



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월22일
(11) 등록번호 10-1910510
(24) 등록일자 2018년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1653 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0025185
(22) 출원일자 2018년03월02일
심사청구일자 2018년03월02일
(65) 공개번호 10-2018-0101253
(43) 공개일자 2018년09월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-041092 2017년03월03일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160094846 A*
KR1020120003864 A*
KR1020170020764 A
KR1020160100816 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 신카와 2조메 27반 1고
(72) 발명자
아즈마, 유이치로
일본 792-0015 에히메켄 니이하마시 오에쵸 1반
1고 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
양영준, 조성신, 허현주, 이석재

전체 청구항 수 : 총 5 항

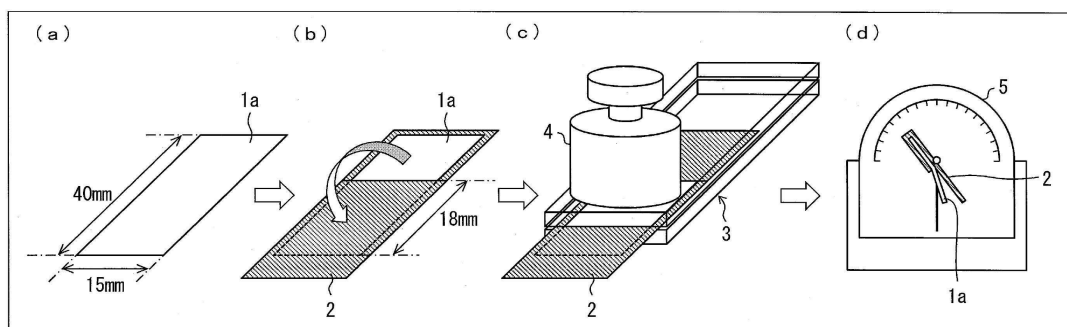
심사관 : 장정아

(54) 발명의 명칭 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터

(57) 요약

가압 전후의 투기도 차가 작은 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 제공한다. 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리에틸렌 다공질 필름의, TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 평균이 5.0% 이상이고, 또한 TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 차가 3.5% 이하이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 2/1673 (2013.01)

H01M 2/1686 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터이며,

상기 폴리올레핀 다공질 필름은, TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 평균이 $5.0\%/(g/m^2)$ 이상이고, 또한 TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 차가 $3.5\%/(g/m^2)$ 이하인, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터.

(여기서, 단위 면적당 중량당의 주름 방지율은 하기 식 (1)로부터 구해진다.

$$\text{단위 면적당 중량당의 주름 방지율} = \text{주름 회복각} / \text{단위 면적당 중량} / 180 \times 100 \quad (1)$$

식 (1) 중, 주름 회복각은, JIS L 1059-1(2009)에 규정되는 4.9N 하중법에 의해 측정되는 값임)

청구항 2

제1항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터와 절연성 다공질층을 구비하는, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 절연성 다공질층은 폴리아미드계 수지를 포함하는, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터.

청구항 4

정극과, 제1항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 제2항 또는 제3항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 부극이 이 순서로 배치되어 이루어지는, 비수 전해액 이차 전지용 부재.

청구항 5

제1항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 제2항 또는 제3항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구비하는, 비수 전해액 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터, 비수 전해액 이차 전지용 부재 및 비수 전해액 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지 등의 비수 전해액 이차 전지는, 현재, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화 및 휴대 정보 단말기 등의 기기에 사용하는 전지, 또는 차량 탑재용의 전지로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 이러한 비수 전해액 이차 전지에 있어서의 세퍼레이터로서는, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름이 주로 사용되고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 이온 투과성 및 기계 강도가 우수한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 제공하기 위하여 유용한 다공질 기재로서, 공극의 평균 구멍 직경, 기공률 및 찌르기 강도 등을 특정한 범위로 한 폴리에틸렌 미다공막이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2002-88188호 공보(2002년 3월 27일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 전지로의 실장 시에, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 대하여 압력이 가해진다. 상술한 바와 같은 종래 기술에서는, 전지로의 실장 시에 세퍼레이터에 대하여 가해지는 압력이 고려되어 있지 않다. 이러한 종래 기술에서는, 상기 압력에 의한 공극의 변형으로 투기도가 저하되고, 그 결과, 리튬 이온의 이동도가 저하되는 경우가 있었다.

[0007] 본 발명의 일 형태는, 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 가압 전후의 투기도 차가 작은 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터이며, 상기 폴리올레핀 다공질 필름은, TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 평균이 5.0% 이상이고, 또한 TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 차가 3.5% 이하이다.

[0009] (여기서, 단위 면적당 중량당의 주름 방지율은 하기 식 (1)로부터 구해진다.

[0010]
$$\text{단위 면적당 중량당의 주름 방지율} = \text{주름 회복각} / \text{단위 면적당 중량} / 180 \times 100 \quad (1)$$

[0011] 식 (1) 중, 주름 회복각은, JIS L 1059-1(2009)에 규정되는 4.9N 하중법에 의해 측정되는 값임)

[0012] 본 발명의 일 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 본 발명의 일 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터와 절연성 다공질층을 구비한다.

[0013] 본 발명의 일 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 부재는, 정극과, 본 발명의 일 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 부극이 이 순서로 배치되어 이루어진다.

[0014] 본 발명의 일 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지는, 본 발명의 일 형태에 관한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구비한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 일 형태에 의하면, 가압 전후의 투기도 차가 작은 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은, 4.9N 하중법에 의한 주름 회복각의 측정 방법을 설명한 모식도이다.

도 2는, 가압 후의 투기도의 측정 방법을 설명한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 일 실시 형태에 대하여 이하에 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은, 이하에 설명하는 각 구성에 한정되는 것은 아니고, 특허 청구범위에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서에 있어서 특기하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는, 「A 이상 B 이하」를 의미한다.

