극 집전체와, 이의 적어도 일면에 코팅된 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 또한, 상기 음극판은 일측 단부에 금속 재질, 이를테면 니켈(Ni) 재질로 형성된 음극탭을 포함할 수 있다. 상기 음극탭은 음극판의 일측 단부로부터 돌출될 수 있다. 상기 음극탭은 음극판의 일측 단부에 용접되거나 도전성 접착제를 이용하여 접합될 수 있다.

[86] 분리막은 양극판과 음극판 사이에 위치하여, 양극판과 음극판을 서로 전기적으로 절연시킨다. 상기 분리막은 양극판과 음극판 사이에서 리튬 이온이 서로 통과할 수 있도록 다공성 막일 수 있다. 상기 분리막은, 예를 들어 폴리에틸렌(PE), 또는 폴리프로필렌(PP), 또는 이들의 복합필름을 사용한 다공성 막을 포함할 수 있다.

[87] 분리막의 표면에는 무기물 코팅층이 구비될 수 있다. 무기물 코팅층은 무기물 입자들이 바인더에 의해 서로 결합되어 입자들 사이에 기공 구조(interstitial volume)를 형성한 구조를 가질 수 있다.

[88] 전극 조립체(12)는 긴 시트형의 양극들과 음극들을 분리막이 개재된 상태에서 권취한 구조의 젤리-롤(권취형) 전극 조립체, 소정 크기의 단위로 절취한 다수의 양극과 음극들을 분리막을 개재한 상태로 순차적으로 적층한 스택형(적층형) 전극 조립체, 소정 단위의 양극과 음극들을 분리막을 개재한 상태로 적층한 바이셀(Bi-cell) 또는 풀 셀(Full cell)들을 권취한 구조의 스택/폴딩형 전극 조립체 등일 수 있다.

[89]

[90] 상기 케이스(13)는 전극 조립체(12)를 수납하는 역할을 한다.

[91] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 케이스(13)는 도 1에 도시된 바와 같이, 전극

조립체(12)를 수납하는 수납부(13a), 및 전극 조립체(12)를 밀봉하기 위해 형성된 실링부(13b)를 구비할 수 있다.

[92] 상기 실링부(13b)는 실란트 수지를 포함할 수 있고, 상기 실란트 수지가 상기 수납부(13a)의 외주면을 따라 융착하여 전극 조립체(12)를 밀봉할 수 있다.

[93] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 케이스(13)는 외부 충격 보호를 위한 외층, 수분을 차단하는 금속 배리어층, 및 케이스를 밀봉하는 실란트층의 다층 구조의 필름 형태로 구비될 수 있다.

[94] 상기 외층은, 폴리(에틸렌테레프탈레이트)(Poly(ethylene terephthalate); PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트, 공중합 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 나일론 등을 사용한 폴리에스테르계 필름을 포함할 수 있고, 단일층 또는 다층으로 구성될 수 있다.

[95] 상기 금속 배리어층은, 알루미늄, 구리 등을 포함할 수 있다.

[96] 상기 실란트층은 실란트 수지를 포함할 수 있고, 단일층 또는 다층으로 구성될 수 있다.

[97] 상기 실란트 수지는 폴리프로필렌(PP), 산 변성 폴리프로필렌(Acid modified polypropylene; PPa), 랜덤 폴리프로필렌(random polypropylene), 에틸렌 프로필렌 공중합체, 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다. 상기 에틸렌 프로필렌 공중합체는 에틸렌 프로필렌 고무(ethylene-propylene rubber), 에틸렌-프로필렌 블록 공중합체 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[98] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 케이스(13)는 파우치 형태일 수 있다.

[99] 파우치 형태의 케이스(13)는 상부 파우치와 하부 파우치를 포함할 수 있다. 케이스(13)가 상부 파우치와 하부 파우치를 포함하는 경우, 실란트 수지가 서로 대향하도록 상부 파우치와 하부 파우치를 배치한 후, 대향하는 실란트 수지가 열과 압력에 의해 상호 융착됨으로써 전지를 밀봉하는 구조를 가질 수 있다.

[100] 실링부(13b)의 융착은 열융착, 초음파에 의한 융착 등일 수 있으나, 실링부(13b)를 융착시킬 수 있다면 특별히 제한되지는 않는다.

[101] 실링부(13b)는 일부 실시양태에서 케이스(13)의 테두리에서 4면 실링 또는 3면 실링될 수 있다. 3면 실링 구조에서, 상부 파우치와 하부 파우치가 하나의 파우치 시트에 형성된 후 상부 파우치 및 하부 파우치의 경계면을 절곡시켜 상부 파우치 및 하부 파우치에 형성된 수납부(13a)들이 포개지도록 한 상태에서 절곡부를 제외한 나머지 3면의 테두리가 실링된다.

[102]

[103] 상기 전극 리드(11)는 도 1에 도시된 바와 같이, 전극 리드(11)의 일부가 상기 케이스(13)의 외부로 노출되도록 케이스(13)에 수납될 수 있다.

[104] 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차전지(10)는 리드 필름(14)을 구비한다.

[105] 상기 리드 필름(14)은 상기 전극 리드(11)의 외면의 일부를 감싸고, 전극 리드(11)와 케이스(13) 사이에 개재된다. 예컨대, 리드 필름(14)이 전극

리드(11)와, 전극 리드(11)가 케이스(13)로부터 돌출되거나 연장되는 부분의 케이스(13)의 실링부(13b) 사이에 개재되어 전극 리드(11)와 상기 케이스(13)의 결합을 도울 수 있다.

[106]

[107] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차전지(10)는 상기 케이스(13)의 적어도 일부에 형성된 벤트 영역(미도시)을 구비하고, 상기 벤트 영역에 벤트 부재(15)가 삽입될 수 있다. 열 폭주 현상 발생 시, 상기 벤트 부재(15)는 특정한 방향으로 가스의 배출을 유도하여 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[108] 상기 벤트 부재(15)와 케이스(13)는 열융착을 통해 중첩될 수 있다. 다른 예에서, 상기 벤트 부재(15)와 케이스(13)는 글루 등의 접착제를 통해 중첩될 수 있다. 또 다른 예에서, 상기 벤트 부재(15)와 케이스(13)는 클립 등을 통해 물리적으로 상호 결합될 수 있다. 또 다른 예에서, 케이스(13)를 구성하는 필름, 예컨대, 실란트 수지 내에 벤트 부재(15)의 적어도 일부가 매립(embedding)될 수 있다.

[109] 상기 벤트 부재(15)는 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함한다. 상기 벤트 부재(15)가 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함함에 따라, 정상 온도 범위, 예컨대 상온에서 60°C에서는 케이스(13)의 밀봉성이 우수하면서, 고온, 예컨대 100°C 이상에서 벤트 부재(15)가 삽입된 케이스의 실링 강도가 저하되어 벤팅을 실현하거나 유발할 수 있다.

[110] 도 3은 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차전지에서 벤트가 발생하는 상태를 나타낸 도면이다. 구체적으로, 도 3은 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차전지에서 벤트 부재를 도시한 단면도이다.

[111] 도 3을 참조하면, 전지가 정상적으로 작동하는 온도에서, 벤트 부재는 케이스를 외부로부터 밀봉하는 역할을 한다. 전지의 비정상적인 작동으로 인해 전지의 온도가 과도하게 상승하면 벤트 부재가 용융되면서 벤트 부재가 삽입된 부분의 실링 강도가 저하된다. 따라서, 이 부분으로 가스가 배출될 수 있다. 예를 들어, 전지 내부 가스의 압력이 벤트 부재와 전지 케이스 사이의 계면에 가해짐에 따라 벤트 부재와 전지 케이스 사이에 갭이 형성되어 그곳으로 가스가 배출될 수 있다.

[112] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)가 탄소수 6 내지 8의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함할 수 있다.

