



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월11일  
(11) 등록번호 10-2452099  
(24) 등록일자 2022년10월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B05D 7/00 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)  
B01D 69/10 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)  
B05D 3/00 (2006.01) B05D 3/02 (2006.01)  
F26B 13/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B05D 7/00 (2013.01)  
B01D 67/00 (2022.08)
- (21) 출원번호 10-2022-7012324(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월10일  
심사청구일자 2022년04월13일
- (85) 번역문제출일자 2022년04월13일
- (65) 공개번호 10-2022-0052375
- (43) 공개일자 2022년04월27일
- (62) 원출원 특허 10-2017-7025624  
원출원일자(국제) 2015년12월10일  
심사청구일자 2019년11월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/084722
- (87) 국제공개번호 WO 2016/157635  
국제공개일자 2016년10월06일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2015-067607 2015년03월27일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2010149011 A\*  
JP2011192447 A\*  
JP2014173013 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
데이진 가부시킴가이샤  
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3쵸메 2방 4고
- (72) 발명자  
다니카와 노보루  
일본국 오사카후 오사카시 주오쿠 미나미혼마치 1-6-7 데이진 가부시킴가이샤 내  
혼모토 히로유키  
일본국 오사카후 오사카시 주오쿠 미나미혼마치 1-6-7 데이진 가부시킴가이샤 내
- (74) 대리인  
문두현

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이아람

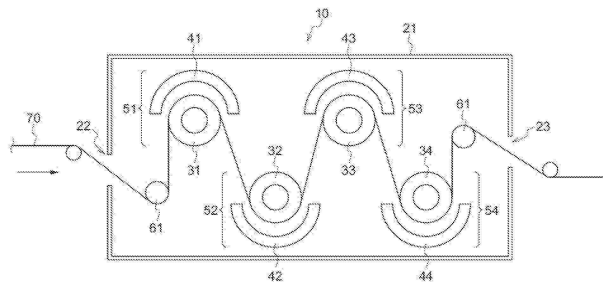
(54) 발명의 명칭 복합막의 제조 방법 및 복합막의 제조 장치

(57) 요약

다공질 기재의 편면 또는 양면에, 수지를 함유하는 도공액을 도공해서 도공층을 형성하는 도공 공정과, 상기 도공층을 응고액에 접촉시켜서 상기 수지를 응고시켜, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 상기 수지를 함유하는 다공질층을 구비한 복합막을 얻는 응고 공정과, 상기 복합막을 수세하는 수세 공정과, 상기 복합막을 반송 속도

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



30m/min 이상으로 반송하면서 상기 복합막으로부터 물을 제거하는 건조 공정으로서, 접촉식 가열 수단과 열풍 송풍 수단을 갖는 건조 수단을 구비한 건조 장치를 사용하고, 상기 복합막을 상기 접촉식 가열 수단에 접촉시킴과 함께 상기 열풍 송풍 수단으로부터 송풍되는 열풍을 상기 복합막에 맞혀서 상기 복합막으로부터 물을 제거하는 건조 공정을 갖는, 복합막의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

*B01D 69/10* (2022.08)

*B01D 69/12* (2022.08)

*B05D 3/007* (2013.01)

*B05D 3/0254* (2013.01)

*F26B 13/08* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리올레핀 미다공막으로 이루어지는 장치의 다공질 기재의 편면 또는 양면에, 수지를 함유하는 도공액을 도공해서 도공층을 형성하는 도공 공정과,

상기 도공층을 응고액에 접촉시켜서 상기 수지를 응고시키고, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 상기 수지를 함유하는 다공질층을 구비한 복합막을 얻는 응고 공정과,

상기 복합막을 수세하는 수세 공정과,

상기 복합막을 반송 속도 30m/min 이상으로 반송하면서 상기 복합막으로부터 물을 제거하는 건조 공정으로서, 접촉식 가열 수단과 열풍 송풍 수단을 갖는 건조 수단을 구비한 건조 장치를 사용하고, 상기 복합막을 상기 접촉식 가열 수단에 접촉시킴과 함께 상기 열풍 송풍 수단으로부터 송풍되는 열풍을 상기 복합막에 맞혀서 상기 복합막으로부터 물을 제거하는 건조 공정을

을 갖고,

상기 다공질 기재 및 상기 복합막을 반송하면서 각 공정을 연속적으로 행하는, 복합막의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공질 기재는, 105℃ 하에 30분간 방치했을 때의 기계 방향의 열수축률이 10% 이하이며 또한 폭 방향의 열수축률이 5% 이하인, 복합막의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 접촉식 가열 수단은, 상기 복합막에 접촉하는 면의 온도가 105℃ 이하이고,

상기 열풍은, 상기 열풍 송풍 수단의 송풍구에서의 온도가 105℃ 이하인,

복합막의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 열풍은, 상기 열풍 송풍 수단의 송풍구에서의 풍속이 5m/sec 이상 30m/sec 이하인, 복합막의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 건조 장치는, 상기 건조 수단을 2개 이상 구비하고,

상기 건조 장치에 2개 이상 있는 상기 접촉식 가열 수단은, 상기 복합막에 접촉하는 면의 온도의 이동(異同)에 따라서 2개 이상의 군으로 나뉘어져 있고, 상기 복합막의 반송 방향의 최상류측인 제1군을 구성하는 상기 접촉식 가열 수단의 상기 면의 온도보다도, 상기 제1군의 하류측에 인접하는 군인 제2군을 구성하는 상기 접촉식 가열 수단의 상기 면의 온도가 높은, 복합막의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 복합막에 대한 상기 접촉식 가열 수단의 총 접촉 길이가 30m 이하인, 복합막의 제조 방법.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 건조 장치는, 상기 건조 수단이 내부에 배치된, 반입구 및 반출구를 갖는 하우징을 구비하고, 상기 반입구로부터 상기 반출구까지의 상기 복합막의 반송 길이가 50m 이하인, 복합막의 제조 방법.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 접촉식 가열 수단은, 상기 복합막에 접촉하는 면이 불소계 수지를 함유하는, 복합막의 제조 방법.

**청구항 9**

다공질 기재의 편면 또는 양면에, 수지를 함유하는 도공액을 도공해서 도공층을 형성하는 도공 수단과,

응고액을 포함하는 응고 수단과,

상기 도공층을 상기 응고액에 접촉시켜서 상기 수지를 응고시킨 복합막을 수세하는 수세 수단과,

건조 장치

를 갖는 복합막의 제조 장치이며,

상기 건조 장치가 접촉식 가열 수단과 열풍 송풍 수단을 갖는 건조 수단을 구비하고, 수세한 상기 복합막을 반송하면서, 상기 복합막을 상기 접촉식 가열 수단에 접촉시키고 함께 상기 열풍 송풍 수단으로부터 송풍되는 열풍을 상기 복합막에 맞혀서 상기 복합막으로부터 물을 제거하는 건조 장치이며,

상기 건조 장치는 상기 복합막을 30m/min 이상의 반송 속도로 반송 가능하게 되어 있으며,

상기 다공질 기재 및 상기 복합막을 반송하면서 상기 도공, 응고, 수세 및 건조의 각 수단을 연속적으로 행하는, 복합막의 제조 장치.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 도공 수단이, 마이어 바, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 또는 그라비아 코터에서 선택되는, 복합막의 제조 장치.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 도공 수단이, 상기 다공질 기재를 개재하고 대향해서 배치된, 한쪽의 면을 도공하는 제1 도공 수단과, 다른 쪽의 면을 도공하는 제2 도공 수단을 포함하는, 복합막의 제조 장치.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 도공 수단이, 상기 다공질 기재의 반송 방향에 있어서 이간해서 배치된, 한쪽의 면을 도공하는 제1 도공 수단과, 다른 쪽의 면을 도공하는 제2 도공 수단을 포함하는, 복합막의 제조 장치.

**청구항 13**

제9항에 있어서,

상기 응고 수단이 응고조인, 복합막의 제조 장치.

