



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월14일
(11) 등록번호 10-2466829
(24) 등록일자 2022년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/411 (2021.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08J 9/26 (2006.01) C08J 9/36 (2006.01)
H01G 11/52 (2013.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 10/0587 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/411 (2021.01)
C08J 3/24 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2021-7034639(분할)
(22) 출원일자(국제) 2019년10월11일
심사청구일자 2021년12월07일
(85) 번역문제출일자 2021년10월25일
(65) 공개번호 10-2021-0131465
(43) 공개일자 2021년11월02일
(62) 원출원 특허 10-2020-7012551
원출원일자(국제) 2019년10월11일
심사청구일자 2020년04월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/040343
(87) 국제공개번호 WO 2020/075866
국제공개일자 2020년04월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-192975 2018년10월11일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2017203145 A*
KR1020130075790 A*
KR1020180102408 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아사히 가세이 가부시카가이샤
일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고
(72) 발명자
장, 순
일본 1000006 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시카가이샤 내
구로키, 료
일본 1000006 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시카가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 14 항

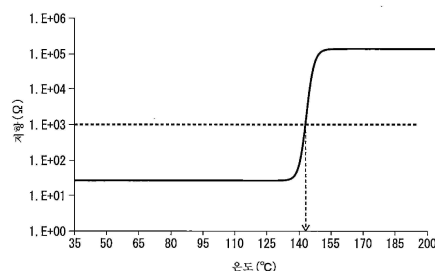
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 가교 세퍼레이터를 사용한 리튬 이온 전지

(57) 요약

실란 변성 폴리올레핀을 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 전해액과 접촉하면 실란 변성 폴리올레핀의 실란 가교 반응이 개시되는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스용 세퍼레이터 및 그의 제조 방법이 제공된다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C08J 9/26 (2013.01)
C08J 9/36 (2021.05)
H01G 11/52 (2021.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 10/0587 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
C08J 2323/06 (2013.01)
C08J 2323/26 (2013.01)

(72) 발명자

후쿠나가, 유키

일본 1000006 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방
 2고 아사히 가세이 가부시키키가이샤 내

고바야시, 히로미

일본 1000006 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방
 2고 아사히 가세이 가부시키키가이샤 내

사이토, 미츠코

일본 1000006 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방
 2고 아사히 가세이 가부시키키가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2018-192978	2018년10월11일	일본(JP)
JP-P-2018-206944	2018년11월01일	일본(JP)
JP-P-2019-082084	2019년04월23일	일본(JP)
JP-P-2019-141211	2019년07월31일	일본(JP)
JP-P-2019-141513	2019년07월31일	일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

실란 변성 폴리올레핀을 5 내지 40질량%, 및 상기 실란 변성 폴리올레핀 이외의 폴리올레핀을 60 내지 95질량% 포함하고, 탈수 축합 촉매를 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 저장 탄성률의 온도 변화에 있어서 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도가 135℃ 내지 150℃인, 축전 디바이스용 세퍼레이터.

청구항 2

폴리올레핀 미다공막을 포함하고, 탈수 축합 촉매를 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서,

-50℃ 내지 250℃의 온도에서의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 고체 점탄성 측정에 있어서,

저장 탄성률의 최솟값이 1.0MPa 내지 10MPa이며, 저장 탄성률의 최댓값이 100MPa 내지 10,000MPa이며, 또한

손실 탄성률의 최솟값이 0.1MPa 내지 10MPa이며, 손실 탄성률의 최댓값이 10MPa 내지 10,000MPa이며,

상기 저장 탄성률 및 상기 손실 탄성률을 측정하기 위한 상기 고체 점탄성 측정의 조건은, 하기 구성 (i) 내지 (iv):

(i) 동적 점탄성 측정을 이하의 조건:

- 사용 측정 장치: RSA-G2(TA 인스트루먼츠사제)
- 샘플 막 두께: 200 μ m 내지 400 μ m(단, 샘플 단체의 막 두께가 200 μ m 미만인 경우에는, 복수매의 샘플을 겹쳐서 총 두께가 200 μ m 내지 400 μ m의 범위 내가 되도록 동적 점탄성 측정을 행한다.)
- 측정 온도 범위: -50℃ 내지 250℃
- 승온 속도: 10℃/min
- 측정 주파수: 1Hz
- 변형 모드: 사인파 인장 모드(선형 인장)
- 정적 인장 하중의 초기값: 0.2N
- 초기(25℃일 때)의 갭간 거리: 10mm
- 자동 변형 조정: 무효(Disabled)

에서 행한다;

(ii) 상기 정적 인장 하중이란, 각 주기 운동에서의 최대 응력과 최소 응력의 중간값을 가리키고, 또한 사인파 하중이란, 상기 정적 인장 하중을 중심으로 한 진동 응력을 가리킨다;

(iii) 상기 사인파 인장 모드란, 고정 진폭 0.1%로 주기 운동을 행하면서 상기 진동 응력을 측정하는 것을 가리키고, 상기 사인파 인장 모드에서는, 상기 정적 인장 하중과 상기 사인파 하중의 차가 5% 이내가 되도록 갭간 거리 및 상기 정적 인장 하중을 변동시켜 상기 진동 응력을 측정하고, 상기 사인파 하중이 0.1N 이하가 된 경우에는 상기 정적 인장 하중을 0.1N에 고정하여 상기 진동 응력을 측정한다;

(iv) 얻어진 사인파 하중과 진폭값의 관계, 및 하기 식:

$$\sigma^* = \sigma_0 \cdot \text{Exp}[i(\omega t + \delta)],$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot \text{Exp}(i\omega t),$$

$$\sigma^* = E^* \cdot \varepsilon^*$$

$$E^* = E' + iE''$$

{식 중, σ^* : 진동 응력, ε^* : 변형, i : 허수 단위, ω : 각진동수, t : 시간, δ : 진동 응력과 변형 사이의 위상차, E^* : 복소 탄성률, E' : 저장 탄성률, E'' : 손실 탄성률

진동 응력: 사인파 하중/초기 단면적

정적 인장 하중: 각 주기에서의 진동 응력의 최소점(각 주기에서의 갭간 거리의 최소점)의 하중

사인파 하중: 측정된 진동 응력과 정적 인장 하중의 차}

으로부터 상기 저장 탄성률 및 상기 손실 탄성률을 산출한다;

로 규정되는, 축전 디바이스용 세퍼레이터.

청구항 3

폴리올레핀 미다공막을 포함하고, 탈수 축합 촉매를 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 막 연화 전이 온도로부터 막 파단 온도까지의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 고체 점탄성 측정에 있어서, 평균 저장 탄성률이 1.0MPa 내지 12MPa이며, 또한 평균 손실 탄성률이 0.5MPa 내지 10MPa인, 축전 디바이스용 세퍼레이터.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 고체 점탄성 측정에 있어서, 막 연화 전이 온도가 140℃ 내지 150℃이며, 또한 막 파단 온도가 180℃ 이상인, 축전 디바이스용 세퍼레이터.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 실란 변성 폴리올레핀, 및 상기 실란 변성 폴리올레핀 이외의 폴리올레핀을 포함하는, 축전 디바이스용 세퍼레이터.

청구항 6

제5항에 있어서, 실란 변성 폴리올레핀을 5질량% 내지 40질량%, 및 상기 실란 변성 폴리올레핀 이외의 폴리올레핀을 60질량% 내지 95질량% 포함하는, 축전 디바이스용 세퍼레이터.

청구항 7

전극과, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터와, 비수전해액을 포함하는, 축전 디바이스.

청구항 8

이하의 공정:

- (1) 실란 변성 폴리올레핀과 폴리에틸렌과 가소제의 혼합물을 압출하고, 냉각 고화시켜, 시트상으로 성형하여, 시트를 얻는 시트 성형 공정;
- (2) 상기 시트를 적어도 1축 방향으로 연신하여, 연신물을 얻는 연신 공정;
- (3) 추출 용매의 존재 하에서 상기 연신물로부터 상기 가소제를 추출하고, 상기 연신물을 다공화하여, 다공체를 형성하는 다공체 형성 공정; 및
- (4) 상기 다공체를 열 처리에 제공하는 열 처리 공정;

을 포함하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터의 제조 방법.

청구항 9

이하의 2개의 요소:

- (1) 전극과, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터의 적층체 또는 권회체를 수납하고 있는 외장체; 및
 - (2) 비수전해액을 수납하고 있는 용기;
- 를 구비하는, 축전 디바이스 조립킷.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 비수전해액이 불소(F) 함유 리튬염을 포함하는, 축전 디바이스 조립킷.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 비수전해액이 헥사플루오로인산리튬(LiPF₆)을 포함하는, 축전 디바이스 조립킷.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 비수전해액이 산 용액 및/또는 염기 용액인, 축전 디바이스 조립킷.

청구항 13

이하의 공정;

제10항에 기재된 축전 디바이스 조립킷을 준비하는 공정과,

상기 축전 디바이스 조립킷의 요소 (1) 중의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터와 요소 (2) 중의 상기 비수전해액을 접촉시킴으로써 실란 변성 폴리올레핀의 실란 가교 반응을 개시하는 공정을 포함하는, 축전 디바이스의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 추가로 이하의 공정:

상기 요소 (1)의 상기 전극에 리드 단자를 접속하는 공정과,

적어도 1 사이클의 충방전을 행하는 공정

을 포함하는, 축전 디바이스의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 축전 디바이스용 세퍼레이터 및 그의 가교 방법, 축전 디바이스 조립킷, 축전 디바이스의 제조 방법 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 미다공막은, 각종 물질의 분리 또는 선택 투과 분리막, 및 격리재 등으로서 널리 사용되고 있으며, 그의 용도에로서는, 정밀 여과막, 연료 전지용, 콘덴서용 세퍼레이터, 또는 기능재를 구멍 중에 충전시켜 새로운 기능을 발현시키기 위한 기능막의 모재, 축전 디바이스용 세퍼레이터 등을 들 수 있다. 그 중에서도 폴리올레핀계 미다공막은, 노트형 퍼스널 컴퓨터 또는 휴대 전화, 디지털 카메라 등에 널리 사용되고 있는 리튬 이온 전지용 세퍼레이터로서 적합하게 사용되고 있다.

[0003] 전지 안전성을 확보하기 위해서, 세퍼레이터는 셋 다운 기능의 발동과 파막 온도의 향상의 양립이 요구되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는, 리튬 이온 전지용 세퍼레이터의 필수 성분인 폴리올레핀 수지의 고차 물성이 조정된 것이 기술되어 있다. 또한, 특허문헌 2에 나타난 바와 같이, 특정한 결정화도와 겔 분율 영역에서는, 전지 내부의 단락에 의한 발열을 셋 다운 기능으로 억제하는 한편, 전지셀 내에서 부분적으로 고온 부위가 발생해도 파막되지 않는(170℃ 이상에서의 브레이크 다운) 성능을 가짐으로써, 전지의 안전성을 확보할 수 있는 것이 알려져 있다. 특허문헌 1, 2에 대하여, 보다 상세하게는 폴리올레핀계 세퍼레이터 내에 실란 가교부(겔화

구조)를 구축함으로써, 고온 과박성을 발현할 수 있는 것을 실험적으로 알게 되었다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1 내지 6에는, 실란 변성 폴리올레핀 함유 세퍼레이터와 물의 접촉 등에 의해 형성되는 실란 가교 구조가 기술되어 있다. 특허문헌 8에는, 자외선, 전자선 등의 조사에 의한 노르보르넨의 개환으로부터 형성되는 가교 구조가 기술되어 있다. 특허문헌 9에는, 세퍼레이터의 절연층이, 가교 구조를 갖는 (메트)아크릴산 공중합체, 스티렌-부타디엔 고무 바인더 등을 갖는 것이 기술되어 있다. 또한, 예를 들어 셋 다운 특성을 갖는 A층과, 아라미드 수지 및 무기 재료를 포함하는 B층의 두께의 비를 소정의 범위 내로 조정한 세퍼레이터가 제안되어 있다(특허문헌 11 참조).

[0005] 리튬 이온 전지용 부재에 대하여는 정극, 부극 재료, 전해액 및 세퍼레이터가 사용되고 있다. 이들 부재 중, 세퍼레이터에 대하여는, 그의 절연 재료로서의 성격으로부터 전기 화학 반응 또는 주변 부재에 대하여 불활성인 것이 요구되어 왔다. 한편, 리튬 이온 전지의 부극 재료는, 그의 개발 당초부터 첫 충전 시의 화학 반응에 의한 고체 전해질 계면(SEI) 형성에 의해 부극 표면의 전해액의 분해를 억제하는 기술이 확립되어 있다(비특허문헌 1). 또한 세퍼레이터에 폴리올레핀 수지를 사용하였다고 해도, 정극 표면에서는 고전압 하에 있어서 산화 반응이 유기되어, 세퍼레이터의 흑색화, 표면 열화 등의 사례도 보고되어 있다.

[0006] 이상의 사상을 기초로 하여, 축전 디바이스용 세퍼레이터의 재료에 대하여, 전기 화학 반응 또는 기타 화학 반응에 대하여 불활성인 화학 구조를 채용하기 위해서, 폴리올레핀계 미다공막의 개발 및 실용화가 널리 전개되고 있다. 그러나, 수지로서 폴리올레핀을 채용하는 한, 세퍼레이터의 기계적인 미다공 구조를 개량해도, 성능 향상에 한계가 있었다. 예를 들어, 폴리올레핀의 융점 이상에서의 세퍼레이터 내열 안정성 또는 올레핀 유닛이 갖는 전기 음성도에 의해, 전해액과의 친화성 또는 보액성이 불충분함으로써, Li 이온 또는 그의 용매화된 이온 클러스터의 세퍼레이터 내의 투과성을 만족시킬 수 없다.

[0007] 이와 같이, 상기 한계에 의해, 현대의 전지 개발이 요구하고 있는 고속 충방전 또는 내열 안정성을 만족시키는 것을, 현상에서의 대응으로는 기대할 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평9-216964호 공보
(특허문헌 0002) 국제 공개 제97/44839호
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평11-144700호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평11-172036호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2001-176484호 공보
(특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2000-319441호 공보
(특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2017-203145호 공보
(특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2011-071128호 공보
(특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2014-056843호 공보
(특허문헌 0010) 일본 특허 공개 평10-261435호 공보
(특허문헌 0011) 일본 특허 공개 제2007-299612호 공보
(특허문헌 0012) 국제 공개 제2010/134585호
(특허문헌 0013) 일본 특허 공개 제2016-072150호 공보

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) 리튬 이온 이차 전지(제2판) 닛칸 고교 심봉사 발행

(비특허문헌 0002) 기초 고분자 화학 도교 가가꾸 도진 발행

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 근년, 모바일 디바이스 탑재 용도 또는 차량 탑재용 리튬 이온 이차 전지의 고출력화와 고에너지 밀도화가 진행되고 있는 한편, 전지셀의 소형화와 장기 사용 시의 안정한 사이클 충방전 성능이 요구되고 있다. 그 때문에, 사용되는 세퍼레이터로서 박막(예를 들어 15 μ m 이하)이며 고품위(예를 들어, 물성 균일성이 있고, 또한 수지 응집물이 없음)의 것이 필요해지고 있다. 추가로, 전지 안전성의 수준에 대해서도, 이전보다 엄격해지고 있으며, 특허문헌 1, 2에도 기재된 바와 같이, 셋 다운 기능과 고온 파막성이 요구되고 있고, 안정 생산이 가능한 세퍼레이터용 수지 조성물과 제조 방법의 개발이 기대되고 있다. 이것과 관련하여, 셋 다운 온도의 수준으로서 150℃보다 낮을수록 바람직하고, 또한 파막 온도의 수준으로서 고온일수록 바람직하다.
- [0011] 예를 들어, 특허문헌 3에 기재된 방법에서는, 압출 공정 시에 가교 촉매 마스터배치를 사용함으로써 압출기 내에서 실란 변성 폴리에틸렌의 가교 반응을 진행시키지만, 수지 응집물의 발생도 보이고, 세퍼레이터의 물성 균일성을 저하시킨다. 이 방법에 대하여 특허문헌 4, 5, 6에 기재된 방법은, 가소제 추출 공정 또는 실란 겔 가교 공정을 마련하거나, 수지막의 겔 분율을 제어하거나, 미가교 수지를 열수에 통과시켜 성형하고 나서 탈수하거나 함으로써 대책하고 있다. 또한, 특허문헌 7에는, 폴리올레핀 미다공막의 겔 분율, 동적 점탄성(DMA) 측정에 있어서의 온도 40℃ 내지 250℃에서의 저장 탄성률, 열 기계 분석(TMA)에 의한 최대 수축률, 및 전자 스핀 공명법(ESR)에 의해 측정되는 라디칼양을 조정함으로써, 저열수축성, 저유동성 및 내멜트다운성이 우수한 내열성 수지 미다공막을 제공하는 것이 제안되어 있다.
- [0012] 또한, 축전 디바이스용 세퍼레이터에 대하여, 치수 안정성, 셋 다운 기능의 유지와 파막 온도의 향상의 양립, 치수 안정성 등의 관점에서, 폴리올레핀제 미다공막의 적어도 한쪽 표면에, 소성 카울린, 베마이트 등의 무기 입자와 수지 바인더를 포함하는 무기 다공질층을 배치하는 것이 제안되어 있다(특허문헌 12, 13).
- [0013] 그러나, 특허문헌 4에 나타내는 방법은 실란 가교 반응을 충분히 진행시킬 수 없고, 고온 내파막성을 얻는 것이 어렵다. 특허문헌 3, 4에 기재된 가소제 추출 공정에서는, 주석(II)계 가교 촉매를 사용하기 때문에, 가교 반응을 진행할 수 있지만, 나중에 가교 촉매의 잔류가 염려되고 있다.
- [0014] 특허문헌 7에 기재된 내열성 수지 미다공막은, 건식으로 다공화된 막에 대하여 광중합성 도공액을 도공하는 것에 의해 얻어지는 것에 지나지 않는다. 또한, 특허문헌 7의 실시예 5에서는, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 저분자량 실란 커플링제를 다공막에 첨가하지만, 가령 저분자량 실란 커플링제를 습식 다공화법에 사용하면, 저분자량 실란 커플링제는, 다공화를 위한 가소제와 반응 또는 결합하기 쉽기 때문에, 다공막의 수지와는 결합하지 않을 것이 예상된다. 또한, 특허문헌 7에 기재되는 내열성 수지 미다공막을 세퍼레이터로서 구비하는 전지는, 사이클 특성이 나쁘고, 또한 장기 사용 시에, 전지 내에서 예기할 수 없는 부반응을 유발하여, 전지 안전성의 저하가 염려된다.
- [0015] 또한, 특허문헌 7에 기재된 피막층은, 중합성 관능기를 갖는 화합물을 수지제 다공막에 도포한 후, 외부 자극에 의해 가교 반응으로 형성되기 때문에, 피막층의 도포와 동시에 수지제 다공막의 일부분으로의 침액(浸液)이 예상되어, 가교 반응의 진행 후에는, 피막층과 수지제 다공막의 계면 부근에는, 그들의 혼합 영역도 형성될 것이 예측된다. 그것에 의해, 양호한 TMA 열 수축 성능을 얻을 수 있지만, 수지제 다공막의 눈막힘에 의한 전지 사이클 특성의 저하 또는 수지제 다공막의 용해 현상에 수반하는 Fuse(셋 다운) 성능의 저하가 예측된다. 추가로, 특허문헌 7에 기재된 방법에 의해 얻어진 복합 미다공막에는, 소량의 라디칼종 화합물이 ESR에서 검출되고, 잔존함으로써, 복합 미다공막을 전지에 조립시켰을 때, 다른 부재와, 특히 전해액과 라디칼 반응이 진행되고, 전해액을 분해하는 연쇄 반응이 예측되어, 현저하게 전지 성능을 악화시킨다고 생각된다.
- [0016] 추가로, 특허문헌 1, 2, 7에 기재된 미다공막 및 세퍼레이터는, 그들의 표면에 무기 입자와 수지 바인더를 포함하는 무기 다공질층을 배치하는 것에 관한 검토가 부족하다. 미다공막 상에 무기 다공질층을 구비하는 종래의 세퍼레이터는, 축전 디바이스의 온도-저항 곡선 상에서는 파막 온도가 향상되게 보인다. 그러나, 실제로는 미다공막으로부터 수지가 무기 다공질층 중에 용출되는 경우가 있으므로, 세퍼레이터 전체로서의 막 감소 및 그것에 의한 응력 내성의 저하가 예상된다. 따라서, 특허문헌 12 및 13에 기재된 다층 다공막은, 폴리올레핀제 미다공막과 무기 다공질층을 구비하지만, 축전 디바이스용 세퍼레이터로서의 저온 셋 다운 기능과 고온 파막성의

양립, 또는 축전 디바이스의 사이클 특성과 전지 못찌르기 안전성의 향상에 대하여 검토의 여지가 있다.

- [0017] 또한, 특허문헌 3 내지 7에 기재되는 세퍼레이터를 사용한 전지는, 사이클 특성이 나쁘고, 또한 장기 사용 시에, 전지 내에서 예기할 수 없는 부반응을 유발하여, 전지 안전성의 저하가 염려된다.
- [0018] 열수용 파이프 등의 일반적인 성형품에서는 주석(Sn)계 촉매를 압출 공정 시에 압출기에 투입한다. 한편, 축전 디바이스용 세퍼레이터의 습식 제조 프로세스는, 통상 압출·시트 성형, 연신, 가소제 추출(다공화), 열 처리, 권취 등의 공정을 포함하기 때문에, 시트 성형 공정 중의 압출기 내에서 실란 가교가 촉진되면, 겔화 부분이 생산 불량을 초래하고, 또한 후속 공정인 연신 공정에 있어서 실란 가교 폴리올레핀의 연신이 곤란해진다. 따라서, 제조 프로세스에 적합한 신규의 축전 디바이스용 세퍼레이터에 대하여 아직도 검토의 여지가 있다.
- [0019] 또한, 특허문헌 1 내지 6, 8, 9에 기재되는 가교 방법은, 모두 세퍼레이터 제막의 인프로세스로, 또는 세퍼레이터 제막 직후의 배치에서 행해지는 것이다. 따라서, 특허문헌 1 내지 6, 8, 9에 기재되는 가교 구조의 형성 후에는, 세퍼레이터의 도공 가공 및 슬릿을 행해야 하고, 그 후의 전극과의 적층·권취 공정에서는 내부 응력이 증가하기 때문에, 제작된 전지가 변형되는 경우가 있다. 예를 들어, 가온에 의해 가교 구조를 형성하면, 그 가교 구조를 갖는 세퍼레이터의 내부 응력이 상온 또는 실온에서 증가하는 경우가 있다.
- [0020] 또한, 자외선, 전자선 등의 광 조사에 의해 가교 구조를 형성하면, 광의 조사가 불균일해져, 가교 구조가 불균질해지는 경우가 있다. 이것은, 세퍼레이터를 구성하는 수지의 결정부 주변이 전자선에 의해 가교되기 쉽기 때문이다.
- [0021] 부언하면, 특허문헌 10에는, 전해액에 숙신이미드류 등을 첨가함으로써 리튬 이온 2차 전지의 사이클 특성을 향상시키는 기술이 기술되어 있다. 그러나, 특허문헌 10에 기재된 기술은, 세퍼레이터의 구조를 특정함으로써 사이클 특성의 향상을 도모하는 것은 아니다.
- [0022] 또한, 특허문헌 1, 2, 11에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터에서는, 그 축전 디바이스의 성능의 향상을 도모하는 관점에서, 아직 개량의 여지가 있었다.
- [0023] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여, 셋 다운 기능과 고온 내파막성을 양립시켜, 축전 디바이스의 안전성, 출력 및/또는 사이클 안정성을 확보할 수 있는 축전 디바이스용 세퍼레이터, 및 그의 제조 프로세스에 적합한 신규의 가교 방법 또는 축전 디바이스의 조립킷 혹은 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0024] 상기 과제는, 다음의 기술적 수단에 의해 해결된다.
- [0025] [1]
- [0026] 실란 변성 폴리올레핀을 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터가 전해액과 접촉하면 상기 실란 변성 폴리올레핀의 실란 가교 반응이 개시되는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0027] [2]
- [0028] 상기 실란 변성 폴리올레핀이, 당해 실란 변성 폴리올레핀을 가교하는 탈수 축합 촉매를 함유하는 마스터배치 수지가 아닌, 항목 1에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0029] [3]
- [0030] 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터가, 상기 실란 변성 폴리올레핀에 더하여 폴리에틸렌을 포함하는, 항목 1 또는 2에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0031] [4]
- [0032] 상기 실란 변성 폴리올레핀과 상기 폴리에틸렌의 질량비(실란 변성 폴리올레핀의 질량/폴리에틸렌의 질량)가, 0.05/0.95 내지 0.40/0.60인, 항목 3에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0033] [5]
- [0034] 실란 변성 폴리올레핀을 5 내지 40질량%, 및 상기 실란 변성 폴리올레핀 이외의 폴리올레핀을 60 내지 95질량% 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 하기 식 (1):

- [0035] $R_{\Delta E'} = E'_s / E'_j$ (1)
- [0036] {식 중, E'_j 는, 상기 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응하기 전의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성물이며, 또한 E'_s 는, 상기 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응한 후의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성물이며, 그리고 E'_j 또는 E'_s 인 저장 탄성물 E' 의 측정 조건은, 하기 구성 (i) 내지 (iv)로 규정된다.
- [0037] (i) 동적 점탄성 측정을 이하의 조건:
- [0038] · 사용 측정 장치: RSA-G2(TA 인스트루먼트사제)
- [0039] · 샘플 막 두께: 5 μ m 내지 50 μ m의 범위
- [0040] · 측정 온도 범위: -50 내지 225℃
- [0041] · 승온 속도: 10℃/min
- [0042] · 측정 주파수: 1Hz
- [0043] · 변형 모드: 사인파 인장 모드(선형 인장(Linear tension))
- [0044] · 정적 인장 하중의 초기값: 0.5N
- [0045] · 초기(25℃일 때)의 겹간 거리: 25mm
- [0046] · 자동 변형 조정(Auto strain adjustment): 사용가능(Enabled)(범위: 진폭값 0.05 내지 25%, 사인파 하중 0.02 내지 5N)
- [0047] 에서 행한다.
- [0048] (ii) 상기 정적 인장 하중이란, 각 주기 운동에서의 최대 응력과 최소 응력의 중간값을 가리키고, 또한 상기 사인파 하중이란, 상기 정적 인장 하중을 중심으로 한 진동 응력을 가리킨다.
- [0049] (iii) 상기 사인파 인장 모드란, 고정 진폭 0.2%로 주기 운동을 행하면서 상기 진동 응력을 측정하는 것을 가리키고, 상기 사인파 인장 모드에서는, 상기 정적 인장 하중과 상기 사인파 하중의 차가 20% 이내가 되도록 겹간 거리 및 상기 정적 인장 하중을 변동시켜 상기 진동 응력을 측정하고, 상기 사인파 하중이 0.02N 이하가 된 경우, 상기 사인파 하중이 5N 이내이면서 상기 진폭값의 증가량이 25% 이내가 되도록 상기 진폭값을 증폭시켜 상기 진동 응력을 측정한다.
- [0050] (iv) 얻어진 사인파 하중과 진폭값의 관계, 및 하기 식:
- [0051] $\sigma^* = \sigma_0 \cdot \text{Exp}[i(\omega t + \delta)]$,
- [0052] $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot \text{Exp}(i\omega t)$,
- [0053] $\sigma^* = E^* \cdot \varepsilon^*$
- [0054] $E^* = E' + iE''$
- [0055] (식 중, σ^* : 진동 응력, ε^* : 변형, i : 허수 단위, ω : 각진동수, t : 시간, δ : 진동 응력과 변형 사이의 위상차, E^* : 복소 탄성률, E' : 저장 탄성률, E'' : 손실 탄성률
- [0056] 진동 응력: 사인파 하중/초기 단면적
- [0057] 정적 인장 하중: 각 주기에서의 진동 응력의 최소점(각 주기에서의 겹간 거리의 최소점)의 하중
- [0058] 사인파 하중: 측정된 진동 응력과 정적 인장 하중의 차)
- [0059] 으로부터 저장 탄성률 E' 를 산출한다.)
- [0060] 에 의해 정의되는 저장 탄성률 변화비($R_{\Delta E'}$)가 1.5배 내지 20배인 축전 디바이스용 세퍼레이터.