[113] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌은 상기 실란트 수지보다 용점이 낮을 수 있다. 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌이 실란트 수지보다 용점이 낮은 경우, 고온에서 선형 저밀도 폴리에틸렌이 실란트 수지보다 더 빨리 용융될 수 있다. 벤트 부재(15)가 삽입된 부분의 실링 강도가 실란트 수지를 포함하는

케이스 부분의 실링 강도보다 더 저하됨에 따라 벤트 특성이 구현되기 더욱 용이할 수 있다.

[114] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌이 100°C 내지 130°C, 또는 105°C 내지 125°C, 또는 110°C 내지 120°C의 용점을 가질 수 있다. 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 용점이 전술한 범위를 만족하는 경우, 고온, 예컨대 100°C 이상에서 벤트 부재(15)가 삽입된 케이스(13) 부분의 실링 강도가 저하되어 벤트 특성이 구현되기 더욱 용이할 수 있다.

[115] 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 용점은 시차 주사 열량계(Differential scanning calorimeter; DSC)를 이용하여 측정할 수 있다. 예컨대, 시료의 온도를 30°C로부터 10°C/min으로 280°C까지 증가시킨 후, 280°C에서 10분 간 유지하고, 10°C/min으로 30°C까지 냉각한 후, 30°C에서 10분간 유지한다. 이후, 시료의 온도를 30°C로부터 10°C/min으로 280°C까지 증가시킨 후 280°C에서 10분간 온도를 유지하여 용점을 측정할 수 있다.

[116] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)는 100°C 내지 120°C에서 벤팅될 수 있어 수납부에서 전지 외부로 가스를 배출 또는 배기할 수 있다. 특히, 상기 벤트 부재(15)는 100°C 내지 120°C에서 1.5 atm 이상의 압력에서 벤팅될 수 있다. 상기 벤트 부재(15)가 전술한 온도 범위 및/또는 전술한 압력 조건에서 벤팅됨에 따라, 전지가 정상 작동할 때에는 전지의 밀봉이 가능하면서 전지의 이상 작동 시에만 가스 배출을 유도할 수 있다.

[117] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)는 100°C 이상에서의 최대 실링 강도가 6 kgf/15 mm 미만, 또는 5 kgf/15 mm 미만, 또는 4.5 kgf/15 mm 미만일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)는 100°C 내지 120°C에서의 최대 실링 강도가 6 kgf/15 mm 미만, 또는 5 kgf/15 mm 미만, 또는 4.5 kgf/15 mm 미만일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)는 120°C 이상에서의 최대 실링 강도가 3 kgf/15 mm 미만, 또는 2 kgf/15 mm 미만, 또는 1 kgf/15 mm 미만, 또는 0.5 kgf/15 mm 미만일 수 있다. 상기 벤트 부재(15)가 전술한 온도 범위에서 전술한 실링 강도를 만족하는 경우, 고온, 예컨대 100°C 이상에서 벤트 부재(15)가 삽입된 케이스(13) 부분의 실링 강도가 저하되어 벤트 특성이 구현되기 더욱 용이할 수 있다.

[118] 또한, 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)는 상온 내지 60°C에서의 최대 실링 강도가 6 kgf/15 mm 이상, 또는 8 kgf/15 mm 이상, 또는 10 kgf/15 mm 이상일 수 있다. 상기 벤트 부재(15)가 전술한 온도 범위에서 전술한 실링 강도를 만족하는 경우, 벤트 부재(15)가 삽입되어 있더라도, 전지의 정상 작동 시에 벤트 부재(15)가 삽입된 케이스(13) 부분이 우수한 실링 강도를 가져 전지의 밀봉성을 확보하기 용이할 수 있다.

[119] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)는 100°C 이상에서의 최대 실링 강도가 6 kgf/15 mm 미만이고, 상기 벤트 부재(15)는 상온 내지 60°C에서의 최대

실링 강도가 6 kgf/15 mm 이상일 수 있다. 상기 벤트 부재(15)가 전술한 실링 강도를 만족하는 경우, 고온, 예컨대 100°C 이상에서 벤트 부재(15)가 삽입된 케이스(13) 부분의 실링 강도가 저하되어 벤트 특성이 구현되기 용이할 수 있다. 또한, 전지의 정상적 작동 시에는 케이스(13)가 우수한 실링 강도를 가져 전지의 밀봉성을 확보하기 용이할 수 있다.

- [120] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)는 100°C 이상에서의 평균 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm 미만, 또는 3 kgf/15 mm 미만일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)는 100°C 내지 120°C에서의 평균 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm 미만, 또는 3 kgf/15 mm 미만일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)는 120°C 이상에서의 평균 실링 강도가 2 kgf/15 mm 미만, 또는 1 kgf/15 mm 미만, 또는 0.5 kgf/15 mm 미만일 수 있다. 상기 벤트 부재(15)가 전술한 온도 범위에서 전술한 실링 강도를 만족하는 경우, 고온, 예컨대 100°C 이상에서 벤트 부재(15)가 삽입된 케이스(13) 부분의 실링 강도가 저하되어 벤트 특성이 구현되기 더욱 용이할 수 있다.
- [121] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)는 상온 내지 60°C에서의 평균 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm 이상, 또는 5 kgf/15 mm 이상, 또는 6 kgf/15 mm 이상, 또는 7 kgf/15 mm 이상일 수 있다. 상기 벤트 부재(15)가 전술한 온도 범위에서 전술한 실링 강도를 만족하는 경우, 벤트 부재(15)가 삽입되어 있더라도, 전지의 정상 작동 시에 벤트 부재(15)가 삽입된 케이스(13) 부분이 우수한 실링 강도를 가져 전지의 밀봉성을 확보하기 용이할 수 있다.
- [122] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)가 100°C 이상에서의 평균 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm 미만이고, 상온 내지 60°C에서의 평균 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm 이상일 수 있다. 상기 벤트 부재(15)가 전술한 온도 범위에서 전술한 실링 강도를 가지는 경우, 고온, 예컨대 100°C 이상에서 벤트 부재(15)가 삽입된 케이스(13) 부분의 실링 강도가 저하되어 벤트 특성이 구현되기 용이할 수 있다. 또한, 케이스(13)가 전지의 정상 작동 시에 우수한 실링 강도를 가져 전지의 밀봉성을 확보하기 용이할 수 있다.
- [123] 온도에 따른 벤트 부재(15)의 실링 강도는 벤트 부재(15)가 삽입된 부분의 케이스(13)를 폭 15mm, 길이 5cm로 차단한 뒤, 양 끝을 180°로 벌려 UTM 지그에 물린 뒤, 5 mm/min의 속도로 인장 테스트를 실시하여 측정할 수 있다.
- [124] 이 때, 최대 실링 강도는 케이스(13)가 파단될 때의 최대값을 의미하며, 평균 실링 강도는 최대 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm 이상인 경우에는 4.5 kgf/15 mm에서 케이스(13)가 8 mm 만큼 연신되었을 때의 평균값을 의미하고, 최대 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm 미만인 경우에는 최대 실링 강도에서 케이스(13)가 8 mm 만큼 연신되었을 때의 평균값을 의미한다.
- [125]
- [126] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌이 메탈로센 촉매의 존재 하에 중합된 것일 수 있다. 상기

탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌이 메탈로센 촉매의 존재 하에 중합된 것인 경우, 지글러-나타 촉매의 존재 하에 중합된 경우보다 실링 강도 및 물성 측면에서 더욱 유리할 수 있다.