**청구항 14**

제9항에 있어서,

상기 수세 수단이 수욕인, 복합막의 제조 장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 복합막의 제조 방법 및 복합막의 제조 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래, 전기 세퍼레이터, 가스 필터, 액체 필터 등으로서, 다공질 기재 상에 다공질층을 갖는 복합막이 알려져 있다. 이 복합막의 제조 방법으로서, 수지를 포함하는 도공액을 다공질 기재 상에 도공해서 도공층을 형성하고, 응고액에 침지해서 도공층 중의 수지를 응고시키고, 수세와 건조를 거쳐 다공질층을 제작하는 방법, 소위 습식 제법이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 습식 제법은, 수지를 포함하는 다공질층을 양호하게 다공화할 수 있는 제법으로서 알려져 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 제5134526호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 다공질 기재 상에 다공질층을 갖는 복합막을 습식 제법으로 양산하기 위해서는, 장치의 다공질 기재를 도공, 응고, 수세 및 건조의 각 공정에 순차 반송해서 이들 공정을 연속해서 실시하는 것이 바람직하고, 생산성을 높이는 관점에서는, 각 공정에 있어서 다공질 기재의 반송 속도를 높이는 것이 바람직하다. 그러나, 다공질 기재의 반송 속도를 높여서 건조 공정을 실시하면, 다공질 기재 상에 마련된 다공질층이 박리하거나, 복합막에 수축, 변형, 주름이 발생하거나 하는 경우가 있다. 이때까지, 습식 제법의 건조 공정에 있어서의 상기 과제를 해결하기 위한 호적한 수단이 제안되어 있지 않다.

[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] 다공질 기재의 편면 또는 양면에, 수지를 함유하는 도공액을 도공해서 도공층을 형성하는 도공 공정과, 상기 도공층을 응고액에 접촉시켜서 상기 수지를 응고시켜, 상기 다공질 기재의 편면 또는 양면에 상기 수지를 함유하는 다공질층을 구비한 복합막을 얻는 응고 공정과, 상기 복합막을 수세하는 수세 공정과, 상기 복합막을 반송 속도 30m/min 이상으로 반송하면서 상기 복합막으로부터 물을 제거하는 건조 공정으로서, 접촉식 가열 수단과 열풍 송풍 수단을 갖는 건조 수단을 구비한 건조 장치를 사용하고, 상기 복합막을 상기 접촉식 가열 수단에 접촉시키고 함께 상기 열풍 송풍 수단으로부터 송풍되는 열풍을 상기 복합막에 맞혀서 상기 복합막으로부터 물을 제거하는 건조 공정을 갖는, 복합막의 제조 방법.

[0009] [2] 상기 다공질 기재는, 105℃ 하에 30분간 방치했을 때의 기계 방향의 열수축률이 10% 이하이며 또한 폭 방향의 열수축률이 5% 이하인, [1]에 기재된 제조 방법.

[0010] [3] 상기 접촉식 가열 수단은, 상기 복합막에 접촉하는 면의 온도가 105℃ 이하이고, 상기 열풍은, 상기 열풍 송풍 수단의 송풍구에서의 온도가 105℃ 이하인, [1] 또는 [2]에 기재된 제조 방법.

[0011] [4] 상기 열풍은, 상기 열풍 송풍 수단의 송풍구에서의 풍속이 5m/sec 이상 30m/sec 이하인, [1]~[3] 중 어느

하나에 기재된 제조 방법.

- [0012] [5] 상기 건조 장치는, 상기 건조 수단을 2개 이상 구비하고, 상기 건조 장치에 2개 이상 있는 상기 접촉식 가열 수단은, 상기 복합막에 접촉하는 면의 온도의 이동(異同)에 따라서 2개 이상의 군으로 나뉘어 있고, 상기 복합막의 반송 방향의 최상류측인 제1군을 구성하는 상기 접촉식 가열 수단의 상기 면의 온도보다도, 상기 제1군의 하류측에 인접하는 군인 제2군을 구성하는 상기 접촉식 가열 수단의 상기 면의 온도가 높은, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.
- [0013] [6] 상기 복합막에 대한 상기 접촉식 가열 수단의 총 접촉 길이가 30m 이하인, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.
- [0014] [7] 상기 건조 장치는, 상기 건조 수단이 내부에 배치된, 반입구 및 반출구를 갖는 하우징을 구비하고, 상기 반입구로부터 상기 반출구까지의 상기 복합막의 반송 길이가 50m 이하인, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.
- [0015] [8] 상기 접촉식 가열 수단은, 상기 복합막에 접촉하는 면이 불소계 수지를 함유하는, [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

**발명의 효과**

- [0016] 본 발명의 실시형태에 따르면, 높은 생산 효율로 고품질의 복합막을 제조하는, 복합막의 제조 방법이 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0017] 도 1은 본 개시의 제조 방법의 일 실시형태를 나타내는 개념도.
- 도 2는 본 개시의 제조 방법에 사용되는 건조 장치의 일례를 나타내는 개략도.
- 도 3a는 열풍 송풍 수단이 갖는 송풍구의 일례를 나타내는 개략도.
- 도 3b는 열풍 송풍 수단이 갖는 송풍구의 일례를 나타내는 개략도.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0018] 본 명세서에 있어서 「~」을 사용해서 나타난 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최소값 및 최대값으로 해서 포함하는 범위를 나타낸다.
- [0019] 본 명세서에 있어서 「공정」이란 단어는, 독립한 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우에도 그 공정의 소기의 목적이 달성되면, 본 용어에 포함된다.
- [0020] 본 명세서에 있어서, 「기계 방향」이란, 장척상으로 제조되는 다공질 기재 및 복합막에 있어서 장척 방향을 의미하고, 「폭 방향」이란, 「기계 방향」에 직교하는 방향을 의미한다. 「기계 방향」을 「MD 방향」이라고도 하며, 「폭 방향」을 「TD 방향」이라고도 한다.
- [0021] 이하에, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다. 이들 설명 및 실시에는 본 발명을 예시하는 것이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0022] <복합막의 제조 방법>
- [0023] 본 개시의 제조 방법은, 다공질 기재와, 당해 다공질 기재의 편면 또는 양면에 마련된, 수지를 함유하는 다공질 층을 구비한 복합막을 제조하는 방법이다. 본 개시의 제조 방법은, 수지를 함유하는 도공액을, 다공질 기재의 편면 또는 양면에 도공해서, 다공질 기재의 편면 또는 양면에 다공질층을 마련하는 제조 방법이다. 본 개시의 제조 방법은, 하기의 공정을 갖는다.
  - [0024] · 다공질 기재의 편면 또는 양면에, 수지를 함유하는 도공액을 도공해서 도공층을 형성하는 도공 공정.
  - [0025] · 도공층을 응고액에 접촉시켜서 수지를 응고시켜, 다공질 기재의 편면 또는 양면에 수지를 함유하는 다공질층을 구비한 복합막을 얻는 응고 공정.
  - [0026] · 복합막을 수세하는 수세 공정.
  - [0027] · 복합막으로부터 물을 제거하는 건조 공정.