- [0061] [6]
- [0062] 실란 변성 폴리올레핀을 5 내지 40질량%, 및 상기 실란 변성 폴리올레핀 이외의 폴리올레핀을 60 내지 95질량% 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 하기 식 (3):
- [0063] $R_{\Delta E''} = E''_s / E''_j$ (3)
- [0064] {식 중, E''_j 는, 상기 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응하기 전의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성률이며, 또한 E''_s 는, 상기 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응한 후의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성률이며, 그리고 E''_j 또는 E''_s 인 손실 탄성률 E'' 의 측정 조건은, 하기 구성 (i) 내지 (iv)로 규정된다.
- [0065] (i) 동적 점탄성 측정을 이하의 조건:
- [0066] · 사용 측정 장치: RSA-G2(TA 인스트루먼트사제)
- [0067] · 샘플 막 두께: 5 μ m 내지 50 μ m의 범위
- [0068] · 측정 온도 범위: -50 내지 225℃
- [0069] · 승온 속도: 10℃/min
- [0070] · 측정 주파수: 1Hz
- [0071] · 변형 모드: 사인파 인장 모드(선형 인장)
- [0072] · 정적 인장 하중의 초기값: 0.5N
- [0073] · 초기(25℃일 때)의 갭간 거리: 25mm
- [0074] · 자동 변형 조정: 사용가능(범위: 진폭값 0.05 내지 25%, 사인파 하중 0.02 내지 5N)
- [0075] 에서 행한다.
- [0076] (ii) 상기 정적 인장 하중이란, 각 주기 운동에서의 최대 응력과 최소 응력의 중간값을 가리키고, 또한 상기 사인파 하중이란, 상기 정적 인장 하중을 중심으로 한 진동 응력을 가리킨다.
- [0077] (iii) 상기 사인파 인장 모드란, 고정 진폭 0.2%로 주기 운동을 행하면서 상기 진동 응력을 측정하는 것을 가리키고, 상기 사인파 인장 모드에서는, 상기 정적 인장 하중과 상기 사인파 하중의 차가 20% 이내가 되도록 갭간 거리 및 상기 정적 인장 하중을 변동시켜 상기 진동 응력을 측정하고, 상기 사인파 하중이 0.02N 이하가 된 경우, 상기 사인파 하중이 5N 이내이면서 진폭값의 증가량이 25% 이내가 되도록 상기 진폭값을 증폭시켜 상기 진동 응력을 측정한다.
- [0078] (iv) 얻어진 사인파 하중과 진폭값, 및 하기 식:
- [0079] $\sigma^* = \sigma_0 \cdot \text{Exp}[i(\omega t + \delta)]$,
- [0080] $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot \text{Exp}(i\omega t)$,
- [0081] $\sigma^* = E^* \cdot \varepsilon^*$
- [0082] $E^* = E' + iE''$
- [0083] (식 중, σ^* : 진동 응력, ε^* : 변형, i : 허수 단위, ω : 각진동수, t : 시간, δ : 진동 응력과 변형 사이의 위상차, E^* : 복소 탄성률, E' : 저장 탄성률, E'' : 손실 탄성률
- [0084] 진동 응력: 사인파 하중/초기 단면적
- [0085] 정적 인장 하중: 각 주기에서의 진동 응력의 최소점(각 주기에서의 갭간 거리의 최소점)의 하중
- [0086] 사인파 하중: 측정된 진동 응력과 정적 인장 하중의 차)

- [0087] 으로부터 손실 탄성률 E'' 를 산출한다.}
- [0088] 에 의해 정의되는 손실 탄성률 변화비($R_{\Delta E''}$)가 1.5배 내지 20배인 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0089] [7]
- [0090] 축전 디바이스용 세퍼레이터가 전해액과 접촉하면 실란 변성 폴리올레핀의 실란 가교 반응이 일어나는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0091] [8]
- [0092] 실란 변성 폴리올레핀을 5 내지 40질량%, 및 상기 실란 변성 폴리올레핀 이외의 폴리올레핀을 60 내지 95질량% 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 하기 식 (2):
- [0093] $R_{E'_{mix}} = E'_a / E'_0$ (2)
- [0094] {식 중, E'_a 는, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성률이며, 또한 E'_0 은, 상기 실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성률이며, 그리고 E'_a 또는 E'_0 인 저장 탄성률 E' 의 측정 조건은, 하기 구성 (i) 내지 (iv)로 규정된다.
- [0095] (i) 동적 점탄성 측정을 이하의 조건:
- [0096] · 사용 측정 장치: RSA-G2(TA 인스트루먼트사제)
- [0097] · 샘플 막 두께: 5 μ m 내지 50 μ m의 범위
- [0098] · 측정 온도 범위: -50 내지 225℃
- [0099] · 승온 속도: 10℃/min
- [0100] · 측정 주파수: 1Hz
- [0101] · 변형 모드: 사인파 인장 모드(선형 인장)
- [0102] · 정적 인장 하중의 초기값: 0.5N
- [0103] · 초기(25℃일 때)의 갭간 거리: 25mm
- [0104] · 자동 변형 조정: 사용가능(범위: 진폭값 0.05 내지 25%, 사인파 하중 0.02 내지 5N)
- [0105] 에서 행한다.
- [0106] (ii) 상기 정적 인장 하중이란, 각 주기 운동에서의 최대 응력과 최소 응력의 중간값을 가리키고, 또한 상기 사인파 하중이란, 상기 정적 인장 하중을 중심으로 한 진동 응력을 가리킨다.
- [0107] (iii) 상기 사인파 인장 모드란, 고정 진폭 0.2%로 주기 운동을 행하면서 상기 진동 응력을 측정하는 것을 가리키고, 상기 사인파 인장 모드에서는, 상기 정적 인장 하중과 상기 사인파 하중의 차가 20% 이내가 되도록 갭간 거리 및 상기 정적 인장 하중을 변동시켜 상기 진동 응력을 측정하고, 상기 사인파 하중이 0.02N 이하가 된 경우, 상기 사인파 하중이 5N 이내이면서 상기 진폭값의 증가량이 25% 이내가 되도록 상기 진폭값을 증폭시켜 상기 진동 응력을 측정한다.
- [0108] (iv) 얻어진 사인파 하중과 진폭값의 관계, 및 하기 식:
- [0109] $\sigma^* = \sigma_0 \cdot \text{Exp}[i(\omega t + \delta)],$
- [0110] $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot \text{Exp}(i\omega t),$
- [0111] $\sigma^* = E^* \cdot \varepsilon^*$
- [0112] $E^* = E' + iE''$
- [0113] (식 중, σ^* : 진동 응력, ε^* : 변형, i : 허수 단위, ω : 각진동수, t : 시간, δ : 진동 응력과 변형 사이의 위상

차, E^* : 복소 탄성률, E' : 저장 탄성률, E'' : 손실 탄성률

[0114] 진동 응력: 사인파 하중/초기 단면적

[0115] 정적 인장 하중: 각 주기에서의 진동 응력의 최소점(각 주기에서의 갭간 거리의 최소점)의 하중

[0116] 사인파 하중: 측정된 진동 응력과 정적 인장 하중의 차)

[0117] 으로부터 저장 탄성률 E' 를 산출한다.}

[0118] 에 의해 정의되는 혼합 저장 탄성률비($R_{E'_{mix}}$)가 1.5배 내지 20배인 축전 디바이스용 세퍼레이터.

[0119] [9]

[0120] 실란 변성 폴리올레핀을 5 내지 40질량%, 및 상기 실란 변성 폴리올레핀 이외의 폴리올레핀을 60 내지 95질량 % 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 하기 식 (4):

[0121] $R_{E'_{mix}} = E''_a / E''_0$ (4)

[0122] {식 중, E''_a 는, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성률이며, 또한 E''_0 은, 상기 실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성률이며, 그리고 E''_a 또는 E''_0 인 손실 탄성률 E'' 의 측정 조건은, 하기 구성 (i) 내지 (iv)로 규정된다.

[0123] (i) 동적 점탄성 측정을 이하의 조건:

[0124] · 사용 측정 장치: RSA-G2(TA 인스트루먼트사제)

[0125] · 샘플 막 두께: 5 μ m 내지 50 μ m의 범위

[0126] · 측정 온도 범위: -50 내지 225℃

[0127] · 승온 속도: 10℃/min

[0128] · 측정 주파수: 1Hz

[0129] · 변형 모드: 사인파 인장 모드(선형 인장)

[0130] · 정적 인장 하중의 초기값: 0.5N

[0131] · 초기(25℃일 때)의 갭간 거리: 25mm

[0132] · 자동 변형 조정: 사용가능(범위: 진폭값 0.05 내지 25%, 사인파 하중 0.02 내지 5N)

[0133] 에서 행한다.

[0134] (ii) 상기 정적 인장 하중이란, 각 주기 운동에서의 최대 응력과 최소 응력의 중간값을 가리키고, 또한 상기 사인파 하중이란, 상기 정적 인장 하중을 중심으로 한 진동 응력을 가리킨다.

[0135] (iii) 상기 사인파 인장 모드는, 고정 진폭 0.2%로 주기 운동을 행하면서 상기 진동 응력을 측정하는 것을 가리키고, 상기 사인파 인장 모드에서는, 상기 정적 인장 하중과 상기 사인파 하중의 차이가 20% 이내가 되도록 갭간 거리 및 상기 정적 인장 하중을 변동시켜 상기 진동 응력을 측정하고, 상기 사인파 하중이 0.02N 이하가 된 경우, 상기 사인파 하중이 5N 이내이면서 진폭값의 증가량이 25% 이내가 되도록 상기 진폭값을 증폭시켜 상기 진동 응력을 측정한다.

[0136] (iv) 얻어진 사인파 하중과 진폭값, 및 하기 식:

[0137] $\sigma^* = \sigma_0 \cdot \text{Exp}[i(\omega t + \delta)],$

[0138] $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot \text{Exp}(i\omega t),$

[0139] $\sigma^* = E^* \cdot \varepsilon^*$

- [0140] $E^* = E' + iE''$
- [0141] (식 중, σ^* : 진동 응력, ε^* : 변형, i : 허수 단위, ω : 각진동수, t : 시간, δ : 진동 응력과 변형 사이의 위상차, E^* : 복소 탄성률, E' : 저장 탄성률, E'' : 손실 탄성률
- [0142] 진동 응력: 사인과 하중/초기 단면적
- [0143] 정적 인장 하중: 각 주기에서의 진동 응력의 최소점(각 주기에서의 갭간 거리의 최소점)의 하중
- [0144] 사인과 하중: 측정된 진동 응력과 정적 인장 하중의 차)
- [0145] 으로부터 손실 탄성률 E'' 를 산출한다.}
- [0146] 에 의해 정의되는 혼합 손실 탄성률비($R_{E''_{mix}}$)가 1.5배 내지 20.0배인 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0147] [10]
- [0148] 상기 실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터는, 겔화도가 0% 이상 10% 이하인 실란 비변성 폴리올레핀제 미다공막인, 항목 8 또는 9에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0149] [11]
- [0150] 실란 변성 폴리올레핀을 5 내지 40질량%, 및 상기 실란 변성 폴리올레핀 이외의 폴리올레핀을 60 내지 95질량% 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 저장 탄성률의 온도 변화에 있어서 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도가 135℃ 내지 150℃인 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0151] [12]
- [0152] 폴리올레핀 미다공막을 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서,
- [0153] -50℃ 내지 250℃의 온도에서의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 고체 점탄성 측정에 있어서,
- [0154] 저장 탄성률의 최솟값이 1.0MPa 내지 10MPa이며, 저장 탄성률의 최댓값이 100MPa 내지 10,000MPa이며, 또한
- [0155] 손실 탄성률의 최솟값이 0.1MPa 내지 10MPa이며, 손실 탄성률의 최댓값이 10MPa 내지 10,000MPa이며,
- [0156] 상기 저장 탄성률 및 상기 손실 탄성률을 측정하기 위한 상기 고체 점탄성 측정의 조건은, 하기 구성 (i) 내지 (iv):
- [0157] (i) 동적 점탄성 측정을 이하의 조건:
- [0158] · 사용 측정 장치: RSA-G2(TA 인스트루먼트사제)
- [0159] · 샘플 막 두께: 200 μ m 내지 400 μ m(단, 샘플 단체의 막 두께가 200 μ m 미만인 경우에는, 복수매의 샘플을 겹쳐서 총 두께가 200 μ m 내지 400 μ m의 범위 내가 되도록 동적 점탄성 측정을 행한다.)
- [0160] · 측정 온도 범위: -50℃ 내지 250℃
- [0161] · 승온 속도: 10℃/min
- [0162] · 측정 주파수: 1Hz
- [0163] · 변형 모드: 사인과 인장 모드(선형 인장)
- [0164] · 정적 인장 하중의 초기값: 0.2N
- [0165] · 초기(25℃일 때)의 갭간 거리: 10mm
- [0166] · 자동 변형 조정: 무효(Disabled)
- [0167] 에서 행한다;
- [0168] (ii) 상기 정적 인장 하중이란, 각 주기 운동에서의 최대 응력과 최소 응력의 중간값을 가리키고, 또한 상기 사인과 하중이란, 상기 정적 인장 하중을 중심으로 한 진동 응력을 가리킨다;

- [0169] (iii) 상기 사인과 인장 모드로, 고정 진폭 0.1%로 주기 운동을 행하면서 상기 진동 응력을 측정하는 것을 가리키고, 상기 사인과 인장 모드에서는, 상기 정적 인장 하중과 상기 사인과 하중의 차가 5% 이내가 되도록 갭간 거리 및 상기 정적 인장 하중을 변동시켜 상기 진동 응력을 측정하고, 상기 사인과 하중이 0.1N 이하가 된 경우에는 상기 정적 인장 하중을 0.1N에 고정하여 상기 진동 응력을 측정한다;
- [0170] (iv) 얻어진 사인과 하중과 진폭값의 관계, 및 하기 식:
- [0171] $\sigma^* = \sigma_0 \cdot \text{Exp}[i(\omega t + \delta)],$
- [0172] $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot \text{Exp}(i \omega t),$
- [0173] $\sigma^* = E^* \cdot \varepsilon^*$
- [0174] $E^* = E' + iE''$
- [0175] {식 중, σ^* : 진동 응력, ε^* : 변형, i : 허수 단위, ω : 각진동수, t : 시간, δ : 진동 응력과 변형 사이의 위상차, E^* : 복소 탄성률, E' : 저장 탄성률, E'' : 손실 탄성률
- [0176] 진동 응력: 사인과 하중/초기 단면적
- [0177] 정적 인장 하중: 각 주기에서의 진동 응력의 최소점(각 주기에서의 갭간 거리의 최소점)의 하중
- [0178] 사인과 하중: 측정된 진동 응력과 정적 인장 하중의 차}
- [0179]로부터 상기 저장 탄성률 및 상기 손실 탄성률을 산출한다;
- [0180]로 규정되는 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0181] [13]
- [0182] 폴리에틸렌 미다공막을 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 막 연화 전이 온도로부터 막 파단 온도까지의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 고체 점탄성 측정에 있어서, 평균 저장 탄성률이 1.0MPa 내지 12MPa이며, 또한 평균 손실 탄성률이 0.5MPa 내지 10MPa인 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0183] [14]
- [0184] 상기 고체 점탄성 측정에 있어서, 막 연화 전이 온도가 140℃ 내지 150℃이며, 또한 막 파단 온도가 180℃ 이상인, 항목 13에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0185] [15]
- [0186] 실란 변성 폴리에틸렌 및 상기 실란 변성 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌을 포함하는, 항목 12 내지 14 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0187] [16]
- [0188] 실란 변성 폴리에틸렌을 5질량% 내지 40질량%, 및 상기 실란 변성 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌을 60질량% 내지 95질량% 포함하는, 항목 15에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0189] [17]
- [0190] 폴리에틸렌을 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서,
- [0191] 상기 폴리에틸렌이 1종 또는 2종 이상의 관능기를 갖고, 또한
- [0192] 축전 디바이스로의 수납 후에, (1) 상기 관능기끼리가 축합 반응하거나, (2) 상기 관능기가 상기 축전 디바이스 내부의 화학 물질과 반응하거나, 또는 (3) 상기 관능기가 다른 종류의 관능기와 반응하여, 가교 구조가 형성되는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0193] [18]
- [0194] 상기 화학 물질이, 상기 축전 디바이스에 포함되는 전해질, 전해액, 전극 활물질, 첨가제 또는 그들의 분해물

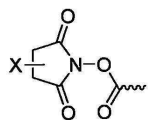
중 어느 것인, 항목 17에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.

- [0195] [19]
- [0196] 폴리올레핀을 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 상기 폴리올레핀의 비결정부가 가교된 비결정부 가교 구조를 갖는 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0197] [20]
- [0198] 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터는, 하기 식 (1):
- [0199] $R_{E'X} = E'_Z / E'_{Z0}$ (1)
- [0200] {식 중, E'_Z 는, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 가교 반응이 축전 디바이스 내에서 진행된 후에, 160℃ 내지 300℃의 온도 영역에서 측정된 저장 탄성률이며, 또한
- [0201] E'_{Z0} 은, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터가 상기 축전 디바이스에 내장되기 전에, 160℃ 내지 300℃의 온도 영역에서 측정된 저장 탄성률이다.}
- [0202] 에 의해 정의되는 혼합 저장 탄성률비($R_{E'X}$)가 1.5배 내지 20배인, 항목 19에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0203] [21]
- [0204] 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터는, 하기 식 (3):
- [0205] $R_{E''X} = E''_Z / E''_{Z0}$ (3)
- [0206] {식 중, E''_Z 는, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 가교 반응이 축전 디바이스 내에서 진행된 후에, 160℃ 내지 300℃의 온도 영역에서 측정된 손실 탄성률이며, 또한
- [0207] E''_{Z0} 은, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터가 상기 축전 디바이스에 내장되기 전에, 160℃ 내지 300℃의 온도 영역에서 측정된 손실 탄성률이다.}
- [0208] 에 의해 정의되는 혼합 손실 탄성률비($R_{E''X}$)가 1.5배 내지 20배인, 항목 19 또는 20에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0209] [22]
- [0210] 상기 비결정부가 선택적으로 가교된, 항목 19 내지 21 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0211] [23]
- [0212] 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터는, 하기 식 (2):
- [0213] $R_{E'mix} = E' / E'_0$ (2)
- [0214] {식 중, E' 는, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터가 비결정부 가교 구조를 가질 때에 160℃ 내지 300℃에서 측정된 저장 탄성률이며, 또한
- [0215] E'_0 은, 비결정부 가교 구조를 갖지 않는 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 300℃에서 측정된 저장 탄성률이다.}
- [0216] 에 의해 정의되는 혼합 저장 탄성률비($R_{E'mix}$)가 1.5배 내지 20배인, 항목 17 내지 22 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0217] [24]
- [0218] 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터는, 하기 식 (4):
- [0219] $R_{E''mix} = E'' / E''_0$ (4)
- [0220] {식 중, E'' 는, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터가 비결정부 가교 구조를 가질 때에 160℃ 내지 300℃에서 측

정된 손실 탄성물이며, 또한

- [0221] E'은, 비결정부 가교 구조를 갖지 않는 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 300℃에서 측정된 손실 탄성물이다.}
- [0222] 에 의해 정의되는 혼합 손실 탄성률비($R_{E''_{mix}}$)가 1.5배 내지 20배인, 항목 17 내지 23 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0223] [25]
- [0224] 상기 폴리올레핀이 폴리에틸렌인, 항목 17 내지 24 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0225] [26]
- [0226] 상기 폴리올레핀이, 관능기 변성 폴리올레핀, 또는 관능기를 갖는 단량체가 공중합된 폴리올레핀인, 항목 17 내지 25 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0227] [27]
- [0228] 상기 가교 구조가, 공유 결합, 수소 결합 또는 배위 결합 중 어느 것을 통한 반응에 의해 형성되는, 항목 17 내지 26 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0229] [28]
- [0230] 상기 공유 결합을 통한 반응이, 하기 반응 (I) 내지 (IV):
- [0231] (I) 복수의 동일 관능기의 축합 반응;
- [0232] (II) 복수의 이종 관능기간의 반응;
- [0233] (III) 관능기와 전해액의 연쇄 축합 반응; 및
- [0234] (IV) 관능기와 첨가제의 반응;
- [0235] 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인, 항목 27에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0236] [29]
- [0237] 상기 배위 결합을 통한 반응이, 하기 반응 (V):
- [0238] (V) 복수의 동일 관능기가, 금속 이온과의 배위 결합을 통해 가교하는 반응;
- [0239] 인, 항목 27에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0240] [30]
- [0241] 상기 반응 (I) 및/또는 (II)가, 축전 디바이스 내부의 화학 물질에 의해 촉매적으로 촉진되는, 항목 28에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0242] [31]
- [0243] 상기 반응 (I)이 복수의 실라놀기의 축합 반응인, 항목 28에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0244] [32]
- [0245] 상기 반응 (IV)가, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터를 구성하는 화합물 Rx와 상기 첨가제를 구성하는 화합물 Ry의 친핵 치환 반응, 친핵 부가 반응 또는 개환 반응이며, 상기 화합물 Rx는 관능기 x를 가지며, 또한 상기 화합물 Ry는 연결 반응 유닛 y_1 을 갖는, 항목 28에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0246] [33]
- [0247] 상기 반응 (IV)가 친핵 치환 반응이며,
- [0248] 상기 화합물 Rx의 관능기 x가, -OH, -NH₂, -NH-, -COOH 및 -SH로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나이며, 또한

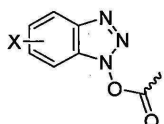
[0249] 상기 화합물 Ry의 연결 반응 유닛 y_1 이, CH_3SO_2^- , CF_3SO_2^- , ArSO_2^- , CH_3SO_3^- , CF_3SO_3^- , ArSO_3^- , 및 하기 식 (y_1-1) 내지 (y_1-6):



(y_1-1)

[0250]

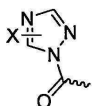
[0251] {식 중, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}



(y_1-2)

[0252]

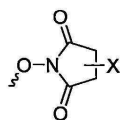
[0253] {식 중, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}



(y_1-3)

[0254]

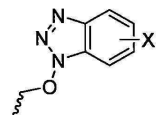
[0255] {식 중, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}



(y_1-4)

[0256]

[0257] {식 중, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}



(y_1-5)

[0258]

[0259] {식 중, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}



(y_1-6)

[0260]

[0261] {식 중, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}

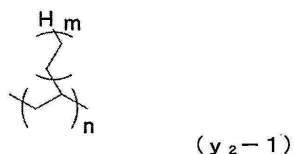
[0262] 으로 표시되는 1가의 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2개인, 항목 32에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.

[0263] [34]

[0264] 상기 반응 (IV)가 친핵 치환 반응이며,

[0265] 상기 화합물 Ry가, 상기 연결 반응 유닛 y_1 에 더하여 쇄상 유닛 y_2 를 가지며, 또한

[0266] 상기 쇄상 유닛 y_2 가, 하기 식 (y_2-1) 내지 (y_2-6):



[0267]

[0268] {식 중, m은 0 내지 20의 정수이며, 또한 n은 1 내지 20의 정수이다.}



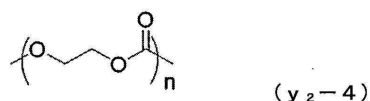
[0269]

[0270] {식 중, n은 1 내지 20의 정수이다.}



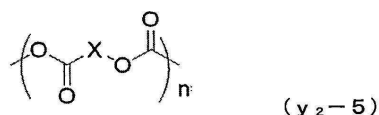
[0271]

[0272] {식 중, n은 1 내지 20의 정수이다.}



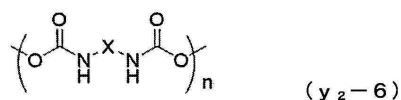
[0273]

[0274] {식 중, n은 1 내지 20의 정수이다.}



[0275]

[0276] {식 중, X는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 아릴렌기이며, 또한 n은 1 내지 20의 정수이다.}



[0277]

[0278] {식 중, X는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 아릴렌기이며, 또한 n은 1 내지 20의 정수이다.}

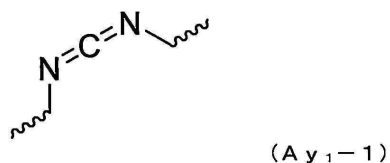
[0279] 으로 표시되는 2가의 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인, 항목 32 또는 33에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.

[0280] [35]

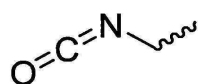
[0281] 상기 반응 (IV)가 친핵 부가 반응이며,

[0282] 상기 화합물 Rx의 관능기 x가, -OH, -NH₂, -NH-, -COOH 및 -SH로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나이며, 또한

[0283] 상기 화합물 Ry의 연결 반응 유닛 y_1 이, 하기 식 (Ay_1-1) 내지 (Ay_1-6):

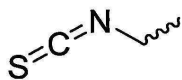


[0284]



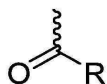
(A_{y1}-2)

[0285]



(A_{y1}-3)

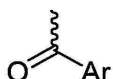
[0286]



(A_{y1}-4)

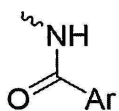
[0287]

[0288] {식 중, R은 수소 원자 또는 1가의 유기기이다.}



(A_{y1}-5)

[0289]



(A_{y1}-6)

[0290]

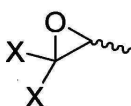
[0291] 으로 표시되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인, 항목 32에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.

[0292] [36]

[0293] 상기 반응 (IV)가 개환 반응이며,

[0294] 상기 화합물 Rx의 관능기 x가, -OH, -NH₂, -NH-, -COOH 및 -SH로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나이며, 또한

[0295] 상기 화합물 Ry의 연결 반응 유닛 y₁이, 하기 식 (RO_{y1}-1):



(RO_{y1}-1)

[0296]

[0297] {식 중, 복수의 X는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}

[0298] 로 표시되는 적어도 2개의 기인, 항목 32에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.

[0299] [37]

[0300] 하기 반응 (V)에 있어서, 상기 금속 이온이, Zn²⁺, Mn²⁺, Co³⁺, Ni²⁺ 및 Li⁺로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인, 항목 29에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.

[0301] [38]

[0302] 실란 변성 폴리올레핀을 포함하고 가교 구조를 형성 가능한 제1 다공질층(A층)과, 무기 입자를 포함하는 제2 다공질층(B층)을 구비하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 상기 가교 구조의 형성 후에 있어서의 150℃에서의 열수축률이, 상기 가교 구조의 형성 전에 있어서의 150℃에서의 열수축률의 0.02배 이상 0.91배 이하인 축전 디바이스용 세퍼레이터.

[0303] [39]

[0304] 상기 A층 중의 상기 가교 구조는, 산, 염기, 팽윤, 또는 축전 디바이스 내에서 발생하는 화합물에 의해 형성되는, 항목 38에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.