[0018] [1. 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터]

- [0019] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터이며, 상기 폴리올레핀 다공질 필름은, TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 평균이 5.0% 이상이고, 또한 TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 차가 3.5% 이하이다.
- [0020] 또한, 본 명세서에 있어서, 폴리올레핀 다공질 필름의 MD(Machine Direction)란, 폴리올레핀 다공질 필름의 제조 시의 반송 방향을 의도하고 있다. 또한, 폴리올레핀 다공질 필름의 TD(Transverse Direction)란, 폴리올레핀 다공질 필름의 MD에 수직인 방향을 의도하고 있다.
- [0021] <폴리올레핀 다공질 필름>
- [0022] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하고, 바람직하게는 폴리올레핀 다공질 필름으로 이루어진다. 폴리올레핀 다공질 필름은, 그 내부에 연결된 세공을 다수 갖고 있어, 한쪽 면으로부터 다른 쪽의 면에 기체 및 액체를 통과시키는 것이 가능하게 되어 있다. 상기 폴리올레핀 다공질 필름은, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 후술하는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 기재가 될 수 있다. 폴리올레핀 다공질 필름은, 전지가 발열했을 때에 용융하여 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 무공화(無孔化)함으로써, 당해 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 섯 다운 기능을 부여하는 것일 수 있다.
- [0023] 여기서, 「폴리올레핀 다공질 필름」이란, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 필름이다. 또한, 「폴리올레핀계 수지를 주성분으로 한다」란, 다공질 필름에서 차지하는 폴리올레핀계 수지의 비율이, 다공질 필름을 구성하는 재료 전체의 50체적% 이상, 바람직하게는 90체적% 이상이고, 보다 바람직하게는 95체적% 이상인 것을 의미한다. 또한, 이하에서는 폴리올레핀 다공질 필름을 간단히 「다공질 필름」이라고도 칭한다.
- [0024] 상기 다공질 필름의 주성분인 폴리올레핀계 수지는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 열가소성 수지인, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 및/또는 1-헥센 등의 단량체가 중합되어 이루어지는 단독 중합체 및 공중합체를 들 수 있다. 즉, 단독 중합체로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부텐 등, 공중합체로서는 에틸렌-프로필렌 공중합체 등을 들 수 있다. 다공질 필름은, 이들 폴리올레핀계 수지를 단독으로 포함하는 층, 또는 이들 폴리올레핀계 수지의 2종 이상을 포함하는 층일 수 있다. 이 중, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저운에서 저지(섯 다운)할 수 있기 때문에, 폴리에틸렌이 보다 바람직하고, 특히 에틸렌을 주체로 하는 고분자량의 폴리에틸렌이 바람직하다. 또한, 다공질 필름은 당해 층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리올레핀 이외의 성분을 포함하는 것도 무방하다.
- [0025] 폴리에틸렌으로서, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 폴리에틸렌(에틸렌- α -올레핀 공중합체) 및 초고분자량 폴리에틸렌 등을 들 수 있다. 이 중, 초고분자량 폴리에틸렌이 더욱 바람직하고, 중량 평균 분자량이 5×10^5 내지 15×10^6 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하다. 특히, 폴리올레핀계 수지에 중량 평균 분자량이 100만 이상인 고분자량 성분이 포함되어 있으면, 다공질 필름 및 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 강도가 향상되므로 보다 바람직하다.
- [0026] 상기 다공질 필름은, TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 평균이 5.0% 이상이고, 또한 TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 차가 3.5% 이하이다.
- [0027] 단위 면적당 중량당의 주름 방지율은, 주름지기 어려움, 즉, 다공질 필름의 복원력의 강도를 나타낸다. 여기서, 단위 면적당 중량당의 주름 방지율은 하기 식 (1)로부터 구해진다.
- [0028] 단위 면적당 중량당의 주름 방지율=주름 회복각/단위 면적당 중량/180 \times 100 (1)
- [0029] 식 (1) 중, 주름 회복각은 JIS L 1059-1(2009)에 규정되는 4.9N 하중법에 의해 측정되는 값이다.
- [0030] 이하에 4.9N 하중법의 개요를 설명한다. 도 1은, 4.9N 하중법에 의한 주름 회복각의 측정 방법을 설명한 모식도이다. 여기에서는, 주름 회복각의 측정은, 23℃, 50% RH의 환경 하에서 실시된다. 먼저, 도 1의 (a)에 도시하는 바와 같이, 다공질 필름으로부터 40mm \times 15mm의 시험편(1a)을 잘라낸다.
- [0031] 그리고, 도 1의 (b)에 도시하는 바와 같이, 시험편(1a)을 시험편 홀더(2)에 끼운다. 시험편 홀더(2)는, 길이가 다른 2매의 금속제 평판의 일단부가 고정된 것이다. 여기서, 시험편(1a)의 시험편 홀더(2)에 끼워져 있는 부분의 길이는, 긴 변 방향으로 18mm가 된다. 한편, 시험편(1a)의 시험편 홀더(2)로부터 나와 있는 부분의 길이는,

긴 변 방향으로 22mm가 된다. 이 시험편(1a)의 시험편 홀더(2)로부터 나와 있는 부분을 접는다.

[0032] 이어서, 도 1의 (c)에 도시하는 바와 같이, 시험편 홀더(2)를, 긴 변이 95mm, 짧은 변이 20mm인 프레스 홀더(3)에 끼우고, 프레스 홀더(3)의 시험편(1a)이 존재하는 일단부측에 무게 500g(즉, 4.9N), 직경 40mm의 추(4)를 싣는다. 프레스 홀더(3)는, 2매의 플라스틱제 플레이트(예를 들어, 아크릴판)의 일단부가 고정된 것이다. 프레스 홀더(3)에 추(4)를 싣은 상태에서 5분간 방치한다. 그 후, 추(4)를 제거하고, 프레스 홀더(3)로부터 시험편 홀더(2)를 발취한다.

[0033] 시험편(1a)에 접촉하지 않도록 하면서, 도 1의 (d)에 도시하는 바와 같이, 시험편 홀더(2)를 4.9N 몬산토형 주름 회복각 측정 시험기(5)에 설치한다. 여기서, 시험편(1a)의 시험편 홀더(2)로부터 나와 있는 부분이 상시 연직 방향으로 현수되게 조정한다. 이 상태에서 5분간 방치한다. 그 후, 4.9N 몬산토형 주름 회복각 측정 시험기(5)의 분도기 눈금을 판독한다. 이것에 의해 판독된 각도를 주름 회복각으로 한다. 주름 회복각은, 시험편(1a)의 꺾임선을 사이에 둔 양단이 만드는 각도이고, 개각도라고도 칭해진다. 주름 회복각의 측정은 1 조건당 3회 실시하고, 그 평균값을 전술한 식 (1)에 있어서의 주름 회복각으로 함으로써 단위 면적당 중량당의 주름 방지율을 산출한다. 4.9N 몬산토형 주름 회복각 측정 시험기(5)로서는, 예를 들어 몬산토·리커버리 테스터(다이에 가가꾸 세이끼 세이사쿠쇼제, 형식: MR-1)를 사용할 수 있다.