- [0028] 본 개시의 제조 방법은, 습식 제법이라 불리는 방법이며, 다공질 기재 상에 다공질층을 마련하는 제조 방법이다.
- [0029] 본 개시의 제조 방법은, 추가로, 도공 공정에서 사용하는 도공액을 조제하는 도공액 조제 공정을 가져도 된다.
- [0030] 도 1은, 본 개시의 제조 방법의 일 실시형태를 나타내는 개념도이다. 도 1에서는, 도면 내의 좌측에, 복합막의 제조에 제공하는 다공질 기재의 롤이 놓이고, 도면 내의 우측에, 복합막을 권취(卷取)한 롤이 놓여있다. 도 1에 나타내는 실시형태는, 도공액 조제 공정, 도공 공정, 응고 공정, 수세 공정, 및 건조 공정을 갖는다. 본 실시형태는, 도공 공정, 응고 공정, 수세 공정, 및 건조 공정을 연속적으로 순차 행한다. 또한, 본 실시형태는, 도공 공정의 실시 시기에 맞춰서 도공액 조제 공정을 행한다. 각 공정의 상세는 후술한다.
- [0031] 본 개시의 제조 방법은, 복합막의 생산 효율의 관점에서, 건조 공정에 있어서의 복합막의 반송 속도가 30m/min 이상이다. 반송 속도가 빨라질수록 복합막에 부착한 수분을 제거하기 어려워져, 어떻게 복합막의 품질을 높게 유지하며 충분히 건조할 수 있는지가 중요한 포인트로 된다. 그래서, 본 개시의 제조 방법에 있어서는, 건조 공정이, 접촉식 가열 수단과 열풍 송풍 수단을 갖는 건조 수단을 사용해서, 복합막을 접촉식 가열 수단에 접촉 시킴과 함께, 열풍 송풍 수단으로부터 송풍되는 열풍을 복합막에 맞혀서, 복합막으로부터 물을 제거하는 공정이다. 이 건조 공정에 의하면, 건조 수단으로서 접촉식 가열 수단만을 사용하는 건조 공정에 비해서, 다공질층이 박리하기 어렵고, 건조 수단으로서 열풍 송풍 수단만을 사용하는 건조 공정에 비해서, 복합막에 수축, 변형, 및 주름이 발생하기 어렵다. 따라서, 본 개시의 제조 방법에 따르면, 높은 생산 효율로 고품질의 복합막을 제조할 수 있다. 건조 공정에 있어서의 복합막의 반송 속도가 30m/min 미만이면, 생산 효율이 떨어져, 복합막에 수축, 변형, 또는 주름이 발생하거나 다공질층의 벗겨짐이 발생하거나 하는 경우가 있다.
- [0032] 본 개시의 제조 방법에 따르면, 건조 수단이 접촉식 가열 수단과 열풍 송풍 수단을 병설해 두고 양자를 사용해서 복합막으로부터 물을 제거하므로, 건조 공정에 요하는 시간을 단축하는 것이 가능하고, 또한, 건조 공정의 반송 길이를 길게 하는 것을 요하지 않아, 제조 설비의 설치 스페이스 및 설치 코스트를 억제하는 것이 가능하다.
- [0033] 이하, 본 개시의 제조 방법의 각 공정을 상세하게 설명한다.
- [0034] [도공액 조제 공정]
- [0035] 본 개시의 제조 방법은, 도공 공정에 제공하는 도공액을 조제하는 도공액 조제 공정을 가져도 된다. 본 개시의 제조 방법은, 도공액 조제 공정을 갖지 않아도 되고, 도공 공정에는, 이미 제조되어 보관되어 있던 도공액을 제공해도 된다.
- [0036] 도공액 조제 공정은, 수지를 함유하는 도공액을 조제하는 공정이다. 도공액은, 예를 들면, 수지를 용매에 녹이고, 필요에 따라서 추가로 무기 필러나 유기 필러를 분산시켜서 조제한다. 도공액의 조제에 사용하는 수지나 필러 등, 즉, 다공질층에 포함되는 수지나 필러 등에 대해서는, 후술하는 [다공질층]의 항에 있어서 상세히 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 점도가 확보될 수 있는 범위의 양 비율로 양용매와 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0038] 도공액의 조제에 사용하는 용매로서는, 양호한 다공 구조를 형성하는 관점에서, 양용매를 60질량% 이상, 상분리제를 5질량%~40질량% 포함하는 혼합 용매가 바람직하다. 도공액은, 양호한 다공 구조를 형성하는 관점에서, 수지가 3질량%~15질량%의 농도로 포함되어 있는 것이 바람직하다.
- [0039] [도공 공정]
- [0040] 도공 공정은, 다공질 기재의 편면 또는 양면에, 수지를 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 10mL/m<sup>2</sup>~60mL/m<sup>2</sup>이다.
- [0041] 도공 공정의 일 실시형태는, 다공질 기재를 개재(介在)하고 대향해서 배치된, 한쪽의 면을 도공하는 제1 도공

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

- [0042] 도공 공정의 일 실시형태는, 다공질 기재의 반송 방향에 있어서 이간해서 배치된, 한쪽의 면을 도공하는 제1 도공 수단과, 다른 쪽의 면을 도공하는 제2 도공 수단을 사용해서, 도공액을 다공질 기재의 양면에 편면씩 순차 도공하는 형태이다.
- [0043] [응고 공정]
- [0044] 응고 공정은, 도공층을 응고액에 접촉시켜서 도공층에 포함되는 수지를 응고시켜, 다공질 기재의 편면 또는 양면에 다공질층을 구비한 복합막을 얻는 공정이다. 도공층을 응고액에 접촉시키는 방법으로서, 도공층을 갖는 다공질 기재를, 응고액에 침지시키는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 응고액이 들어간 조(응고조)를 통과시키는 것이 바람직하다.
- [0045] 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 10℃~50℃이다.
- [0046] [수세 공정]
- [0047] 수세 공정은, 복합막에 포함되어 있는 용매(도공액의 용매, 및, 응고액의 용매)를 제거하는 목적으로, 복합막을 수세하는 공정이다. 수세 공정은, 복합막을 수욕 중을 반송하는 공정인 것이 바람직하다. 수세용의 물의 온도는, 예를 들면 0℃~70℃이다.
- [0048] [건조 공정]
- [0049] 건조 공정은, 수세 후의 복합막에 포함되어 있는 물을 제거하는 목적으로 행하는 공정이다.
- [0050] 건조 공정에 있어서의 복합막의 반송 속도는, 복합막의 생산 효율의 관점에서, 30m/min 이상이다. 상기 반송 속도는, 보다 바람직하게는 40m/min 이상이고, 더 바람직하게는 50m/min 이상이다. 한편, 상기 반송 속도의 상한은, 건조 시간을 확보하는 관점에서, 100m/min 이하가 바람직하다.
- [0051] 건조 공정을 실시하는 건조 장치는, 접촉식 가열 수단과 열풍 송풍 수단을 갖는 건조 수단을 구비한다. 건조 장치는, 상기 건조 수단을 1개 또는 2개 이상 구비하고 있고, 건조 효율의 관점에서, 상기 건조 수단을 2개 이상 구비하는 것이 바람직하다.
- [0052] 접촉식 가열 수단으로서, 구체적으로는, 가열 롤, 가열 벨트, 열판 등을 들 수 있다. 접촉식 가열 수단이 가열 롤 또는 가열 벨트일 경우, 가열 롤 또는 가열 벨트의 외주면이 복합막에 접촉하는 면이다.
- [0053] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 건조 장치는, 하우징을 구비하고 있지 않아도 되지만, 복합막의 주위의 온도 및 습도를 제어하는 관점에서, 하우징을 구비하고 있는 것이 바람직하다.
- [0054] 이하에 건조 장치의 실시형태예를, 도면을 참조하면서 설명하지만, 본 개시의 제조 방법이 이들 예로 한정되지 않는 것은 물론이다. 이하, 접촉식 가열 수단의 일례로서 가열 롤을 들어서 건조 장치의 실시형태예를 설명한다. 이하에 설명하는 건조 장치의 실시형태에는, 접촉식 가열 수단이 가열 롤 이외의 수단(예를 들면, 가열 벨트, 열판)인 건조 장치에도 적용된다. 접촉식 가열 수단이 예를 들면 가열 벨트 또는 열판인 실시형태에는, 이하의 설명 중의 가열 롤(31~34)을, 가열 벨트(31~34) 또는 열판(31~34)으로 바꿔 읽음으로써 실시할 수 있다.
- [0055] 도 2에 나타나는 건조 장치(10)는, 하우징(21)과, 하우징(21)의 내부에 배치된 건조 수단(51~54)과, 복합막(70)을 반송하기 위한 구동 롤(61)을 구비하고 있다. 하우징(21)은, 복합막(70)을 반입하기 위한 반입구(22)와, 복합막(70)을 반출하기 위한 반출구(23)를 갖는다. 하우징(21)은, 예를 들면 금속제이다. 구동 롤(61)은, 도시하지 않는 모터 및 제어부에 의해서 회전 속도가 제어된다.
- [0056] 건조 장치(10)는 추가로, 하우징(21) 내부의 온도 및 습도를 제어하는 목적으로, 온도 센서, 습도 센서 및 배기 덕트를 구비하고 있어도 된다.
- [0057] 건조 장치(10)에 있어서, 반입구(22)로부터 반출구(23)까지의 복합막(70)의 반송 길이는, 스페이스 절약의 관점에서, 50m 이하가 바람직하고, 40m 이하가 보다 바람직하고, 30m 이하가 더 바람직하다. 한편, 상기 반송 길이



는, 건조 시간을 확보하는 관점에서, 5m 이상이 바람직하고, 10m 이상이 보다 바람직하다.