- [0305] [40]
- [0306] 실란 변성 폴리올레핀을 포함하는 미다공막과,
- [0307] 상기 미다공막의 적어도 한쪽 표면에 배치된, 무기 입자 및 수지 바인더를 포함하는 무기 다공질층
- [0308] 을 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0309] [41]
- [0310] 상기 무기 다공질층 중의 상기 무기 입자의 함유량이 5중량% 내지 99중량%인, 항목 40에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0311] [42]
- [0312] 상기 미다공막 중의 상기 실란 변성 폴리올레핀의 함유량이 0.5중량% 내지 40중량%인, 항목 40 또는 41에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0313] [43]
- [0314] 상기 무기 입자가, 알루미나(Al_2O_3), 실리카, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 세리아, 이트리아, 산화아연, 산화철, 질화규소, 질화티타늄, 질화붕소, 실리콘 카바이드, 수산화산화알루미늄($AlO(OH)$), 탈크, 카올리나이트, 디카이트, 나크라이트, 할로이사이트, 파이로필라이트, 몬모릴로나이트, 세리사이트, 마이카, 아메사이트, 벤토나이트, 아스베스토, 제올라이트, 규조토, 규사 및 유리 섬유로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인, 항목 40 내지 42 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0315] [44]
- [0316] 상기 수지 바인더의 유리 전이 온도(T_g)가 $-50^{\circ}C$ 내지 $100^{\circ}C$ 인, 항목 40 내지 43 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0317] [45]
- [0318] 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터가 전해액과 접촉하면 상기 실란 변성 폴리올레핀의 실란 가교 반응이 개시되는, 항목 40 내지 44 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0319] [46]
- [0320] 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터는, 상기 무기 다공질층을 제외하고 측정되었을 때, 하기 식 (1A):
- [0321] $R_{\Delta E'} = E'_s / E'_j$ (1A)
- [0322] {식 중, E'_j 는, 상기 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응하기 전의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 $160^{\circ}C$ 내지 $220^{\circ}C$ 에서 측정된 저장 탄성물이며, 또한 E'_s 는, 상기 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응한 후의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 $160^{\circ}C$ 내지 $220^{\circ}C$ 에서 측정된 저장 탄성물이다.}
- [0323] 에 의해 정의되는 저장 탄성물 변화비($R_{\Delta E'}$)가 1.5배 내지 20배이고/이거나 하기 식 (1B):
- [0324] $R_{\Delta E''} = E''_s / E''_j$ (1B)
- [0325] {식 중, E''_j 는, 상기 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응하기 전의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 $160^{\circ}C$ 내지 $220^{\circ}C$ 에서 측정된 손실 탄성물이며, 또한 E''_s 는, 상기 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응한 후의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 $160^{\circ}C$ 내지 $220^{\circ}C$ 에서 측정된 손실 탄성물이다.}
- [0326] 에 의해 정의되는 손실 탄성물 변화비($R_{\Delta E''}$)가 1.5배 내지 20배인, 항목 40 내지 45 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0327] [47]
- [0328] 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터는, 상기 무기 다공질층을 제외하고 측정되었을 때, 하기 식 (2A):
- [0329] $R_{E'_{mix}} = E' / E'_0$ (2A)

- [0330] {식 중, E'는, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성물이며, 또한 E'_0은, 상기 실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성물이다.}
- [0331] 에 의해 정의되는 혼합 저장 탄성률비($R_{E'_{mix}}$)가 1.5배 내지 20배이고/이거나 하기 식 (2B):
- [0332] $R_{E'_{mix}} = E' / E'_0$ (2B)
- [0333] {식 중, E'는, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성물이며, 또한 E'_0은, 상기 실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성물이다.}
- [0334] 에 의해 정의되는 혼합 손실 탄성률비($R_{E'_{mix}}$)가 1.5배 내지 20배인, 항목 40 내지 46 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0335] [48]
- [0336] 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 저장 탄성물의 온도 변화에 있어서, 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도가 135℃ 내지 150℃인, 항목 40 내지 47 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0337] [49]
- [0338] 전극과, 항목 1 내지 48 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터와, 비수전해액을 포함하는 축전 디바이스.
- [0339] [50]
- [0340] 폴리에틸렌을 포함하는 세퍼레이터와, 전해액 또는 첨가제를 포함하는 축전 디바이스로서, 관능기 변성 폴리에틸렌 또는 관능기 그래프트 공중합 폴리에틸렌과, 상기 전해액 또는 상기 첨가제에 포함되는 화학 물질이 반응하여, 가교 구조가 형성된 축전 디바이스.
- [0341] [51]
- [0342] 이하의 공정:
- [0343] (1) 실란 변성 폴리올레핀과 폴리에틸렌과 가소제의 혼합물을 압출하고, 냉각 고화시켜, 시트상으로 성형하여, 시트를 얻는 시트 성형 공정;
- [0344] (2) 상기 시트를 적어도 1축 방향으로 연신하여, 연신물을 얻는 연신 공정;
- [0345] (3) 추출 용매의 존재 하에서 상기 연신물로부터 상기 가소제를 추출하고, 상기 연신물을 다공화하여, 다공체를 형성하는 다공체 형성 공정; 및
- [0346] (4) 상기 다공체를 열 처리에 제공하는 열 처리 공정;
- [0347] 을 포함하는, 항목 1 내지 50 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터의 제조 방법.
- [0348] [52]
- [0349] 이하의 공정:
- [0350] (1) 실란 변성 폴리올레핀, 폴리에틸렌 및 가소제를 압출기에서 시트상으로 압출하고, 냉각 고화시켜, 시트상 성형체로 가공하는 시트 성형 공정;
- [0351] (2) 상기 시트상 성형체를 20배 이상 250배 이하의 면 비율로 2축 연신하여, 연신물을 형성하는 연신 공정;
- [0352] (3) 상기 연신물로부터 상기 가소제를 추출하여, 다공체를 형성하는 다공체 형성 공정;
- [0353] (4) 상기 다공체를 열 처리에 제공하여, 폭 방향으로 연신 및 완화를 행하여, 열 처리 다공체를 얻는 열 처리 공정;
- [0354] (8B) 무기 입자와 수지 바인더를 포함하는 무기 다공질층을, 상기 열 처리 다공체의 적어도 한쪽 표면에 형성하여, 실란 가교 전구체를 형성하는 도공 공정;

- [0355] (9) 전극 및 상기 실란 가교 전구체의 적층체 또는 그의 권회체와, 비수전해액을 외장체에 수납하여, 상기 실란 가교 전구체와 상기 비수전해액을 접촉시키는 조립 공정;
- [0356] 을 포함하는, 축전 디바이스용 세퍼레이터의 제조 방법.
- [0357] [53]
- [0358] 이하의 2개의 요소:
- [0359] (1) 전극과 항목 1 내지 48 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터의 적층체 또는 권회체를 수납하고 있는 외장체; 및
- [0360] (2) 비수전해액을 수납하고 있는 용기;
- [0361] 를 구비하는 축전 디바이스 조립킷.
- [0362] [54]
- [0363] 상기 비수전해액이 불소(F) 함유 리튬염을 포함하는, 항목 53에 기재된 축전 디바이스 조립킷.
- [0364] [55]
- [0365] 상기 비수전해액이 헥사플루오로인산리튬(LiPF₆)을 포함하는, 항목 53 또는 54에 기재된 축전 디바이스 조립킷.
- [0366] [56]
- [0367] 상기 비수전해액이 산 용액 및/또는 염기 용액인, 항목 53 내지 55 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스 조립킷.
- [0368] [57]
- [0369] 이하의 공정;
- [0370] 항목 53 내지 56 중 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스 조립킷을 준비하는 공정과,
- [0371] 상기 축전 디바이스 조립킷의 요소 (1) 중의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터와 요소 (2) 중의 상기 비수전해액을 접촉시킴으로써 실란 변성 폴리올레핀의 실란 가교 반응을 개시하는 공정
- [0372] 을 포함하는 축전 디바이스의 제조 방법.
- [0373] [58]
- [0374] 추가로 이하의 공정:
- [0375] 상기 요소 (1)의 상기 전극에 리드 단자를 접속하는 공정과,
- [0376] 적어도 1 사이클의 충방전을 행하는 공정
- [0377] 을 포함하는, 항목 57에 기재된 축전 디바이스의 제조 방법.
- [0378] [59]
- [0379] 폴리올레핀을 포함하는 세퍼레이터를 사용하는 축전 디바이스의 제조 방법으로서,
- [0380] 상기 폴리올레핀이 1종류 또는 2종류 이상의 관능기를 포함하며, 또한 이하의 공정:
- [0381] (1) 상기 관능기끼리를 축합 반응시키거나, (2) 상기 관능기를 상기 축전 디바이스 내부의 화학 물질과 반응시키거나, 또는 (3) 상기 관능기를 다른 종류의 관능기와 반응시켜, 가교 구조를 형성하는 가교 공정
- [0382] 을 포함하는 축전 디바이스의 제조 방법.
- [0383] [60]
- [0384] 상기 가교 공정이 5℃ 내지 90℃의 온도에서 행해지는, 항목 59에 기재된 축전 디바이스의 제조 방법.

발명의 효과

- [0385] 본 발명에 따르면, 축전 디바이스용 세퍼레이터의 저온 섯 다운 기능과 고온 내파막성을 양립시키고, 그의 제조

프로세스에 있어서 미용용 수지 응집물의 발생도 억제하여 생산성 및 경제성에 기여할 수 있으며, 또한 양호한 사이클 특성과 높은 안전성을 갖는 축전 디바이스와 그의 조립킷을 제공할 수 있다.

[0386]

또한, 본 발명에 따르면, 제막 프로세스 중 또는 그 직후에 가교 구조를 형성하지 않아도 되므로, 세퍼레이터의 내부 응력의 증가 및 축전 디바이스 제작 후의 변형을 억제할 수 있으며/있거나 광 조사 혹은 가온 등의 비교적 높은 에너지를 사용하지 않아도 세퍼레이터에 가교 구조를 부여하여, 가교 불균일을 저감시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 세퍼레이터 내부뿐만 아니라, 세퍼레이터와 전극의 사이 또는 세퍼레이터와 고체 전해질 계면(SEI)의 사이에도 가교 구조를 형성하여, 축전 디바이스의 복수의 부채간의 강도를 향상시킬 수 있고, 축전 디바이스 충방전 시에 전극이 팽창, 수축함으로써, 세퍼레이터와의 사이에 발생하는 간극이 억제되어, 장기 사용에 있어서의 사이클 안정을 현저하게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0387]

도 1은, 온도와 저장 탄성률의 관계를 설명하기 위한 그래프의 일례이며, -50°C 내지 225°C 의 온도 범위 내의 기준막과 가교 후 막의 저장 탄성률을 대비하여, 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도를 나타낸다.

도 2는, 온도와 손실 탄성률의 관계를 설명하기 위한 그래프의 일례이며, -50°C 내지 225°C 의 온도 범위 내의 기준막과 가교 후 막의 손실 탄성률을 대비하여, 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도를 나타낸다.

도 3은, 실시예 I-1에서 얻어진 세퍼레이터를 구비하는 축전 디바이스의 온도와 저항의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 4는, 축전 디바이스용 세퍼레이터의 점탄성 측정에 있어서 온도와 겐 거리와 저장 탄성률과 손실 탄성률의 관계를 설명하기 위한 그래프이며, 또한 실시예 II-1의 그래프 (a)와 비교예 II-1의 그래프 (b)를 예시한다.

도 5는, 축전 디바이스용 세퍼레이터의 점탄성 측정에 있어서, 온도, 겐 거리 및 겐 변위의 1차 미분값에 기초하여 막 연화 전이 온도를 결정하기 위한 그래프이며, 또한 실시예 II-1의 그래프 (a)와 비교예 II-1의 그래프 (b)를 예시한다.

도 6은, 결정 구조의 라멜라(결정부), 비결정부 및 그들 사이의 중간층부로 나뉜 고차 구조를 갖는 결정성 고분자를 설명하기 위한 모식도이다.

도 7은, 폴리올레핀 분자의 결정 성장을 설명하기 위한 모식도이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 막에 대하여, 인장 파단 파괴 시험 시의 X선 결정 구조 변화를 나타내기 위한 변형량-결정 세분화를 그래프이다.

도 9는, 온도와 저장 탄성률의 관계를 설명하기 위한 그래프의 일례이며, -50°C 내지 310°C 의 온도 범위 내의 기준막과 가교 후 막의 저장 탄성률을 대비하여, 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도를 나타낸다.

도 10은, 온도와 손실 탄성률의 관계를 설명하기 위한 그래프의 일례이며, -50°C 내지 310°C 의 온도 범위 내의 기준막과 가교 후 막의 손실 탄성률을 대비하여, 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도를 나타낸다.

도 11은, 폴리올레핀을 사용하여 얻어지는 실란 변성 폴리올레핀 원료 1의 $^1\text{H-NMR}$ 차트 (a) 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 차트 (b)이다.

도 12는, 폴리올레핀을 사용하여 얻어지는 실란 변성 폴리올레핀 원료 2의 $^1\text{H-NMR}$ 차트 (a) 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 차트 (b)이다.

도 13은, 실시예 I-1에서 얻어진 세퍼레이터의 가교 전 상태의 $^1\text{H-NMR}$ 차트 (a) 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 차트 (b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0388]

이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 「실시 형태」라고 약기함)에 대하여 상세하게 설명한다. 부언하면, 본 발명은 이하의 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 그 요지의 범위 내에서 각종 변형하여 실시할

수 있다.

- [0389] 본 명세서에 있어서, 「내지」란, 그의 양단의 수치를 상한값 및 하한값으로서 포함하는 의미이다. 또한, 본 명세서에 있어서, 수치 범위의 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다. 예를 들어, 바람직한 수치 범위의 상한값과, 보다 바람직한 수치 범위의 하한값을 조합해도 되고, 반대로, 보다 바람직한 수치 범위의 상한값과, 바람직한 수치 범위의 하한값을 조합해도 된다.
- [0390] 부언하면, 본 명세서에 있어서, 「상」 및 「면에 형성」이란, 각 부재의 위치 관계가 「바로 위」인 것으로 한정하는 의미는 아니다. 예를 들어, 「A층 상에 형성되는 B층」 및 「A층의 표면에 형성되는 B층」이라는 표현은, A층과 B층 사이에, 그 어느 쪽에도 해당하지 않는 임의의 층이 포함되는 양태를 제외하지 않는다.
- [0391] 이하에서 설명되는 미다공막만의 특성에 대하여는, 축전 디바이스용 세퍼레이터로부터 미다공막 이외의 층(예를 들어 무기 다공질층)을 제외하고 나서 측정될 수 있다.
- [0392] <축전 디바이스용 세퍼레이터>
- [0393] 본 발명의 일 형태는, 축전 디바이스용 세퍼레이터(이하, 간단히 「세퍼레이터」라고도 함)이다. 세퍼레이터는, 절연성과 이온 투과성이 필요하기 때문에, 일반적으로는, 다공체 구조를 갖는 절연 재료인 종이, 폴리에틸렌제 부직포 또는 수지제 미다공막 등을 포함한다. 특히, 리튬 이온 전지에 있어서는, 세퍼레이터의 내산화 환원 열화 및 치밀하며 균일한 다공체 구조를 구축할 수 있는 폴리에틸렌제 미다공막이 우수하다.
- [0394] 여기서, 미다공막이란, 다공체를 포함하는 막(필름)을 말하고, 그의 평균 구멍 직경은 10nm 이상 500nm 이하인 것이 바람직하고, 30nm 이상 100nm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0395] 세퍼레이터가 축전 디바이스에 포함되는 경우에는, 축전 디바이스로부터 세퍼레이터를 취출하는 것이 가능하다.
- [0396] <제1, 제2, 제3, 제4 및 제5 실시 형태>
- [0397] 제1 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 실란 변성 폴리에틸렌을 포함하고, 소망에 따라, 기타 폴리에틸렌도 포함해도 된다. 제1 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 전해액과 접촉하면, 세퍼레이터에 포함되는 실란 변성 폴리에틸렌의 실란 가교 반응이 개시된다. 제1 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 전해액과의 접촉 시에 실란 변성 폴리에틸렌의 가교를 행할 수 있으므로, 가교의 타이밍을 제어할 수 있고, 그것에 의해, 세퍼레이터의 제조 프로세스에 있어서는 가교 반응을 행하지 않고, 축전 디바이스의 제조 프로세스에 있어서 가교 반응을 행하는 것이 가능해진다.
- [0398] 제2 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 전해액과 접촉하면 실란 변성 폴리에틸렌의 실란 가교 반응이 일어나는 것을 특징으로 한다. 제2 실시 형태에서는, 세퍼레이터 중에 실란 변성 폴리에틸렌이 포함되는지 여부, 잔존 실란 변성 폴리에틸렌이 어디에 있는지, 및 전해액과의 접촉 시에 실란 가교 반응이, 최초로 개시되는지, 축차적으로 일어나는지, 또는 연속적으로 일어나는지에 대하여 불문하고, 세퍼레이터와 전해액의 접촉 시에 실란 가교 반응이 관측되면 된다. 제2 실시 형태에 따른 세퍼레이터와 전해액의 접촉 시에 일어나는 실란 변성 폴리에틸렌의 실란 가교 반응에 의해, 세퍼레이터의 제조 또는 사용 프로세스에 좌우되지 않고, 가교 타이밍의 제어를 달성할 수 있다.
- [0399] 제1 및 제2 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 세퍼레이터를 수납하는 외장체에 전해액을 주입할 때에 가교 반응을 촉진시킬 수 있으므로, 그의 제조 프로세스에 있어서는 생산 불량을 회피하고, 축전 디바이스의 제조 프로세스에 있어서는 축전 디바이스의 안전성과 고출력화를 달성할 수 있다. 세퍼레이터의 함유 성분과 가교 반응의 타이밍의 관점에서, 세퍼레이터와 전해액의 혼합 또는 접촉 시에, 실란 변성 폴리에틸렌의 실란 가교 반응이 개시되는 것이 바람직하다.
- [0400] 제3 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 실란 변성 폴리에틸렌을 5 내지 40질량%, 및 상기 실란 변성 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌을 60 내지 95질량% 포함하고, 실시예에서 설명되는 점탄성 측정(version 1)에 대하여, 하기 식 (1):
- [0401]
$$R_{\Delta E'} = E'_s / E'_j \quad (1)$$
- [0402] {식 중, E'_j 는, 실란 변성 폴리에틸렌이 가교 반응하기 전의 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성률이며, 또한 E'_s 는, 실란 변성 폴리에틸렌이 가교 반응한 후의 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성률이다.}

- [0403] 에 의해 정의되는 저장 탄성률 변화비($R_{\Delta E'}$)가 1.5배 내지 20배이고/이거나 하기 식 (3):
- [0404] $R_{\Delta E''}=E''_s/E''_j$ (3)
- [0405] {식 중, E''_j 는, 상기 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응하기 전의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성률이며, 또한 E''_s 는, 상기 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응한 후의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성률이다.}
- [0406] 에 의해 정의되는 손실 탄성률 변화비($R_{\Delta E''}$)가 1.5배 내지 20배이다. 제3 실시 형태에서는, 저장 탄성률 변화비($R_{\Delta E'}$) 및/또는 손실 탄성률 변화비($R_{\Delta E''}$)가 1.5배 내지 20배의 범위 내에 있음으로써, 섯 다운 기능과 고온 내과막성의 양립을 달성할 수 있다. 저장 탄성률 변화비($R_{\Delta E'}$) 및/또는 손실 탄성률 변화비($R_{\Delta E''}$)는 바람직하게는 2배 내지 18배이다. 부연하면, E'_j 및 E'_s 와 E''_j 및 E''_s 는, 각각 160 내지 220℃를 가장 넓은 온도 범위로 하였을 때, 측정 장치의 설정 온도 범위 내에서 측정된 저장 탄성률 또는 손실 탄성률의 평균값이다. 또한, 세퍼레이터가 적층막의 형태인 경우에는, 적층막으로부터 실란 변성 폴리올레핀 함유 다공막만을 분리하여 저장 탄성률 E'_j 및 E'_s 와 손실 탄성률 E''_j 및 E''_s 를 측정하는 것으로 한다.
- [0407] 제4 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 실란 변성 폴리올레핀을 5 내지 40질량%, 및 상기 실란 변성 폴리올레핀 이외의 폴리올레핀을 60 내지 95질량% 포함하고, 실시예에서 설명되는 점탄성 측정(version 1)에 대하여, 하기 식 (2):
- [0408] $R_{E'_{mix}}=E'_a/E'_0$ (2)
- [0409] {식 중, E'_a 는, 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성률이며, 또한 E'_0 은, 실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성률이다.}
- [0410] 에 의해 정의되는 혼합 저장 탄성률비($R_{E'_{mix}}$)가 1.5배 내지 20배이고/이거나 하기 식 (4):
- [0411] $R_{E''_{mix}}=E''_a/E''_0$ (4)
- [0412] {식 중, E''_a 는, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성률이며, 또한 E''_0 은, 상기 실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성률이다.}
- [0413] 에 의해 정의되는 혼합 손실 탄성률비($R_{E''_{mix}}$)가 1.5배 내지 20.0배이다. 제4 실시 형태에서는, 혼합 저장 탄성률비($R_{E'_{mix}}$) 및/또는 혼합 손실 탄성률비($R_{E''_{mix}}$)가 1.5배 내지 20.0배의 범위 내에 있음으로써, 섯 다운 기능과 고온 내과막성의 양립을 달성할 수 있다. 혼합 저장 탄성률비($R_{E'_{mix}}$) 및/또는 혼합 손실 탄성률비($R_{E''_{mix}}$)는 바람직하게는 2배 내지 18배이다. 부연하면, E'_a 및 E'_0 과 E''_a 및 E''_0 은, 각각 160 내지 220℃를 가장 넓은 온도 범위로 하였을 때, 측정 장치의 설정 온도 범위 내에서 측정된 저장 탄성률 또는 손실 탄성률의 평균값이다. 또한, 세퍼레이터가 적층막의 형태인 경우에는, 적층막으로부터 실란 변성 폴리올레핀 함유 다공막만을 분리하여 저장 탄성률 E'_a 및 E'_0 과 손실 탄성률 E''_a 및 E''_0 을 측정하는 것으로 한다.
- [0414] 제5 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 실란 변성 폴리올레핀을 5 내지 40질량%, 및 상기 실란 변성 폴리올레핀 이외의 폴리올레핀을 60 내지 95질량% 포함하고, 실시예에서 설명되는 점탄성 측정(version 1)에 대하여, 그 저장 탄성률 또는 손실 탄성률의 온도 변화에 있어서, 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도가 135℃ 내지 150℃이다. 제5 실시 형태에서는, 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도가 135℃ 내지 150℃의 범위 내에 있음으로써, 섯 다운 기능과 고온 내과막성의 양립을 달성할 수 있다. 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도는, 바람직하게는 137℃ 내지 147℃, 보다 바람직하게는 140℃ 내지 145℃, 더욱 바람직하게는 140℃ 내지 143℃이다. 부연하면, 세퍼레이터가 적층막의 형태인 경우에는, 적층체로부터 실란 변성 폴리올레핀 함유 다공막만을 분리하여, 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도를 측정하는 것으로 한다.

- [0415] <제6 및 제7 실시 형태>
- [0416] 제6 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 1종 또는 2종 이상의 관능기를 갖는 폴리올레핀을 포함하고, 축전 디바이스에 수납된 후에는, (1) 폴리올레핀의 관능기끼리가 축합 반응하거나, (2) 폴리올레핀의 관능기가 축전 디바이스 내부의 화학 물질과 반응하거나, 또는 (3) 폴리올레핀의 관능기가 다른 종류의 관능기와 반응하여, 가교 구조가 형성된다. 세퍼레이터를 구성하는 폴리올레핀에 포함되는 관능기는, 폴리올레핀의 결정부에 도입되지 않고, 비결정부에 있어서 가교된다고 생각되므로, 제6 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 축전 디바이스에 수납된 후에, 주위의 환경 또는 축전 디바이스 내부의 화학 물질을 이용하여, 가교 구조를 형성하고, 그것에 의해 내부 응력의 증가 또는 제작된 축전 디바이스의 변형을 억제할 수 있다.
- [0417] 한편, 축전 디바이스에 수납되기 전에 가교 반응을 행하고, 권취·슬릿 등의 공정을 거쳤을 경우에는, 그 공정시에 발생한 장력 등의 응력의 영향이 잔류한다. 이 때, 당해 응력이 축전 디바이스 조립 후에 개방되었을 경우에는, 전극 권회물 등의 디폴 또는 응력 집중에 의한 파손의 원인이 된다고 생각되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0418] 제6 실시 형태에서는, (1) 폴리올레핀의 관능기끼리의 축합 반응은, 예를 들어 폴리올레핀에 포함되는 2개 이상의 관능기 A의 공유 결합을 통한 반응일 수 있다. (3) 폴리올레핀의 관능기와 다른 종류의 관능기의 반응은, 예를 들어 폴리올레핀에 포함되는 관능기 A와 관능기 B의 공유 결합을 통한 반응일 수 있다.
- [0419] 또한, (2) 폴리올레핀의 관능기와 축전 디바이스 내부의 화학 물질의 반응에 있어서, 예를 들어 폴리올레핀에 포함되는 관능기 A는, 축전 디바이스에 포함되는 전해질, 전해액, 전극 활물질, 첨가제 또는 그들의 분해물 중 어느 것과 공유 결합 또는 배위 결합을 형성할 수 있다. 또한, 반응 (2)에 의하면, 세퍼레이터 내부뿐만 아니라, 세퍼레이터와 전극의 사이 또는 세퍼레이터와 고체 전해질 계면(SEI)의 사이에도 가교 구조를 형성하여, 축전 디바이스의 복수의 부재간의 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0420] 제7 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 폴리올레핀을 포함하며, 또한 폴리올레핀의 비결정부가 가교된 비결정부가 교 구조를 갖는다. 세퍼레이터를 구성하는 폴리올레핀에 포함되는 관능기는, 폴리올레핀의 결정부에 도입되지 않고, 비결정부에 있어서 가교된다고 생각되므로, 제7 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 결정부 및 그 주변이 가교되기 쉬운 종래의 가교형 세퍼레이터와 비교하여, 첫 다운 기능과 고온 내과막성을 양립시키면서 내부 응력의 증가 또는 제작된 축전 디바이스의 변형을 억제할 수 있고, 나아가서는 축전 디바이스의 안전성을 확보할 수 있다. 동일한 관점에서, 제7 실시 형태에 따른 세퍼레이터에 포함되는 폴리올레핀의 비결정부는, 바람직하게는 선택적으로 가교되어 있으며, 보다 바람직하게는 결정부보다도 유의하게 가교되어 있다.
- [0421] 상기 제7 실시 형태의 가교 반응 기구·가교 구조에 대하여는 명확하지는 않지만 본 발명자들은 이하와 같이 생각한다.
- [0422] (1) 고밀도 폴리에틸렌제 미다공막에 있어서의 결정 구조
- [0423] 고밀도 폴리에틸렌 등으로 대표되는 폴리올레핀 수지는 도 6에 나타내는 바와 같이, 일반적으로 결정성 고분자이며, 결정 구조의 라멜라(결정부), 비결정부 및 그들 사이의 중간층부로 나뉜 교차 구조를 갖는다. 결정부, 및 결정부와 비결정부 사이의 중간층부에 있어서는, 고분자쇄의 운동성은 낮고, 분할할 수 없지만, 고체 점탄성 측정에서는 0 내지 120℃ 영역에 완화 현상을 관측할 수 있다. 한편, 비결정부는 고분자쇄의 운동성이 매우 높고, 고체 점탄성 측정에서는 -150 내지 -100℃ 영역에 관측된다. 이것이 후술하는 라디칼의 완화 또는 라디칼의 이동 반응, 가교 반응 등에 깊이 관계된다.
- [0424] 또한, 결정을 구성하는 폴리올레핀 분자는 단일이 아니라, 도 7에 예시되는 바와 같이, 복수의 고분자쇄가 작은 라멜라를 형성한 후, 라멜라가 집합화되어, 결정이 된다. 이러한 현상은 직접적으로 관측하는 것이 어렵다. 근년 시뮬레이션에 의해, 학술적으로 연구가 진행되어 밝혀지게 되었다. 부연하면, 여기에서는, 결정이란, X선 구조 해석에 의해 계속되는 최소 결정의 단위이며, 결정자 크기로서 산출할 수 있는 단위이다. 이와 같이, 결정부(라멜라 내부)라고 해도, 결정 중에도 일부 구속되지 않고, 운동성이 약간 높은 부분이 존재한다고 예측된다.
- [0425] (2) 전자선에 의한 가교 반응 기구
- [0426] 이어서, 고분자로의 전자선 가교(이후, EB 가교로 생략) 반응 기구는 이하와 같다. (i) 수십 kGy로부터 수백 kGy의 전자선의 조사, (ii) 반응 대상물(고분자)로의 전자선의 투과와 2차 전자 발생, (iii) 2차 전자에 의한 고분자쇄 중의 수소의 인발 반응과 라디칼 발생, (iv) 라디칼에 의한 인접 수소의 인발과 활성점의 이동, (v)

라디칼끼리의 재결합에 의한 가교 반응 또는 폴리엔 형성. 여기서, 결정부에 발생한 라디칼에 대하여는, 운동이 부족하기 때문에, 장기간에 걸쳐 존재하며, 또한 불순물 등이 결정 내에 진입할 수 없기 때문에, 반응·소광의 확률이 낮다. 이러한 라디칼종은 Stable Radical이라 불리며, 수개월이라는 긴 기간으로 잔존하고, ESR 측정에 의해 수명을 밝혔다. 결과로서, 결정 내에 있어서의 가교 반응은 부족하다고 생각된다. 그러나, 결정 내부에 약간 존재하는, 구속되지 않은 분자쇄 또는 주변의 결정-비결정 중간층부에서는, 발생한 라디칼은, 약간 장수명을 갖는다. 이러한 라디칼종은 Persistent Radical이라 불리며, 운동성이 있는 환경 하에서는, 높은 확률로 분자쇄간의 가교 반응이 진행된다고 생각된다. 한편, 비결정부는 운동성이 매우 높기 때문에, 발생한 라디칼종은 수명이 짧고, 분자쇄간의 가교 반응뿐만 아니라, 하나의 분자쇄 내의 폴리엔 반응도 고확률로 진행된다고 생각된다.