[0034] 또한, 상기 단위 면적당 중량은 다공질 필름의 1제곱미터당의 중량을 나타낸다.

[0035] 본 명세서에 있어서, TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율은, 다공질 필름의 TD가 긴 변 방향(40mm)이 되도록 제작된 시험편을 사용하여 얻어진, 단위 면적당 중량당의 주름 방지율을 의미한다. 또한, MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율이란, 다공질 필름의 MD가 긴 변 방향(40mm)이 되도록 제작된 시험편을 사용하여 얻어진, 단위 면적당 중량당의 주름 방지율을 의미한다.

[0036] 「TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 평균이 5.0% 이상이다」란, 하기 식 (2)로부터 구해지는 값이 5.0% 이상인 것을 나타낸다.

[0037]
$$(\text{TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율} + \text{MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율}) / 2 \quad (2)$$

[0038] 본 명세서에 있어서, 「TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 평균」을 「평균 주름 방지율」이라고도 칭한다. 평균 주름 방지율이 너무 낮은 경우, 공공(空孔)을 형성하고 있는 수지의 강도가 낮고, 공공의 복원력이 작다. 그로 인해, 전극 또는 전지의 조립 시에 가해진 응력에 의해 다공질 필름의 구멍이 찌부러진 채 존재하게 된다고 생각되고, 그 결과, 리튬 이온의 이동도가 저하되기 쉽다. 평균 주름 방지율이 5.0% 이상이면, 전극 또는 전지의 조립 시에 응력이 가해져도 다공질 필름의 구멍이 변형되어도, 원래의 형태로 복원되기 쉽기 때문에, 리튬 이온의 이동도가 저하되기 어렵다. 평균 주름 방지율은 5.5% 이상인 것이 바람직하고, 6.0% 이상인 것이 보다 바람직하다. 평균 주름 방지율의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 8.0% 이하여도 된다.

[0039] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터에 있어서는, 다공질 필름의 평균 주름 방지율이 높은 것에 더해, 주름 방지율의 차가 작은 것이 바람직하다. 「TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 차가 3.5% 이하이다」란, 하기 식 (3)으로부터 구해지는 값이 3.5% 이하인 것을 나타낸다.

[0040]
$$|\text{TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율} - \text{MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율}| \quad (3)$$

[0041] 본 명세서에 있어서, 「TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율과 MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율의 차」를 「주름 방지율의 차」라고도 칭한다. 다공질 필름의 연신 조건에 따라, 다공질 필름의 구멍에는 TD와 MD 사이에 이방성이 생길 수 있다. 그로 인해, 구멍의 변형 용이성에도 방향성이 생길 수 있다. 그리고, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는 곡면 또는 각을 갖는 부재에 압박되면서 실장될 수 있다. 평균 주름 방지율이 높아도 주름 방지율의 차가 너무 크면, 이 실장 시에 있어서, 다공질 필름의 구멍이 그의 장축 방향으로 잡아늘려지듯이 변형된다. 이에 의해, 구멍의 개구부가 작아져, 국소적으로 리튬 이온의 이동도가 저하된다고 생각된다. 주름 방지율의 차가 3.5% 이하이면, 구멍의 이방성이 작다. 그로 인해, 전극 또는 전지의 조립 시에 응력이 가해져도, 구멍이 한 방향으로 변형되는 것을 방지할 수 있고, 그로 인해, 리튬 이온의 이동도가 저하되기 어렵다. 주름 방지율의 차는 3.0% 이하인 것이 바람직하고, 2.0% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 하기 식 (4)로부터 구해지는 값이 상기의 범위여도 된다.

[0042]
$$(\text{TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율} - \text{MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율}) \quad (4)$$

- [0043] 다공질 필름의 두께는 4 내지 40 μm 인 것이 바람직하고, 5 내지 20 μm 인 것이 보다 바람직하다. 다공질 필름의 두께가 4 μm 이상이면, 전지의 내부 단락을 충분히 방지할 수 있기 때문에, 바람직하다. 한편, 다공질 필름의 두께가 40 μm 이하이면, 비수 전해액 이차 전지의 대형화를 방지할 수 있기 때문에, 바람직하다.
- [0044] 다공질 필름의 단위 면적당 중량은, 전지의 중량 에너지 밀도 및 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있도록, 통상 4 내지 20g/m²인 것이 바람직하고, 5 내지 12g/m²인 것이 보다 바람직하다.
- [0045] 다공질 필름의 투기도는, 걸리값으로 30 내지 500sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 300sec/100mL인 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터가 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0046] 다공질 필름의 공극률은 20 내지 80체적%인 것이 바람직하고, 30 내지 75체적%인 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 전해액의 유지량을 높임과 함께, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 확실하게 저지(셋 다운)할 수 있다.
- [0047] 다공질 필름이 갖는 세공의 구멍 직경은 0.3 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.14 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있고, 또한 전극을 구성하는 입자의 파고들을, 보다 방지할 수 있다.
- [0048] <다공질 필름의 제조 방법>
- [0049] 상기 다공질 필름의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 폴리올레핀계 수지와 첨가제를 용융 혼련하고, 압출함으로써 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을 제작하고, 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 연신하는 방법을 들 수 있다.
- [0050] 구체적으로는, 이하에 나타내는 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.
- [0051] (A) 폴리올레핀계 수지와, 첨가제를 혼련기에 가하여 용융 혼련하여, 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정,
- [0052] (B) 상기 공정 (A)에서 얻어진 용융한 폴리올레핀 수지 조성물을 압출기의 T 다이로부터 압출하고, 냉각하면서 시트상으로 성형함으로써, 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정,
- [0053] (C) 상기 공정 (B)에서 얻어진 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을 연신하는 공정,
- [0054] (D) 상기 공정 (C)에서 연신된 폴리올레핀 수지 조성물을, 세정액을 사용하여 세정하는 공정,
- [0055] (E) 상기 공정 (D)에서 세정된 폴리올레핀 수지 조성물을, 건조 및/또는 열 고정함으로써, 폴리올레핀 다공질 필름을 얻는 공정.
- [0056] 또한, 상기 세정하는 공정(공정 (D))은, 상기 연신하는 공정(공정 (C)) 전에 실시해도 된다.
- [0057] 공정 (A)에 있어서의 폴리올레핀계 수지의 사용량은, 얻어지는 폴리올레핀 수지 조성물의 중량을 100중량%로 한 경우, 5중량% 내지 50중량%인 것이 바람직하고, 10중량% 내지 30중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0058] 공정 (A)에 있어서의 첨가제로서는, 탄산칼슘 등의 수용성 무기 화합물류, 프탈산디옥틸 등의 프탈산에스테르류, 올레일알코올 등의 불포화 고급 알코올, 스테아릴알코올 등의 포화 고급 알코올, 파라핀 왁스 등의 저분자량의 폴리올레핀계 수지, 석유 수지, 및 유동 파라핀 등을 들 수 있다. 석유 수지로서는, 이소프렌, 펜텐 및 펜타디엔 등의 C5 석유 유분을 주원료에 중합한 지방족 탄화수소 수지; 인덴, 비닐톨루엔 및 메틸스티렌 등의 C9 석유 유분을 주원료에 중합한 방향족 탄화수소 수지; 그들의 공중합 수지; 상기 수지를 수소화한 지환족 포화 탄화수소 수지; 및 그들의 혼합물을 들 수 있다. 이들 첨가제는 단독으로 사용해도 되고, 조합하여 사용해도 된다. 그 중에서도, 구멍 형성제로서 기능하는 수용성 무기 화합물류 또는 유동 파라핀과, 석유 수지와 조합이 바람직하다.
- [0059] 연신은 상기 공정 (C)에서만 행해도 되고, 상기 공정 (B) 및 (C)에서 행해도 된다. 연신은, MD 방향과 TD 방향의 양쪽 방향으로 행하는 것이 바람직하다. 연신에는, 척으로 시트의 끝을 파지하여 잡아 늘이는 방법을 사용해도 되고, 시트를 반송하는 롤의 회전 속도를 바꿈으로써 잡아 늘이는 방법을 사용해도 되고, 한 쌍의 롤을 사용하여 시트를 압연하는 방법을 사용해도 된다.
- [0060] 상기 공정 (C)에서만 연신을 행하는 경우에는, MD 방향으로 연신한 후, 계속하여 TD 방향으로 연신하는 축차 2축 연신으로 해도 되고, MD 방향으로의 연신과 TD 방향으로의 연신을 동시에 행하는 동시 2축 연신으로 해도 된다. 또한, 상기 공정 (B) 및 (C)에서 연신을 행하는 경우에는, 공정 (B)에 있어서 MD 방향으로 연신한 후에, 공정 (C)에 있어서 MD 방향 및/또는 TD 방향으로 연신하는 것이 바람직하다.