- [0058] 하우징(21) 내부에 있어서 건조 수단(51, 52, 53 및 54)이 나열하는 방향은, 한정되지 않는다. 예를 들면 도 2에 나타내는 바와 같이, 하우징(21)의 상면 부근과 하면 부근과의 사이를 복합막(70)을 왕복시키도록 나열해 있어도 되고, 그 외에 예를 들면, 하우징(21)의 좌측면 부근과 우측면 부근과의 사이를 복합막(70)을 왕복시키도록 나열해 있어도 된다.
- [0059] 건조 수단(51)은, 1개의 가열 롤과 1개의 열풍 송풍 수단을 구비하고 있다. 건조 수단(51)이 구비하는 가열 롤(31)과 열풍 송풍 수단(41)은, 예를 들면, 복합막(70)을 사이에 두고 대향하는 위치에 배치되어 있다. 가열 롤(31)과 열풍 송풍 수단(41)과의 위치 관계는, 복합막(70)을 사이에 두고 대향하는 위치에 한정되지 않으며, 열풍 송풍 수단(41)으로부터 송풍되는 열풍이 가열 롤(31)에 접촉하고 있는 복합막(70)에 닿는 위치 관계이면 된다.
- [0060] 건조 수단(51)은, 가열 롤(31) 및 열풍 송풍 수단(41) 외에, 복합막(70)에 열을 부여하는 다른 열발생 수단(예를 들면, 원적외선 조사 수단 등)을 더 갖고 있어도 된다.
- [0061] 건조 수단(52~54), 가열 롤(32~34) 및 열풍 송풍 수단(42~44)의 형태도, 건조 수단(51), 가열 롤(31) 및 열풍 송풍 수단(41)의 형태와 마찬가지로이다.
- [0062] 도 2에는, 건조 수단을 4개 갖는 건조 장치의 예를 나타냈지만, 건조 수단의 개수는 이것으로 한정되지 않으며, 1개 또는 2개 이상에서 선택 가능하다. 도 2에는, 1개의 건조 수단이, 접촉식 가열 수단 1개에 대하여, 열풍 송풍 수단을 1개 구비하는 형태예를 예시했지만, 1개의 건조 수단은, 접촉식 가열 수단 1개에 대하여, 열풍 송풍 수단을 2개 이상 구비하고 있어도 된다.
- [0063] 가열 롤(31~34)의 외경은, 예를 들면, 10cm~200cm이다. 가열 롤(31~34)의 폭은, 제조하는 복합막의 폭에 맞춰서 선택하는 것이 바람직하며, 예를 들면, 10cm~300cm이다.
- [0064] 가열 롤(31~34)의 외주면의 재질로서는, 예를 들면, 스테인리스강, 금속 도금, 세라믹, 실리콘 고무, 불소계 수지 등을 들 수 있다. 가열 롤(31~34)에 대한 복합막의 부착을 억제하는 관점에서, 가열 롤(31~34)의 외주면은 불소계 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 불소계 수지로서는, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 퍼플루오로알콕시불소 수지(PFA), 사불화에틸렌·육불화프로필렌 공중합체(FEP) 등을 들 수 있다.
- [0065] 가열 롤(31~34)의 외주면의 온도는, 복합막(70)에 수축, 변형, 주름이 발생하는 것을 억제하는 관점에서, 105℃ 이하가 바람직하고, 100℃ 이하가 보다 바람직하고, 95℃ 이하가 더 바람직하다. 한편, 상기 온도는, 복합막(70)을 건조시키는 관점에서, 65℃ 이상이 바람직하다.
- [0066] 가열 롤(31~34)은, 외주면의 온도를 각각 제어할 수 있는 것이 바람직하다. 가열 롤(31~34)의 외주면의 온도는, 모두 동일해도 되며, 일부 동일해도 되고, 서로 달라도 된다.
- [0067] 가열 롤(31~34)은, 복합막(70)에 수축, 변형, 주름이 발생하는 것을 억제하는 관점에서, 외주면의 온도가 서로 다른 복수 군으로 나눠져 있는 것이 바람직하다. 외주면의 온도의 이동에 따른 군 나누기의 예로서는, 예를 들면, 하기 (i)~(iii)을 들 수 있다. 이하의 설명에 있어서, T31, T32, T33, 및 T34는 각각, 가열 롤(31)의 외주면의 온도, 가열 롤(32)의 외주면의 온도, 가열 롤(33)의 외주면의 온도, 및 가열 롤(34)의 외주면의 온도를 의미한다.
- [0068] (i) 가열 롤(31)을 제1군으로 하고, 가열 롤(32 및 33)을 제2군으로 하고, 가열 롤(34)을 제3군으로 한다. 가열 롤(32)의 외주면의 온도와, 가열 롤(33)의 외주면의 온도는, 같다.
- [0069] 상기 (i)의 경우, 제1군의 외주면의 온도보다도 제2군의 외주면의 온도가 높으며, 또한, 제2군의 외주면의 온도보다도 제3군의 외주면의 온도가 낮은 것이 바람직하다. 즉, T31<T32=T33>T34의 관계가 바람직하다. 제1군의 외주면의 온도와, 제3군의 외주면의 온도는, 같아도 되며 달라도 되고, 다른 경우에는, 제1군의 외주면의 온도보다도 제3군의 외주면의 온도가 높은 것이 바람직하다.
- [0070] (ii) 가열 롤(31 및 32)을 제1군으로 하고, 가열 롤(33 및 34)을 제2군으로 한다. 가열 롤(31)의 외주면의 온도와, 가열 롤(32)의 외주면의 온도는, 같다. 가열 롤(33)의 외주면의 온도와, 가열 롤(34)의 외주면의 온도는, 같다.
- [0071] 상기 (ii)의 경우, 제1군의 외주면의 온도보다도 제2군의 외주면의 온도가 높은 것이 바람직하다. 즉, T31=T32<T33=T34의 관계가 바람직하다.