[0427] 이상과 같이, 결정 레벨의 마이크로 시야에 있어서는, EB 가교에 의한 가교 반응은 결정 내부 또는 그 주변이 국재되어 있다고 추측할 수 있다.

[0428] (3) 화학 반응에 의한 가교 반응 기구

[0429] 본 발명의 제7 실시 형태에 있어서는, 폴리올레핀 수지 중의 관능기와 축전 디바이스 중에 포함되는 화학 물질, 또는 축전 디바이스 중에 포함되는 화학 물질을 촉매로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0430] 전술한 바와 같이, 폴리올레핀 수지에는 결정부와 비결정부가 존재한다. 그러나, 상술한 관능기는, 입체 장애로 인해 결정 내부에는 존재하지 않고, 비결정부에 국재한다. 이것은, 일반적으로 알려져 있으며, 폴리에틸렌 쇄상에 약간 포함되는 메틸기와 같은 유닛은 결정 중에 도입되는 경우는 있지만, 에틸기보다 부피가 큰 그래프트가 도입되는 경우는 없다(비특허문헌 2). 이 때문에, 전자선 가교와 다른 반응에 의한 가교점은, 비결정부에만 국재한다.

[0431] (4) 가교 구조의 차이와 효과의 관계

[0432] 이상과 같이, 본 발명의 제7 실시 형태에 사용되는 전지 내부의 화학 반응에 의한 가교 반응에서는, 반응 생성물의 모폴로지가 상이하다. 본 발명에 이르기까지의 연구에서는, 가교 구조의 해명 및 구조 변화에 수반하여 미다공막의 물성 변화를 밝히기 위해서, 이하의 실험에 의해 현상 해명에 이르렀다.

[0433] 먼저, 인장 파단 시험에 의한 막의 기계적 물성을 조사하였다. 또한, 인장 파단 시험을 행함과 동시에, 방사광을 사용한 in-situ X선 구조 해석에 의해, 결정 구조 변화에 대하여 해석하였다. 결과는 도 8에 나타내는 바와 같이, EB 가교 또는 화학 가교(전) 미실시의 막을 기준으로 하면, EB 가교막은 변형량이 커짐에 따라서, 결정부의 세분화가 억제되어 있음을 알 수 있다. 이것은 결정부 내 또는 주변이 선택적으로 가교되었기 때문이다. 그것에 수반하여, 영률과 파단 강도가 현저하게 향상되어, 높은 기계적 강도를 발현할 수 있었다. 한편, 화학 가교막은 가교 반응 전후에, 결정의 세분화에 차이가 보이지 않기 때문에, 비결정부가 선택적으로 가교된 것을 시사한다. 또한, 가교 반응 전후에, 기계적 강도에도 변화가 없었다.

[0434] 이어서, 퓨즈/멜트 다운 특성 시험에 의해, 양자의 결정 용해 시의 거동을 조사하였다. 결과, EB 가교 처리한 막은, 퓨즈 온도가 현저하게 높아지고, 멜트 다운 온도는 200℃ 이상까지 상승한다. 한편, 화학 가교막은 가교 처리 전후에 있어서, 퓨즈 온도는 변화가 보이지 않고, 멜트 다운 온도는 200℃ 이상까지 상승한 것이 확인되었다. 이로부터, 결정 용해에 의해 발생하는 퓨즈(셋 다운) 특성에 있어서, EB 가교막은 결정부 주변이 가교되었기 때문에, 용해 온도의 상승, 용해 속도의 저하가 원인이었다고 생각된다. 한편, 화학 가교막은 결정부에 가교 구조가 없기 때문에, 셋 다운 특성에 변화를 미치지 않는다고 단정하였다. 또한, 200℃ 전후의 고온 영역에서는, 양자 모두 결정 용해 후, 가교 구조를 갖기 때문에, 수지물 전체가 겔 상태에서 안정화할 수 있어, 양호한 멜트 다운 특성을 얻을 수 있다.

[0435] 상기 지견을 하기 표에 정리한다.

[0436] [표 1]

항목	전자선 가교	화학 반응 가교
가교 부위	결정 내, 결정-비결정 중간층부	비결정부
필름 강도	증가	변화 없음
퓨즈 기능	악화 또는 기능 소실	변화 없음
내멜트다운 기능	선량에 의해 단계적으로 향상	확실하게 향상

[0437]

- [0438] 제7 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 비결정부 가교 구조의 형성, 셋 다운 기능과 고온 내파막성의 양립 등의 관점에서, 실시예에서 설명되는 점탄성 측정(version 2)에 대하여, 하기 식 (1):
- [0439] $R_{E'X} = E'_Z / E'_{Z0}$ (1)
- [0440] {식 중, E'_Z 는, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 가교 반응이 축전 디바이스 내에서 진행된 후에, 160℃ 내지 300℃의 온도 영역에서 측정된 저장 탄성률이며, 또한
- [0441] E'_{Z0} 은, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터가 상기 축전 디바이스에 내장되기 전에, 160℃ 내지 300℃의 온도 영역에서 측정된 저장 탄성률이다.}
- [0442] 에 의해 정의되는 혼합 저장 탄성률비($R_{E'X}$) 및/또는 하기 식 (3):
- [0443] $R_{E''X} = E''_Z / E''_{Z0}$ (3)
- [0444] {식 중, E''_Z 는, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 가교 반응이 축전 디바이스 내에서 진행된 후에, 160℃ 내지 300℃의 온도 영역에서 측정된 손실 탄성률이며, 또한
- [0445] E''_{Z0} 은, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터가 상기 축전 디바이스에 내장되기 전에, 160℃ 내지 300℃의 온도 영역에서 측정된 손실 탄성률이다.}
- [0446] 에 의해 정의되는 혼합 손실 탄성률비($R_{E''X}$)가, 바람직하게는 1.5배 내지 20배, 보다 바람직하게는 3배 내지 18배이다. 부연하면, E'_Z 및 E'_{Z0} 과 E''_Z 및 E''_{Z0} 이란, 각각 160℃ 내지 300℃를 가장 넓은 온도 영역으로 하였을 때, 측정 장치의 설정 온도 범위 내에서 측정된 저장 탄성률 또는 손실 탄성률의 평균값이다. 또한, 세퍼레이터가 적층막의 형태인 경우에는, 적층막으로부터 폴리올레핀제 다공막만을 분리하여 저장 탄성률 E'_Z 및 E'_{Z0} 과 손실 탄성률 E''_Z 및 E''_{Z0} 을 측정하는 것으로 한다.
- [0447] 제6 및 제7 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 비결정부 가교 구조의 형성, 셋 다운 기능과 고온 내파막성의 양립 등의 관점에서, 실시예에서 설명되는 점탄성 측정(version 2)에 대하여, 하기 식 (2):
- [0448] $R_{E'mix} = E' / E'_0$ (2)
- [0449] {식 중, E' 는, 비결정부 가교 구조를 갖는 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 300℃에서 측정된 저장 탄성률이며, 또한
- [0450] E'_0 은, 비결정부 가교 구조를 갖지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 300℃에서 측정된 저장 탄성률이다.}
- [0451] 에 의해 정의되는 혼합 저장 탄성률비($R_{E'mix}$) 및/또는 하기 식 (4):
- [0452] $R_{E''mix} = E'' / E''_0$ (4)
- [0453] {식 중, E'' 는, 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터가 비결정부 가교 구조를 가질 때에 160℃ 내지 300℃에서 측정된 손실 탄성률이며, 또한
- [0454] E''_0 은, 비결정부 가교 구조를 갖지 않는 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 300℃에서 측정된 손실 탄성률이다.}
- [0455] 에 의해 정의되는 혼합 손실 탄성률비($R_{E''mix}$)가, 바람직하게는 1.5배 내지 20배, 보다 바람직하게는 3배 내지 19배, 더욱 바람직하게는 5배 내지 18배이다. 부연하면, E' 및 E'_0 과 E'' 및 E''_0 은, 각각 160℃ 내지 300℃를 가장 넓은 온도 영역으로 하였을 때, 측정 장치의 설정 온도 범위 내에서 측정된 저장 탄성률 또는 손실 탄성률의 평균값이다. 또한, 세퍼레이터가 적층막의 형태인 경우에는, 적층막으로부터 폴리올레핀제 다공막만을 분리하여 저장 탄성률 E' 및 E'_0 과 손실 탄성률 E'' 및 E''_0 을 측정하는 것으로 한다.
- [0456] <제8 실시 형태>

- [0457] [점탄성 거동(실시예에서 설명되는 점탄성 측정 version 3)]
- [0458] 제8 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 폴리올레핀 미다공막을 포함하고, 그리고 실시예에서 설명되는 점탄성 측정(version 3)에 대하여, -50°C 내지 250°C 의 온도에서의 고체 점탄성 측정에 있어서, 저장 탄성률(E')의 최솟값(E'_{\min})이 1.0MPa 내지 10MPa이며, E' 의 최댓값(E'_{\max})이 100MPa 내지 10,000MPa이며/이거나 손실 탄성률(E'')의 최솟값(E''_{\min})이 0.1MPa 내지 10MPa이며, E'' 의 최댓값(E''_{\max})이 10MPa 내지 10,000MPa이다. $1.0\text{MPa} \leq E'_{\min} \leq 10\text{MPa}$ 와 $100\text{MPa} \leq E'_{\max} \leq 10,000\text{MPa}$, 또한/또는 $0.1\text{MPa} \leq E''_{\min} \leq 10\text{MPa}$ 와 $10\text{MPa} \leq E''_{\max} \leq 10,000\text{MPa}$ 의 범위 내에 있으면, 세퍼레이터의 섯 다운 기능과 고온 파막 내성을 양립시키는 경향이 있을 뿐만 아니라, 세퍼레이터 또는 축전 디바이스의 제조 프로세스에 있어서는 생산 불량을 회피하고, 축전 디바이스의 안정성과 안전성을 달성할 수도 있다. 이들의 관점에서, $1.1\text{MPa} \leq E'_{\min} \leq 9.0\text{MPa}$ 및/또는 $150\text{MPa} \leq E'_{\max} \leq 9,500\text{MPa}$ 가 바람직하고, $1.2\text{MPa} \leq E'_{\min} \leq 8.0\text{MPa}$ 및/또는 $233\text{MPa} \leq E'_{\max} \leq 9,000\text{MPa}$ 가 보다 바람직하다. 또한, $0.2\text{MPa} \leq E''_{\min} \leq 9.0\text{MPa}$ 및/또는 $56\text{MPa} \leq E''_{\max} \leq 9,000\text{MPa}$ 가 바람직하고, $0.4\text{MPa} \leq E''_{\min} \leq 8.0\text{MPa}$ 및/또는 $74\text{MPa} \leq E''_{\max} \leq 8,000\text{MPa}$ 가 보다 바람직하다.
- [0459] 고체 점탄성 측정(version 3)에 있어서, 폴리올레핀 미다공막을 포함하는 세퍼레이터의 막 연화 전이 온도로부터 막 파단 온도까지의 온도에서는, 평균 E' (E'_{ave})는 바람직하게는 1.0MPa 내지 12MPa, 보다 바람직하게는 1.2MPa 내지 10MPa, 더욱 바람직하게는 1.8MPa 내지 8.2MPa이며/이거나 평균 E'' (E''_{ave})는 바람직하게는 0.5MPa 내지 10MPa, 보다 바람직하게는 0.8MPa 내지 8.2MPa 또는 0.9MPa 내지 3.2MPa이다. 막 연화 전이 온도로부터 막 파단 온도까지의 온도에서 E' 및/또는 E'' 가 상기 수치 범위 내에 있으면, 세퍼레이터를 구비하는 축전 디바이스의 사이클 안정성과 안전성이 향상되는 경향이 있다.
- [0460] 고체 점탄성 측정(version 3)에 있어서, 섯 다운 기능과 고온 파막 내성을 양립이라는 관점에서, 폴리올레핀 미다공막을 포함하는 세퍼레이터의 막 연화 전이 온도는, 바람직하게는 140°C 내지 150°C , 보다 바람직하게는 141°C 내지 149°C 혹은 146°C 내지 149°C 이며/이거나 막 파단 온도는 바람직하게는 180°C 이상, 보다 바람직하게는 190°C 이상, 200°C 이상, 210°C 이상, 220°C 이상, 230°C 이상, 혹은 240°C 이상, 더욱 바람직하게는 250°C 이상이다. 막 파단 온도의 상한은 한정되는 것은 아니며, 본 기술 분야에서는, 250°C 보다 고온에서조차도 동일하게 막 파단 현상이 일어날 수 있는 것으로 이해된다.
- [0461] 세퍼레이터의 고체 점탄성 측정(version 3)에 있어서 E' 및 E'' 를 측정하기 위한 조건이, 실시예에 있어서 설명된다. 세퍼레이터가 적층막의 형태인 경우에는, 적층막으로부터 폴리올레핀 미다공막만을 분리하여, 분리된 폴리올레핀 미다공막의 E' 및 E'' 를 측정하는 것으로 한다. 또한, 단일 폴리올레핀 미다공막의 막 두께가 $200\mu\text{m}$ 미만인 경우에는, 폴리올레핀 미다공막을 복수 겹침으로써, 또는 단일의 폴리올레핀 미다공막을 접음으로써, 총 두께가 $200\mu\text{m}$ 내지 $400\mu\text{m}$ 의 범위 내가 되도록 하여 동적 점탄성 측정(version 3)을 행하는 것으로 한다.
- [0462] 제1 내지 제8 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 비교적 저온에서의 섯 다운 기능과 비교적 고온에서의 파막성을 양립시키며, 또한 축전 디바이스의 사이클 특성과 안전성을 향상시킨다는 관점에서, 미다공막과; 그 미다공막의 적어도 한쪽 표면에 배치된, 무기 입자 및 수지 바인더를 포함하는 무기 다공질층을 포함할 수 있다. 세퍼레이터는 미다공막을 기재로서 사용하여, 그 기재와 무기 다공질층을 복합화한 상태일 수 있다.
- [0463] <제9 실시 형태>
- [0464] 제9 실시 형태에 따른 세퍼레이터는:
- [0465] 실란 변성 폴리올레핀을 포함하는 미다공막과;
- [0466] 미다공막의 적어도 한쪽 표면에 배치된, 무기 입자 및 수지 바인더를 포함하는 무기 다공질층;
- [0467] 을 포함한다. 제9 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 소망에 따라, 미다공막 및 무기 다공질층 이외의 층을 포함해도 된다.
- [0468] 제9 실시 형태에서는, 실란 변성 폴리올레핀을 포함하는 미다공막과 무기 다공질층의 조합이, 150°C 보다 저온에서의 섯 다운 기능과 비교적 고온에서의 파막성을 양립시키며, 또한 축전 디바이스의 사이클 특성과 전지 못찌르기 안전성을 향상시키는 경향이 있다. 미다공막 중의 실란 변성 폴리올레핀은, 실란 가교성으로 인해, 실란 가교가 일어나면 미다공막 중의 수지의 점도를 높일 수 있으므로, 제9 실시 형태에 따른 세퍼레이터를 포함하는 축전 디바이스의 이상 고온 시에, 복수의 전극간에 압축력이 가해지면, 가교된 고점도의 수지가 무기층에 유입

되기 어려우며(즉, 일체화되기 어려우며), 전극간의 클리어런스를 충분히 확보할 수 있어, 전지 쇼트를 억제할 수 있을 것으로 추측된다.

[0469] 제9 실시 형태에 따른 세퍼레이터가 전해액과 접촉하면, 실란 변성 폴리올레핀의 실란 가교 반응이 개시되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 전해액과의 접촉 시에 실란 가교 반응이, 최초로 개시되는지, 점차적으로 일어나는지, 또는 연속적으로 일어나는지에 대하여 불문하고, 세퍼레이터와 전해액의 접촉 시에 실란 가교 반응이 관측된다. 세퍼레이터와 전해액의 접촉 시에 일어나는 실란 변성 폴리올레핀의 실란 가교 반응에 의해, 세퍼레이터의 가교 타이밍을 제어하고, 세퍼레이터 제조 프로세스에 있어서 생산 불량을 회피할 뿐만 아니라, 축전 디바이스의 제조 프로세스에 있어서 안전성과 고출력화도 달성할 수 있다. 또한, 세퍼레이터와 전해액을 접촉시킴으로써, 실란 가교 반응 이외의 가교 반응을 일으킬 수 있다.

[0470] 제9 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 실시예에서 설명되는 점탄성 측정(version 1)에 대하여, 세퍼레이터로부터 무기 다공질층을 제외하여 측정되었을 때, 하기 식 (1A):

$$R_{\Delta E'} = E'_s / E'_j \quad (1A)$$

[0472] {식 중, E'_j 는, 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응하기 전의 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성물이며, 또한 E'_s 는, 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응한 후의 상기 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성물이다.}

[0473] 에 의해 정의되는 저장 탄성물 변화비($R_{\Delta E'}$)가 1.5배 내지 20배인 것이 바람직하고/하거나 하기 식 (1B):

$$R_{\Delta E''} = E''_s / E''_j \quad (1B)$$

[0475] {식 중, E''_j 는, 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응하기 전의 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성물이며, 또한 E''_s 는, 실란 변성 폴리올레핀이 가교 반응한 후의 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성물이다.}

[0476] 에 의해 정의되는 손실 탄성물 변화비($R_{\Delta E''}$)가 1.5배 내지 20배인 것이 바람직하다. 저장 탄성물 변화비($R_{\Delta E'}$) 및/또는 손실 탄성물 변화비($R_{\Delta E''}$)가 1.5배 내지 20배의 범위 내에 있음으로써, 셋 다운 기능과 고온 내과막성을 양립시키기 쉽다. 저장 탄성물 변화비($R_{\Delta E'}$) 및/또는 손실 탄성물 변화비($R_{\Delta E''}$)는 보다 바람직하게는 2배 내지 18배이다. 부연하면, E'_j 및 E'_s 와 E''_j 및 E''_s 는, 각각 160 내지 220℃를 가장 넓은 온도 범위로 하였을 때, 측정 장치의 설정 온도 범위 내에서 측정된 저장 탄성물 또는 손실 탄성물의 평균값이다. 또한, 세퍼레이터가 적층막의 형태 또는 미다공막과 무기 다공질층의 복합막의 형태인 경우에는, 적층막 또는 복합막으로부터 실란 변성 폴리올레핀 함유 미다공막만을 분리하여, 실란 변성 폴리올레핀 함유 미다공막의 저장 탄성물 E'_j 및 E'_s 와 손실 탄성물 E''_j 및 E''_s 를 측정하는 것으로 한다.

[0477] 제9 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 실시예에서 설명되는 점탄성 측정(version 1)에 대하여, 세퍼레이터로부터 무기 다공질층을 제외하여 측정되었을 때, 하기 식 (2A):

$$R_{E'_{mix}} = E' / E'_0 \quad (2A)$$

[0479] {식 중, E' 는, 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성물이며, 또한 E'_0 은, 실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 저장 탄성물이다.}

[0480] 에 의해 정의되는 혼합 저장 탄성물비($R_{E'_{mix}}$)가 1.5배 내지 20배인 것이 바람직하고/하거나 하기 식 (2B):

$$R_{E''_{mix}} = E'' / E''_0 \quad (2B)$$

[0482] {식 중, E'' 는, 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성물이며, 또한 E''_0 은, 실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터의 160℃ 내지 220℃에서 측정된 손실 탄성물이다.}

- [0483] 에 의해 정의되는 혼합 손실 탄성률비($R_{E'_{mix}}$)가 1.5배 내지 20배인 것이 바람직하다. 혼합 저장 탄성률비($R_{E'_{mix}}$) 및/또는 혼합 손실 탄성률비($R_{E''_{mix}}$)가 1.5배 내지 20배의 범위 내에 있음으로써, 셋 다운 기능과 고온 내파막성을 양립시키기 쉽다. 혼합 저장 탄성률비($R_{E'_{mix}}$) 및/또는 혼합 손실 탄성률비($R_{E''_{mix}}$)는 보다 바람직하게는 2배 내지 18배이다. 부연하면, E' 및 E'_0 과 E'' 및 E''_0 은, 각각 160 내지 220℃를 가장 넓은 온도 범위로 하였을 때, 측정 장치의 설정 온도 범위 내에서 측정된 저장 탄성률 또는 손실 탄성률의 평균값이다. 또한, 세퍼레이터가 적층막의 형태 또는 미다공막과 무기 다공질층의 복합막의 형태인 경우에는, 적층막 또는 복합막으로부터 실란 변성 폴리올레핀 함유 미다공막만을 분리하여, 실란 변성 폴리올레핀 함유 미다공막의 저장 탄성률 E' 및 E'_0 과 손실 탄성률 E'' 및 E''_0 을 측정하는 것으로 한다. 부연하면, 실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터에 대하여는, 실시예의 항목에 있어서 상세하게 설명한다.
- [0484] 제9 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 셋 다운 기능과 고온 내파막성의 양립이라는 관점에서, 그 저장 탄성률의 온도 변화에 있어서, 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도가 135℃ 내지 150℃인 것이 바람직하다. 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도는, 바람직하게는 137℃ 내지 147℃, 보다 바람직하게는 140℃ 내지 145℃, 더욱 바람직하게는 140℃ 내지 143℃이다. 부연하면, 세퍼레이터가 적층막의 형태 또는 미다공막과 무기 다공질층의 복합막의 형태인 경우에는, 적층체 또는 복합막으로부터 실란 변성 폴리올레핀 함유 미다공막만을 분리하여, 실란 변성 폴리올레핀 함유 미다공막의 전이 온도를 측정하는 것으로 한다.
- [0485] <제10 실시 형태>
- [0486] 제10 실시 형태에 따른 축전 디바이스용 세퍼레이터(이하, 간단히 「세퍼레이터」라고도 함)는, 실란 변성 폴리올레핀을 포함하고 가교 구조를 형성 가능한 제1 다공질층(A층)과, 무기 입자를 포함하는 제2 다공질층(B층)을 구비한다. A층 및 B층은 각각 단층 또는 복수층이다. B층은 A층의 한쪽 면만 또는 양면에 형성된다.
- [0487] 축전 디바이스의 대표예인 LIB에서는, 리튬(Li) 이온이 정부극간을 왕복한다. 그래서, A층 및 B층을 포함하는 세퍼레이터를 정부극간에 배치함으로써, Li 이온을 정부극간에서 비교적 고속으로 이동시키는 것을 가능하게 하면서, 정부극간의 접촉을 피할 수 있다.
- [0488] (두께의 비)
- [0489] A층은 가교성을 갖는 미다공막으로서 기능하고, B층은 미다공막 상에 형성되는 무기 다공질층으로서 기능한다.
- [0490] 여기서, B층의 두께 (TB)에 대한 A층의 두께 (TA)의 비(TA/TB)는 0.22 이상 14 이하인 것이 바람직하다. 비(TA/TB)가 0.22 이상이면, 세퍼레이터에 있어서의 A층의 존재 비율을 충분히 확보할 수 있어, A층에 의한 기능을 발휘시킬 수 있다. 한편, 비(TA/TB)가 14 이하이면, 세퍼레이터에 있어서의 B층의 존재 비율을 충분히 확보할 수 있어, B층에 의한 기능을 발휘시킬 수 있다.
- [0491] A층 및 B층을 각각 특정한 구조로 하고, 또한 그의 비(TA/TB)를 상기 범위로 설정함으로써, 축전 디바이스에 있어서의, 사이클 특성 및 안전성의 향상을 도모할 수 있는 세퍼레이터를 제공할 수 있다. 이러한 세퍼레이터는, 예를 들어 모바일 디바이스 탑재 용도 또는 차량 탑재 용도의 LIB의 구성 재료로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0492] 상기 효과의 관점에서, 비(TA/TB)는 바람직하게는 0.8 이상, 보다 바람직하게는 1.0 이상이다. 한편, 비(TA/TB)는 바람직하게는 5.5 이하, 보다 바람직하게는 3.2 이하이다.
- [0493] 비(TA/TB)는 예를 들어 2.5 미만, 2.0 이하 또는 1.0 이하로 설정해도 된다. 이 경우, A층의 두께 (TA)가 B층의 두께 (TB)에 대하여 2.5배 미만, 또한 B층의 두께 (TB)보다 작아져, A층의 박막화, 나아가서는 세퍼레이터의 박막화를 도모하기 쉬워진다.
- [0494] A층과 B층의 합계 두께(TA+TB)는 3.0 μ m 이상 22 μ m 이하인 것이 바람직하다. 합계 두께(TA+TB)가 3.0 μ m 이상이면, 세퍼레이터의 막 강도가 향상되는 경향이 있다. 한편, 합계 두께(TA+TB)가 22 μ m 이하이면, 세퍼레이터의 이온 투과성이 향상되는 경향이 있다.
- [0495] 상기 효과의 관점에서, 합계 두께(TA+TB)는 보다 바람직하게는 3.5 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 4.0 μ m 이상이다. 한편, 합계 두께(TA+TB)는 보다 바람직하게는 20 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 18 μ m 이하이다.
- [0496] 합계 두께(TA+TB)는 예를 들어 11 μ m 미만, 10 μ m 이하 또는 8 μ m 이하로 설정해도 된다. 이렇게 박막화된 세퍼레이터여도, 본 발명의 범위 내이면, 축전 디바이스에 있어서의, 사이클 특성 및 안전성의 향상을 도모할 수 있다.