- [0061] 연신의 왜곡 속도는 150 내지 3000%/min으로 행하는 것이 바람직하고, 200 내지 2400%/min으로 행하는 것이 보다 바람직하다. 또한, MD 방향으로의 연신의 왜곡 속도(MD 왜곡 속도)와 TD 방향으로의 연신의 왜곡 속도(TD 왜곡 속도)의 차를, 0 내지 1600%/min의 범위로 제어하는 것이 바람직하고, 200 내지 1200%/min으로 제어하는 것이 보다 바람직하다.
- [0062] MD 방향으로 연신할 때의 연신 배율은, 바람직하게는 1.2배 이상, 7배 미만이고, 보다 바람직하게는 1.4배 이상, 6.5배 이하이다.
- [0063] TD 방향으로 연신할 때의 연신 배율은, 바람직하게는 3배 이상, 7배 미만이고, 보다 바람직하게는 4.5배 이상, 6.5배 이하이다.
- [0064] 연신 온도는 130℃ 이하가 바람직하고, 110℃ 내지 120℃가 보다 바람직하다.
- [0065] 공정 (D)에 있어서 사용되는 세정액은, 구멍 형성제 등의 불필요한 첨가제를 제거할 수 있는 용매라면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 염산 수용액, 헵탄, 디클로로메탄 등을 들 수 있다.
- [0066] 공정 (E)에 있어서, 세정한 폴리올레핀 수지 조성물을 건조 및/또는 특정한 온도에서 열 처리함으로써, 열 고정을 행한다. 상기 건조에 있어서의 건조 온도는 실온인 것이 바람직하다. 상기 열 고정은 110℃ 이상, 140℃ 이하가 바람직하고, 115℃ 이상, 135℃ 이하가 보다 바람직하다. 또한, 상기 열 고정은, 바람직하게는 0.5분 이상, 60분 이하, 보다 바람직하게는 1분 이상, 30분 이하의 시간을 들여서 실시된다.
- [0067] 상기 다공질 필름의 제조 방법에 있어서, 첨가제 및 왜곡 속도를 조정함으로써, 얻어지는 다공질 필름에 존재하는 공극(공공)의 이방성, 및 공극을 형성하는 수지의 강도를 적합하게 조절할 수 있다. 왜곡 속도의 조정으로서는, 특히 2축 연신을 행하고, 각각의 연신 축 방향의 왜곡 속도를 상기의 관계로 적절히 조정하는 것을 들 수 있다. 그 결과, 상기 다공질 필름의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율을 적합한 범위로 제어할 수 있다.
- [0068] [2. 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터]
- [0069] 본 발명의 다른 실시 형태에서는, 세퍼레이터로서, 상기 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터와, 절연성 다공질층을 구비한 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 사용해도 된다. 다공질 필름에 대해서는 전술한 바와 같이 때문에, 여기에서는 절연성 다공질층에 대하여 설명한다. 또한, 이하에서는, 절연성 다공질층을 간단히 「다공질층」이라고도 칭한다.
- [0070] <다공질층>
- [0071] 다공질층은 통상, 수지를 포함하여 이루어지는 수지층이고, 바람직하게는 내열층 또는 접착층이다. 다공질층을 구성하는 수지는, 다공질층이 요구하는 기능을 갖고, 전지의 전해액에 불용이고, 또한 그 전지의 사용 범위에 있어서 전기 화학적으로 안정되는 것이 바람직하다.
- [0072] 다공질층은 필요에 따라, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 편면 또는 양면에 적층된다. 다공질 필름의 편면에 다공질층이 적층되는 경우에는, 당해 다공질층은, 바람직하게는 비수 전해액 이차 전지로 했을 때의, 다공질 필름에 있어서의 정극과 대향하는 면에 적층되고, 보다 바람직하게는 정극과 접하는 면에 적층된다.
- [0073] 다공질층을 구성하는 수지로서는, 예를 들어 폴리올레핀; (메트)아크릴레이트계 수지; 불소 함유 수지; 폴리아미드계 수지; 폴리이미드계 수지; 폴리에스테르계 수지; 고무류; 융점 또는 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 수지; 수용성 중합체 등을 들 수 있다.
- [0074] 상술한 수지 중, 폴리올레핀, 폴리에스테르계 수지, 아크릴레이트계 수지, 불소 함유 수지, 폴리아미드계 수지 및 수용성 중합체가 바람직하다. 폴리아미드계 수지로서는, 전체 방향족 폴리아미드(아라미드 수지)가 바람직하다. 폴리에스테르계 수지로서는, 폴리아릴레이트 및 액정 폴리에스테르가 바람직하다.
- [0075] 다공질층은 미립자를 포함해도 된다. 본 명세서에 있어서의 미립자란, 일반적으로 필러라고 칭해지는 유기 미립자 또는 무기 미립자이다. 따라서, 다공질층이 미립자를 포함하는 경우, 다공질층에 포함되는 상술한 수지는, 미립자끼리, 그리고 미립자와 다공질 필름을 결합시키는 결합제 수지로서의 기능을 갖는 것이 된다. 또한, 상기 미립자는, 절연성 미립자가 바람직하다.
- [0076] 다공질층에 포함되는 유기 미립자로서는, 수지를 포함하는 미립자를 들 수 있다.
- [0077] 다공질층에 포함되는 무기 미립자로서는, 구체적으로는 예를 들어 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 히드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄,