- [127] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌에서의 상기 탄소수 6 이상의 코모노머의 함량이 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌 100 중량% 대비 15 중량% 이하, 또는 12 중량% 이하, 또는 11.8 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하, 또는 9 중량% 이하, 또는 8 중량% 이하, 또는 7.6 중량% 이하일 수 있다. 동시에, 상기 탄소수 6 이상의 코모노머의 함량이 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌 100 중량% 대비 5 중량% 이상, 또는 7.6 중량% 이상, 또는 8 중량% 이상, 또는 9.0 중량% 이상, 또는 10 중량% 이상, 또는 11.8 중량% 이상, 또는 12 중량% 이상일 수 있다. 탄소수 6 이상의 코모노머의 함량이 전술한 범위를 만족하는 경우, 분자 간 패킹 밀도가 감소하여, 전지의 정상 작동 시에 실링 강도가 낮아지는 문제를 방지하기 용이할 수 있다.
- [128] 상기 탄소수 6 이상의 코모노머의 함량은 H-NMR로 측정할 수 있다. 예컨대, 시료 약 10 mg을 트리클로로에틸렌 용매 약 0.6 mL에 히터 건(heat gun)을 사용하여 완전히 녹인 후, NMR 튜브에 샘플링하고, H-NMR을 이용하여 측정할 수 있다.
- [129]
- [130] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 중량평균분자량이 10만 g/mol 내지 40만 g/mol, 또는 20만 g/mol 내지 35만 g/mol, 또는 23만 g/mol 내지 30만 g/mol일 수 있다. 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 중량평균분자량이 전술한 범위를 만족하는 경우, 전지의 정상 작동 시에 실링 강도가 더욱 향상될 수 있다.
- [131] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 다분산성 지수(Poly Dispersity Index; PDI)가 4 이하, 또는 3.8 이하, 또는 3.796 이하, 또는 3.5 이하, 또는 3.023 이하, 또는 3 이하, 또는 2.7 이하, 또는 2.674 이하일 수 있다. 또한, 다분산성 지수(Poly Dispersity Index; PDI)가 1.0 이상일 수 있다. 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 다분산성 지수가 전술한 범위를 만족하는 경우, 분자량 분포가 좁아 전지의 정상 작동 시에 실링 강도 및 물성이 더욱 우수할 수 있다.
- [132] 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 중량평균분자량 및 다분산성 지수는 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography)로 하기의 조건에서 측정한 것일 수 있다.
- [133] - 컬럼: Tosoh社 HLC-8321 GPC/HT
- [134] - 용매: TCB(Trichlorobenzene) + 0.04% BHT(after drying with 0.1% CaCl₂)
- [135] - 유속: 1.0 ml/min
- [136] - 시료농도: 1.5 mg/ml

- [137] - 주입량: 300 μl
- [138] - 컬럼온도: 160°C
- [139] - Detector: RI detector
- [140] - Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)
- [141]
- [142] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 실란트 수지의 결정화 온도와 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 온도가 비슷할 수 있다. 예컨대, 상기 실란트 수지의 결정화 온도와 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 온도의 차이가 10°C 이하, 또는 5°C 이하일 수 있다. 또한, 상기 실란트 수지의 결정화 온도와 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 온도의 차이가 0.1°C 이상일 수 있다. 상기 실란트 수지의 결정화 온도와 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 온도의 차이가 전술한 범위를 만족하는 경우, 상기 실란트 수지와 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 전지의 정상 작동 시의 용착 특성이 더욱 우수할 수 있다.
- [143] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 온도가 90°C 내지 115°C, 또는 95°C 내지 110°C, 또는 100°C 내지 110°C, 또는 105°C 내지 110°C일 수 있다. 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 온도가 전술한 범위를 만족하는 경우, 상기 실란트 수지와 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 용착 특성이 더욱 우수할 수 있다.
- [144] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 실란트 수지의 결정화 온도와 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 온도의 차이가 10°C 이하이고, 상기 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 온도가 90°C 내지 115°C일 수 있다.
- [145] 상기 결정화 온도는 시차 주사 열량계(Differential scanning calorimeter; DSC)를 이용하여 측정할 수 있다. 예컨대, 시료의 온도를 30°C로부터 10°C/min으로 280°C까지 증가시킨 후, 280°C에서 10분 간 유지하고, 10°C/min으로 30°C까지 냉각한 후, 30°C에서 10분간 유지할 수 있다. 이후, 시료의 온도를 30°C로부터 10°C/min으로 280°C까지 증가시킨 후 온도를 280°C에서 10분간 유지하여 결정화 온도를 측정할 수 있다.
- [146]
- [147] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 벤트 부재(15)는 가스가 벤트 영역으로 향하기 쉽도록 다양한 형상을 가질 수 있다. 예컨대, 벤트 부재(15)가 필름 형상을 가질 수 있다.
- [148]
- [149] 상기 벤트 부재(15)는 기 설정된 크기의 소정의 두께를 갖도록 형성될 수 있다.

- [150] 본 발명의 일 실시양태에서, 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 벤트 부재(15)가 실링부에 위치할 수 있다.
- [151] 도 2를 참조하면, 벤트 부재(15)는 케이스의 코너 측 실링부에 위치할 수 있다. 예를 들어, 벤트 부재(15)는 전극 리드(11)가 외부로 노출되는 실링부의 코너 측에 위치할 수 있다. 구체적으로, 벤트 부재(15)는 전극 리드(11) 사이의 영역을 제외한, 전극 리드(11) 옆의 실링부에 위치할 수 있다. 벤트 부재(15)가 전극 리드(11)가 외부로 노출되는 실링부의 코너 측에 위치하는 경우, 전극 리드(11)를 향하여 배출되는 가스의 양을 최소화할 수 있어 전지의 안전성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [152] 본 발명의 일 실시양태에서, 실링부(13b)가 3면에서 밀봉되는 경우, 케이스의 절곡된 측면과 벤트 부재(15)의 일단이 밀착될 수 있다.
- [153] 또한, 벤트 부재(15)는 설계에 따라, 삽입길이를 다르게 하거나 벤팅 압력 및 위치 제어가 가능할 수 있게 케이스(13)에 삽입될 수 있다. 여기서, 벤트 부재의 삽입 길이는 전극 리드의 돌출 방향을 기준으로 벤트 부재의 일단과 타단 사이의 거리의 최대값을 의미한다.
- [154] 예를 들어, 도 4에 도시된 바와 같이, 벤트 부재(15)의 삽입 길이는 실링부(13b)의 폭보다 작을 수 있다. 예를 들어, 벤트 부재(15)의 삽입 길이는 실링부(13b)의 폭의 약 50% 미만일 수 있다. 여기서, 실링부(13b)의 폭은 전극 리드(11)의 돌출 방향을 기준으로 실링부(13b)의 일단과 타단 사이의 거리의 최대값을 의미한다.
- [155] 또는, 도 5에 도시된 바와 같이, 벤트 부재(15)의 삽입 길이는 실링부(13b)의 폭보다 클 수 있다. 예를 들어, 벤트 부재(15)는 수납부(13a)를 거쳐 케이스(13) 외부로 노출되도록 삽입될 수 있다.
- [156] 본 발명의 일 실시양태에서, 벤트 부재(15)는 더 원활한 배치를 위해 접착층을 더 포함할 수 있다.
- [157]
- [158] 도 6은 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 이차전지를 나타내는 평면도이다.
- [159] 도 6을 참조하면, 벤트 부재(15)는 전극 리드(11)가 외부로 노출되는 실링부를 제외한 실링부에 위치할 수 있다.
- [160] 도 7은 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 이차전지를 나타내는 평면도이다.
- [161] 도 7을 참조하면, 벤트 부재(15)는 전극 리드(11)가 외부로 노출되는 실링부에 위치할 수 있다. 예를 들어, 벤트 부재(15)는 전극 리드(11)와 전극 리드(11) 사이의 실링부에 위치할 수 있다.
- [162]
- [163] 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차전지는 탄소수 6 이상의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 벤트 부재를 구비하여, 고온에서 실링 강도를 저하시켜 특정한 방향으로 가스를 배출할 수 있는 디렉셔널 벤팅을 보다 더 원활하고 신속하게 구현할 수 있어, 열 폭주 현상 발생 시, 즉, 이차전지의

내부 온도가 상승할 때, 가스로 인한 전극의 손상을 최소화할 수 있다.