- [0497] 비(TA/TB) 및 합계 두께(TA+TB)의 각각은 실시예란에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있고, 또한 두께 (TA), 및/또는 두께 (TB)를 조정함으로써 제어할 수 있다. A층과 B층에 대하여서는 후술한다.
- [0498] (셋 다운 온도 및 멜트 다운 온도)
- [0499] A층에 대하여, 0.1Mpa 이상 10.0Mpa 이하의 가압 하(바람직하게는 10Mpa 가압 하)에서 전기 저항에 기초하여 측정되는, 셋 다운 온도(퓨즈 온도라 칭해지는 경우가 있음)가 130℃ 내지 160℃ 또한 멜트 다운 온도(과막 온도라 칭해지는 경우가 있음)가 200℃ 이상인 것이 바람직하다.
- [0500] 상기 셋 다운 온도가 130℃ 이상이면, 축전 디바이스의 통상 반응 시에 있어서 셋 다운 기능이 불필요하게 발휘되는 것을 피할 수 있어, 그 축전 디바이스의 충분한 출력 특성을 확보할 수 있다. 한편, 상기 셋 다운 온도가 160℃ 이하이면, 축전 디바이스의 이상 반응 시에 있어서 셋 다운 기능을 적합하게 발휘시킬 수 있다.
- [0501] 덧붙여, 상기 셋 다운 온도가 200℃ 이상이면, 축전 디바이스의 이상 반응 시에 있어서 초고온 영역에 달하기 전에 그의 이상 반응을 정지할 수 있고, 또한 축전 디바이스의 이상 반응 시에 있어서의 세퍼레이터의 용융 파막을 방지할 수 있다.
- [0502] 즉, 셋 다운 온도와 멜트 다운 온도가 상기 조건을 만족시킴으로써, 내열성, 구멍 폐쇄 특성(셋 다운 기능), 용융 과막 특성(멜트 다운 기능)이 우수한 축전 디바이스를 제공할 수 있는 세퍼레이터를 실현할 수 있고, 또한 그 세퍼레이터 자체에 있어서도 기계적 특성, 이온 투과성 등을 확보할 수 있다. 따라서, 셋 다운 온도와 멜트 다운 온도가 상기 조건을 만족시키는 세퍼레이터를 구비함으로써, 축전 디바이스는 사이클 특성 및 안전성의 향상을 도모할 수 있다.
- [0503] 상기 효과의 관점에서, 셋 다운 온도는 바람직하게는 130℃ 초과, 보다 바람직하게는 135℃ 이상, 더욱 바람직하게는 136℃ 이상이다. 한편, 셋 다운 온도는 바람직하게는 150℃ 이하, 보다 바람직하게는 148℃ 이하, 더욱 바람직하게는 146℃ 이하이다.
- [0504] 동일하게, 상기 효과의 관점에서, 멜트 다운 온도는 바람직하게는 175℃ 이상, 보다 바람직하게는 178℃ 이상, 더욱 바람직하게는 180℃ 이상이다. 한편, 멜트 다운 온도는 바람직하게는 230℃ 이하, 보다 바람직하게는 225℃ 이하, 더욱 바람직하게는 220℃ 이하이다.
- [0505] 부언하면, 멜트 다운 온도에 대하여는, 200℃를 초과한 범위에서 정확하게 측정을 할 수 없게 되는 경우에도, 그 온도가 200℃ 이상인 한, 상기 「멜트 다운 온도가 200℃ 이상」의 요건을 만족시킨다.
- [0506] 본 명세서에 있어서의, 「셋 다운 온도」와 「멜트 다운 온도」는, 상기 가압 하에서, 전기 저항에 기초하여 측정하였을 때에 얻어지는 값을 의미한다. 즉, 정극, 세퍼레이터 및 부극을 포함하는 적층체에 대하여 상기 압력을 가하면서, 그 적층체의 온도를 상승시키고, 이에 수반하여 상승하는 교류 저항(전극간의 교류 저항)에 기초하여, 셋 다운 온도와 멜트 다운 온도가 도출된다. 제10 실시 형태에서는, 교류 저항이 처음으로 소정의 기준값(예를 들어, 1000Ω)을 초과하였을 때의 온도를 셋 다운 온도라 하고, 그 후에 더욱 가열을 계속하여 상기 기준값을 초과하였던 교류 저항이 상기 기준값(예를 들어, 1000Ω) 이하로 떨어졌을 때의 온도를 멜트 다운 온도로 설정하고 있다.
- [0507] 적층체의 가압에는, 유압 잭을 사용할 수 있지만, 이것에 한정되지 않고, 유압 잭 이외의 기지의 가압 수단을 사용해도 된다. 또한, 적층체의 가열에는, 알루미늄 히터를 사용할 수 있지만, 이것에 한정되지 않고, 알루미늄 히터 이외의 기지의 가열 수단을 사용해도 된다.
- [0508] 상기 셋 다운 온도와 멜트 다운 온도는 실시예란에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있고, 또한 A층에 있어서의, 구성 또는 제조 방법을 조정함으로써 제어할 수 있다.
- [0509] (150℃에서의 열수축률)
- [0510] A층에 있어서, 그의 가교 구조의 형성 후에 있어서의 150℃에서의 열수축률 (T2)는, 가교 구조의 형성 전에 있어서의 150℃에서의 열수축률 (T1)의 0.02배 이상 0.91배 이하이다. 바꿔 말하면, 가교 구조의 형성 전에 있어서의 150℃에서의 열수축률 (T1)에 대한, 가교 구조의 형성 후에 있어서의 150℃에서의 열수축률 (T2)의 비 (T2/T1)가, 0.02 이상 0.91 이하이다. 여기에서의 열수축률로서는, A층의 기계 방향(MD)의 열수축률과, A층의 폭 방향(TD)의 열수축률 중, 큰 쪽의 값을 사용한다.
- [0511] A층이, 실란 변성 폴리올레핀에 의한 가교 구조를 형성 가능하기 때문에, 그의 가교 전후에서의 열수축률의 변

화에 주목할 수 있게 된다.

- [0512] 비(T_2/T_1)가 0.02 이상이면, 단락의 발생을 유효하게 억제할 수 있고, 이에 의해, 축전 디바이스 전체의 온도 상승, 및 그것에 수반하여 발생할 수 있는 발연, 또한 발화를 확실하게 방지할 수 있다. 한편, 비(T_2/T_1)가 0.91 이하이면, A층에서의 가교 반응을 충분히 진행시킬 수 있었다고 판단할 수 있다. 즉, 비(T_2/T_1)가 상기 범위 내이면, 축전 디바이스에 있어서의, 사이클 특성 및 안전성의 향상을 도모할 수 있는 축전 디바이스용 세퍼레이터를 제공할 수 있다.
- [0513] 따라서, 상기 효과의 관점에서, 비(T_2/T_1)는 바람직하게는 0.03 이상, 보다 바람직하게는 0.05 이상, 더욱 바람직하게는 0.07 이상이다. 한편, 비(T_2/T_1)는 바람직하게는 0.7 이하, 보다 바람직하게는 0.5 이하, 더욱 바람직하게는 0.4 이하이다.
- [0514] 부언하면, 가교 구조의 형성 전에 있어서의 150℃에서의 열수축률 (T_1)은 70% 이하가 바람직하고, 60% 이하가 보다 바람직하다.
- [0515] 또한, 가교 구조의 형성 후에 있어서의 150℃에서의 열수축률 (T_2)는, 60% 이하가 바람직하고, 50% 이하가 보다 바람직하다. 단, 가교 구조의 형성에 의해, 가교 구조의 형성 전과 비교하여 상기 열수축률이 감소하는 경향이 있기 때문에, 열수축률 (T_2)는 일반적으로 열수축률 (T_1)보다 작은 값이다.
- [0516] 150℃에서의 열수축률은 실시예란에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있고, 또한 A층에 있어서의 구성 또는 제조 방법을 조정함으로써 제어할 수 있다.
- [0517] 상기에서 설명된 복수의 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 호환 가능하거나 또는 서로 조합할 수 있다. 상기에서 설명된 제9 또는 제10 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 소망에 따라 미다공막 및 무기 다공질층 이외의 층을 포함해도 된다. 제1 내지 제10 실시 형태에 따른 세퍼레이터의 구성 요소에 대하여 이하에 설명한다.
- [0518] [미다공막]
- [0519] 미다공막은 폴리올레핀 또는 변성 폴리올레핀으로 형성될 수 있다.
- [0520] 미다공막은 실란 변성 폴리올레핀을 포함하고, 소망에 따라 기타 폴리올레핀도 포함해도 된다. 미다공막은, 실란 변성 폴리올레핀의 실란 가교성을 위해서, 세퍼레이터의 제조 프로세스에 있어서 가교 반응을 행하는 것이 가능해진다.
- [0521] 미다공막에 포함되는 폴리올레핀으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 에틸렌 혹은 프로필렌의 호모 폴리머, 또는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 노르보르넨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2개의 단량체로부터 형성되는 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 구멍이 폐쇄되지 않고, 보다 고온에서 열 고정(「HS」라고 약기하는 경우가 있음)을 행할 수 있다는 관점에서, 고밀도 폴리에틸렌(호모 폴리머) 또는 저밀도 폴리에틸렌이 바람직하고, 고밀도 폴리에틸렌(호모 폴리머)이 보다 바람직하다. 부언하면, 폴리올레핀은 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0522] 미다공막은, 내산화 환원 열화 및 치밀하며 균일한 다공체 구조의 관점에서, 실란 변성 폴리올레핀과 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)의 양쪽을 원료로서 사용함으로써 제조되는 것이 바람직하다. 일반적으로 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)의 중량 평균 분자량은, 1,000,000 이상인 것이 알려져 있다. 보다 바람직하게는, 미다공막 또는 세퍼레이터의 제조에 있어서, 실란 변성 폴리올레핀과 UHMWPE의 중량비(실란 변성 폴리올레핀 중량/UHMWPE 중량)가 0.05/0.95 내지 0.40/0.60이다.
- [0523] 미다공막 중에 포함되는 폴리올레핀의 함유량은, 50중량% 이상 100중량% 이하가 바람직하고, 70중량% 이상 100중량% 이하가 바람직하고, 80중량% 이상 100중량% 이하가 바람직하다. 또한, 미다공막은, 중량 평균 분자량이 100,000 이상 1,000,000 미만인 폴리올레핀을 포함하는(폴리올레핀 전체에 대하여 바람직하게는 40중량% 이상, 보다 바람직하게는 80중량% 이상의 비율로 포함하는) 것이 바람직하다. 폴리올레핀의 중량 평균 분자량은 보다 바람직하게는 120,000 이상 950,000 미만, 더욱 바람직하게는 130,000 이상 930,000 미만이다. 중량 평균 분자량이 100,000 이상 1,000,000 미만인 폴리올레핀을 사용함으로써, 축전 디바이스의 가열 시험 등에 있어서 조기에 폴리머의 수축 완화가 일어나서, 특히 가열 안전성 시험에 있어서 안전성을 유지하기 쉬운 경향이 있다. 미다공막의 중량 평균 분자량을 1,000,000 미만으로 조정함으로써, 용융 파괴라고 불리는 압출 시의 성형 불량(막 모양)을 억제할 수 있다. 한편, 미다공막의 중량 평균 분자량을 100,000 이상으로 조정함으로써, 미다공막을 코어(권심)에 권회하였을 때의 오목부의 전사를 억제할 수 있다.

- [0524] 미다공막은, 무기 다공질층의 제거 시 또한 미가교 처리 시에서의 점도 평균 분자량은, 세퍼레이터의 롤 반송 중에 있어서, 마찰 전단에 의한 폴리머 분말이 발생하지 않는다는 시점에서는, 바람직하게는 100,000 이상 1,200,000 이하이고, 보다 바람직하게는 150,000 이상 800,000 이하이다.
- [0525] 미다공막의 막 두께는 바람직하게는 1.0 μm 이상이며, 보다 바람직하게는 2.0 μm 이상이며, 더욱 바람직하게는 3.0 μm 이상, 4.0 μm 이상 또는 4.5 μm 이상이다. 미다공막의 막 두께가 1.0 μm 이상임으로써, 막 강도가 보다 향상되는 경향이 있다. 또한, 미다공막의 막 두께는 바람직하게는 500 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 100 μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 80 μm 이하, 22 μm 이하 또는 19 μm 이하이다. 미다공막의 막 두께가 500 μm 이하임으로써, 이온 투과성이 보다 향상되는 경향이 있다. 미다공막의 막 두께는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0526] 미다공막이 근년의 비교적 고용량의 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 세퍼레이터인 경우, 미다공막의 막 두께는 바람직하게는 25 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 22 μm 이하 또는 20 μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 18 μm 이하이고, 특히 바람직하게는 16 μm 이하이다. 이 경우, 미다공막의 막 두께가 25 μm 이하임으로써, 투과성이 보다 향상되는 경향이 있다. 이 경우, 미다공막의 막 두께의 하한값은 1.0 μm 이상, 3.0 μm 이상, 4.0 μm 이상, 6.0 μm 이상 또는 7.5 μm 이상이면 된다.
- [0527] 축전 디바이스용 세퍼레이터의 고온 내파막성 및 축전 디바이스의 안전성의 관점에서, 세퍼레이터로서의 미다공막은, 그의 열 기계 분석(TMA) 측정 시에, 융해 파막 온도가 바람직하게는 180℃ 내지 220℃, 보다 바람직하게는 180℃ 내지 200℃인 것이 바람직하다. 일반적으로, 축전 디바이스가 예기치 않은 폭주 반응에 의해 발열한 경우에는, 폴리올레핀계 축전 디바이스용 세퍼레이터는 저온(예를 들어 150℃ 이하)에서 퓨즈되고, 조기에 Li 이온의 이동, 또한 그것에 수반하는 축전 디바이스 내 또는 축전 디바이스 외의 방전이 정지된다. 그 후, 축전 디바이스의 외기 또는 냉매에 의한 방랭으로, 축전 디바이스 전체가 냉각되어, 전해액의 인화 또는 전해질의 분해 발열 반응을 저지할 수 있어, 안전성이 확보될 것이 기대되고 있다. 그러나, 상기 축전 디바이스 내에서 발생한 폭주 반응은, 세퍼레이터의 퓨즈에 의해 정지하지 않고, 발열이 계속되며, 세퍼레이터가 융해 파막되어, 디바이스의 안전성을 확보할 수 없게 된다. 그 때문에, 축전 디바이스 전체가 충분히 냉각될 때까지, 세퍼레이터가 융해 파막되지 않는 것이 중요하다. 또한, 만일 220℃ 이상의 초고온 영역까지 승온하였을 때, 전해액 또는 전해질의 분해 반응은 격렬하게 진행하고, 분해물에 의한 전극으로의 부식 반응이 일어나며, 더욱 발열하여 폭발에 이른다. 그 경우에는, 세퍼레이터가 융해 파막되어, 양쪽 전극에 스며들으로써 활물질을 코팅하여, 부식 반응을 저지할 수 있다.
- [0528] [제1 다공질층(A층)]
- [0529] A층은 실란 변성 폴리올레핀을 포함하고, 가교 구조를 형성 가능하다. A층은, 산화 환원에 대한 내열화성을 확보하고, 또한 치밀하며 균일한 다공체 구조를 확보하는 관점에서, 해당 실란 변성 폴리올레핀과는 다른 폴리올레핀으로서, 추가로 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하다. 부연하면, A층은, 실란 변성 폴리올레핀 및 폴리에틸렌 이외의 성분을 포함해도 된다.
- [0530] A층에 있어서 실란 변성 폴리올레핀을 구성하는 폴리올레핀으로서, 에틸렌 또는 프로필렌의 호모 폴리머; 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 노르보르넨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2종의 단량체로부터 형성되는 코폴리머 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리올레핀으로서, 구멍의 폐색을 회피하면서 보다 고온에서 열 고정을 가능하게 하는 관점에서, 에틸렌의 호모 폴리머(폴리에틸렌)가 바람직하고, 고밀도 폴리에틸렌 및/또는 저밀도 폴리에틸렌이 보다 바람직하고, 고밀도 폴리에틸렌이 더욱 바람직하다. 폴리올레핀은 1종 단독을 사용하거나 또는 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0531] A층은, 본 발명에 의한 효과가 과도하게 저해되지 않는 범위 내에서, 실란 변성 폴리올레핀 및 폴리에틸렌 중 어느 쪽에도 해당하지 않는 폴리머(다른 폴리머)를 포함해도 된다.
- [0532] A층의 전체의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 100,000 이상 1,200,000 이하, 보다 바람직하게는 150,000 이상 800,000 이하이다.
- [0533] (A층의 두께)
- [0534] A층의 두께 (TA)는 바람직하게는 1 μm 이상, 보다 바람직하게는 2 μm 이상, 더욱 바람직하게는 3 μm 이상이다. 두께 (TA)가 1 μm 이상이면, 막 강도가 보다 향상되는 경향이 있다. 한편, 두께 (TA)는 바람직하게는 500 μm 이하, 보다 바람직하게는 100 μm 이하, 더욱 바람직하게는 80 μm 이하이다. 두께 (TA)가 500 μm 이하이면, 이온 투과성

이 보다 향상되는 경향이 있다. 부연하면, 두께 (TA)는 예를 들어 1.00 μm 이상, 2.00 μm 이상 또는 3.00 μm 이상으로 설정해도 된다.

[0535] 세퍼레이터가 LIB용 세퍼레이터인 경우, 두께 (TA)는 바람직하게는 22 μm 미만, 보다 바람직하게는 21 μm 이하, 더욱 바람직하게는 20.5 μm 이하이다. 세퍼레이터가 LIB용 세퍼레이터인 경우, 두께 (TA)의 상한을 13 μm 미만 또는 8.5 μm 이하로 설정해도 된다. 두께 (TA)가 25 μm 이하이면, 투과성이 보다 향상되는 경향이 있다. 부연하면, 두께 (TA)는 예를 들어 22.00 μm 미만, 21.00 μm 이하, 20.00 μm 이하, 13.00 μm 미만 또는 8.50 이하로 설정해도 된다. 두께 (TA)의 하한은 상기와 동일해도 된다.

[0536] 두께 (TA)는 실시예란에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있고, 또한 A층의 연신 배율의 변경 등에 의해 제어할 수 있다.

[0537] A층이 단층인 경우, 그 A층의 두께가 두께 (TA)로서 취급된다. A층이 복수층인 경우, 그 복수층의 A층의 합계 두께가, 두께 (TA)로서 취급된다.

[0538] (A층의 파막 온도)

[0539] 열 기계 분석(TMA)에 의해 측정되는, A층의 파막 온도는 180℃ 이상 220℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0540] 예기치 않은 폭주 반응에 의해 축전 디바이스가 비정상적으로 발열해도, 세퍼레이터의 첫 다운 기능에 의해, Li 이온의 이동, 또한 그것에 수반하는 축전 디바이스 내 또는 축전 디바이스 외의 방전이 정지될 것이 기대되고 있다. 그 후, 냉매에 의해 축전 디바이스 전체가 냉각되어, 안전성이 확보될 것이 기대되고 있다. 한편, 파막 온도가 상기 범위 내에 있음으로써, 축전 디바이스 전체가 충분히 냉각되지 않는 경우에도, 또한 만일 초고온 영역에 달하는 경우에도, 세퍼레이터가 용해 파막되어 양쪽 전극에 스며들으로써, 활물질을 코팅할 수 있고, 이에 의해 한층 더 발열을 억제하기 쉬워진다.

[0541] 파막 온도는 실시예란에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있고, 또한 제조 프로세스에 있어서 연신 온도 및/또는 연신 배율의 변경 등에 의해 제어 가능하다.

[0542] (미다공막 또는 A층의 기공률)

[0543] 미다공막 또는 A층의 기공률로서는, 바람직하게는 20% 이상, 보다 바람직하게는 25% 이상, 더욱 바람직하게는 28% 이상, 30% 이상, 32% 이상 또는 35% 이상이다. 기공률이 20% 이상이면, Li 이온의 급속한 이동에 대한 추종성이 보다 향상되는 경향이 있다. 한편, 기공률은 바람직하게는 90% 이하, 보다 바람직하게는 80% 이하, 더욱 바람직하게는 60% 이하이다. 기공률이 90% 이하이면, 막 강도가 보다 향상되고, 자기 방전이 보다 억제되는 경향이 있다.

[0544] 기공률은 실시예란에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있고, 또한 제조 프로세스에 있어서 연신 온도 및/또는 연신 배율의 변경 등에 의해 제어 가능하다.

[0545] (미다공막 또는 A층의 투기도)

[0546] 미다공막 또는 A층의 투기도로서는, 바람직하게는 1초/100cm³ 이상, 보다 바람직하게는 50초/100cm³ 이상, 더욱 바람직하게는 55초/100cm³ 이상, 보다 더욱 바람직하게는 70초 이상, 90초 이상 또는 110초 이상이다. 투기도가 1초/100cm³ 이상이면, 막 두께와 기공률과 평균 구멍 직경의 밸런스가 보다 향상되는 경향이 있다. 한편, 투기도는 바람직하게는 400초/100cm³ 이하, 보다 바람직하게는 300초 이하/100cm³, 더욱 바람직하게는 270초/100cm³ 이하이다. 투기도가 400초/100cm³ 이하이면, 이온 투과성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0547] 투기도는 실시예란에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있고, 또한 제조 프로세스에 있어서 연신 온도 및/또는 연신 배율의 변경 등에 의해 제어 가능하다.

[0548] (미다공막 또는 A층의 찌르기 강도)

[0549] 미다공막 또는 A층의 찌르기 강도로서는, 바람직하게는 200gf/20 μm 이상, 보다 바람직하게는 300gf/20 μm 이상이다. 찌르기 강도가 200gf/20 μm 이상이면, 세퍼레이터와 전극의 적층체를 권회할 때, 활물질 등이 가령 탈락되었다고 해도, 그 탈락된 활물질 등에 의한 파막을 억제하기 쉬워진다. 또한, 충방전에 수반하는 전극의 팽창 수축에 의해 단락될 가능성을 저감시키기 쉬워진다. 한편, 찌르기 강도는 바람직하게는 4000gf/20 μm 이하, 보다 바람직하게는 3800gf/20 μm 이하이다. 찌르기 강도가 3500gf/20 μm 이하이면, 가열 시에 열 수축을 저감시키

기 쉬워진다.

- [0550] 찌르기 강도는 실시예란에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있고, 또한 제조 프로세스에 있어서 연신 온도 및/또는 연신 배율의 변경 등에 의해 제어 가능하다.
- [0551] [미다공막 또는 A층의 인장 강도]
- [0552] 미다공막 또는 A층의 인장 강도는, MD(막 또는 A층의 길이 방향, 기계 방향 또는 흐름 방향) 및 TD(MD와 직교하는 방향, 막 또는 A층의 폭 방향)의 양방향에 있어서, 각각 바람직하게는 1000kgf/cm^2 이상이며, 보다 바람직하게는 1050kgf/cm^2 이상이며, 더욱 바람직하게는 1100kgf/cm^2 이상이다. 인장 강도가 1000kgf/cm^2 이상임으로써, 슬릿 또는 축전 디바이스 권회 시에서의 파단이 보다 억제되거나, 축전 디바이스 내의 이물 등에 의한 단락이 보다 억제되는 경향이 있다. 한편, 인장 강도는 바람직하게는 5000kgf/cm^2 이하이고, 보다 바람직하게는 4500kgf/cm^2 이하이고, 더욱 바람직하게는 4000kgf/cm^2 이하이다. 인장 강도가 5000kgf/cm^2 이하임으로써, 가열 시험 시에 미다공막 또는 A층이 조기에 완화되어 수축력이 약해지고, 결과적으로 안전성이 높아지는 경향이 있다.
- [0553] [미다공막 또는 A층의 인장 탄성률]
- [0554] 미다공막 또는 A층의 인장 탄성률은, MD 및 TD의 양방향에 있어서 각각 바람직하게는 120N/cm 이하이고, 보다 바람직하게는 100N/cm 이하이고, 더욱 바람직하게는 90N/cm 이하이다. 120N/cm 이하의 인장 탄성률은, 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터로서는 극도로 배향하지 않은 것을 나타내고, 가열 시험 등에 있어서, 예를 들어 폴리에틸렌 등의 폐색제가 용융되어 수축할 때, 조기에 폴리에틸렌 등이 응력 완화를 일으키고, 이에 의해 전지 내에서의 세퍼레이터의 수축이 억제되고, 전극끼리의 단락을 방지하기 쉬워지는 경향이 있다(즉, 세퍼레이터의, 가열 시의 안전성을 향상시킬 수 있다). 이러한 저 인장 탄성률은, 미다공막 또는 A층을 형성하는 폴리올레핀 중에 중량 평균 분자량이 500,000 이하인 폴리에틸렌을 포함함으로써 달성하기 쉽다. 한편, 인장 탄성률의 하한값은 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 10N/cm 이상이며, 보다 바람직하게는 30N/cm 이상이며, 더욱 바람직하게는 50N/cm 이상이다. 인장 탄성률은, 제조 프로세스에 있어서 연신의 정도를 조정하거나, 필요에 따라서 연신 후에 완화를 행하거나 함으로써 적절히 조정할 수 있다.
- [0555] <폴리올레핀>
- [0556] 폴리올레핀으로서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 에틸렌 혹은 프로필렌의 호모 폴리머, 또는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 노르보르넨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2개의 단량체로부터 형성되는 공중합체 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 구멍이 폐색되지 않고, 보다 고온에서 열 고정(「HS」라고 약기하는 경우가 있음)을 행할 수 있다는 관점에서, 고밀도 폴리에틸렌, 또는 저밀도 폴리에틸렌이 바람직하고, 고밀도 폴리에틸렌이 보다 바람직하다. 부연하면, 폴리올레핀은 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0557] 또한, 세퍼레이터는, 중량 평균 분자량(M_w)이 2,000,000 미만인 폴리올레핀을 포함하는 것이 바람직하고, M_w 가 2,000,000 미만인 폴리올레핀을, 폴리올레핀 전체에 대하여 보다 바람직하게는 40질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80질량% 이상의 비율로 포함한다. M_w 가 2,000,000 미만인 폴리올레핀을 사용함으로써, 축전 디바이스의 가열 시험 등에 있어서 조기에 폴리머의 수축 완화가 일어나고, 특히 가열 안전성 시험에 있어서 안전성을 유지하기 쉬운 경향이 있다. 부연하면, M_w 가 2,000,000 미만인 폴리올레핀을 사용하는 경우를, 1,000,000 이상의 폴리올레핀을 사용하는 경우와 비교하면, 얻어지는 미다공막의 두께 방향의 탄성률이 작아지는 경향이 있기 때문에, 비교적 코어의 요철이 전사되기 쉬운 미다공막이 얻어진다. 세퍼레이터를 구성하는 폴리올레핀제 미다공막 전체의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 100,000 이상 2,000,000 이하이고, 보다 바람직하게는 150,000 이상 1,500,000 이하이다.
- [0558] (1종 또는 2종 이상의 관능기를 갖는 폴리올레핀)
- [0559] 세퍼레이터는, 가교 구조의 형성, 내산화 환원 열화 및 치밀하며 균일한 다공체 구조의 관점에서, 1종 또는 2종 이상의 관능기를 갖는 폴리올레핀으로서, 관능기 변성 폴리올레핀, 또는 관능기를 갖는 단량체가 공중합된 폴리올레핀을 포함하는 것이 바람직하다. 부연하면, 본 명세서에서는 관능기 변성 폴리올레핀이란, 폴리올레핀의 제조 후에 관능기를 결합시킨 것을 말한다. 관능기는, 폴리올레핀 골격에 결합하거나, 또는 공단량체에 도입 가능한 것이며, 바람직하게는 폴리올레핀 비결정부의 선택적인 가교에 관여하는 것이며, 예를 들어 카르복실기,

히드록시기, 카르보닐기, 중합성 불포화 탄화수소기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 실라놀기, 히드라지드기, 카르보디이미드기, 옥사졸린기, 아세토아세틸기, 아지리딘기, 에스테르기, 활성 에스테르기, 카르보네이트기, 아지드기, 쇠상 또는 환상 헤테로 원자 함유 탄화수소기, 아미노기, 술폰히드릴기, 금속 킬레이트기 및 할로젠 함유기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0560] 세퍼레이터의 강도, 이온 투과성, 내산화 환원 열화 및 치밀하며 균일한 다공체 구조 등의 관점에서, 세퍼레이터는, 1종 또는 2종 이상의 관능기를 갖는 폴리올레핀과 실란 미변성 폴리에틸렌의 양쪽을 포함하는 것이 바람직하다. 1종 또는 2종 이상의 관능기를 갖는 폴리올레핀과 실란 미변성 폴리에틸렌을 병용하는 경우, 바람직하게는 세퍼레이터에 있어서, 1종 또는 2종 이상의 관능기를 갖는 폴리올레핀과 실란 미변성 폴리에틸렌의 질량비 (1종 또는 2종 이상의 관능기를 갖는 폴리올레핀의 질량/실란 미변성 폴리에틸렌의 질량)가, 0.05/0.95 내지 0.80/0.20이다.