베마이트, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 질화티타늄, 알루미늄(산화알루미늄), 질화알루미늄, 마이카, 제올라이트 및 유리 등의 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 이들 무기 미립자는 절연성 미립자이다. 상기 미립자는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

- [0078] 상기 미립자 중, 무기물을 포함하는 미립자가 적합하고, 실리카, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 알루미늄, 마이카, 제올라이트, 수산화알루미늄 또는 베마이트 등의 무기 산화물을 포함하는 미립자가 보다 바람직하고, 실리카, 산화마그네슘, 산화티타늄, 수산화알루미늄, 베마이트 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종류의 미립자가 더욱 바람직하고, 알루미늄이 특히 바람직하다.
- [0079] 다공질층에 있어서의 미립자의 함유량은, 다공질층의 1 내지 99체적%인 것이 바람직하고, 5 내지 95체적%인 것이 보다 바람직하다. 미립자의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 미립자끼리의 접촉에 의해 형성되는 공극이 수지 등에 의해 폐색되는 일이 적어진다. 따라서, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있음과 함께, 단위 면적당의 중량을 적절한 값으로 할 수 있다.
- [0080] 미립자는, 입자 또는 비표면적이 서로 다른 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0081] 다공질층의 두께는, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 편면당, 0.5 내지 15 μm 인 것이 바람직하고, 2 내지 10 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0082] 다공질층의 두께가 1 μm 미만이면, 전지의 파손 등에 의한 내부 단락을 충분히 방지할 수 없는 경우가 있다. 또한, 다공질층에 있어서의 전해액의 유지량이 저하되는 경우가 있다. 한편, 다공질층의 두께가 양면의 합계로 30 μm 를 초과하면, 레이트 특성 또는 사이클 특성이 저하되는 경우가 있다.
- [0083] 다공질층의 단위 면적당의 중량(편면당)은 1 내지 20g/m²인 것이 바람직하고, 4 내지 10g/m²인 것이 보다 바람직하다.
- [0084] 또한, 다공질층의 1제곱미터당 포함되는 다공질층 구성 성분의 체적(편면당)은 0.5 내지 20cm³인 것이 바람직하고, 1 내지 10cm³인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 7cm³인 것이 더욱 바람직하다.
- [0085] 다공질층의 공극률은, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있도록, 20 내지 90체적%인 것이 바람직하고, 30 내지 80 체적%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질층이 갖는 세공의 구멍 직경은, 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터가 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있도록, 3 μm 이하인 것이 바람직하고, 1 μm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0086] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 두께는 5.5 μm 내지 45 μm 인 것이 바람직하고, 6 μm 내지 25 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0087] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 투기도는, 질리값으로 30 내지 1000sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 800sec/100mL인 것이 보다 바람직하다.
- [0088] <다공질층의 제조 방법>
- [0089] 다공질층의 제조 방법으로서, 예를 들어 후술하는 도공액을 상술한 다공질 필름의 표면에 도포하고, 건조시킴으로써 다공질층을 석출시키는 방법을 들 수 있다.
- [0090] 다공질층의 제조 방법에 사용되는 도공액은 통상, 수지를 용매에 용해시킴과 함께, 미립자를 분산시킴으로써 제조될 수 있다. 여기서, 수지를 용해시키는 용매는, 미립자를 분산시키는 분산매를 겸하고 있다. 여기서, 수지는 용매에 용해되지 않고, 에멀션으로서 포함되어 있어도 된다.
- [0091] 상기 용매는, 다공질 필름에 악영향을 미치지 않고, 상기 수지를 균일하게 또한 안정적으로 용해하고, 상기 미립자를 균일하게 또한 안정적으로 분산시킬 수 있으면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 용매로서는, 구체적으로는, 예를 들어 물 및 유기 용매를 들 수 있다. 상기 용매는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0092] 도공액은, 원하는 다공질층을 얻기 위하여 필요한 수지 고형분(수지 농도) 또는 미립자량 등의 조건을 충족할 수 있으면, 어떤 방법으로 형성되어도 된다. 도공액의 형성 방법으로서, 구체적으로는, 예를 들어 기계 교반법, 초음파 분산법, 고압 분산법 및 미디어 분산법 등을 들 수 있다. 또한, 상기 도공액은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 상기 수지 및 미립자 이외의 성분으로서, 분산제, 가소제, 계면 활성제 및 pH 조정제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.