[164]

[165] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 이차전지는 원통형, 각형, 또는 파우치형 이차전지일 수 있다. 그 중에서도, 상기 이차전지가 파우치형 이차전지일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[166] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[167]

[168] 실시예 1

[169] 폴리(에틸렌테레프탈레이트)(poly(ethylene terephthalate))/알루미늄 호일/폴리프로필렌 수지가 차례대로 적층된 상부 파우치와 하부 파우치를 폴리프로필렌 수지가 서로 대향하도록 배치한 후, 양극/분리막/음극 순서대로 적층된 전극 조립체를 수납하였다.

[170] 그 다음, 상기 폴리프로필렌 수지 사이에 메탈로센 촉매의 존재 하에 중합된 탄소수 6의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌(ExxonMobile社, Exceed™, 1018)을 포함하는 벤트 부재를 삽입한 후, 열융착하여 이차전지를 제조하였다.

[171]

[172] 실시예 2

[173] 메탈로센 촉매의 존재 하에 중합된 탄소수 6의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LG화학, Lucene™, SP311)을 포함하는 벤트 부재를 폴리프로필렌 수지의 사이에 삽입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[174]

[175] 실시예 3

[176] 메탈로센 촉매의 존재 하에 중합된 탄소수 8의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌(Dow, Elite™, 5401GT)을 포함하는 벤트 부재를 폴리프로필렌 수지의 사이에 삽입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[177]

[178] 비교예 1

[179] 폴리에틸렌테레프탈레이트(poly(ethylene terephthalate))/알루미늄 호일/폴리프로필렌 수지가 차례대로 적층된 상부 파우치와 하부 파우치를

폴리프로필렌 수지가 서로 대향하도록 배치한 후, 양극/분리막/음극 순서대로 적층된 전극 조립체를 수납하였다.

[180] 그 다음, 상기 폴리프로필렌 수지를 열융착하여 이차전지를 제조하였다.

[181]

[182] **비교예 2**

[183] 지글러-나타 촉매의 존재 하에 중합된 탄소수 4의 코모노머를 가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 벤트 부재를 폴리프로필렌 수지의 사이에 삽입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[184]

[185] **비교예 3**

[186] 고밀도 폴리에틸렌(SABIC®, HDPE F04660)을 포함하는 벤트 부재를 폴리프로필렌 수지의 사이에 삽입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[187]

[188] **평가예 1: 벤트 부재에 사용된 수지의 물성 평가**

[189] 실시예 1 내지 3 및 비교예 2의 벤트 부재에 사용된 수지(본 명세서에서 '벤트 수지'라고도 함)와 비교예 1에서 사용된 실란트 수지의 용점, 코모노머의 함량, 중량평균분자량, 다분산성 지수, 및 결정화 온도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[190]

[191] (1) 용점 및 결정화 온도의 측정

[192] 비교예 1에서 사용된 실란트 수지와, 실시예 1 내지 3 및 비교예 2의 벤트 부재에 사용된 벤트 수지의 용점 및 결정화 온도를 하기와 같은 방법으로 측정하였다.

[193] 시차 주사 열량계(Differential scanning calorimeter; DSC)를 이용하여 시료의 온도를 30°C로부터 10°C/min으로 280°C까지 증가시킨 후, 280°C에서 10분 간 유지하고, 10°C/min으로 30°C까지 냉각한 후, 30°C에서 10분간 유지하였다. 이후, 시료의 온도를 30°C로부터 10°C/min으로 280°C까지 증가시킨 후 280°C에서 10분간 유지하여 용점 및 결정화 온도를 측정하였다.

[194]

[195] (2) 코모노머의 함량 측정

[196] 비교예 1에서 사용된 실란트 수지와, 실시예 1 내지 3 및 비교예 2의 벤트 부재에 사용된 벤트 수지의 코모노머 함량을 H-NMR을 이용하여 측정하였다.

[197] 시료 약 10 mg을 트리클로로에틸렌 용매 약 0.6 mL에 히터 건(heat gun)을 사용하여 완전히 녹인 후, NMR 튜브에 샘플링하고, H-NMR을 이용하여 측정하였다.

[198]

[199] (3) 중량평균분자량 및 다분산성 지수의 측정

[200] 비교예 1에서 사용된 실란트 수지와, 실시예 1 내지 3 및 비교예 2의 벤트 부재에 사용된 벤트 수지의 중량평균분자량 및 다분산성 지수를 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography)를 이용하여 하기의 조건으로 측정하였다.

[201] - 컬럼: Tosoh社 HLC-8321 GPC/HT

[202] - 용매: TCB(Trichlorobenzene) + 0.04% BHT(after drying with 0.1% CaCl_2)

[203] - 유속: 1.0 ml/min

[204] - 시료농도: 1.5 mg/ml

[205] - 주입량: 300 μl

[206] - 컬럼온도: 160°C

[207] - Detector: RI detector

[208] - Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)

[209]

[210] [표1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
용점(°C)	119	119	120	160	121
수지 전체 함량 대비 코모노머의 함량(중량%)	7.6	9.0	11.8	6	5.1
중량평균분자량(g/mol)	289,053	270,756	251,521	327,862	272,870
다분산성 지수	3.023	2.674	3.796	4.27	4.761
결정화 온도(°C)	106	107	105	106	107

[211]

[212] **평가예 2: 온도에 따른 실링 강도 측정**

[213] 실시예 1 내지 3 및 비교예 2 내지 3에서 제조한 이차전지에서 하기 온도에서 벤트 부재가 삽입된 부분의 케이스를 폭 15mm, 길이 5cm로 재단한 뒤, 양 끝을 180°로 벌려 UTM 지그에 물린 뒤, 5 mm/min의 속도로 인장 테스트를 실시하였다. 이 때의 케이스의 실링 강도를 하기 표 2에 나타내었다.

[214] 비교예 1에서 제조한 이차전지에서 실링부의 케이스를 하기 온도에서 폭 15mm, 길이 5cm로 재단한 뒤, 양 끝을 180°로 벌려 UTM 지그에 물린 뒤, 5 mm/min의 속도로 인장 테스트를 실시하였다. 이 때의 케이스의 실링 강도를 하기 표 2에 나타내었다.

[215] 이 때, 최대 실링 강도는 케이스가 파단될 때의 최대값을 의미하며, 평균 실링 강도는 최대 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm 이상인 경우에는 4.5 kgf/15 mm에서 케이스가 8 mm 만큼 연신되었을 때의 평균값을 의미하고, 최대 강도가 4.5 kgf/15 mm 미만인 경우에는 최대 실링 강도에서 케이스가 8 mm 만큼 연신되었을 때의

평균값을 의미한다.

[216]

[217] [표2]

	실시에 1		실시에 2		실시에 3		비교예 1		비교예 2		비교예 3	
	최대	평균	최대	평균	최대	평균	최대	평균	최대	평균	최대	평균
실링 강도 (kgf/ 15 mm)	11.1 (± 0.6)	9.4 (± 0.2)	14.6 (± 3.0)	9.5 (± 0.1)	13.8 (± 1.1)	9.0 (± 0.01)	13.9 (± 0.5)	9.7 (± 0.1)	0.5 (± 0.2)	-	1.2 (± 0.3)	-
	7.2 (± 0.8)	5.9 (± 0.8)	13.3 (± 0.6)	7.6 (± 0.0)	10.0 (± 1.8)	7.0 (± 0.1)	12.9 (± 1.1)	7.2 (± 0.1)	0.1 (± 0.0)	-	0.6 (± 0.1)	-
	1.7 (± 0.3)	1.5 (± 0.1)	3.6 (± 0.9)	2.7 (± 0.2)	1.1 (± 0.2)	0.3 (± 0.1)	9.6 (± 0.3)	6.2 (± 0.1)	-	-	-	-
	0.5	0.3	0.06	0.05	0.06 (± 0.02)	0.02 (± 0.01)	7.0 (± 0.4)	5.8 (± 0.1)	-	-	-	-

[218]

[219] 상기 표 2에서 확인할 수 있듯이, 실시에 1 내지 3에서 제조한 이차전지는 벤트

부재가 삽입된 케이스 부분의 상온 내지 60°C에서의 최대 실링 강도 및 평균 실링 강도가 비교예 1에서 제조한 이차전지의 케이스의 상온 내지 60°C에서의 최대 실링 강도 및 평균 실링 강도와 비슷한 수준임을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1 내지 3에서 제조한 이차전지는 벤트 부재가 삽입된 케이스 부분의 100°C 이상에서의 최대 실링 강도 및 평균 실링 강도가 비교예 1에서 제조한 이차전지의 케이스의 100°C 이상에서의 최대 실링 강도 및 평균 실링 강도에 비해 현저히 낮은 수준임을 확인할 수 있었다.