[0561] (가교 구조)

[0562] 세퍼레이터의 가교 구조는, 세퍼레이터의 셋 다운 기능과 고온 내파막성의 양립 및 내축전 디바이스의 안전성에 기여하고, 바람직하게는 세퍼레이터에 포함되는 폴리올레핀의 비결정부에 형성된다. 가교 구조는, 예를 들어 공유 결합, 수소 결합 또는 배위 결합 중 어느 것을 통한 반응에 의해 형성될 수 있다. 그 중에서도, 공유 결합을 통한 반응은, 하기 반응 (I) 내지 (IV):

[0563] (I) 복수의 동일 관능기의 축합 반응

[0564] (II) 복수의 이종 관능기간의 반응

[0565] (III) 관능기와 전해액의 연쇄 축합 반응

[0566] (IV) 관능기와 첨가제의 연쇄 축합 반응

[0567] 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하다.

[0568] 또한, 배위 결합을 통한 반응은, 하기 반응 (V):

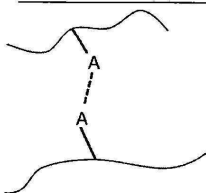
[0569] (V) 복수의 동일 관능기가, 용출 금속 이온과의 배위 결합을 통해 가교하는 반응

[0570] 인 것이 바람직하다.

[0571] 반응 (I)

[0572] 세퍼레이터의 제1 관능기를 A라 하여, 반응 (I)의 모식적 반응식 및 구체예를 이하에 나타낸다.

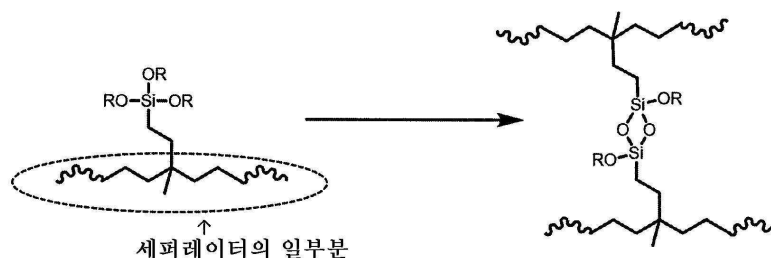
반응 (I)의 구조적 반응식



관능기 A의 예:

실라놀기 등

반응 (I)의 구체예



[0573]

[0574] {식 중, R은 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 헤테로알킬기이다.}

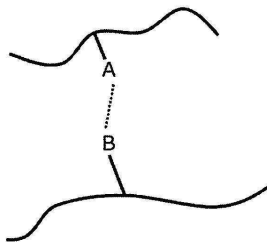
[0575] 반응 (I)을 위한 관능기 A가 실라놀기인 경우에는, 세퍼레이터에 포함되는 폴리올레핀은, 실란 그래프트 변성되어 있는 것이 바람직하다. 실란 그래프트 변성 폴리올레핀은, 주쇄가 폴리올레핀이며, 그 주쇄에 알콕시실릴을 그래프트로서 갖는 구조로 구성되어 있다. 부연하면, 상기 알콕시실릴에 치환된 알콕시드는, 예를 들어 메톡시드, 에톡시드, 부톡시드 등을 들 수 있다. 예를 들어, 상기 식 중, R은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 등일 수 있다. 또한, 주쇄와 그래프트 간은 공유 결합으로 연결되어 있으며, 알킬, 에테르, 글리콜 또는 에스테르 등의 구조를 들 수 있다. 본 실시 형태에 따른 세퍼레이터의 제조 프로세스를 고려하면, 실란 그래프트 변성 폴리올레핀은, 가교 처리 공정 전의 단계에서는, 탄소에 대한 규소의 비율(Si/C)이 0.2 내지 1.8%인 것이 바람직하고, 0.5 내지 1.7%인 것이 보다 바람직하다.

[0576] 바람직한 실란 그래프트 변성 폴리올레핀은, 밀도가 0.90 내지 0.96g/cm³이며, 또한 190℃에서의 용융 질량 유속(MFR)이 0.2 내지 5g/분이다. 실란 그래프트 변성 폴리올레핀은, 세퍼레이터의 제조 프로세스에 있어서 수지 응집물의 발생을 억제하며, 또한 전해액과 접촉할 때까지 실란 가교성을 유지한다는 관점에서, 탈수 축합 촉매를 함유하는 마스터배치 수지가 아닌 것이 바람직하다. 탈수 축합 촉매는, 알콕시실릴기 함유 수지의 실록산 결합 형성 반응의 촉매로서도 기능하는 것이 알려져 있다. 본 명세서에서는, 압출기를 사용한 수지 혼련의 연속 프로세스 중에 탈수 축합 촉매(예를 들어, 유기 금속 함유 촉매)를 알콕시실릴기 함유 수지 또는 다른 혼련 수지에 사전에 첨가하여, 컴파운드한 물질을 마스터배치 수지라고 칭한다.

[0577] 반응 (II)

[0578] 세퍼레이터의 제1 관능기를 A, 또한 제2 관능기를 B라 하여, 반응 (II)의 모식적 반응식 및 구체예를 이하에 나타낸다.

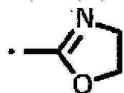
반응 (II)의 구조적 반응식



[0579]

관능기 A와 B의 조합의 예:

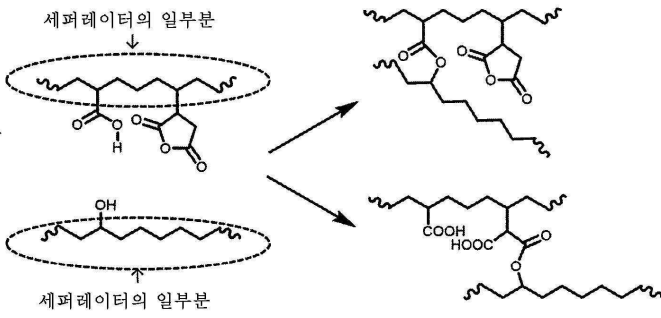
- 히드록시기와 카르복실기(에스테르화);
- 카르보닐기와 알킬기(알돌 축합);
- 할로젠과 카르복실기(분자 내 축합);
- 알콕시기와 알킬기(클라이젠 반응);
- 카르보닐기와 산 무수물기(피킨 반응);
- 아미노기와 할로젠;
- 이소시아네이트기와 히드록시기(우레탄 결합의 형성); 및



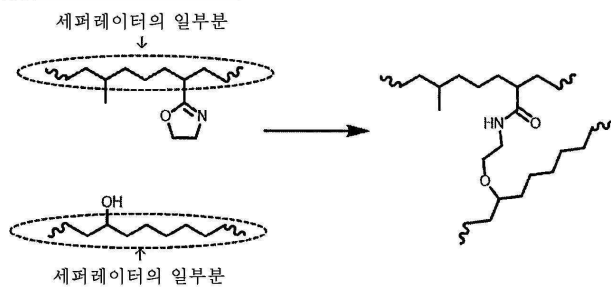
(옥사졸린)과 히드록시기 등

[0580]

반응 (II)의 구체예 1:



반응 (II)의 구체예 2:

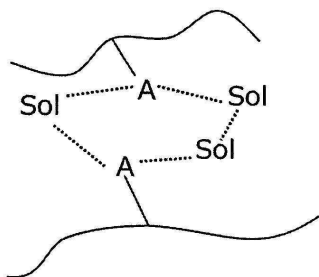


반응 (I)과 반응 (II)는 촉매 작용을 받을 수 있고, 예를 들어 세퍼레이터가 내장되는 축전 디바이스 내부의 화학 물질에 의해 촉매적으로 촉진될 수 있다. 화학 물질은, 예를 들어 축전 디바이스에 포함되는 전해질, 전해액, 전극 활물질, 첨가제 또는 그들의 분해물 중 어느 것일 수 있다.

반응 (III)

세퍼레이터의 제1 관능기를 A, 또한 전해액을 Sol이라 하여, 반응 (III)의 모식적 반응식 및 구체예를 이하에 나타낸다.

반응 (III)의 구조적 반응식



관능기 A의 예:

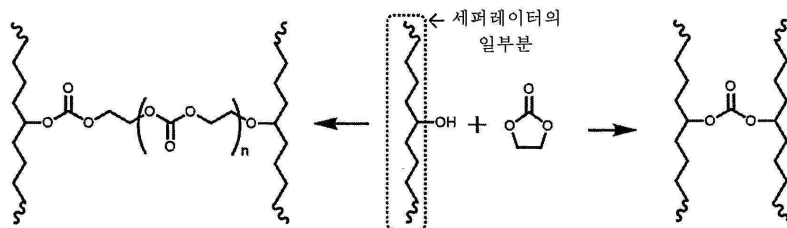
히드록시기, 카르복실기, 아미노기, 카르보닐기, 에테르기,
이소시아네이트기 등

전해액의 예:

전해질: LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiSO_3CF_3 ,
 LiBC_4O_8 (LiBOB) 등

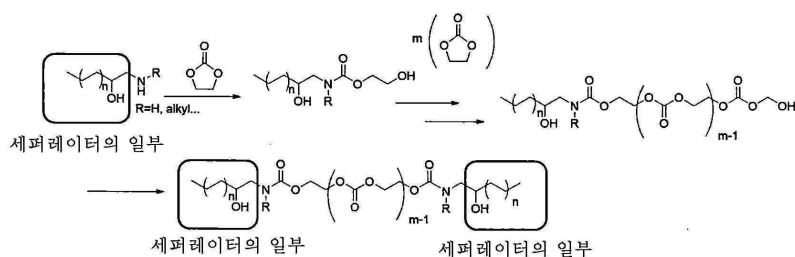
비수계 용매: 에틸렌카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 또는
그들의 혼합물 등

반응 (III)의 구체예 1:



[0588]

반응 (III)의 구체예 2:



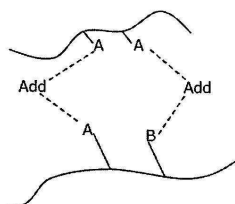
[0589]

[0590]

반응 (IV)

[0591]

세퍼레이터의 제1 관능기를 A, 소망에 따라 편입되는 제2 관능기를 B, 또한 첨가제를 Add라 하여, 반응 (IV)의 모식적 반응식을 이하에 나타낸다.



[0592]

[0593]

반응 (IV)는, 상기 반응식에 있어서 점선으로 표시되는 공유 결합의 형성의 관점에서, 세퍼레이터를 구성하는 화합물 Rx와 첨가제(Add)를 구성하는 화합물 Ry의 친핵 치환 반응, 친핵 부가 반응 또는 개환 반응인 것이 바람직하다. 화합물 Rx는, 세퍼레이터에 포함되는 폴리올레핀, 예를 들어 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등이면 되고, 바람직하게는 폴리올레핀은 관능기 x에 의해, 예를 들어 -OH, -NH₂, -NH-, -COOH 및 -SH로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나에 의해 변성된다.

[0594]

복수의 화합물 Rx는, 첨가제로서의 화합물 Ry를 통해 가교되므로, 화합물 Ry는, 2개 이상의 연결 반응 유닛 y₁을 갖는 것이 바람직하다. 복수의 연결 반응 유닛 y₁은, 화합물 Rx의 관능기 x와 친핵 치환 반응, 친핵 부가 반응 또는 개환 반응을 일으키는 것이 가능한 한, 임의의 구조 또는 기이면 되고, 치환 또는 비치환이면 되고, 헤테로 원자 또는 무기물을 포함해도 되고, 서로 동일해도 상이해도 된다. 또한, 화합물 Ry는 쇄상 구조를 가질 때에는, 복수의 연결 반응 유닛 y₁은 각각 독립적으로 말단기이거나, 주쇄에 편입되거나, 또는 측쇄 혹은 펜던트일 수 있다.

[0595]

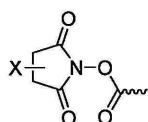
반응 (IV)가 친핵 치환 반응인 경우, 어디까지나 일례로서, 화합물 Rx의 관능기 x를 친핵성기로 간주하고, 또한 화합물 Ry의 연결 반응 유닛 y₁을 탈리기로 간주하여 이하에 설명하지만, 본 실시 형태에서는, 관능기 x와 연결 반응 유닛 y₁은, 친핵성에 따라서, 모두 탈리기가 될 수 있는 것으로 한다.

[0596]

친핵 시제의 관점에서, 화합물 Rx의 관능기 x는, 산소계 친핵기, 질소계 친핵기, 황계 친핵기인 것이 바람직하다. 산소계 친핵기로서는, 수산기, 알콕시기, 에테르기, 카르복실기 등을 들 수 있고, 그 중에서 -OH 및 -COOH가 바람직하다. 질소계 친핵기로서는, 암모늄기, 제1 아미노기, 제2 아미노기 등을 들 수 있고, 그 중에서

-NH₂ 및 -NH-가 바람직하다. 황계 친핵기로서는, 예를 들어 -SH, 티오에테르기 등을 들 수 있고, -SH가 바람직하다.

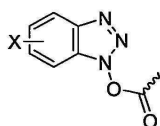
[0597] 반응 (IV)가 친핵 치환 반응인 경우에는, 탈리기의 관점에서, 화합물 Ry의 연결 반응 유닛 y₁로서는, CH₃SO₂⁻, CH₃CH₂SO₂⁻ 등의 알킬설포닐기; 아릴설포닐기(-ArSO₂⁻); CF₃SO₂⁻, CCl₃SO₂⁻ 등의 할로알킬설포닐기; CH₃SO₃⁻, CH₃CH₂SO₃⁻ 등의 알킬설포네이트기; 아릴설포네이트기(ArSO₃⁻); CF₃SO₃⁻, CCl₃SO₃⁻ 등의 할로알킬설포네이트기; 및 복소환식기가 바람직하고, 이들을 단독으로 또는 복수종의 조합으로서 사용할 수 있다. 복소환에 포함되는 헤테로 원자로서는, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 등을 들 수 있고, 그 중에서도 탈리성의 관점에서, 질소 원자가 바람직하다. 복소환에 질소 원자가 포함되어 있는 탈리기로서는, 하기 식 (y₁-1) 내지 (y₁-6):



(y₁-1)

[0598]

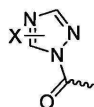
[0599] {식 중, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}



(y₁-2)

[0600]

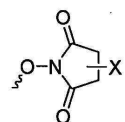
[0601] {식 중, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}



(y₁-3)

[0602]

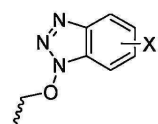
[0603] {식 중, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}



(y₁-4)

[0604]

[0605] {식 중, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}



(y₁-5)

[0606]

[0607] {식 중, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}



(y₁-6)

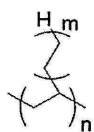
[0608]

[0609] {식 중, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}

[0610] 으로 표시되는 1가의 기가 바람직하다.

[0611] 식 (y₁-1) 내지 (y₁-6)에 있어서, X는 수소 원자 또는 1가의 치환기이다. 1가의 치환기로서는, 예를 들어 알킬기, 할로알킬기, 알콕실기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

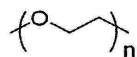
[0612] 반응 (IV)가 친핵 치환 반응이며, 또한 화합물 Ry가 쇠상 구조를 갖는 경우에는, 화합물 Ry는 연결 반응 유닛 y₁에 더하여, 쇠상 유닛 y₂로서, 하기 식 (y₂-1) 내지 (y₂-6):



(y₂-1)

[0613]

[0614] {식 중, m은 0 내지 20의 정수이며, 또한 n은 1 내지 20의 정수이다.}



(y₂-2)

[0615]

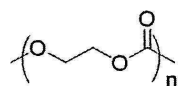
[0616] {식 중, n은 1 내지 20의 정수이다.}



(y₂-3)

[0617]

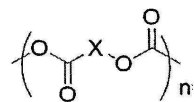
[0618] {식 중, n은 1 내지 20의 정수이다.}



(y₂-4)

[0619]

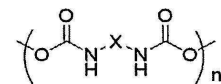
[0620] {식 중, n은 1 내지 20의 정수이다.}



(y₂-5)

[0621]

[0622] {식 중, X는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 아릴렌기이며, 또한 n은 1 내지 20의 정수이다.}



(y₂-6)

[0623]

[0624] {식 중, X는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 아릴렌기이며, 또한 n은 1 내지 20의 정수이다.}

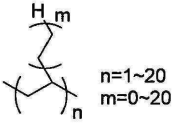
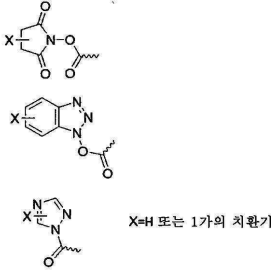
[0625] 으로 표시되는 2가의 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 화합물 Ry에 복수의 쇠상 유닛 y₂가 포함되는 경우에는, 그것들은 서로 동일해도 상이해도 되고, 그들의 배열은 블록이어도 랜덤이어도 된다.

[0626] 식 (y₂-1)에 있어서, m은 0 내지 20의 정수이며, 가교 망목의 관점에서, 바람직하게는 1 내지 18이다. 식 (y₂-1) 내지 (y₂-6)에 있어서, n은 1 내지 20의 정수이며, 가교 망목의 관점에서, 바람직하게는 2 내지 19 또는 3 내지 16이다. 식 (y₂-5) 내지 (y₂-6)에 있어서, X는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 아릴렌기이며, 쇠상 구조의 안정성의 관점에서, 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기, n-도데실렌기, o-페닐렌기, m-페닐렌기 또는 p-페닐렌기이다.

[0627] 반응 (IV)가 친핵 치환 반응인 경우에 대하여, 화합물 Rx의 관능기 x와, 화합물 Ry의 연결 반응 유닛 y₁ 및 쇠상 유닛 y₂의 바람직한 조합을 하기 표 2 내지 4에 나타낸다.

[0628] [표 2]

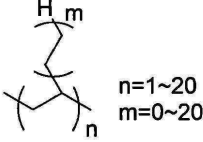
친핵 치환 반응(바람직한 조합 I)

세퍼레이터 관능기 (화합물Rx의 관능기x)	첨가제(화합물Ry)	
	쇄상 유닛 (y ₂)	2개 이상의 연결 반응 유닛(y ₁)
		양쪽 말단
<div>—OH</div> <div>—NH₂</div> <div>—NH—</div> <div>—COOH</div> <div>—SH</div>	<div></div> <div>n=1~20 m=0~20</div>	<div></div> <div>X=H 또는 1가의 치환기</div>

[0629]

[0630] [표 3]

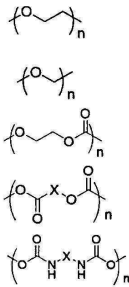
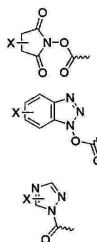
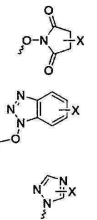
친핵 치환 반응(바람직한 조합II)

세퍼레이터 관능기 (화합물Rx의 관능기x)	첨가제(화합물Ry)	
	쇄상 유닛 (y ₂)	2개 이상의 연결 반응 유닛(y ₁)
		양쪽 말단
<div>—OH</div> <div>—NH₂</div> <div>—NH—</div> <div>—COOH</div> <div>—SH</div>	<div></div> <div>n=1~20 m=0~20</div>	<div>CF₃SO₂—</div> <div>CH₃SO₂—</div> <div>ArSO₂—</div> <div>CF₃SO₃[—]</div> <div>CH₃SO₃[—]</div> <div>ArSO₃[—]</div>

[0631]

[0632] [표 4]

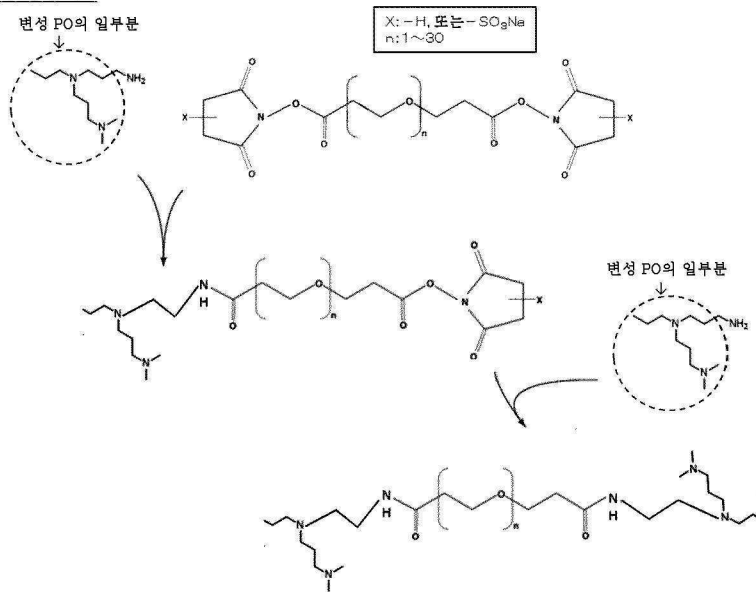
친핵 치환 반응(바람직한 조합III)

세퍼레이터 관능기 (화합물Rx의 관능기x)	첨가제(화합물Ry)		
	쇄상 유닛 (y ₂)	2개 이상의 연결 반응 유닛(y ₁)	
		말단1	말단2
<div>—OH</div> <div>—NH₂</div> <div>—NH—</div> <div>—COOH</div> <div>—SH</div>	<div></div> <div>n=1~20 X=C₁₋₂₀알킬렌기, 또는 아릴렌기</div>	<div></div> <div>X=H 또는 1가의 치환기</div>	<div></div> <div>X=H 또는 1가의 치환기</div>

[0633]

[0634] 친핵 치환 반응의 구체예 1로서, 폴리올레핀의 관능기 x가 —NH₂이며, 첨가제(화합물 Ry)의 연결 반응 유닛 y₁이, 숙신이미드에서 유래하는 골격이며, 또한 쇄상 유닛 y₂가 —(O—C₂H₅)_n—인 경우의 반응식을 이하에 나타낸다.

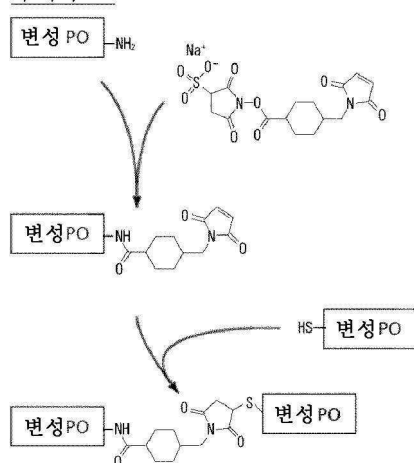
구체예 1:



[0635]

[0636] 친핵 치환 반응의 구체예 2로서, 폴리올레핀의 관능기 x가 -SH 및 -NH₂이며, 첨가제(화합물 Ry)의 연결 반응 유닛 y₁이, 질소 함유 환상 골격이며, 또한 쇠상 유닛 y₂가 o-페닐렌인 경우의 반응식을 이하에 나타낸다.

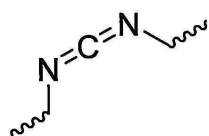
구체예 2:



[0637]

[0638] 반응 (IV)가 친핵 부가 반응인 경우, 화합물 Rx의 관능기 x와 화합물 Ry의 연결 반응 유닛 y₁이 부가 반응을 일으킬 수 있다. 친핵 부가 반응에 있어서, 화합물 Rx의 관능기 x는, 산소계 친핵기, 질소계 친핵기, 황계 친핵기인 것이 바람직하다. 산소계 친핵기로서는, 수산기, 알콕시기, 에테르기, 카르복실기 등을 들 수 있고, 그 중에서 -OH 및 -COOH가 바람직하다. 질소계 친핵기로서는, 암모늄기, 제1 아미노기, 제2 아미노기 등을 들 수 있고, 그 중에서 -NH₂ 및 -NH-가 바람직하다. 황계 친핵기로서는, 예를 들어 -SH, 티오에테르기 등을 들 수 있고, -SH가 바람직하다.

[0639] 친핵 부가 반응에 있어서, 화합물 Ry의 연결 반응 유닛 y₁은, 부가 반응성 또는 원료의 입수 용이성의 관점에서, 하기 식 (Ay₁-1) 내지 (Ay₁-6):

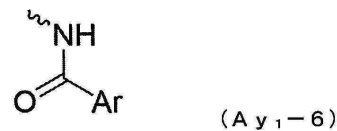
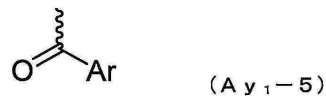


(Ay₁-1)

[0640]



{식 중, R은 수소 원자 또는 1가의 유기기이다.}

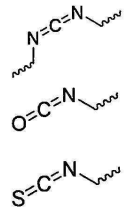


으로 표시되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하다.

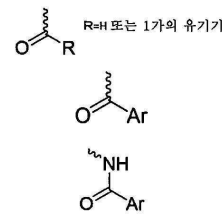
식 (Ay₁-4)에 있어서, R은 수소 원자 또는 1가의 유기기이며, 바람직하게는 수소 원자, C₁₋₂₀알킬기, 지환식기 또는 방향족기이며, 보다 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 시클로헥실기 또는 페닐기이다.

반응 (IV)가 친핵 부가 반응인 경우에 대하여, 화합물 Rx의 관능기 x와 화합물 Ry의 연결 반응 유닛 y₁의 바람직한 조합을 하기 표 5 및 6에 나타낸다.