- [0093] 도공액의 다공질 필름에 대한 도포 방법은, 즉 폴리올레핀 다공질 필름의 표면에 대한 다공질층의 형성 방법은 특별히 제한되는 것은 아니다. 필요에 따라 친수화 처리가 실시된 다공질 필름의 표면에 다공질층을 형성해도 된다.
- [0094] 다공질층의 형성 방법으로서, 예를 들어 도공액을 다공질 필름의 표면에 직접 도포한 후, 용매(분산매)를 제거하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포하고, 용매(분산매)를 제거하여 다공질층을 형성한 후, 이 다공질층과 다공질 필름을 압착시키고, 이어서 지지체를 박리하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포한 후, 도포면에 다공질 필름을 압착시키고, 이어서 지지체를 박리한 후에 용매(분산매)를 제거하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0095] 도공액의 도포 방법으로서, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있고, 예를 들어 그라비아 코터법, 딥 코터법, 바 코터법 및 다이 코터법 등을 들 수 있다.
- [0096] 용매의 제거 방법은, 건조에 의한 방법이 일반적이다. 또한, 도공액에 포함되는 용매를 다른 용매로 치환하고 나서 건조를 행해도 된다.
- [0097] [3. 비수 전해액 이차 전지용 부재]
- [0098] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지용 부재는, 정극과, 상술한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 부극이 이 순서로 배치되어 이루어지는 비수 전해액 이차 전지용 부재이다.
- [0099] <정극>
- [0100] 정극으로서, 일반적으로 비수 전해액 이차 전지의 정극으로서 사용되는 것이면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 정극 활물질 및 결합제 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조를 구비하는 정극 시트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 활물질층은, 도전제 및/또는 결합제를 더 포함해도 된다.
- [0101] 상기 정극 활물질로서, 예를 들어 리튬 이온을 도프·탈도프 가능한 재료를 들 수 있다. 당해 재료로서, 구체적으로는, 예를 들어 V, Mn, Fe, Co 및 Ni 등의 전이 금속을 적어도 1종류 포함하고 있는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다.
- [0102] 상기 도전제로서, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열분해 탄소류, 탄소 섬유 및 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 상기 도전제는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0103] 상기 결합제로서, 예를 들어 폴리불화비닐리덴 등의 불소계 수지, 아크릴 수지, 및 스티렌 부타디엔 고무 등을 들 수 있다. 또한, 결합제는 증점제로서의 기능도 갖고 있다.
- [0104] 상기 정극 집전체로서, 예를 들어 Al, Ni 및 스테인리스 등의 도전체를 들 수 있다. 그 중에서도, 박막으로 가공하기 쉽고, 저렴한 점에서, Al이 보다 바람직하다.
- [0105] 시트상 정극의 제조 방법으로서, 예를 들어 정극 활물질, 도전제 및 결합제를 정극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 정극 활물질, 도전제 및 결합제를 페이스트상으로 한 후, 당해 페이스트를 정극 집전체에 도공하고, 건조한 후에 가압해서 정극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0106] <부극>
- [0107] 부극으로서, 일반적으로 비수 전해액 이차 전지의 부극으로서 사용되는 것이면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 부극 활물질 및 결합제 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조를 구비하는 부극 시트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 활물질층은 도전제를 더 포함해도 된다.
- [0108] 상기 부극 활물질로서, 예를 들어 리튬 이온을 도프·탈도프 가능한 재료, 리튬 금속 또는 리튬 합금 등을 들 수 있다. 당해 재료로서, 예를 들어 탄소질 재료를 들 수 있다. 탄소질 재료로서, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙 및 열분해 탄소류 등을 들 수 있다.
- [0109] 상기 부극 집전체로서, 예를 들어 Cu, Ni 및 스테인리스 등을 들 수 있고, 특히 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 또한 박막으로 가공하기 쉬운 점에서, Cu가 보다 바람직하다.
- [0110] 시트상 부극의 제조 방법으로서, 예를 들어 부극 활물질을 부극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 부극 활물질을 페이스트상으로 한 후, 당해 페이스트를 부극 집전체에 도공하고, 건조한

후에 가압해서 부극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다.

[0111] 상기 페이스트에는, 바람직하게는 상기 도전체 및 상기 결합제가 포함된다.

[0112] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지용 부재의 제조 방법으로서, 예를 들어 상기 정극과, 상술한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터와, 상기 부극을 이 순서로 배치하는 방법을 들 수 있다. 또한, 비수 전해액 이차 전지용 부재의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 종래 공지된 제조 방법을 채용할 수 있다.

[0113] [4. 비수 전해액 이차 전지]

[0114] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지는, 상술한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 또는 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구비한다.

[0115] 비수 전해액 이차 전지의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 종래 공지의 제조 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 상술한 방법으로 비수 전해액 이차 전지용 부재를 형성한 후, 비수 전해액 이차 전지의 하우징이 되는 용기에 당해 비수 전해액 이차 전지용 부재를 넣는다. 이어서, 당해 용기 내를 비수 전해액으로 채운 후, 감압하면서 밀폐함으로써, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 전해액 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0116] <비수 전해액>

[0117] 상기 비수 전해액은, 일반적으로 비수 전해액 이차 전지에 사용되는 비수 전해액이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 리튬염을 유기 용매에 용해하여 이루어지는 비수 전해액을 사용할 수 있다. 리튬염으로서, 예를 들어 LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, 저급 지방족 카르복실산리튬염 및 LiAlCl_4 등을 들 수 있다. 상기 리튬염은, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0118] 비수 전해액을 구성하는 유기 용매로서는, 예를 들어 카르보네이트류, 에테르류, 에스테르류, 니트릴류, 아미드류, 카르바메이트류 및 황 함유 화합물, 및 이들 유기 용매에 불소기가 도입되어 이루어지는 불소 함유 유기 용매 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0119] 본 발명은 상술한 각 실시 형태에 한정되는 것은 아니고, 청구항에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0120] [실시예]

[0121] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0122] [측정]

[0123] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 평균 주름 방지율 및 주름 방지율의 차, 및 가압 전후의 투기도 차를, 이하의 방법으로 측정하였다. 이들의 측정은 23℃, 50% RH의 환경 하에서 실시하였다. 또한, 가압 전후의 투기도 차는, 리튬 이온의 이동도 저하를 반영한 지표이다.

[0124] <평균 주름 방지율 및 주름 방지율의 차>

[0125] JIS L 1059-1(2009)에 규정되는 4.9N 하중법에 의해 측정되는 주름 회복각에 기초하여, 단위 면적당 중량당의 주름 방지율을 구하였다. 구체적인 방법을 이하에 나타내었다.

[0126] 다공질 필름을 15mm×40mm로 절단하여 시험편을 제작하였다. 당해 시험편을, 몬산토·리커버리 테스터(다이에가가꾸 세이끼 세이사쿠쇼제, 형식: MR-1)에 부착되어 있는 금속판 홀더에 끼워 넣었다. 이때, 시험편의 금속판 홀더에 겹치는 부분의 길이는, 긴 변 방향으로 18mm였다.