[220] 이에 따라, 실시예 1 내지 3에서 제조한 벤트 부재를 구비한 이차전지는 전지가 정상적으로 작동할 때에는 적절한 실링 강도를 확보할 수 있으면서, 이상 현상으로 전지가 고온이 되는 경우에는 실링 강도가 약해진 벤트 부재를 통해 가스를 배출할 수 있다. 반면, 비교예 1에서 제조한 이차전지는 전지가 정상적으로 작동할 때에는 적절한 실링 강도를 확보할 수 있지만, 이상 현상으로 전지가 고온이 되는 경우에 가스가 불특정한 방향으로 배출되어 전지의 연쇄발화가 일어날 수 있다.

[221] 비교예 2 및 3에서 제조한 이차전지는 벤트 부재가 삽입된 케이스 부분의 상온 내지 60°C에서의 최대 실링 강도 및 평균 실링 강도가 실시예 1 내지 3에서 제조한 이차전지는 벤트 부재가 삽입된 케이스 부분의 상온 내지 60°C에서의 최대 실링 강도 및 평균 실링 강도보다 현저히 낮고, 100°C 이상에서는 실링 강도가 너무 낮아 측정이 불가능하였다. 이로부터 비교예 2 및 3에서 제조한 이차전지는 전지가 정상적으로 작동할 때에 적절한 실링 강도를 확보할 수 없음을 확인할 수 있었다.

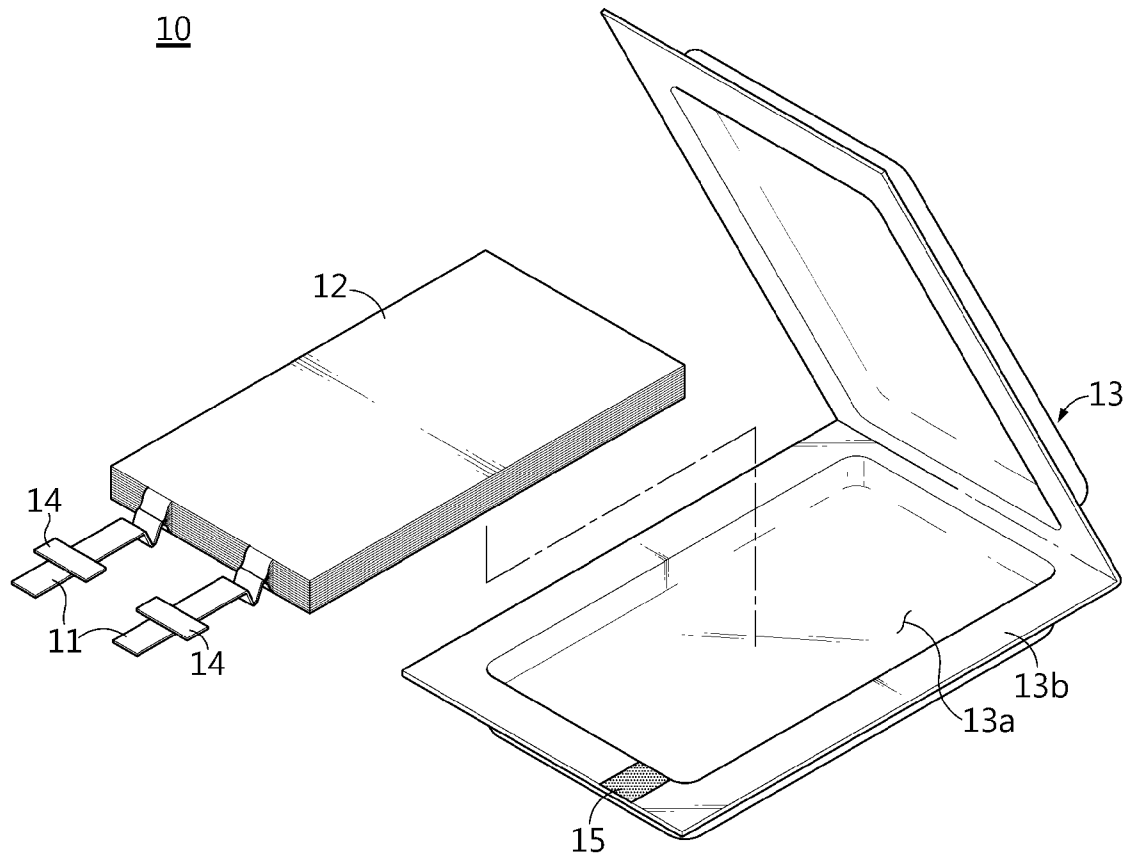
청구범위

- [청구항 1] 전극 조립체;
상기 전극 조립체에 부착된 전극 리드;
내부에 상기 전극 조립체를 수납하는 케이스;
상기 전극 리드의 외면의 일부를 감싸도록 형성되고, 상기 전극 리드와
상기 케이스 사이에 개재되는 리드 필름;
상기 케이스의 적어도 일부에 형성된 벤트 영역; 및
상기 벤트 영역에 삽입되고, 탄소수 6 이상의 코모노머(comonomer)를
가지는 선형 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 벤트 부재;를 포함하는 것을
특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 벤트 부재는 탄소수 6 내지 8의 코모노머를 가지는 선형 저밀도
폴리에틸렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 케이스는 상기 전극 조립체를 밀봉하기 위해 형성된 실링부를
구비하고,
상기 실링부는 실란트 수지를 포함하고,
상기 벤트 부재의 선형 저밀도 폴리에틸렌은 상기 실란트 수지보다
융점이 낮은 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 벤트 부재가 100°C 내지 120°C에서 용융되어 가스를 벤트하는 것을
특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 벤트 부재가 1.5 atm 이상의 압력에서 벤팅되는 것을 특징으로 하는
이차전지.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 벤트 부재는 100°C 이상에서의 최대 실링 강도가 6 kgf/15 mm 미만인
것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 벤트 부재는 100°C 이상에서의 평균 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm
미만인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 벤트 부재는 상온 내지 60°C에서의 최대 실링 강도가 6 kgf/15 mm
이상인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 벤트 부재는 상온 내지 60°C에서의 평균 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm
이상인 것을 특징으로 하는 이차전지.