[표 5]

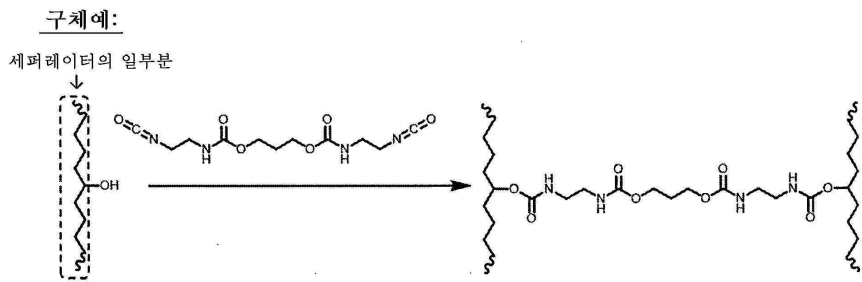
친핵 부가 반응(바람직한 조합 I)	
세퍼레이터 관능기 (화합물Rx의 관능기x)	첨가제(화합물Ry) 2개 이상의 연결 반응 유닛(y ₁)
-OH	
-NH ₂	
-NH-	
-COOH	
-SH	

[표 6]

친핵 부가 반응(바람직한 조합 II)	
세퍼레이터 관능기 (화합물Rx의 관능기x)	첨가제(화합물Ry) 2개 이상의 연결 반응 유닛(y ₁)
-OH	
-NH ₂	
-NH-	
-COOH	
-SH	

친핵 부가 반응의 구체예로서, 세퍼레이터의 관능기 x가 -OH이며, 첨가제(화합물 Ry)의 연결 반응 유닛 y₁이

-NCO인 경우의 반응식을 이하에 나타낸다.



반응 (IV)가 개환 반응인 경우, 화합물 Rx의 관능기 x와 화합물 Ry의 연결 반응 유닛 y₁이 개환 반응을 일으킬 수 있고, 원료의 입수 용이성의 관점에서, 연결 반응 유닛 y₁측의 환상 구조가 개방되는 것이 바람직하다. 동일한 관점에서, 연결 반응 유닛 y₁은, 에폭시기인 것이 보다 바람직하고, 화합물 Ry가, 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 것이 더욱 바람직하고, 디에폭시 화합물인 것이 보다 더욱 바람직하다.


반응 (IV)가 개환 반응인 경우, 화합물 Rx의 관능기 x는, -OH, -NH₂, -NH-, -COOH 및 -SH로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하고/하거나 화합물 Ry의 연결 반응 유닛 y₁이, 하기 식 (RO_{y1}-1):



{식 중, 복수의 X는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 치환기이다.}

로 표시되는 적어도 2개의 기인 것이 바람직하다. 식 (RO_{y1}-1)에 있어서, 복수의 X는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 치환기이며, 바람직하게는 수소 원자, C₁₋₂₀알킬기, 치환식기 또는 방향족기이며, 보다 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 시클로헥실기 또는 페닐기이다. 에폭시 개환 반응에 대하여, 화합물 Rx의 관능기 x와 화합물 Ry의 연결 반응 유닛 y₁의 바람직한 조합을 하기 표 7에 나타낸다.

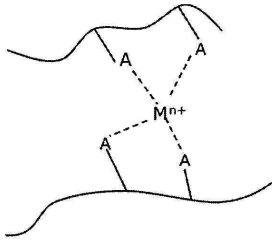
[표 7]

에폭시 개환 반응(바람직한 조합)	
	첨가제(화합물Ry) 2개 이상의 연결 반응 유닛(y ₁)
-OH	 X=H 또는 1가의 치환기
-NH ₂	
-NH-	
-COOH	
-SH	

반응 (V)

세퍼레이터의 제1 관능기를 A, 또한 금속 이온을 Mn⁺라 하여, 반응 (V)의 모식적 반응식 및 관능기 A의 예를 이하에 나타낸다.

반응 (V)의 구조적 반응식

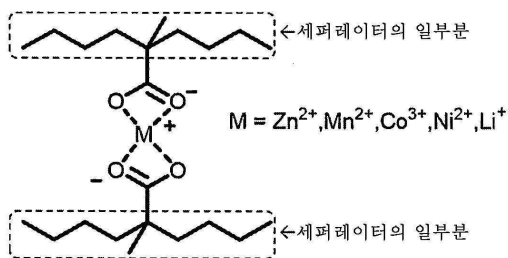


관능기 A의 예: $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 、산무수물기、 $-\text{COO}^-$ 등

[0665]

[0666]

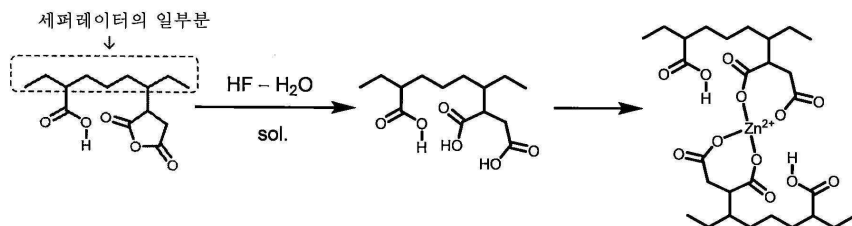
상기 반응식 중, 금속 이온 M^{n+} 는 축전 디바이스로부터 용출된 것(이하, 용출 금속 이온이라고도 한다.)인 것이 바람직하고, 예를 들어 Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} 및 Li^+ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 관능기 A가 $-\text{COO}^-$ 인 경우의 배위 결합을 이하에 예시한다.



[0667]

[0668]

관능기 A가 $-\text{COOH}$ 이며, 또한 용출 금속 이온이 Zn^{2+} 인 경우의 반응 (V)의 구체적인 반응식을 이하에 나타낸다.



[0669]

[0670]

상기 반응식에 있어서, 불산(HF)은, 예를 들어 축전 디바이스의 충방전 사이클에 따라서, 축전 디바이스에 포함되는 전해질, 전해액, 전극 활물질, 첨가제 또는 그들의 분해물 혹은 흡수물 중 어느 것에서 유래할 수 있다.

[0671]

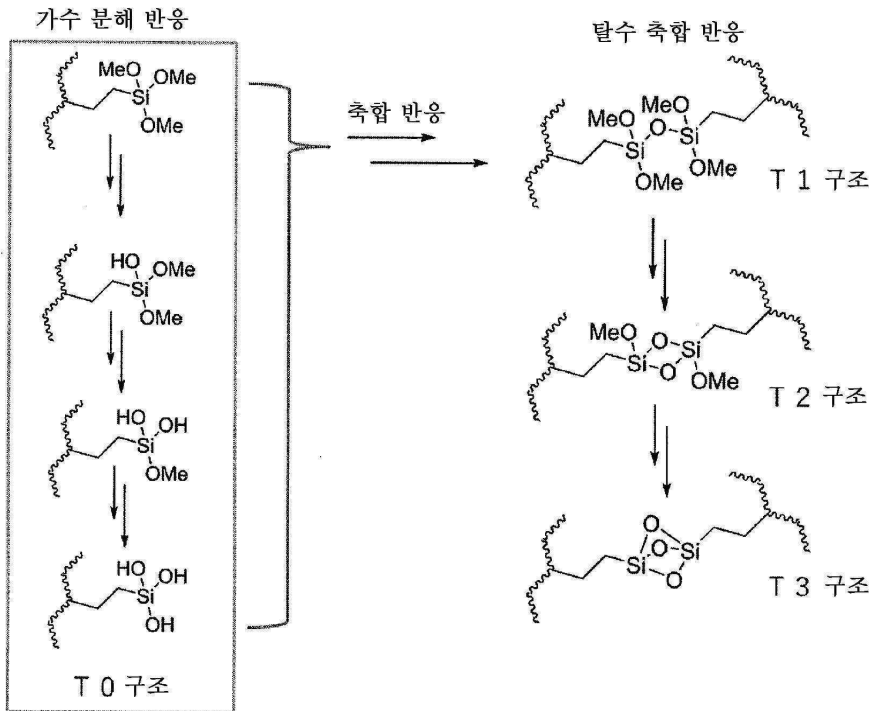
<실란 변성 폴리올레핀>

[0672]

실란 변성 폴리올레핀은, 주쇄가 폴리올레핀이며, 그 주쇄에 알콕시실릴기를 그래프트하는 구조로 구성되어 있다. 실란 변성 폴리올레핀은, 실란 비변성 폴리올레핀의 주쇄에, 알콕시실릴기를 그래프트함으로써 얻을 수 있다.

[0673]

알콕시실릴기는, 물에 의한 가수 분해 반응을 거쳐서 실라놀기로 변환되어, 가교 반응을 일으키고, 실록산 결합을 형성한다고 추정되고 있다(하기 식 참조; T1 구조, T2 구조 및 T3 구조의 비율은 임의임). 알콕시실릴기에 치환된 알콕시드로서는, 메톡시드, 에톡시드, 부톡시드 등을 들 수 있다. 하기 식 중, R로서는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 등을 들 수 있다.



[0674]

[0675]

주쇄와 그래프트 사이는 공유 결합으로 연결되어 있다. 이러한 공유 결합을 형성하는 구조로서는, 알킬, 에테르, 글리콜, 에스테르 등을 들 수 있다. 실란 변성 폴리올레핀은, 가교 반응을 행하기 전의 단계에서는, 실라놀 유닛이 주쇄 에틸렌 유닛에 대하여 2% 이하의 변성량이다.

[0676]

바람직한 실란 그래프트 변성 폴리올레핀은, 밀도가 0.90 내지 0.96g/cm³, 또한 190℃에서의 용융 질량 유속(MFR)이 0.2 내지 5g/분이다.

[0677]

실란 변성 폴리올레핀의 양은, 본 발명에 의한 효과가 양호하게 발휘되는 관점에서, 미다공막 또는 A층의 전체량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.5질량% 이상 또는 3질량% 이상, 보다 바람직하게는 4질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5질량% 이상 또는 6질량% 이상이다. 실란 변성 폴리올레핀의 양은, 축전 디바이스의 사이클성 및 안전성의 관점에서, 미다공막의 전체량을 기준으로 하여, 바람직하게는 40질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 38질량% 이하이다. 실란 변성 폴리올레핀의 양은, A층의 전체량을 기준으로 하여, 30질량% 이상 또는 50질량% 이상으로 해도 되고, 또한 100질량%로 해도 된다.

[0678]

미다공막 또는 A층 중의 가교 구조는, 축전 디바이스 내에서 발생하는 화합물에 의해 형성되는 것이 바람직하다.

[0679]

즉, 축전 디바이스의 제조 프로세스에 있어서, 세퍼레이터를 비수전해액에 접촉시킬 때, 미다공막 또는 A층의 팽윤, 및/또는 축전 디바이스 내에서 발생하는 화합물을 이용하여, 올리고실록산 결합을 형성한 가교 구조가, 미다공막 또는 A층 중의 가교 구조인 것도 바람직하다. 이 경우의 가교 구조는, 세퍼레이터의 제조 프로세스에 있어서는 가교 반응을 적극적으로 촉진시키지 않고, 축전 디바이스의 제조 프로세스에 있어서 가교 반응을 적극적으로 촉진시켜 얻어지는 가교 구조이기 때문에, 축전 디바이스 내에 수납될 때까지 세퍼레이터의 자기 가교성을 유지할 수 있다.

[0680]

실란 변성 폴리올레핀은, 세퍼레이터의 제조 프로세스에 있어서 수지 응집물의 발생을 억제하며, 또한 전해액과 접촉할 때까지 실란 가교성을 유지한다는 관점에서, 탈수 축합 촉매를 함유하는 마스터배치 수지가 아닌 것이 바람직하다. 탈수 축합 촉매는 알콕시실릴기 함유 수지의 실록산 결합 형성 반응의 촉매로서도 기능하는 것이 알려져 있다. 본 명세서에서는, 압출기를 사용한 수지 혼련 공정을 갖는 연속 프로세스 중에 탈수 축합 촉매(예를 들어, 유기 금속 함유 촉매)를 알콕시실릴기 함유 수지 또는 다른 혼련 수지에 사전에 첨가하여, 컴파운드된 물질을 마스터배치 수지라고 칭한다.

[0681]

(폴리에틸렌)

[0682]

본 명세서에 있어서, 실란 변성 폴리올레핀에 더하여 추가로 함유 가능한 폴리에틸렌(미다공막 또는 A층 중, 실

란 변성 폴리올레핀과는 다른 폴리올레핀으로서 더 포함되는 폴리에틸렌)은, 그의 중량 평균 분자량이 100,000 이상 10,000,000 이하인 호모에틸렌 중합 고분자, 알칸 유닛이 포함되는 코폴리머 공중합 고분자인 폴리에틸렌을 의미한다.

[0683] 미다공막 또는 A층이, 실란 변성 폴리올레핀과는 다른 폴리올레핀으로서 추가로 폴리에틸렌을 포함하는 경우, 그의 함유량은, 실란 변성 폴리올레핀과 폴리에틸렌의 합계량을 기준으로 하여, 바람직하게는 20질량% 이상, 보다 바람직하게는 40질량% 이상, 더욱 바람직하게는 50질량% 이상이다. 폴리에틸렌의 함유량이 20질량% 이상이면, 산화 환원에 대한 내열화성을 확보하기 쉬워지고, 또한 치밀하며 균일한 다공체 구조를 확보할 수 있는 경향이 있다.

[0684] 한편, 폴리에틸렌의 함유량은 바람직하게는 97질량% 이하, 보다 바람직하게는 96질량% 이하, 더욱 바람직하게는 95질량% 이하이다. 폴리에틸렌의 함유량이 97질량% 이하이면, 미다공막 또는 A층에 있어서의 실란 변성 폴리올레핀의 함유량을 확보할 수 있다.

[0685] (세퍼레이터에 포함되는 실란 변성 폴리올레핀의 검출 방법)

[0686] 세퍼레이터에 포함되는 실란 변성 폴리올레핀이 가교된 상태에서는, 유기 용제에 대하여 불용이거나, 또는 용해도가 부족하기 때문에, 세퍼레이터로부터 직접적으로 실란 변성 폴리올레핀의 함유를 측정하는 것이 곤란한 경우가 있다. 그 경우, 샘플의 전처리로서, 부반응이 일어나지 않는 오르토포름산메틸을 사용하여, 실록산 결합을 메톡시실란올에 분해한 후, 용액 NMR 측정을 행함으로써, 세퍼레이터에 포함되는 실란 변성 폴리올레핀을 검출할 수 있다. 전처리의 실험은 일본 특허 제3529854호 공보 및 일본 특허 제3529858호 공보를 참조하여 행해질 수 있다.

[0687] 구체적으로는, 세퍼레이터 제조에 사용하는 원료로서의 실란 변성 폴리올레핀의 ^1H 또는 ^{13}C 의 NMR의 동정을, 세퍼레이터에 포함되는 실란 변성 폴리올레핀의 검출 방법에 활용할 수 있다. ^1H 및 ^{13}C 의 NMR의 측정 방법의 일례를 이하에 설명한다.

[0688] (^1H 의 NMR 측정)

[0689] 시료를 o-디클로로벤젠-d4에 140℃에서 용해시키고, 프로톤 공명 주파수가 600MHz인 ^1H -NMR 스펙트럼을 얻는다. ^1H -NMR의 측정 조건은 하기와 같다.

[0690] 장치: Bruker사제 AVANCE NEO 600

[0691] 시료관 직경: 5mm ϕ

[0692] 용매: o-디클로로벤젠-d4

[0693] 측정 온도: 130℃

[0694] 펄스각: 30°

[0695] 펄스 대기 시간: 1sec

[0696] 적산 횟수: 1000회 이상

[0697] 시료 농도: 1wt/vol %

[0698] (^{13}C 의 NMR 측정)

[0699] 시료를 o-디클로로벤젠-d4에 140℃에서 용해시키고, ^{13}C -NMR 스펙트럼을 얻는다. ^{13}C -NMR의 측정 조건은 하기와 같다.

[0700] 장치: Bruker사제 AVANCE NEO 600

[0701] 시료관 직경: 5mm ϕ

[0702] 용매: o-디클로로벤젠-d4

[0703] 측정 온도: 130℃

- [0704] 펄스각: 30°
- [0705] 펄스 대기 시간: 5sec
- [0706] 적산 횟수: 10000회 이상
- [0707] 시료 농도: 10wt/vol %
- [0708] 도 11 및 12는, 2종류의 폴리올레핀을 사용한 실란 변성 폴리올레핀 원료 1 및 2의 ^1H 및 ^{13}C -NMR 차트이며, 또한 원료 1 및 2는, 각각의 멜트 인덱스(MI), C_3 그래프트양, C_4 그래프트양, 및/또는 실라놀 변성량이 상이하다.
- [0709] 도 11의 ^1H 및 ^{13}C -NMR 측정 조건은 이하와 같다.
- [0710] (^1H -NMR 측정 조건)
- [0711] 장치: Bruker Avance NEO 600
- [0712] 관측핵: ^1H
- [0713] 관측 주파수: 600MHz
- [0714] 펄스 프로그램: zg30
- [0715] 펄스 대기 시간: 1sec
- [0716] 적산 횟수: 1024회
- [0717] 측정 온도: 130℃
- [0718] 화학 이동 기준: 7.219ppm(o-DCBz)
- [0719] 용매: o-디클로로벤젠-d4
- [0720] 시료 농도: 1wt/vol %
- [0721] 시료관: 5mm ϕ
- [0722] (^{13}C -NMR 측정 조건)
- [0723] 장치: Bruker Avance NEO 600
- [0724] 관측핵: ^{13}C
- [0725] 관측 주파수: 150.91MHz
- [0726] 펄스 프로그램: zgpg30
- [0727] 펄스 대기 시간: 5sec
- [0728] 적산 횟수: 24000회 또는 12800회
- [0729] 측정 온도: 130℃
- [0730] 화학 이동 기준: 132.39ppm(o-DCBz)
- [0731] 용매: o-디클로로벤젠-d4
- [0732] 시료 농도: 10wt/vol %
- [0733] 시료관: 5mm ϕ
- [0734] 도 12의 ^1H 및 ^{13}C -NMR 측정 조건은 이하와 같다.
- [0735] (^1H -NMR 측정 조건)
- [0736] 장치: Bruker Avance NEO 600

- [0737] 관측핵: ^1H
- [0738] 관측 주파수: 600MHz
- [0739] 펄스 프로그램: zg30
- [0740] 펄스 대기 시간: 1sec
- [0741] 적산 횟수: 1024회
- [0742] 측정 온도: 130℃
- [0743] 화학 이동 기준: 7.219ppm(o-DCBz)
- [0744] 용매: o-디클로로벤젠-d4
- [0745] 시료 농도: 1wt/vol %
- [0746] 시료관: 5mm ϕ
- [0747] (^{13}C -NMR 측정 조건)
- [0748] 장치: Bruker Avance NEO 600
- [0749] 관측핵: ^{13}C
- [0750] 관측 주파수: 150.91MHz
- [0751] 펄스 프로그램: zgpg30
- [0752] 펄스 대기 시간: 5sec
- [0753] 적산 횟수: 12800회
- [0754] 측정 온도: 130℃
- [0755] 화학 이동 기준: 132.39ppm(o-DCBz)
- [0756] 용매: o-디클로로벤젠-d4
- [0757] 시료 농도: 10wt/vol %
- [0758] 시료관: 5mm ϕ
- [0759] 도 13은, 후술하는 실시예 I-1에 있어서, 도 11에 도시되는 실란 변성 폴리올레핀 원료 1을 사용하여 제작된 세 퍼레이터의 가교 전 상태의 ^1H 및 ^{13}C -NMR 차트이다. 도 13의 ^1H 및 ^{13}C -NMR 측정 조건은 이하와 같다.
- [0760] (^1H -NMR 측정 조건)
- [0761] 장치: Bruker Avance NEO 600
- [0762] 관측핵: ^1H
- [0763] 관측 주파수: 600MHz
- [0764] 펄스 프로그램: zg30
- [0765] 펄스 대기 시간: 1sec
- [0766] 적산 횟수: 1024회
- [0767] 측정 온도: 130℃
- [0768] 화학 이동 기준: 7.219ppm(o-DCBz)
- [0769] 용매: o-디클로로벤젠-d4

- [0770] 시료 농도: 1wt/vol %
- [0771] 시료관: 5mm ϕ
- [0772] (^{13}C -NMR 측정 조건)
- [0773] 장치: Bruker Avance NEO 600
- [0774] 관측핵: ^{13}C
- [0775] 관측 주파수: 150.91MHz
- [0776] 펄스 프로그램: zgpg30
- [0777] 펄스 대기 시간: 5sec
- [0778] 적산 횟수: 24000회 또는 12800회
- [0779] 측정 온도: 130°C
- [0780] 화학 이동 기준: 132.39ppm(o-DCBz)
- [0781] 용매: o-디클로로벤젠-d4
- [0782] 시료 농도: 10wt/vol %
- [0783] 시료관: 5mm ϕ
- [0784] 또한, 가교 상태의 세퍼레이터에 대하여는, 상기에서 설명된 전처리 후에, 도 13과 동일한 NMR에 의해 측정 가능하다(도시하지 않음).
- [0785] 도 11 내지 13에 나타난 바와 같이, ^1H 및/또는 ^{13}C 의 NMR 측정에 의해, 폴리올레핀 원료에 있어서는, 실란 변성 폴리올레핀 중의 실란 유닛 변성량, 폴리올레핀의 알킬기 변성량 등을 확인할 수 있고, 그리고 세퍼레이터 중에서는, 실란 변성 폴리올레핀의 함유의 동정($-\text{CH}_2-\text{Si}$: ^1H , 0.69ppm, t; ^{13}C , 6.11ppm, s)이 가능하다.
- [0786] [미다공막과 무기 다공질층의 조합]
- [0787] 실란 변성 폴리올레핀을 포함하는 미다공막과 무기 다공질층의 조합이, 150°C보다 저온에서의 섀다운 기능과 비교적 고온에서의 과막성을 양립시키고, 또한 축전 디바이스의 사이클 특성과 전지 못찌르기 안전성을 향상시키는 경향이 있다. 미다공막 중의 실란 변성 폴리올레핀은, 실란 가교성으로 인해, 실란 가교가 일어나면 미다공막 중의 수지의 점도를 높이는 경우가 있으므로, 세퍼레이터를 포함하는 축전 디바이스의 이상 고온 시에, 복수의 전극간에 압축력이 가해지면, 가교된 고점도의 수지가 무기층에 유입되기 어려워(즉, 일체화되기 어려워), 전극간의 클리어런스를 충분히 확보할 수 있어, 전지 쇼트를 억제할 수 있을 것으로 추측된다.
- [0788] [무기 다공질층]
- [0789] 무기 다공질층은 무기 입자 및 수지 바인더를 포함하는 층이며, 소망에 따라 무기 입자를 바인더 수지 중에 분산시키는 분산제를 더 포함해도 된다.
- [0790] 무기 다공질층의 두께는, 세퍼레이터의 이온 투과성 및 축전 디바이스의 충방전 용량 또는 사이클 안정성의 관점에서, 0.5 μm 내지 10 μm , 0.5 μm 내지 7 μm , 0.5 μm 내지 5 μm , 또는 0.5 μm 내지 4 μm 인 것이 바람직하다. 무기 다공질층의 두께는 실시예에 기재된 방법에 의해 결정될 수 있다.
- [0791] [제2 다공질층(B층)]
- [0792] B층은 무기 입자를 포함한다. B층은 수지 바인더를 더 포함할 수 있다. B층이 무기 입자 및 수지 바인더를 포함하는 경우에는, B층은 상기에서 설명된 무기 다공질층일 수 있다. 부연하면, B층은 무기 입자 및 수지 바인더 이외의 성분을 포함해도 된다.
- [0793] (B층의 두께)
- [0794] B층의 두께 (TB)는 바람직하게는 0.2 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.5 μm 이상이다. 두께 (TB)가 0.5 μm 이상이면, 기계 강도가 보다 향상되는 경향이 있다. 한편, 두께 (TB)는 바람직하게는 22 μm 미만, 보다 바람직

하계는 20 μm 이하, 더욱 바람직하게는 15 μm 이하이다. 두께 (TB)가 30 μm 이하이면, 축전 디바이스에 있어서의 세퍼레이터의 점유 체적이 줄어들기 때문에, 그 축전 디바이스의 고용량화의 점에 있어서 유리해지는 경향이 있다. 또한, 세퍼레이터의 투기도의 과도한 상승을 방지하는 관점에서도 바람직하다. 부연하면, 두께 (TB)는 예를 들어 0.50 μm 이상, 0.80 μm 이상 또는 1.00 μm 이상으로 설정해도 되고, 또한 22.00 μm 미만, 20.00 μm 이하 또는 15.00 μm 이하로 설정해도 된다.

[0795] 두께 (TB)는 실시예란에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있고, 또한 B층을 형성하기 위한 도공액(슬러리)의 도공량의 변경 등에 의해 제어할 수 있다.

[0796] B층이 단층인 경우, 그 B층의 두께가 상기 「두께 (TB)」로서 취급된다. B층이 복수층인 경우, 그의 복수층의 B층의 합계 두께가, 상기 「두께 (TB)」로서 취급된다.

[0797] 또한, B층이, A층의 한쪽 면과 다른 쪽 면의 양면에 배치되는 경우, 그 한쪽 면에 배치되는 B층과, 그 다른 쪽 면에 배치되는 B층과 합계 두께가, 상기 「두께 (TB)」로서 취급된다.

[0798] (무기 입자)

[0799] 무기 입자로서는, 예를 들어 알루미늄(Al_2O_3), 실리카, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 세리아, 이트리아, 산화아연 및 산화철 등의 무기 산화물(산화물계 세라믹스); 질화규소, 질화티타늄 및 질화붕소 등의 무기 질화물(질화물계 세라믹스); 실리콘 카바이드, 탄산칼슘, 황산마그네슘, 황산알루미늄, 수산화알루미늄, 수산화산화알루미늄($\text{AlO}(\text{OH})$), 티타늄산칼륨, 탈크, 카올리나이트, 디카이트, 나크라이트, 할로이사이트, 파이프릴라이트, 몬모릴로나이트, 세리사이트, 마이카, 아메사이트, 벤토나이트, 아스베스토, 제올라이트, 규산칼슘, 규산마그네슘, 규조토 및 규사 등의 세라믹스; 그리고 유리 섬유를 들 수 있다. 이들은 1종 단독을 사용하거나 또는 2종 이상을 병용해도 된다.

[0800] 무기 입자의 양은, 무기 다공질층 또는 B층의 전체량을 기준으로 하여, 내열성을 확보하는 관점에서, 바람직하게는 5질량% 이상 또는 20질량% 이상, 보다 바람직하게는 30질량% 이상이다. 무기 입자의 양은, 무기 다공질층 또는 B층의 전체량을 기준으로 하여, 50질량% 이상, 80질량% 초과 또는 85질량% 이상으로 설정해도 된다. 한편, 무기 입자의 양은 바람직하게는 99.9질량% 이하, 보다 바람직하게는 99.5질량% 이하 또는 99질량% 이하이다.

[0801] 부연하면, 무기 입자의 양은, 예를 들어 20.00질량% 이상, 30.00질량% 이상, 50.00질량% 이상, 80.00질량% 초과 또는 85.00질량% 이상으로 설정해도 되고, 한편, 99.90질량% 이하 또는 99.50질량% 이하로 설정해도 된다.

[0802] 무기 입자의 형상으로서, 판상, 인편상, 침상, 주상, 구상, 다면체상, 방추상 및 괴상(블록상)을 들 수 있다. 이들 형상을 갖는 무기 입자를 복수 조합하여 사용해도 된다.

[0803] 무기 입자의 수 평균 입자 직경은, 예를 들어 0.01 μm 이상, 0.1 μm 이상 또는 0.3 μm 이상이며, 0.5 μm 이상인 것이 바람직하다. 한편, 이 수 평균 입자 직경은 예를 들어 10.0 μm 이하, 9.0 μm 이하 또는 6.0 μm 이하이고, 2.5 μm 이하인 것이 바람직하고, 2.0 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 무기 입자의 수 평균 입자 직경을 상기 범위 내로 조정하는 것은, 단락 시의 안전성을 향상시킨다는 관점에서 바람직하다. 무기 입자의 수 평균 입자 직경을 조정하는 방법으로서, 볼 밀, 비즈 밀, 제트 밀 등의 적절한 분쇄장치를 사용하여, 무기 입자를 분쇄하는 방법을 들 수 있다.