- [0072] (iii) 가열 롤(31)을 제1군으로 하고, 가열 롤(32)을 제2군으로 하고, 가열 롤(33)을 제3군으로 하고, 가열 롤(34)을 제4군으로 한다.
- [0073] 상기 (iii)의 경우, 제1군의 외주면의 온도보다도 제2군의 외주면의 온도가 높으며, 또한, 제2군의 외주면의 온도보다도 제3군의 외주면의 온도가 높으며, 또한, 제3군의 외주면의 온도보다도 제4군의 외주면의 온도가 낮은 것이 바람직하다. 즉,  $T31 < T32 < T33 > T34$ 의 관계가 바람직하다. 제1군의 외주면의 온도와, 제4군의 외주면의 온도는, 같아도 되며 달라도 되고, 다른 경우는, 제1군의 외주면의 온도보다도 제4군의 외주면의 온도가 높은 것이 바람직하다. 제2군의 외주면의 온도와, 제4군의 외주면의 온도는, 같아도 되며 달라도 되고, 다른 경우는, 제2군의 외주면의 온도보다도 제4군의 외주면의 온도가 높은 것이 바람직하다.
- [0074] 상기 (i)~(iii)의 어떠한 것에 있어서도, 복합막의 반송 방향의 최상류측인 제1군을 구성하는 가열 롤의 외주면의 온도보다도, 제1군의 하류측에 인접하는 군인 제2군을 구성하는 가열 롤의 외주면의 온도가 높은 것이 바람직하다.
- [0075] 상기에서는, 가열 롤의 수가 4개인 경우를 예로 해서 설명했지만, 건조 장치가 구비하는 가열 롤의 수는 이것으로 한정되는 것은 아니다. 건조 장치가 구비하는 가열 롤의 전개수에 따라서, 상기 (i)~(iii)의 각 군에 포함되는 가열 롤의 개수를 증감하면 된다.
- [0076] 복합막(70)에 대한 가열 롤(31~34)의 총 접촉 길이는, 복합막(70)에 수축, 변형, 주름이 발생하는 것을 억제하는 관점, 및 다공질층의 벗겨짐을 억제하는 관점에서, 30m 이하가 바람직하고, 20m 이하가 보다 바람직하고, 10m 이하가 더 바람직하다. 한편, 상기 총 접촉 길이는, 건조 효율의 관점에서, 1m 이상이 바람직하고, 3m 이상이 보다 바람직하다. 상기 총 접촉 길이는, 건조 장치가 구비하는 가열 롤의 개수에 상관없이, 상기 범위가 바람직하다.
- [0077] 가열 롤(31~34)은, 모터에 의해서 회전하는 구동 롤이어도 되고, 복합막(70)의 반송에 따라서 회전하는 종동(從動) 롤이어도 된다.
- [0078] 가열 롤(31~34)은, 구동 롤일 경우, 회전 속도를 각각 제어할 수 있는 것이 바람직하다. 복합막(70)에 수축, 변형, 주름이 발생하는 것을 억제하는 관점, 및 다공질층의 벗겨짐을 억제하는 관점에서, 가열 롤(31~34)의 회전 속도는, 가열 롤(31)을 기준으로 해서  $\pm 5\%$  이하의 범위로 조절하는 것이 바람직하다. 가열 롤(31~34)의 회전 속도의 조절예로서는, 예를 들면, 하기 (a) 및 (b)를 들 수 있다. 물론, 가열 롤(31~34)의 회전 속도는, 모두 동일해도 된다.
- [0079] (a) 가열 롤(31)의 회전 속도에 대하여, 가열 롤(32)의 회전 속도를 101%, 가열 롤(33)의 회전 속도를 102%, 가열 롤(34)의 회전 속도를 103%로 조절한다.
- [0080] (b) 가열 롤(31)의 회전 속도에 대하여, 가열 롤(32)의 회전 속도를 101%, 가열 롤(33)의 회전 속도를 101%, 가열 롤(34)의 회전 속도를 100%로 조절한다.
- [0081] 다음으로 열풍 송풍 수단(41~44)에 대하여 설명한다. 열풍 송풍 수단(41~44)은, 예를 들면, 공기를 흡입하는 흡기구와 열풍을 분출하는 송풍구를 갖는 케이싱의 내부에, 전열기 또는 증기 히터 또는 열매(熱媒) 히터와, 송풍용 팬이 구비되어 있다. 상기 케이싱은, 예를 들면, 가열 롤에 대향하는 원호상의 곡면을 갖고, 이 곡면에 1개 또는 복수 개의 송풍구가 배치되어 있다. 상기 케이싱은, 예를 들면 금속제이다.
- [0082] 열풍 송풍 수단(41~44)은, 송풍구로부터 분출한 열풍을 포함하는 난기를, 흡기구로부터 흡기하고, 온도 조절이나 노점(露点) 조절을 행하여, 공기를 순환 사용하는 것이 바람직하다.
- [0083] 열풍 송풍 수단(41~44)이 구비하는 송풍구로서는, 예를 들면, 도 3a 및 도 3b에 나타나는 형태예를 들 수 있다. 도 3a 및 도 3b는, 열풍 송풍 수단(41)이 갖는 송풍구의 일례를 나타내는 개략도이며, 케이싱(41a)에 있어서 가열 롤(31)에 대향하는 면에 마련된 송풍구(41b)를 나타내고 있다. 도 3a에 나타나는 송풍구(41b)는, 개구부의 형상이 원형이고, 복수 개가 격자상으로 주기적으로 나열해서 마련되어 있다. 도 3b에 나타나는 송풍구(41b)는, 개구부의 형상이, 복합막(70)의 반송 방향에 직교하는 방향으로 긴 장방형이고, 복수 개가 복합막(70)의 반송 방향으로 소정의 간격으로 나열해서 마련되어 있다.
- [0084] 송풍구(41b)의 개구부와 가열 롤과의 거리는, 예를 들면 2cm~15cm이고, 5cm~10cm가 바람직하다.
- [0085] 송풍구(41b)로부터의 송풍 방향은, 열풍이 복합막(70)에 달라지기까지의 거리가 가장 짧게 되는 방향이 바람직하고, 즉, 개구부와 가열 롤을 잇는 최단 거리의 방향이 바람직하다.

- [0086] 열풍 송풍 수단(41~44)으로부터 송풍되는 열풍의 송부구에서의 온도는, 복합막(70)에 수축, 변형, 주름이 발생하는 것을 억제하는 관점, 및 다공질층의 벗겨짐을 억제하는 관점에서, 105℃ 이하가 바람직하고, 100℃ 이하가 보다 바람직하고, 95℃ 이하가 더 바람직하다. 한편, 상기 온도는, 복합막(70)을 건조시키는 관점에서, 65℃ 이상이 바람직하다.
- [0087] 열풍 송풍 수단(41~44)으로부터 송풍되는 열풍의 송부구에서의 풍속은, 복합막(70)에 수축, 변형, 주름이 발생하는 것을 억제하는 관점, 및 다공질층의 벗겨짐을 억제하는 관점에서, 30m/sec 이하가 바람직하고, 25m/sec 이하가 보다 바람직하다. 한편, 상기 풍속은, 건조 효율의 관점에서, 5m/sec 이상이 바람직하고, 10m/sec 이상이 보다 바람직하다.
- [0088] 열풍 송풍 수단(41~44)은, 송부구에서의 열풍의 온도가, 모두 동일해도 되며, 일부 동일해도 되고, 서로 달라도 된다. 열풍 송풍 수단(41~44)은, 송부구에서의 열풍의 풍속이, 모두 동일해도 되며, 일부 동일해도 되고, 서로 달라도 된다.
- [0089] 건조 장치(10)의 하류측의 바로 뒤에는, 또한, 가열 물이 단독으로 1개 또는 복수 개 마련되어 있어도 되고, 건조 장치(10)로부터 배출된 복합막(70)을 향해 가열 물에 접촉시켜서 더 건조시켜도 된다.
- [0090] 건조 장치(10)의 하류측의 바로 뒤에는, 복합막(70)을 열완화하는 목적으로 1개 또는 복수 개의 가열 물이 마련되어 있어도 된다. 상기한 목적용의 가열 물은, 외주면 온도가 60℃~130℃인 것이 바람직하다.
- [0091] 건조 장치(10)의 상류측의 바로 앞에는, 복합막(70)을 사이에 끼우고 복합막(70)으로부터 수분을 제거하기 위함 상하 한 쌍의 닢 롤, 및/또는, 복합막(70)에 바람을 분사해서 수분을 날리기 위한 에어 노즐이, 각각 1개 또는 복수 개 마련되어 있어도 된다.
- [0092] 본 개시의 제조 방법은, 하기의 실시형태를 채용해도 된다.
- [0093] ·도공액 조제 공정의 일부로서, 도공액의 조제용 용매로부터 이물을 제거하는 목적으로, 당해 용매를 수지와 혼합 전에 필터를 통과시키는 처리를 행한다. 이 처리에 사용하는 필터의 보류 입자경은, 예를 들면 0.1 $\mu$ m~100 $\mu$ m이다.
- [0094] ·도공액 조제 공정을 실시하는 탱크에 교반기를 설치하고, 교반기로 항상 도공액을 교반하여, 도공액 중의 고형 성분의 침강을 억제한다.
- [0095] ·도공액 조제 공정으로부터 도공 공정으로 도공액을 수송하는 배관을 순환식으로 하여, 배관 내를 도공액을 순환시켜서 도공액 중의 고형 성분의 응집을 억제한다. 이 경우, 배관 내의 도공액의 온도를 일정하게 제어하는 것이 바람직하다.
- [0096] ·도공액 조제 공정으로부터 도공 공정으로 도공액을 수송하는 배관의 도중에 필터를 설치하여, 도공액 중의 응집물 및/또는 이물을 제거한다.
- [0097] ·도공액 조제 공정으로부터 도공 공정으로 도공액을 공급하는 펌프로서, 무맥동(無脈動) 정량 펌프를 설치한다.
- [0098] ·도공 공정의 상류에, 정전기 제거 장치를 배치하여, 다공질 기재 표면을 제진한다.
- [0099] ·도공 수단의 주위에 하우징을 마련하여, 도공 공정의 환경을 청정하게 유지하고, 또한, 도공 공정의 분위기의 온도 및 습도를 제어한다.
- [0100] ·도공 수단의 하류에 도공량을 검지하는 센서를 배치하여, 도공 공정에 있어서의 도공량을 보정한다.
- [0101] 이하, 복합막의 다공질 기재 및 다공질층의 상세를 설명한다.
- [0102] [다공질 기재]
- [0103] 본 개시에 있어서 다공질 기재란, 내부에 공공(空孔) 내지 공극을 갖는 기재를 의미한다. 이와 같은 기재로서는, 미다공막(微多孔膜); 섬유상물로 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 가능하게 된 막을 의미한다.