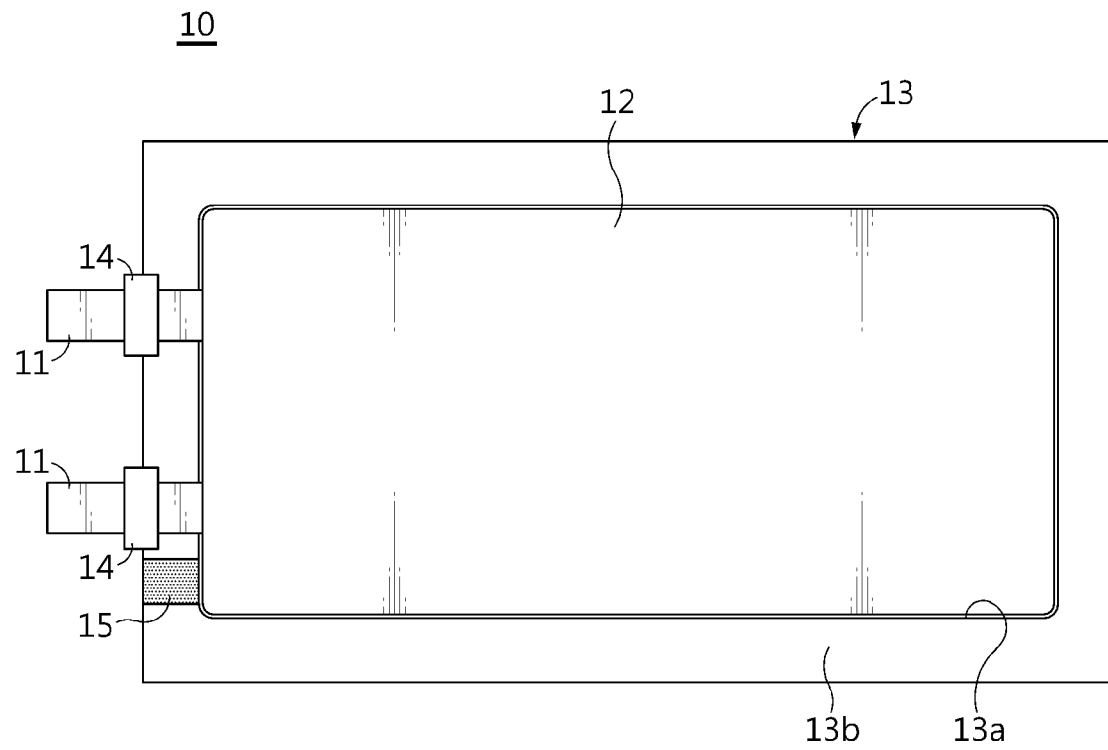
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 선형 저밀도 폴리에틸렌이 메탈로센 촉매의 존재 하에 중합된 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 선형 저밀도 폴리에틸렌 100 중량%을 기준으로 탄소수 6 이상의 코모노머의 함량이 15 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 선형 저밀도 폴리에틸렌이 4 이하의 다분산성 지수(Poly Dispersity Index; PDI)를 가지는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 13] 제3항에 있어서,
상기 실란트 수지의 결정화 온도와 상기 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 온도의 차이가 10°C 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 선형 저밀도 폴리에틸렌의 결정화 온도가 90°C 내지 115°C인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 선형 저밀도 폴리에틸렌이 100°C 내지 130°C의 용점을 가지는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 16] 제1항에 있어서,
상기 선형 저밀도 폴리에틸렌의 중량평균분자량이 10만 g/mol 내지 40만 g/mol인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 17] 제3항에 있어서,
상기 벤트 영역이 상기 실링부에 위치하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 벤트 영역이 상기 케이스의 코너 측 실링부에 위치하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 19] 제1항에 있어서,
상기 이차전지는 파우치형 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 20] 제1항에 있어서,
상기 벤트 부재는 100°C 내지 120°C에서의 최대 실링 강도가 6 kgf/15 mm 미만인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 21] 제1항에 있어서,
상기 벤트 부재는 100°C 내지 120°C에서의 평균 실링 강도가 4.5 kgf/15 mm 미만인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 22] 제1항에 있어서,
상기 선형 저밀도 폴리에틸렌 100 중량%을 기준으로 탄소수 6 이상의 코모노머의 함량이 5 중량% 내지 15 중량%인 것을 특징으로 하는 이차전지.

- [청구항 23] 제1항에 있어서,
상기 선형 저밀도 폴리에틸렌이 1 내지 4의 다분산성 지수(Poly Dispersity Index; PDI)를 가지는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 24] 제1항에 있어서,
상기 벤트 부재는 120°C 이상에서의 최대 실링 강도가 3 kgf/15 mm 미만인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 25] 제1항에 있어서,
상기 벤트 부재는 120°C 이상에서의 평균 실링 강도가 2 kgf/15 mm 미만인 것을 특징으로 하는 이차전지.

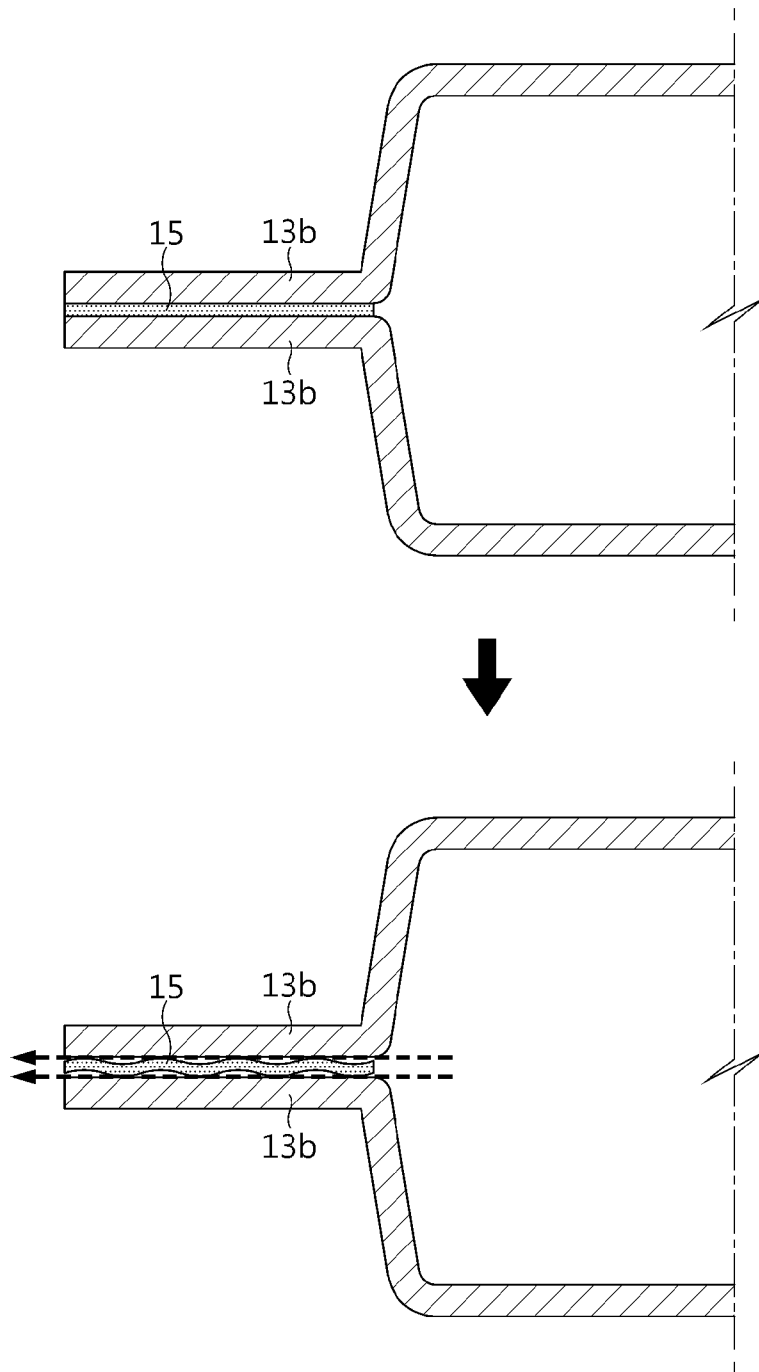
[도1]