[0127] 이어서, 시험편의 금속판 홀더로부터 나와 있는 부분을 접었다. 금속판 홀더는 길이가 다른 2매의 금속판을 포함한다. 시험편은, 짧은 쪽의 금속판의 단부를 기점으로 하여 접었다.

[0128] 또한, 금속판 홀더를, 긴 변이 95mm, 짧은 변이 20mm인 플라스틱 프레스 홀더에 끼워 넣었다. 이때, 시험편의 접은 부분이 겹치도록 플라스틱 프레스 홀더에 끼워 넣었다. 계속해서, 플라스틱 프레스 홀더의 시험편이 존재하는 일단부측 상에 무게 500g, 직경 40mm의 분동을 적재하였다. 5분 후, 분동을 제거하고, 플라스틱 프레스

홀더로부터 금속판 홀더를 취출하였다.

- [0129] 그 후, 시험편을 끼운 채 금속판 홀더를 뒤집어, 몬산토·리커버리 테스트의 금속판 홀더 지지걸이에 삽입하였다. 이때, 시험편의 금속판 홀더로부터 나와 있는 부분이 연직 하측이 되도록 삽입하였다. 시험편의 현수하고 있는 부분이 몬산토·리커버리 테스트의 중심에 있는 수선과 항상 일치하도록, 몬산토·리커버리 테스트의 회전판을 회전시켰다. 5분 후, 몬산토·리커버리 테스트의 분도기 눈금을 판독하고, 이때의 수치를 주름 회복각으로 하였다. 또한, 다공질 필름의 TD가 긴 변 방향(40mm)이 되도록 제작된 시험편과, 다공질 필름의 MD가 긴 변 방향(40mm)이 되도록 제작된 시험편에 대해서, 주름 회복각을 측정하였다. 주름 회복각의 측정은 1 조건당 3회 실시하고, 그 평균값으로부터 상술한 식 (1)을 사용하여 단위 면적당 중량당의 주름 방지율을 산출하였다.
- [0130] 얻어진 단위 면적당 중량당의 주름 방지율에 기초하여, 상술한 식 (2) 및 (3)으로부터, 평균 주름 방지율 및 주름 방지율의 차를 산출하였다.
- [0131] <가압 전후의 투기도 차>
- [0132] 다공질 필름을 40mm×40mm로 절단하여 시험편을 제작하였다. 당해 시험편을 아사히 세이코 가부시킴이샤제 디지털형 오렌식 투기도 시험기 EGO1의 측정부에 끼우고, 가압 전의 투기도를 측정하였다.
- [0133] 이어서, 도 2에 기초하여, 가압 전후의 투기도의 측정 방법을 설명한다. 도 2의 (a)는, 상기 가압 전의 투기도를 측정한 후의 시험편(1b)을 나타낸다. 도 2의 (b)에 도시하는 바와 같이, 시험편(1b)의 상하를 2매의 SUS판(6)(SUS303, 세로: 50mm×가로: 50mm×두께: 1mm)에 끼우고, 평탄한 실험대에 적재하였다. 그 후, 도 2의 (c)에 도시하는 바와 같이, 시험편(1b) 상에 놓은 SUS판(6)의 무게도 포함하여, 시험편(1b)에 가하는 총 하중이 2kg이 되도록 추(7)를 SUS판(6) 상에 놓고, 5분간 가압하였다. 5분 후, 추(7)와 상하의 SUS판(6)을 제거하고, 그 20초 후에 상기 투기도 시험기를 사용하여 가압 후의 투기도를 측정하였다. 가압 전후의 투기도 차에는, 가압 후의 투기도로부터 가압 전의 투기도를 뺀 값을 채용하였다.
- [0134] [비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제조]
- [0135] <실시에 1>
- [0136] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR2024, 티코나사제) 68중량%와, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛본 세이로사제) 32중량%를 준비하였다. 이 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계를 100중량부로 하여, 산화 방지제(Irg1010, 시바 스페셜티 케미컬즈사제) 0.4중량부, 산화 방지제(P168, 시바 스페셜티 케미컬즈사제) 0.1중량부, 및 스테아르산나트륨 1.3중량부를 첨가하였다. 또한, 얻어진 혼합물의 전체 체적에 대하여 38체적%가 되도록 평균 입경 0.1 μ m의 탄산칼슘(마루오 칼슘사제)을 첨가하였다. 이들을 분말인 채로 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다.
- [0137] 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 롤로 MD 왜곡 속도를 290%/min으로 하여 MD 방향으로 1.4배 연신하여, 시트를 제작하였다. 얻어진 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하였다. 계속해서, TD 왜곡 속도를 1300%/min으로 하여, 105℃에서 TD 방향으로 6.2배 연신하여, 단위 면적당 중량 6.4g/m²의 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. MD 왜곡 속도와 TD 왜곡 속도의 차는 1010%/min이었다.
- [0138] <실시에 2>
- [0139] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(하이팩스 밀리언 145M, 미쯔이 가가꾸 가부시킴이샤제) 18중량%와, 비닐톨루엔, 인텐 및 α -메틸스티렌을 포함하는 석유 수지(수소 첨가 타입, 융점 131℃, 연화점 90℃) 2중량%를 준비하였다. 이들 분말을 블렌더로, 분말의 입경이 동일해질 때까지 파쇄 혼합하였다. 얻어진 혼합 분말을 정량 피더로부터 2축 혼련기에 첨가하고, 용융 혼련하였다. 그 후, 기어 펌프를 거쳐서 T 다이로부터 압출함으로써 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을 제작하였다. 이때, 펌프로 가압하면서 첨가제(유동 파라핀) 80중량%를 2축 혼련기에 사이드 피드하였다.
- [0140] 얻어진 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을 117℃에서 MD 방향으로 6.4배 연신하였다. 이때, MD 왜곡 속도는 700%/min으로 하였다. 계속해서, 115℃에서 TD 방향으로 6.0배 연신하였다. 이때, TD 왜곡 속도는 500%/min으로 하였다. MD 왜곡 속도와 TD 왜곡 속도의 차는 200%/min이었다. 연신된 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을 헤파탄에 침지하고, 세정을 행하였다. 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 실온에서 건조 후, 132℃의 오븐에서 5분간 열 고정을 행하여, 단위 면적당 중량 8.5g/m²의 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다.