- [0104] 다공질 기재의 재료로서는, 전기절연성을 갖는 재료가 바람직하고, 유기 재료 및 무기 재료의 어떠한 것이어도 된다.
- [0105] 다공질 기재의 재료로서는, 다공질 기재에 섀다운 기능을 부여하는 관점에서는, 열가소성 수지가 바람직하다. 섀다운 기능이란, 복합막이 전지 세퍼레이터에 적용된 경우에 있어서 전지 온도가 높아졌을 때에, 구성 재료가 용해해서 다공질 기재의 구멍을 폐색함에 의해 이온의 이동을 차단하여, 전지의 열폭주를 방지하는 기능을 말한다. 열가소성 수지로서는, 용점 200℃ 미만의 열가소성 수지가 적당하고, 특히 폴리올레핀이 바람직하다.
- [0106] 다공질 기재로서는, 폴리올레핀을 포함하는 미다공막(「폴리올레핀 미다공막」이라 한다)이 바람직하다. 폴리올레핀 미다공막으로서, 예를 들면, 종래의 전지 세퍼레이터에 적용되어 있는 폴리올레핀 미다공막을 들 수 있으며, 이 중에서 충분한 역학 특성과 물질투과성을 갖는 것을 선택하는 것이 바람직하다.
- [0107] 폴리올레핀 미다공막은, 섀다운 기능을 발현하는 관점에서, 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하고, 폴리에틸렌의 함유량으로서, 폴리올레핀 미다공막의 전질량에 대해서, 95질량% 이상이 바람직하다.
- [0108] 폴리올레핀 미다공막은, 고온에 노출되었을 때에 용이하게 과막(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, 섀다운 기능과 내열성의 양립이라는 관점에서, 95질량% 이상의 폴리에틸렌과 5질량% 이하의 폴리프로필렌을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 섀다운 기능과 내열성의 양립이라는 관점에서는, 폴리올레핀 미다공막이 2층 이상의 적층 구조를 구비하고 있고, 적어도 1층은 폴리에틸렌을 포함하고, 적어도 1층은 폴리프로필렌을 포함하는 구조의 폴리올레핀 미다공막도 바람직하다.
- [0109] 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 섀다운 특성이 양호하며, 미다공막의 성형이 하기 쉽다.
- [0110] 폴리올레핀 미다공막의 제조 방법으로서, 용융한 폴리올레핀 수지를 T-다이로부터 압출해서 시트화하고, 이것을 결정화 처리한 후 연신하고, 다음으로 열처리를 해서 미다공막으로 하는 방법; 유동 과라핀 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.
- [0111] 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.
- [0112] 복합 다공질 시트로서는, 미다공막이나 섬유상물로 이루어지는 다공성 시트에, 기능층을 적층한 시트를 들 수 있다. 이와 같은 복합 다공질 시트는, 기능층에 의해서 추가적인 기능 부가가 가능하게 되는 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, 폴리아미드, 폴리에테르설폰, 폴리설폰, 폴리에테르케톤 및 폴리에테르이미드에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 내열성 수지를 들 수 있다. 무기 필러로서는, 알루미나 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.
- [0113] 다공질 기재의 폭은, 본 개시의 제조 방법에서의 적합성의 관점에서, 0.1m~3.0m가 바람직하다.
- [0114] 다공질 기재의 두께는, 기계 강도의 관점에서, 5 $\mu$ m~50 $\mu$ m가 바람직하다.
- [0115] 다공질 기재는, 105℃ 하에 30분간 방치했을 때의 열수축률이, MD 방향으로 10% 이하인 것이 바람직하고, 5% 이하인 것이 보다 바람직하고, TD 방향으로 5% 이하인 것이 바람직하고, 3% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0116] 다공질 기재의 파단 신도(伸度)는, 기계 강도의 관점에서, MD 방향으로 10% 이상이 바람직하고, 20% 이상이 보다 바람직하고, TD 방향으로 10% 이상이 바람직하고, 20% 이상이 보다 바람직하다. 다공질 기재의 파단

신도는, 온도 20℃의 분위기 중에서, 인장 시험기를 사용해서, 인장 속도 100mm/min으로 인장 시험을 행해서 구한다.

- [0117] 다공질 기재의 걸리값(JIS P8117:2009)은, 기계 강도와 물질투과성의 관점에서, 50초/100cc~800초/100cc가 바람직하다.
- [0118] 다공질 기재의 공공률은, 기계 강도, 핸들링성, 및 물질투과성의 관점에서, 20%~60%가 바람직하다.
- [0119] 다공질 기재의 평균 공경은, 물질투과성의 관점에서, 20nm~100nm가 바람직하다. 다공질 기재의 평균 공경은, ASTM E1294-89에 준거하여 팜 포로미터를 사용해서 측정되는 값이다.
- [0120] [다공질층]
- [0121] 본 개시에 있어서 다공질층은, 내부에 다수의 미세공을 갖고, 이들 미세공이 연결된 구조로 되어 있어, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능하게 된 층이다.
- [0122] 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.
- [0123] 다공질층은, 수지를 함유하는 도공액을 도공해서 형성된다. 따라서, 다공질층은, 수지를 함유한다. 다공질층은, 다공화의 관점에서, 수지 및 필러를 함유하는 도공액을 도공해서 형성되는 것이 바람직하다. 따라서, 다공질층은, 수지 및 필러를 함유하는 것이 바람직하다. 필러는, 무기 필러 및 유기 필러의 어떠한 것이어도 된다. 필러로서는, 다공질층의 다공화 및 내열성의 관점에서, 무기 입자가 바람직하다. 이하, 도공액 및 다공질층에 함유되는 수지 등의 성분에 대하여 설명한다.
- [0124] [수지]
- [0125] 다공질층에 포함되는 수지는, 종류의 한정은 없다. 다공질층에 포함되는 수지로서는, 필러를 고정화하는 기능을 갖는 것(소위, 바인더 수지)이 바람직하다. 다공질층에 포함되는 수지는, 습식 제법에의 적합성의 관점에서, 소수성 수지가 바람직하다. 다공질층에 포함되는 수지는, 복합막이 전지 세퍼레이터에 적용될 경우, 전해액에 안정하며, 전기화학적으로 안정하고, 무기 입자를 고정화하는 기능을 갖고, 전극과 접촉할 수 있는 것이 바람직하다. 다공질층은, 수지를 1종 포함해도 되며 2종 이상 포함해도 된다.
- [0126] 다공질층에 포함되는 수지로서는, 예를 들면, 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴이나 메타크릴로니트릴 등의 비닐니트릴류의 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.
- [0127] 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 있으며, 1종류 또는 2종류 이상을 사용할 수 있다. 폴리불화비닐리덴계 수지는, 유화(乳化) 중합 또는 현탁 중합에 의해 제조할 수 있다.
- [0128] 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), 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리설폰, 폴리케톤, 폴리에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리에테르이미드, 셀룰로오스, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 다공 구조의 형성의 하기 쉬움, 무기 입자와의 결합성, 내산화성 등의 관점에서, 전방향족 폴리아미드가 바람직하다. 전방향족 폴리아미드 중에서도, 성형이 용이한 관점에서, 메타형 전방향족 폴리아미드가 바람직하고, 특히 폴리메타페닐렌이소프탈아미드가 바람직하다.
- [0129] [무기 입자]
- [0130] 다공질층은 필러로서 무기 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 다공질층에 포함되는 무기 입자는, 전해액에 안정하며, 또한, 전기화학적으로 안정한 것이 바람직하다. 다공질층은, 무기 입자를 1종 포함해도 되며 2종 이상 포함해도 된다.
- [0131] 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, 실란커플링제 등에 의해 표면 수식된 것이어도 된다.

[0132] 다공질층에 포함되는 무기 입자의 입자 형상은 임의이며, 구형, 타원형, 판상, 침상, 부정형의 어떠한 것이어도 된다. 무기 입자의 일차입자의 체적 평균 입경은, 다공질층의 성형성, 복합막의 물질투과성, 및 복합막의 미끄럼성의 관점에서, 0.01 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 0.1 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.

[0133] 다공질층이 무기 입자를 함유할 경우, 수지와 무기 입자의 합계량에서 차지하는 무기 입자의 비율은, 예를 들면 30체적%~90체적%이다.