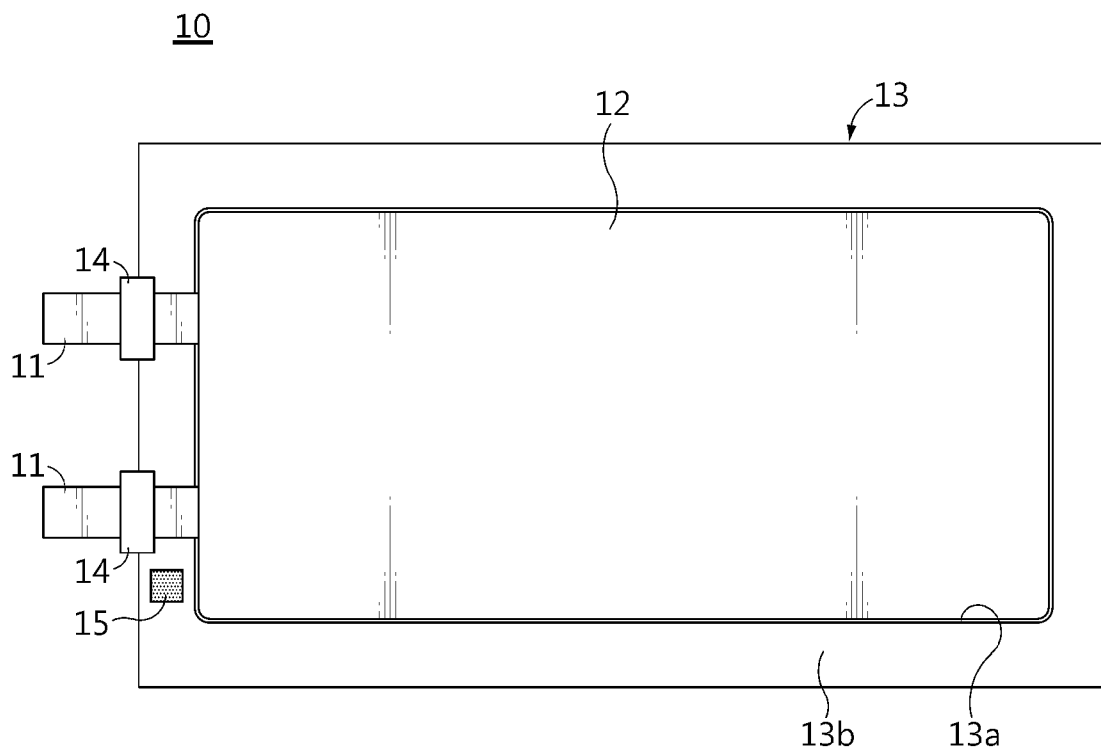
[도2]



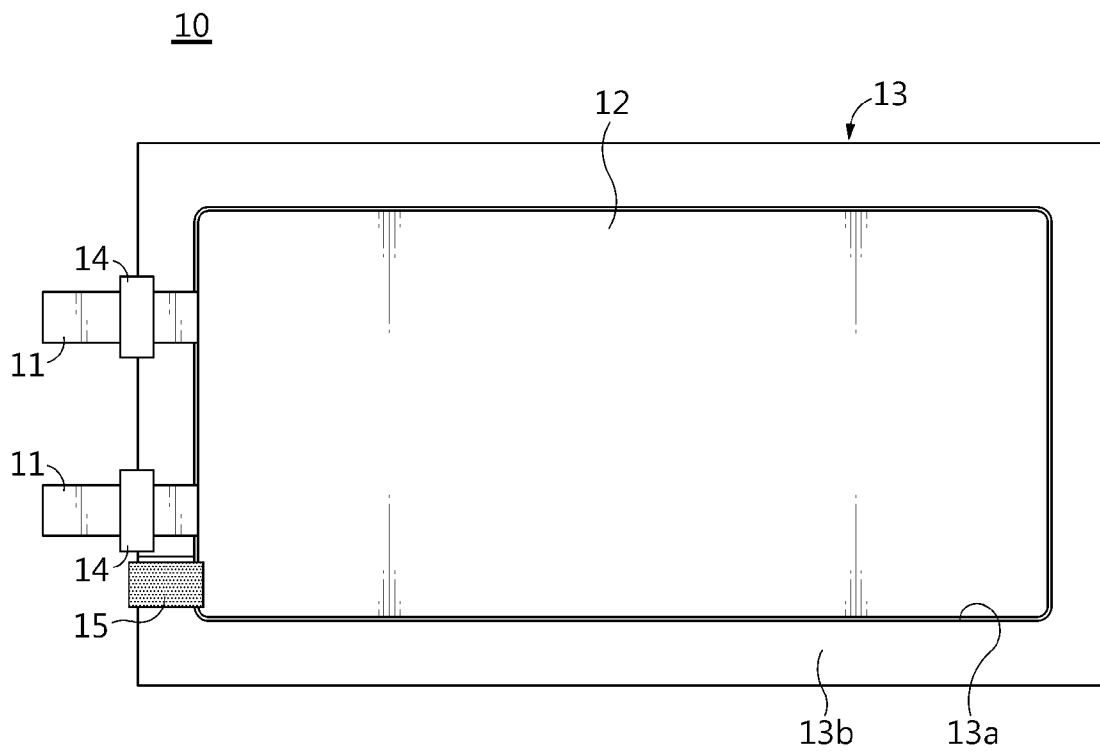
[도3]



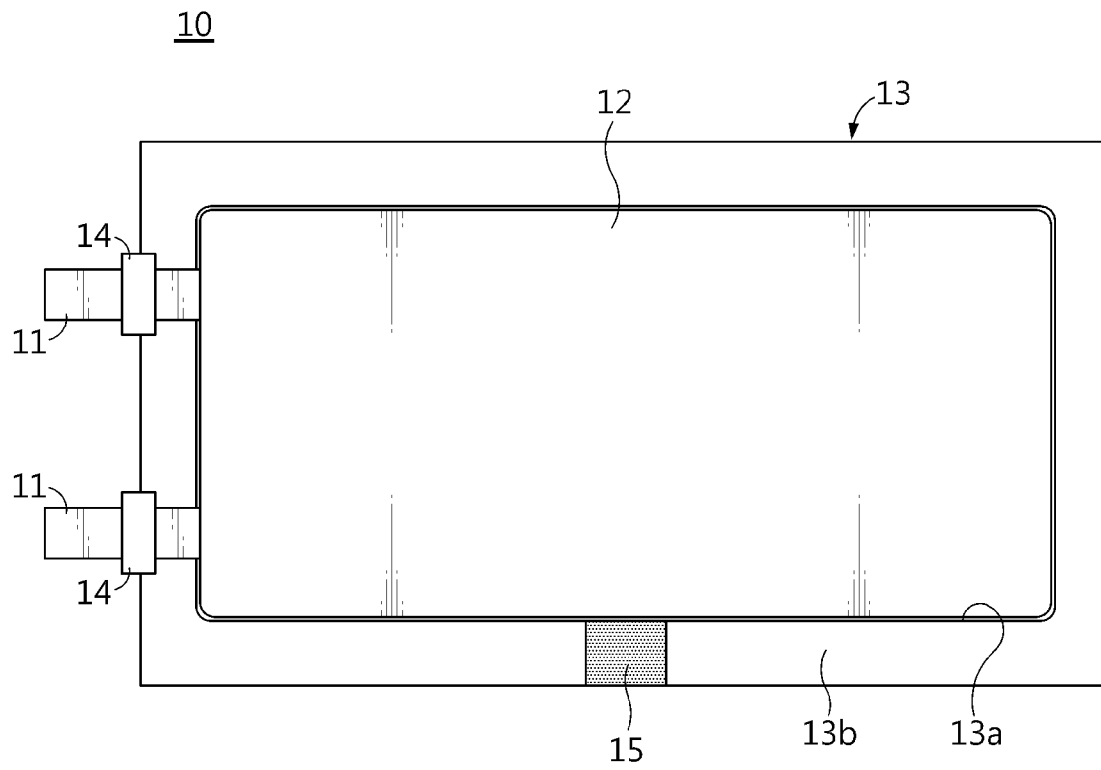
[도4]