- [0141] <실시예 3>
- [0142] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(하이팩스 밀리언 145M, 미쯔이 가가꾸 가부시끼가이샤제) 18중량%와, 비닐톨루엔, 인덴 및 α -메틸스티렌을 포함하는 석유 수지(수소 첨가 타입, 융점 164℃, 연화점 125℃) 2중량%를 준비하였다. 이들 분말을 블렌더로, 분말의 입경이 동일해질 때까지 파쇄 혼합하였다. 얻어진 혼합 분말을 정량 피더로부터 2축 혼련기에 첨가하고, 용융 혼련하였다. 그 후, 기어 펌프를 거쳐서 T 다이로부터 압출함으로써, 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을 제작하였다. 이때, 펌프로 가압하면서 첨가제(유동 파라핀) 80중량%를 2축 혼련기에 사이드 피드하였다.
- [0143] 얻어진 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을 117℃에서 MD 방향으로 6.4배 연신하였다. 이때, MD 왜곡 속도는 700%/min으로 하였다. 계속하여, 115℃에서 TD 방향으로 6.0배 연신하였다. 이때, TD 왜곡 속도는 500%/min으로 하였다. MD 왜곡 속도와 TD 왜곡 속도의 차는 200%/min이었다. 연신된 시트상의 폴리올레핀 수지 조성물을 헤파탄에 침지하고, 세정을 행하였다. 당해 폴리올레핀 수지 조성물을 실온에서 건조 후, 132℃의 오븐에서 5분간 열 고정을 행하여, 단위 면적당 중량 7.0g/m²의 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다.
- [0144] <비교예 1>
- [0145] 시판품의 폴리올레핀 다공질 필름(셀 가드사제, #2400)을 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용하였다.
- [0146] <비교예 2>
- [0147] 이하의 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 단위 면적당 중량 5.4g/m²의 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다.
- [0148] · 초고분자량 폴리에틸렌 분말로서 티코나사제 GUR4032를 72중량% 사용하였다.
- [0149] · 폴리에틸렌 왁스를 28중량% 사용하였다.
- [0150] · 탄산칼슘을 37체적%로 사용하였다.
- [0151] · MD 왜곡 속도를 470%/min으로 하였다.
- [0152] · 탄산칼슘을 제거한 후의 연신 배율을 7.0배로 하였다.
- [0153] · TD 왜곡 속도를 2100%/min으로 하였다.
- [0154] · MD 왜곡 속도와 TD 왜곡 속도의 차는 1630%/min이었다.
- [0155] [측정 결과]
- [0156] 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	MD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율 [%]	TD의 단위 면적당 중량당의 주름 방지율 [%]	평균 주름 방지율 [%]	주름 방지율의 차 [%]	가압 전후의 투기도 차 [sec/100mL]
비교예 1	3.6	4.7	4.2	1.1	11.2
비교예 2	6.4	10.1	8.3	3.7	6.4
실시예 1	6.0	6.2	6.1	2.8	2.1
실시예 2	5.4	7.0	6.1	0.2	0.4
실시예 3	4.7	7.4	6.2	1.6	0.9

- [0157]
- [0158] 주름 방지율의 차가 3.5% 이하이지만, 평균 주름 방지율이 5.0% 미만인 비교예 1은, 가압 전후의 투기도 차가 11sec/100mL 이상이었다. 이것은, 평균 주름 방지율이 낮기 때문에, 가압 시에 가해진 응력에 의해 다공질 필름의 구멍이 찌부러지고, 그 때문에, 가압 후의 투기도가 크게 저하된 것으로 생각된다.
- [0159] 또한, 평균 주름 방지율이 5.0% 이상이지만, 주름 방지율의 차가 3.5%를 초과하고 있는 비교예 2는, 가압 전

후의 투기도 차가 6sec/100mL 이상이었다. 이것은, 가압 시에 있어서, 이방성이 큰 다공질 필름의 구멍이 한 방향으로 변형됨으로써, 구멍의 개구부가 작아지고, 그 때문에, 가압 후의 투기도가 크게 저하된 것으로 생각된다.

[0160] 이것에 비하여, 평균 주름 방지율이 5.0% 이상이고, 또한 주름 방지율의 차가 3.5% 이하인 실시예 1 내지 3은, 가압 전후의 투기도 차가 2.5% 미만이었다. 이렇듯 실시예 1 내지 3은, 비교예 1 및 2에 비하여 가압 후의 투기도의 저하가 억제되어 있는 것이 확인되었다. 특히 주름 방지율의 차가 2.0% 이하인 실시예 2 및 3은 가압 전후의 투기도 차가 1.0sec/100mL 미만이었다.

산업상 이용가능성

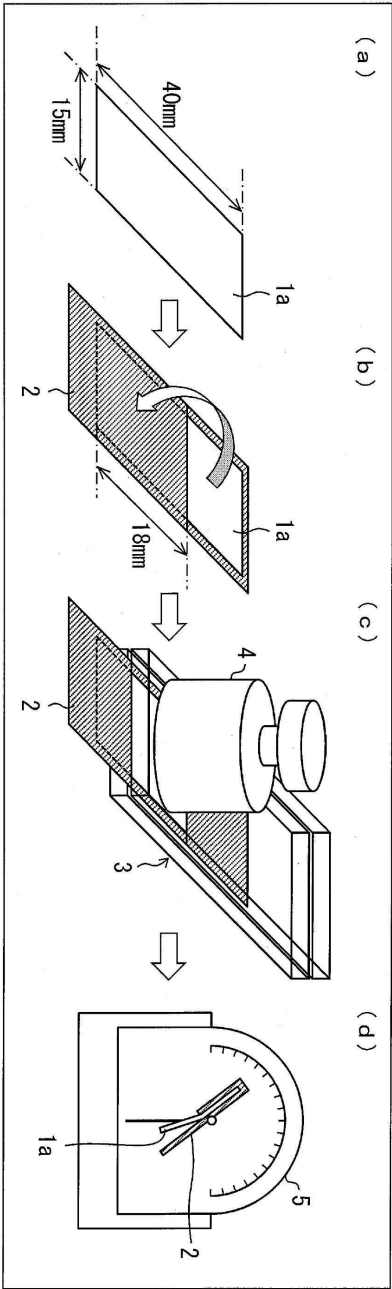
[0161] 본 발명의 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 및 비수 전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 가압 후의 투기도의 저하가 억제된 비수 전해액 이차 전지의 제조에 적합하게 이용할 수 있다.

부호의 설명

[0162] 1a, 1b: 시험편
2: 시험편 홀더
3: 프레스 홀더
4: 추
5: 4.9N 몬산토형 주름 회복각 측정 시험기
6: SUS판
7: 추

도면

도면1



도면2