[0134] 다공질층은, 유기 필러나 그 밖의 성분을 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; 폴리실폰, 폴리아크릴로니트릴, 아라미드, 폴리아세탈, 열가소성 폴리이미드 등의 내열성 수지로 이루어지는 입자 등을 들 수 있다.

[0135] 다공질층의 두께는, 기계 강도의 관점에서, 다공질 기재의 편면에 있어서 0.5 $\mu\text{m}$ ~5 $\mu\text{m}$ 가 바람직하다.

[0136] 다공질층의 공공률은, 기계 강도, 핸들링성, 및 물질투과성의 관점에서, 30%~80%가 바람직하다.

[0137] 다공질층의 평균 공경은, 물질투과성의 관점에서, 20nm~100nm가 바람직하다. 다공질층의 평균 공경은, ASTM E1294-89에 준거하여 팜 포로미터를 사용해서 측정되는 값이다.

[0138] [복합막의 특성]

[0139] 복합막의 두께는, 예를 들면 5 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 이고, 전지 세퍼레이터용의 경우, 예를 들면 5 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ 이다.

[0140] 복합막의 걸리값(JIS P8117:2009)은, 기계 강도와 물질투과성의 관점에서, 50초/100cc~800초/100cc가 바람직하다.

[0141] 복합막의 공공률은, 기계 강도, 핸들링성, 및 물질투과성의 관점에서, 30%~60%가 바람직하다.

[0142] 본 개시에 있어서 복합막의 공공률은, 하기의 식에 의해 구한다. 다공질 기재의 공공률 및 다공질층의 공공률도 마찬가지이다.

[0143]  $\text{공공률}(\%) = \{1 - (W_a/d_a + W_b/d_b + W_c/d_c + \dots + W_n/d_n) / t\} \times 100$

[0144]  $W_a, W_b, W_c, \dots, W_n$ 은, 구성 재료 a, b, c, ..., n의 질량( $\text{g}/\text{cm}^3$ )이고,  $d_a, d_b, d_c, \dots, d_n$ 은, 구성 재료 a, b, c, ..., n의 진밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ )이고, t는 막두께(cm)이다.

[0145] [복합막의 용도]

[0146] 복합막의 용도로서는, 예를 들면, 전지 세퍼레이터, 콘텐서용 필름, 가스 필터, 액체 필터 등을 들 수 있으며, 특히 호적한 용도로서, 비수계 이차전지용 세퍼레이터를 들 수 있다.

[0147] (실시예)

[0148] 이하에 실시예를 들어서, 본 발명의 실시형태를 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 수순 등은, 본 개시의 취지를 일탈하지 않는 한 적의(適宜) 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시형태의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 의해 한정적으로 해석되어야 할 것은 아니다.

[0149] <측정 방법, 평가 방법>

[0150] 실시예 및 비교예에 적용한 측정 방법 및 평가 방법은, 하기와 같다.

[0151] [막두께]

[0152] 다공질 기재의 막두께( $\mu\text{m}$ )는, 접촉식의 두께계(미쓰토야의 LITEMATIC)로, 10cm×30cm 내의 임의의 20점을 측정하고, 이것을 평균함으로써 구했다. 측정 단자는 직경 5mm의 원주상의 것을 사용하고, 측정 중에 7g의 하중이 인가되도록 조정했다.

- [0153] [105℃ 하의 열수축률]
- [0154] 다공질 기체를 MD 방향 19cm×TD 방향 6cm의 크기로 3매 잘라내어, 이것을 시료로 했다. 시료의 일단을 클립으로 과지(把持)하고, 고(庫) 내 온도를 105℃로 유지한 오븐 안에, MD 방향이 중력 방향으로 되도록 시료를 매달고, 무장력 상태에서 30분간 방치했다. 30분간의 열처리의 전과 후에, MD 방향 및 TD 방향 각각 시료의 길이를 측정하고, 하기 식에 의해서, MD 방향 및 TD 방향의 열수축률(%)을 산출하여, 시료 3매의 평균값을 산출했다.
- [0155] 열수축률(%)=(열처리 전의 길이-열처리 후의 길이)÷열처리 전의 길이×100
- [0156] [복합막의 건조 상태]
- [0157] 복합막의 수분율을 적외선 수분율계로 측정하고, 건조 상태를 하기와 같이 분류했다.
- [0158] A : 수분율이 1% 미만
- [0159] B : 수분율이 1% 이상 3% 미만
- [0160] C : 수분율이 3% 이상 5% 미만
- [0161] D : 수분율이 5% 이상
- [0162] [복합막의 수축]
- [0163] 건조 공정의 전후에 있어서 복합막의 폭을 측정하여, 수축율(%)을 계산하고, 하기와 같이 분류했다.
- [0164] A : 수축율이 3% 미만
- [0165] B : 수축율이 3% 이상 5% 미만
- [0166] C : 수축율이 5% 이상
- [0167] [복합막의 주름]
- [0168] 건조 공정의 직후 및 권취 후에, 복합막의 외관을 목시로 관찰하여, 주름의 발생을 하기와 같이 분류했다.
- [0169] A : 주름이 없음
- [0170] B : 건조 공정의 직후에 경미한 주름이 있음. 주름은 권취에 의해서 해소함
- [0171] C : 건조 공정의 직후에 주름이 있음. 주름은 권취에 의해서 해소하지 않음
- [0172] [다공질층의 벗겨짐]
- [0173] 복합막을 결점 검사기로 검사하여, 명결점(明缺點)(주변 부분보다 밝은 부분)과 암결점(暗缺點)(주변 부분보다 어두운 부분)을 검출하고, 그 크기(최대경)와 복합막 100㎡당의 개수에 따라, 다공질층의 벗겨짐을 하기와 같이 분류했다. 다공질층이 벗겨지면, 벗겨진 부분은 명결점으로서 검출된다. 벗겨진 다공질층이 복합막 표면에 부착하면, 부착한 부분은 암결점으로서 검출된다.
- [0174] A : 500 $\mu$ m 이하의 결점이 10개 미만이고, 5mm 이하의 결점이 1개 미만
- [0175] B : 500 $\mu$ m 이하의 결점이 10개 이상 50개 미만이고, 5mm 이하의 결점이 1개 미만
- [0176] C : 500 $\mu$ m 이하의 결점이 50개 이상이고, 5mm 이하의 결점이 1개 이상
- [0177] <복합막의 제조>
- [0178] [실시예 1]
- [0179] -건조 장치-
- [0180] 건조 공정을 실시하기 위한 건조 장치로서, 도 2에 나타내는 바와 같은 건조 장치를 준비했다. 건조 장치의 형태는 하기와 같다.
- [0181] 건조 장치는, 반입구 및 반출구를 갖는 금속제의 하우징의 내부에, 건조 수단을 4개 구비하고 있다. 4개의 건조 수단은 각각, 1개의 가열 롤과 1개의 열풍 송풍 수단을 갖고, 당해 가열 롤과 당해 열풍 송풍 수단은, 복합막을 사이에 두고 대향하는 위치에 배치되어 있다. 4개의 가열 롤은, 외주면이 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함한다.