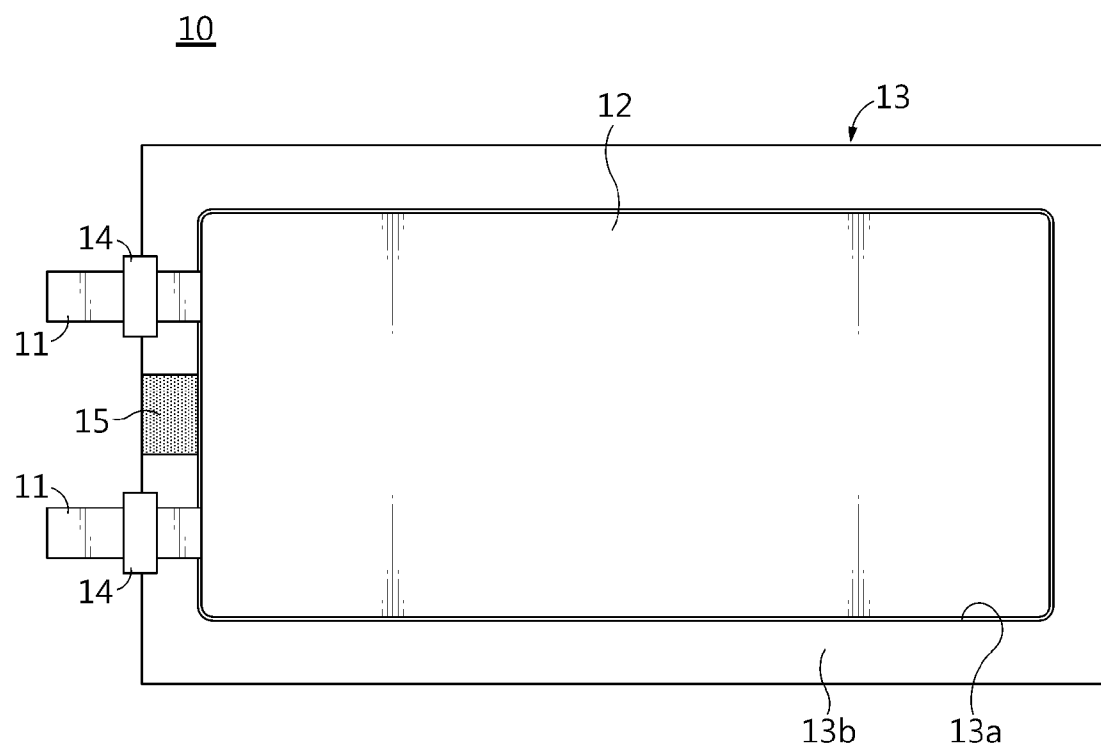
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/005442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/375(2021.01)i; **H01M 50/342**(2021.01)i; **H01M 50/193**(2021.01)i; **H01M 50/129**(2021.01)i;
H01M 50/178(2021.01)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 50/375(2021.01); C08F 10/02(2006.01); C08F 4/642(2006.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 2/02(2006.01);
H01M 2/16(2006.01)

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: 배터리(battery), 케이스(case), 벤트 부재(vent member), 탄소수(carbon number),
저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2003-0066895 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 14 August 2003 (2003-08-14) See paragraphs [0030]-[0037] and figures 1 and 3.	1-25
Y	KR 10-2014-0035462 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 21 March 2014 (2014-03-21) See paragraph [0034].	1-25
Y	KR 10-2019-0047104 A (TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) 07 May 2019 (2019-05-07) See paragraphs [0020] and [0053] and table 2.	10-11,22
Y	KR 10-2011-0131259 A (BOREALIS AG) 06 December 2011 (2011-12-06) See claim 4.	12,23
A	KR 10-2015-0055775 A (LG CHEM, LTD.) 22 May 2015 (2015-05-22) See entire document.	1-25



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

01 August 2022

Date of mailing of the international search report

01 August 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/005442

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR 10-2003-0066895	A	14 August 2003		CN	1290207	C	13 December 2006
				CN	1437273	A	20 August 2003
				JP	2003-242952	A	29 August 2003
				US	2003-0148173	A1	07 August 2003
				US	7125627	B2	24 October 2006
KR 10-2014-0035462	A	21 March 2014		KR	10-1452945	B1	28 October 2014
KR 10-2019-0047104	A	07 May 2019		CN	109952202	A	28 June 2019
				CN	109952202	B	05 May 2020
				JP	6548746	B2	24 July 2019
				JP	WO2019-088257	A1	24 June 2019
				KR	10-2040536	B1	06 November 2019
				TW	201825564	A	16 July 2018
				TW	1736708	B	21 August 2021
				WO	2018-088257	A1	17 May 2018
KR 10-2011-0131259	A	06 December 2011		BR	PI1009363	A2	08 March 2016
				BR	PI1009363	B1	03 March 2020
				CN	102428107	A	25 April 2012
				CN	102428107	B	09 October 2013
				EP	2246369	A1	03 November 2010
				EP	2246369	B1	05 September 2012
				KR	10-1277113	B1	25 June 2013
				US	2012-0053308	A1	01 March 2012
				US	8546499	B2	01 October 2013
				WO	2010-125022	A1	04 November 2010
KR 10-2015-0055775	A	22 May 2015		KR	10-1653305	B1	01 September 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 50/375(2021.01)i; H01M 50/342(2021.01)i; H01M 50/193(2021.01)i; H01M 50/129(2021.01)i; H01M 50/178(2021.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 50/375(2021.01); C08F 10/02(2006.01); C08F 4/642(2006.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 2/02(2006.01); H01M 2/16(2006.01) 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: 배터리(battery), 케이스(case), 벤트 부재(vent member), 탄소수(carbon number), 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2003-0066895 A (삼성에스디아이 주식회사) 2003.08.14 단락 [30]-[37] 및 도면 1, 3	1-25
Y	KR 10-2014-0035462 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2014.03.21 단락 [34]	1-25
Y	KR 10-2019-0047104 A (도레이 필름 카코우 가부시카가이샤) 2019.05.07 단락 [20], [53] 및 표 2	10-11,22
Y	KR 10-2011-0131259 A (보레알리스 아게) 2011.12.06 청구항 4	12,23
A	KR 10-2015-0055775 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.22 전체 문헌	1-25
☐ 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 2022년08월01일(01.08.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년08월01일(01.08.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 박혜련 전화번호 +82-42-481-3463

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2003-0066895 A	2003/08/14	CN 1290207 C	2006/12/13
		CN 1437273 A	2003/08/20
		JP 2003-242952 A	2003/08/29
		US 2003-0148173 A1	2003/08/07
		US 7125627 B2	2006/10/24
KR 10-2014-0035462 A	2014/03/21	KR 10-1452945 B1	2014/10/28
KR 10-2019-0047104 A	2019/05/07	CN 109952202 A	2019/06/28
		CN 109952202 B	2020/05/05
		JP 6548746 B2	2019/07/24
		JP WO2019-088257 A1	2019/06/24
		KR 10-2040536 B1	2019/11/06
		TW 201825564 A	2018/07/16
		TW I736708 B	2021/08/21
		WO 2018-088257 A1	2018/05/17
KR 10-2011-0131259 A	2011/12/06	BR PI1009363 A2	2016/03/08
		BR PI1009363 B1	2020/03/03
		CN 102428107 A	2012/04/25
		CN 102428107 B	2013/10/09
		EP 2246369 A1	2010/11/03
		EP 2246369 B1	2012/09/05
		KR 10-1277113 B1	2013/06/25
		US 2012-0053308 A1	2012/03/01
		US 8546499 B2	2013/10/01
KR 10-2015-0055775 A	2015/05/22	WO 2010-125022 A1	2010/11/04
		KR 10-1653305 B1	2016/09/01