- [0182] 4개의 열풍 송풍 수단은, 공기를 흡입하는 흡기구와 열풍을 분출하는 송풍구를 갖는 케이싱의 내부에, 전열기와 송풍용 팬이 구비되어 있다. 케이싱은, 가열 물에 대항하는 면이 원호상의 곡면으로 되어 있고, 이 곡면에 송풍구가 배치되어 있다. 열풍 송풍 수단이 구비하는 송풍구는, 도 3a에 나타나는 형태예와 같이 나열해서 배치되어 있다.
- [0183] 가열 물의 외주면의 온도, 열풍 송풍 수단으로부터 송풍되는 열풍의 송부구에서의 온도 및 풍속, 복합막에 대한 가열 물의 총 접촉 길이, 및, 건조 장치의 반송 길이 및 반송 속도는, 표 1에 나타내는 바와 같다.
- [0184] -다공질 기재-
- [0185] 다공질 기재로서, 장척상의 폭 1m의 폴리에틸렌 미다공막(PE막)을 준비했다. 당해 폴리에틸렌 미다공막의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0186] -도공액 조제 공정-
- [0187] 폴리메타페닐렌이소프탈아미드(PMIA)를 용매(디메틸아세트아미드와 트리프로필렌글리콜의 혼합 용매)에 용해하고, 거기에 수산화마그네슘을 분산시켜서, 점도 3000cP(센티푸아즈)의 도공액을 조제했다. 도공액의 조성(질량비)은, 폴리메타페닐렌이소프탈아미드:수산화마그네슘:디메틸아세트아미드:트리프로필렌글리콜=4:16:48:32로 했다.
- [0188] -도공 공정, 응고 공정-
- [0189] 상기에서 얻은 도공액(액온 20℃)을 다공질 기재의 양면에 등량 도공하여, 다공질 기재의 양면에 도공층을 형성했다. 도공층 형성 후의 다공질 기재를 응고조에 반송해서 응고액(물:디메틸아세트아미드:트리프로필렌글리콜=40:36:24[질량비]), 액온 30℃)에 침지해서 도공층에 포함되는 수지를 응고시켜서, 복합막을 얻었다.
- [0190] -수세 공정, 건조 공정-
- [0191] 복합막을, 수온 30℃로 제어된 수욕에 반송해서 수세하고, 수세 후의 복합막을, 건조 장치를 통과시켜서 건조시켰다.
- [0192] 상기한 각 공정을 연속적으로 실시하여, 폴리에틸렌 미다공막의 표리(表裏) 양면에 다공질층을 구비한 복합막을 얻었다. 제조한 복합막의 품질 평가의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 그 외의 실시예 및 비교예에 대해서도 마찬가지로 표 1에 나타낸다.
- [0193] [비교예 1~4]
- [0194] 건조 공정의 각 조건을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 복합막을 제작했다.
- [0195] [실시예 2~7]
- [0196] 건조 공정의 각 조건을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 복합막을 제작했다.
- [0197] [실시예 8~10]
- [0198] 다공질 기재를 표 1에 기재된 물성을 갖는 폴리에틸렌 미다공막(PE막)으로 변경하고, 건조 공정의 각 조건을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 복합막을 제작했다.
- [0199] [실시예 11]
- [0200] 도공액 조제 공정에 있어서 폴리메타페닐렌이소프탈아미드를 폴리불화비닐리덴(PVDF)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 복합막을 제작했다.
- [0201] [실시예 12]
- [0202] 다공질 기재를 폴리에틸렌테레프탈레이트 부직포(PET 부직포)로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서 복합막을 제작했다.



[0203]

[표 1]

	다공질 기재			도공 공정		건조 공정						복합막			
	종류	막두께 μm	105℃ 하 MD 방향의 열수축률	도공액에 포함되는 수지	도공면	가열물의 외주면 온도 ℃	열경 수축 수단		복합막에 대한 가열 물의 총 점촉 길이 m	반송 길이 m	반송 속도 m/min	건조 상태	수축	주름	벗겨짐
			%				%	온도 ℃							
비교예 1	PE막	10	3	PMMA	양면	70	설치 없음	10	15	40	D	A	A	C	
비교예 2	PE막	10	3	PMMA	양면	70	설치 없음	35	50	40	A	A	C	C	
비교예 3	PE막	10	3	PMMA	양면	가열 없음	90	15	(10)	40	D	C	C	C	
비교예 4	PE막	10	3	PMMA	양면	90	90	15	15	25	A	B	C	C	
실시예 1	PE막	10	3	PMMA	양면	70	70	15	10	40	A	A	A	A	
실시예 2	PE막	10	3	PMMA	양면	85	90	15	10	70	B	A	A	A	
실시예 3	PE막	10	3	PMMA	양면	90	90	15	10	70	A	B	B	A	
실시예 4	PE막	10	3	PMMA	양면	85	90	5	10	70	C	A	A	B	
실시예 5	PE막	10	3	PMMA	양면	85	90	30	10	70	A	B	B	A	
실시예 6	PE막	10	3	PMMA	양면	85	90	15	5	40	C	A	B	B	
실시예 7	PE막	10	3	PMMA	양면	85	90	15	8	40	B	A	B	A	
실시예 8	PE막	12	6	PMMA	양면	70	70	15	10	70	C	A	A	B	
실시예 9	PE막	12	6	PMMA	양면	85	90	15	10	70	B	A	A	A	
실시예 10	PE막	12	6	PMMA	양면	90	90	15	10	70	A	B	B	A	
실시예 11	PE막	10	3	PVDF	양면	70	70	15	10	40	A	A	A	A	
실시예 12	PET 부직포	20	1.5	PMMA	양면	70	70	15	10	40	A	A	A	A	

[0204]

[0205]

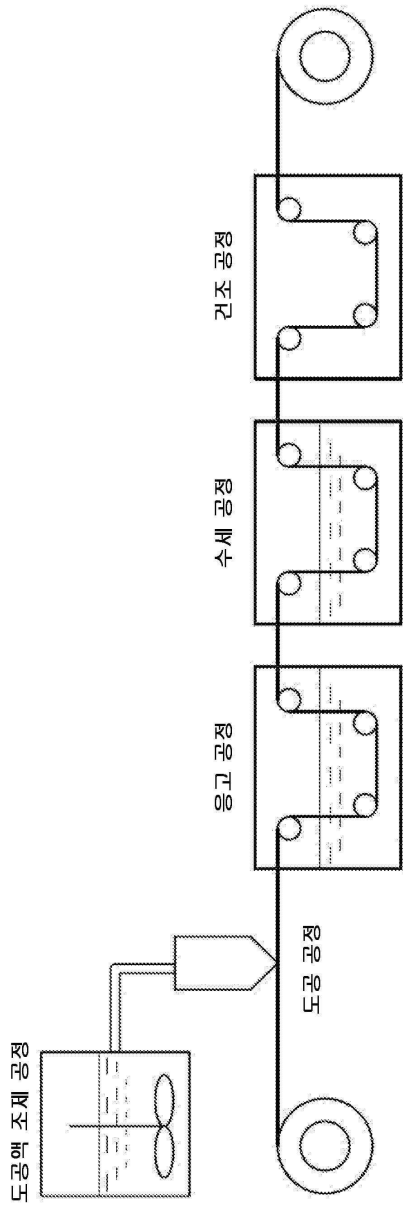
2015년 3월 27일에 출원된 일본국 출원번호 제2015-67607호의 개시문, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 도입된다.

[0206]

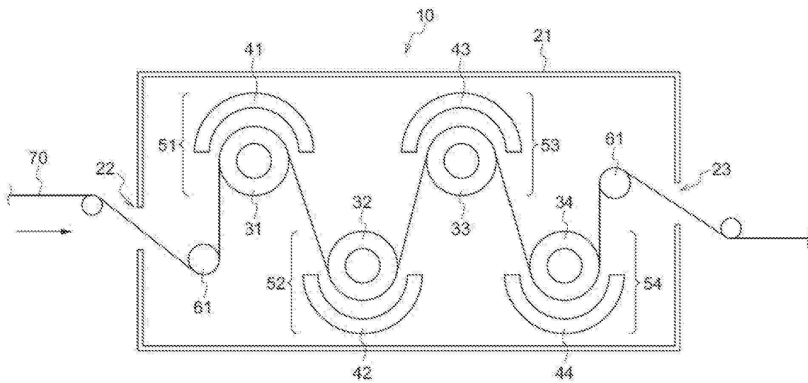
본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허출원, 및 기술규격은, 개개의 문헌, 특허출원, 및 기술규격이 참조에 의해 도입되는 것이 구체적이며 또한 개별로 기재된 경우와 같은 정도로, 본 명세서 중에 참조에 의해 도입된다.

도면

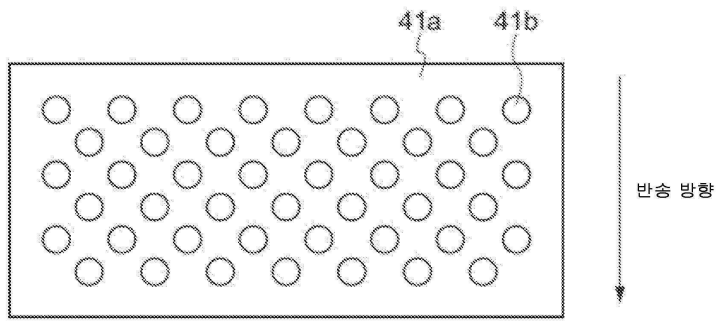
도면1



도면2



도면3a



도면3b