[0804] 무기 입자의 입도 분포에 대하여는, 최소 입자 직경이 0.02 μm 이상인 것이 바람직하고, 0.05 μm 이상이 보다 바람직하고, 0.1 μm 이상이 더욱 바람직하다. 최대 입자 직경은 20 μm 이하가 바람직하고, 10 μm 이하가 보다 바람직하고, 7 μm 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 최대 입자 직경/평균 입자 직경의 비율은, 50 이하가 바람직하고, 30 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 더욱 바람직하다. 무기 입자의 입도 분포를 상기 범위 내로 조정하는 것은, 고온에서의 열 수축을 억제하는 관점에서 바람직하다. 또한, 최대 입자 직경과 최소 입자 직경 사이에 복수의 입자 직경 피크를 가져도 된다. 또한, 무기 입자의 입도 분포를 조정하는 방법으로서, 예를 들어 볼 밀, 비즈 밀, 제트 밀 등을 사용하여 무기 필러를 분쇄하여, 원하는 입도 분포로 조정하는 방법, 복수의 입자 직경 분포를 갖는 복수의 필러를 조제한 후에, 그들을 블렌드하는 방법 등을 들 수 있다.

[0805] (수지 바인더)

[0806] 수지 바인더는 무기 입자끼리를 결합시키는 수지를 포함한다. 수지 바인더의 유리 전이 온도(Tg)는, 세퍼레이

터의 제조 프로세스, 또는 축전 디바이스의 제조 프로세스 혹은 충방전 프로세스에 있어서, 무기 입자와의 결합성 및 무기 다공질층 또는 B층의 안정성을 확보한다는 관점에서, 바람직하게는 -50℃ 내지 100℃, 보다 바람직하게는 -35℃ 내지 95℃이다.

- [0807] 유리 전이 온도는, 시차 주사 열량 측정(DSC)에서 얻어지는 DSC 곡선으로부터 결정된다. 구체적으로는, DSC 곡선에 있어서의 저온측의 베이스 라인을 고온측으로 연장한 직선과, 유리 전이의 계단상 변화 부분의 변곡점에 있어서의 접선과의 교점의 온도를, 유리 전이 온도로서 채용할 수 있다. 보다 상세하게는, 실시예에 기재된 방법에 준하여 결정하면 된다. 또한, 「유리 전이」는 DSC에 있어서 시험편인 폴리머의 상태 변화에 수반하는 열량 변화가 흡열측에 발생한 것을 가리킨다. 이러한 열량 변화는 DSC 곡선에 있어서 계단상 변화의 형상으로서 관측된다. 「계단상 변화」란, DSC 곡선에 있어서, 곡선이 그때까지의 저온측의 베이스 라인으로부터 이격되어 새로운 고온측의 베이스 라인으로 이행할 때까지의 부분을 나타낸다. 부연하면, 계단상 변화와 피크가 조합된 것도 계단상 변화에 포함되는 것으로 한다. 또한, 「변곡점」이란, 계단상 변화 부분의 DSC 곡선의 구배가 최대가 되는 점을 나타낸다. 또한, 계단상 변화 부분에 있어서, 상측을 발열측으로 한 경우에, 위로 볼록한 곡선이 아래로 볼록한 곡선으로 변하는 점으로 표현할 수도 있다. 「피크」란, DSC 곡선에 있어서, 곡선이 저온측의 베이스 라인으로부터 이격되고 나서 다시 동일한 베이스 라인으로 되돌아갈 때까지의 부분을 나타낸다. 「베이스 라인」란, 시험편에 전이 및 반응을 발생하지 않는 온도 영역의 DSC 곡선을 나타낸다.
- [0808] 수지 바인더로서는, 예를 들어 이하의 1) 내지 7)을 들 수 있다. 이들은 1종 단독을 사용하거나 또는 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0809] 1) 폴리올레핀: 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌 러버, 및 이들의 변성체;
- [0810] 2) 공액 디엔계 중합체: 예를 들어, 스티렌-부타디엔 공중합체, 및 그의 수소화물, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 및 그의 수소화물, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 및 그의 수소화물;
- [0811] 3) 아크릴계 중합체: 예를 들어, 메타크릴산에스테르-아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체 및 아크릴로니트릴-아크릴산에스테르 공중합체;
- [0812] 4) 폴리비닐알코올계 수지: 예를 들어, 폴리비닐알코올 및 폴리아세트산비닐;
- [0813] 5) 불소 함유 수지: 예를 들어, PVdF, 폴리테트라플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 및 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체;
- [0814] 6) 셀룰로오스 유도체: 예를 들어, 에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스 및 카르복시메틸셀룰로오스; 그리고
- [0815] 7) 용점, 및/또는 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 수지 혹은 용점을 갖지 않지만 분해 온도가 200℃ 이상인 폴리머: 예를 들어, 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드 및 폴리에스테르.
- [0816] 이들 종류의 수지 바인더는, 원하는 단량체를 원료로 하여 공지된 유화 중합 또는 용액 중합 등의 제조 방법에 따라서 얻을 수 있다. 중합에 있어서, 중합 온도, 중합 시의 압력, 단량체의 첨가 방법, 사용하는 첨가제(중합 개시제, 분자량 조정제 및 pH 조정제 등)는 한정되지 않는다.
- [0817] 수지 바인더의 양은, 무기 다공질층 또는 B층의 전체량을 기준으로 하여, 예를 들어 0.5질량% 이상 또는 1.0질량% 이상이며, 한편, 예를 들어 50질량% 이하 또는 30질량% 이하이다. 또한, 상기한 바와 같이, B층에 대하여는 수지 바인더가 임의 성분이기 때문에, B층에 포함되는 수지 바인더의 양은, B층의 전체량을 기준으로 하여, 20질량% 미만, 15질량% 이하 또는 0질량%로 해도 된다. B층에 포함되는 수지 바인더의 양이 줄어들면, 그 만큼, B층에 상기 무기 입자를 함유시킬 여지를 늘릴 수 있다.
- [0818] (분산제)
- [0819] 분산제는, 무기 다공질층 또는 B층을 형성하기 위한 슬러리 중에서 무기 입자 표면에 흡착하여, 정전 반발 등에 의해 무기 입자를 안정화시키는 것이며, 예를 들어 폴리카르복실산염, 술폰산염, 폴리옥시에테르, 계면 활성제 등이면 된다. 무기 다공질층 또는 B층에는, 상기한 성분 이외에도, 그 효과의 범위 내에 있어서, 통상 수계 도료 등에 첨가 배합되는 다른 성분을 더 함유해도 된다. 이러한 다른 성분으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 증점제, 성막 보조제, 가소제, 가교제, 동결 방지제, 소포제, 염료, 방부제, 자외선 흡수제, 광안정제 등을 들 수 있다. 이들 다른 성분은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0820] (첨가제)
- [0821] 미다공막, 무기 다공질층, A층 및/또는 B층은, 필요에 따라서 기지의 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제로서는, 예를 들어 유기 금속 함유 촉매(탈수 촉합 촉매); 가소제; 페놀계, 인계 및 황계 등의 산화 방지제; 스테아르산 칼슘, 스테아르산아연 등의 금속 비누류; 증점제; 성막 보조제; 가교제; 동결 방지제; 소포제; 방부제; 자외선 흡수제; 광안정제; 대전 방지제; 흐림 방지제; 염료; 착색 안료를 들 수 있다.
- [0822] 또한, B층은 가교제를 포함해도 된다. 이러한 가교제는, 상기 무기 입자와 반응성을 갖는 작용기를 포함해도 된다.
- [0823] <세퍼레이터의 물성>
- [0824] 세퍼레이터가 비교적 고용량의 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 경우, 세퍼레이터 전체의 막 두께는 바람직하게는 $25\mu\text{m}$ 이하이고, 보다 바람직하게는 $22\mu\text{m}$ 이하 또는 $20\mu\text{m}$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $18\mu\text{m}$ 이하이고, 특히 바람직하게는 $16\mu\text{m}$ 이하이다. 세퍼레이터의 막 두께가 $25\mu\text{m}$ 이하임으로써, 이온 투과성이 보다 향상되는 경향이 있다. 세퍼레이터 전체의 막 두께의 하한값은, 예를 들어 $1.0\mu\text{m}$ 이상, $3.0\mu\text{m}$ 이상, $4.0\mu\text{m}$ 이상, $6.0\mu\text{m}$ 이상 또는 $7.5\mu\text{m}$ 이상이면 된다.
- [0825] 세퍼레이터의 투기도는 $50\text{초}/100\text{cm}^3$ 내지 $400\text{초}/100\text{cm}^3$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $75\text{초}/100\text{cm}^3$ 내지 $275\text{초}/100\text{cm}^3$, 더욱 바람직하게는 $100\text{초}/100\text{cm}^3$ 내지 $200\text{초}/100\text{cm}^3$ 이다. 세퍼레이터는, $50\text{초}/100\text{cm}^3$ 이상의 투기도라면 적당한 기계 강도를 갖고, $400\text{초}/100\text{cm}^3$ 이하의 투기도라면 투과성의 관점에서 전지 특성이 향상되므로 바람직하다.
- [0826] [축전 디바이스 조립킷]
- [0827] 본 발명의 다른 양태에서는, 상기에서 설명된 축전 디바이스용 세퍼레이터를 포함하는 축전 디바이스 조립킷이 제공된다. 축전 디바이스 조립킷은 이하의 2개의 요소:
- [0828] (A) 전극과 상기에서 설명된 각 실시 형태에 따른 축전 디바이스용 세퍼레이터의 적층체 또는 권회체를 수납하고 있는 외장체; 및
- [0829] (B) 비수전해액을 수납하고 있는 용기;
- [0830] 를 구비한다. 축전 디바이스 조립킷의 사용 시에, 요소 (A) 중의 세퍼레이터와 요소 (B) 중의 비수전해액을 접촉시켜, 외장체 내에서 전해액과 적층체 또는 권회체를 접촉시킴으로써, 또한/또는 조립된 축전 디바이스의 충방전 사이클을 계속함으로써, 세퍼레이터 내에 가교 구조를 형성하여, 안전성과 출력을 양립시키는 축전 디바이스를 형성할 수 있다.
- [0831] 이론에 구속되는 것을 바라지 않지만, 전해질 또는 전해액이 전극과 접촉할 때, 및/또는 축전 디바이스의 충방전을 행할 때, 가교 반응에 촉매 작용을 미치는 물질 또는 가교 구조의 일부가 되는 관능기를 갖는 물질이, 전해액 중, 외장체 내면 또는 전극 표면에 존재하고, 그것들이 전해액에 용입되어, 폴리올레핀 중의 비결정부에 균일하게 팽윤, 확산됨으로써, 세퍼레이터 함유 적층체 또는 권회체의 가교 반응을 균일하게 촉진시키는 것으로 생각된다. 가교 반응에 촉매 작용을 미치는 물질은, 산 용액 또는 막의 형태이면 되고, 전해질이 헥사플루오로인산리튬(LiPF_6)을 포함하는 경우에는, 불화수소(HF), 또는 불화수소(HF)에서 유래하는 불소 함유 유기물질일 수 있다. 가교 구조의 일부가 되는 관능기를 갖는 물질은, 예를 들어 상기에서 설명된 관능기 A 및/또는 B를 갖는 화합물, 전해액 그 자체, 각종 첨가제 등일 수 있다.
- [0832] 요소 (2)에 수납되는 비수전해액은, 세퍼레이터의 가교 반응을 촉진시키는 관점에서, 전해질은 HF를 발생시키는 LiPF_6 등의 불소(F) 함유 리튬염이나 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiSO_3CF_3 등의 비공유 전자쌍을 갖는 전해질이 되면 되고, LiBF_4 , LiBCl_4O_8 (LiBOB) 등도 된다.
- [0833] 축전 디바이스 조립킷은, 세퍼레이터의 가교 반응을 촉진시키는 관점에서, 부속품(또는 요소 (C))으로서, 가교 반응을 촉진시키기 위한 촉매, 예를 들어 유기 금속 함유 촉매와 물의 혼합물, 산 용액, 염기 용액 등을 수납하는 별도의 용기를 구비해도 된다.
- [0834] [축전 디바이스]

- [0835] 상기에서 설명된 세퍼레이터는 축전 디바이스에 있어서 사용될 수 있다. 축전 디바이스는 정극과, 부극과, 정 부극간에 배치된 본 실시 형태에 따른 세퍼레이터와, 전해액과, 소망에 따라 첨가제를 구비한다. 세퍼레이터가 디바이스 외장체에 수납되면, 관능기 변성 폴리에틸렌 또는 관능기 그래프트 공중합 폴리에틸렌과, 전해액 또는 첨가제에 포함되는 화학 물질이 반응하여, 가교 구조가 형성되기 때문에, 제작된 축전 디바이스에는 가교 구조가 있다. 관능기 변성 폴리에틸렌 또는 관능기 그래프트 공중합 폴리에틸렌은, 한정되는 것은 아니지만, 미다 공막의 폴리올레핀 원료에서 유래하거나, 또는 미다공막의 제조 프로세스 중에 변성된 폴리올레핀에서 유래할 수 있다.
- [0836] 축전 디바이스로서는, 구체적으로는 리튬 전지, 리튬 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 나트륨 이차 전지, 나트륨 이온 이차 전지, 마그네슘 이차 전지, 마그네슘 이온 이차 전지, 칼슘 이차 전지, 칼슘 이온 이차 전지, 알루미늄 이차 전지, 알루미늄 이온 이차 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 카드뮴 전지, 전기 이중층 캐패시터, 리튬 이온 캐패시터, 레독스 플로우 전지, 리튬 황 전지, 리튬 공기 전지, 아연 공기 전지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 실용성의 관점에서, 리튬 전지, 리튬 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 니켈 수소 전지, 또는 리튬 이온 캐패시터가 바람직하고, 리튬 전지 또는 리튬 이온 이차 전지가 보다 바람직하다.
- [0837] 첨가제는, 예를 들어 탈수 축합 촉매, 스테아르산칼슘 또는 스테아르산아연 등의 금속 비누류, 자외선 흡수제, 광안정제, 대전 방지제, 흐름 방지제, 착색 안료 등이면 된다.
- [0838] [리튬 이온 이차 전지]
- [0839] 리튬 이온 이차 전지는 정극으로서, 코발트산리튬, 리튬 코발트 복합 산화물 등의 리튬 전이 금속 산화물, 부극으로서, 그래파이트, 흑연 등의 탄소 재료, 그리고 전해액으로서 LiPF_6 등의 리튬염을 포함하는 유기 용매를 사용한 축전지이다. 축전 디바이스 조립킷에 대하여 상기에서 설명된 전해액을 리튬 이온 이차 전지에도 사용해도 된다.
- [0840] 리튬 이온 이차 전지의 충전·방전 시에는, 이온화한 리튬이 전극간을 왕복한다. 또한, 전극간의 접촉을 억제하면서, 상기 이온화한 리튬이, 전극간의 이동을 비교적 고속으로 행할 필요가 있기 때문에, 전극간에 세퍼레이터가 배치된다.
- [0841] <축전 디바이스용 세퍼레이터의 제조 방법>
- [0842] 본 발명의 다른 양태는 축전 디바이스용 세퍼레이터의 제조 방법이다. 세퍼레이터의 제조 방법은, 예를 들어 미다공막 또는 A층의 제조 공정과, 소망에 따라, 미다공막으로의 무기 다공질층의 제조 공정, 또는 A층으로의 B층의 제조 공정을 포함할 수 있다. 세퍼레이터의 제조 방법에 있어서 사용되는 재료는, 특별히 언급되지 않는 한, 제1 내지 제10 실시 형태에 있어서 설명된 것이면 된다.
- [0843] <제11 실시 형태>
- [0844] 제11 실시 형태에 따른 세퍼레이터의 제조 방법으로서, 미다공막(평막)의 경우에 대하여 이하에 설명하지만, 평막 이외의 형태를 제외할 의도는 아니다. 제11 실시 형태에 따른 미다공막의 제조 방법은, 이하의 공정:
- [0845] (1) 시트 성형 공정;
- [0846] (2) 연신 공정;
- [0847] (3) 다공체 형성 공정; 및
- [0848] (4) 열 처리 공정;
- [0849] 을 포함한다. 공정 (1) 내지 (4)를 행함으로써, 상기에서 설명된 A층을 형성할 수도 있다.
- [0850] 제11 실시 형태에 따른 세퍼레이터의 제조 방법은, 소망에 따라, 공정 (1) 내지 (4)에 더하여, 이하의 공정:
- [0851] (8B) 무기 입자와 수지 바인더를 포함하는 무기 다공질층을, 상기 열 처리 다공체의 적어도 한쪽 표면에 형성하여, 실란 가교 전구체를 형성하는 도공 공정;
- [0852] (9) 전극 및 상기 실란 가교 전구체의 적층체 또는 그의 권회체와, 비수전해액을 외장체에 수납하여, 상기 실란 가교 전구체와 상기 비수전해액을 접촉시키는 조립 공정;
- [0853] 을 포함할 수 있다. 제11 실시 형태에서는, 실란 가교성을 유지하고 있는 미다공막에 대하여 공정 (8B)에서 무기 다공질층의 도공을 행하고 나서, 공정 (9)에서 축전 디바이스 내의 세퍼레이터와 전해액을 접촉시키므로, 축

전 디바이스 및 그 중의 세퍼레이터의 응력 내성이 향상되고, 나아가서는 축전 디바이스의 사이클 안정성과 안전성을 달성할 수 있다.

- [0854] 제11 실시 형태에 따른 미다공막의 제조 방법은, 소망에 따라, 시트 성형 공정 (1) 전의 혼련 공정, 및/또는 열처리 공정 (3) 후의 권회·슬릿 공정을 포함해도 되지만, 전해액과 접촉할 때까지 실란 가교성을 유지한다는 관점에서는, 실란 가교 처리 공정을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 실란 가교 처리 공정은, 일반적으로, 실란 변성 폴리올레핀을 포함하는 피처리물을, 유기 금속 함유 촉매와 물의 혼합물에 접촉시키거나, 또는 염기 용액 혹은 산 용액에 침지하여, 실란 탈수 축합 반응을 행하여 올리고실록산 결합을 형성하는 공정이다.
- [0855] 유기 금속 함유 촉매의 금속은, 예를 들어 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 구리, 아연, 알루미늄, 지르코늄, 팔라듐, 갈륨, 주석 및 납으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나이면 된다. 유기 금속 함유 촉매는 디-부틸주석-디-라우레이트, 디-부틸주석-디-아세테이트, 디-부틸주석-디-옥토에이트 등으로서 들 수 있고, Weij 등(F. W. van. der. Weij: Macromol. Chem., 181, 2541, 1980.)에 의해 제창된 반응 기구로 반응 속도를 압도적으로 촉진시킬 수 있는 것이 알려져 있다. 또한, 근년에는, 유기 주석에 의한 환경, 인체에 대한 건강 피해를 피하기 위해서, 구리 및/또는 티타늄의 킬레이트 착체의 루이스 기능을 이용하여, 유기 염기와 조합함으로써, 유기 주석 착체와 동일하게 알콕시실릴기끼리의 실록산 결합을 형성하는 반응을 촉진시킬 수 있는 것이 알려져 있다.
- [0856] 염기 용액은, pH가 7을 초과하고, 예를 들어 수산화 알칼리 금속류, 수산화 알칼리 토류 금속류, 알칼리 금속의 탄산염, 알칼리 금속의 인산염, 암모니아, 아민 화합물 등을 포함해도 된다. 이들 중에서도, 축전 디바이스의 안전성과 실란 가교성의 관점에서, 수산화 알칼리 금속류 또는 수산화 알칼리 토류 금속류가 바람직하고, 수산화 알칼리 금속류가 보다 바람직하고, 수산화나트륨이 더욱 바람직하다.
- [0857] 산 용액은, pH가 7 미만이며, 예를 들어 무기산, 유기산 등을 포함해도 된다. 바람직한 산은 염산, 황산, 카르복실산류 또는 인산류이다.
- [0858] 혼련 공정에서는, 혼련기를 사용하고, 본 실시 형태에서는 실란 변성 폴리올레핀과, 소망에 따라, 가소제 또는 무기재와 기타 폴리올레핀을 혼련할 수 있다. 제조 프로세스에 있어서 수지 응집물의 발생을 억제하며, 또한 전해액과 접촉할 때까지 실란 가교성을 유지한다는 관점에서, 탈수 축합 촉매를 함유하는 마스터배치 수지를 혼련물에 첨가하지 않는 것이 바람직하다.
- [0859] 가소제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 비점 이하의 온도에서 폴리올레핀과 균일한 용액을 형성할 수 있는 유기 화합물을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 데칼린, 크실렌, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 스테아릴알코올, 올레일알코올, 데실알코올, 노닐알코올, 디페닐에테르, n-데칸, n-도데칸, 파라핀유 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 파라핀유, 디옥틸프탈레이트가 바람직하다. 가소제는 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 된다. 가소제의 비율은 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 미다공막의 기공률의 관점에서, 폴리올레핀과 실란 변성 폴리올레핀은, 필요에 따라서 함께 질량에 대하여 20질량% 이상이 바람직하고, 용융 혼련 시의 점도의 관점에서 90질량% 이하가 바람직하다.
- [0860] 시트 성형 공정은, 얻어진 혼련물, 또는 실란 변성 폴리올레핀과 폴리에틸렌과 가소제의 혼합물을 압출하고, 냉각 고화시켜, 시트상으로 성형 가공하여 시트를 얻는 공정이다. 시트 성형의 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 용융 혼련하여 압출된 용융물을, 압축 냉각에 의해 고화시키는 방법을 들 수 있다. 냉각 방법으로서, 냉풍, 냉각수 등의 냉각 매체에 직접 접촉시키는 방법, 냉매로 냉각된 롤 및/또는 프레스기에 접촉시키는 방법 등을 들 수 있지만, 냉매로 냉각된 롤 및/또는 프레스기에 접촉시키는 방법이, 막 두께 제어성이 우수한 점에서 바람직하다.
- [0861] 세퍼레이터 중의 수지 응집물 또는 내부 최대 발열 속도의 관점에서, 시트 성형 공정에서는 실란 변성 폴리올레핀과 폴리에틸렌의 질량비(실란 변성 폴리올레핀의 질량/폴리에틸렌의 질량)가, 0.05/0.95 내지 0.4/0.6인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.06/0.94 내지 0.38/0.62이다.
- [0862] 150℃ 이하의 저온 섹트 다운성과 180 내지 220℃의 고온에서의 내파막성을 가지면서 축전 디바이스 파괴 시의 열폭주를 억제하여 안전성을 향상시킨다는 관점에서, 시트 성형 공정에서는 실란 변성 폴리올레핀이, 그 실란 변성 폴리올레핀을 가교하는 탈수 축합 촉매를 시트 성형 공정 전부터 함유하는 마스터배치 수지가 아닌 것이 바람직하다.
- [0863] 연신 공정은, 얻어진 시트로부터, 필요에 따라서 가소제 및/또는 무기재를 추출하고, 또한 시트를 1축 이상의 방향으로 연신하는 공정이다. 시트의 연신 방법으로서, 롤 연신기에 의한 MD 1축 연신, 텐터에 의한 TD 1축 연신, 롤 연신기와 텐터, 또는 텐터와 텐터의 조합에 의한 축차 2축 연신, 동시 2축 텐터 혹은 인플레이션 성형

에 의한 동시 2축 연신 등을 들 수 있다. 보다 균일한 막을 얻는다는 관점에서는, 동시 2축 연신인 것이 바람직하다. 토탈 면 배율은, 막 두께의 균일성, 인장 신도와 기공률과 평균 구멍 직경의 밸런스의 관점에서, 바람직하게는 8배 이상이며, 보다 바람직하게는 15배 이상이며, 더욱 바람직하게는 20배 이상 또는 30배 이상이다. 토탈 면 배율이 8배 이상임으로써, 고강도이며 두께 분포가 양호한 것이 얻어지기 쉬워지는 경향이 있다. 또한, 이 면 배율은, 판단 방지 등의 관점에서 250배 이하이면 된다.

[0864] 다공체 형성 공정은, 연신 공정 후의 연신물로부터 가소제를 추출하고, 연신물을 다공화하는 공정이다. 가소제의 추출 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 연신물을 추출 용매에 침지하는 방법, 연신물에 추출 용매를 샤워시키는 방법 등을 들 수 있다. 추출 용매로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리올레핀에 대하여 빈용매이며, 또한 가소제 및/또는 무기체에 대하여는 양용매이며, 비점이 폴리올레핀의 용점보다도 낮은 것이 바람직하다. 이러한 추출 용매로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 n-헥산, 시클로헥산 등의 탄화수소류; 염화메틸렌, 1,1,1-트리클로로에탄, 플루오로카본계 등 할로겐화 탄화수소류; 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류; 아세톤, 2-부탄올 등의 케톤류; 알칼리수 등을 들 수 있다. 추출 용매는 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0865] 열 처리 공정은, 연신 공정 후, 추가로 필요에 따라서 시트로부터 가소제를 추출하고, 또한 열 처리를 행하여, 미다공막을 얻는 공정이다. 열 처리의 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 텐터 및/또는 롤 연신기를 이용하여, 연신 및 완화 조작 등을 행하는 열 고정 방법을 들 수 있다. 완화 조작이란, 막의 기계 방향(MD) 및/또는 폭 방향(TD)으로, 소정의 온도 및 완화율로 행하는 축소 조작을 말한다. 완화율이란, 완화 조작 후의 막의 MD 치수를 조작 전의 막의 MD 치수로 나눈 값, 또는 완화 조작 후의 TD 치수를 조작 전의 막의 TD 치수로 나눈 값, 또는 MD와 TD 양쪽을 완화시킨 경우에는, MD의 완화율과 TD의 완화율을 곱한 값이다.

[0866] [무기 다공질층의 도공 공정]

[0867] 무기 다공질층의 도공 공정 (8B)는, 무기 입자와 수지 바인더를 포함하는 무기 다공질층을, 상기에서 얻어진 미다공막의 적어도 한쪽 표면에 형성하는 공정이다. 도공 공정 (8B)는 실란 변성 폴리올레핀의 실란 가교성을 유지한 채로 행해질 수 있다.

[0868] 도공 공정 (8B)를 행함으로써, 상기에서 설명된 B층을 형성할 수도 있다. B층의 형성 방법으로서, 기지의 제조 방법을 채용할 수 있다. A층과 B층을 포함하는 적층체를 제작하는 방법으로서, 예를 들어 무기 입자를 함유하는 슬러리를 A층에 도공하는 방법, B층의 원료와, A층의 원료를 공압출법에 의해 적층하여 압출하는 방법, A층과 B층을 개별로 제작한 후에 그들을 접합시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0869] 무기 다공질층은, 예를 들어 무기 입자와, 수지 바인더와, 물 또는 수계 용매(예를 들어, 물과 알코올의 혼합물 등)와, 소망에 따라 분산제를 포함하는 슬러리를, 미다공막의 적어도 한쪽 표면에 도공함으로써 형성될 수 있다. 무기 입자, 수지 바인더 및 분산제는, 제1 내지 제10 실시 형태에 대하여 설명된 바와 같으면 된다.

[0870] 슬러리에 포함되는 용매로서는, 무기 입자를 균일하면서 안정적으로 분산 또는 용해할 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 용매로서는, 예를 들어 N-메틸피롤리돈(NMP), N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 물, 에탄올, 톨루엔, 열크실렌, 염화메틸렌 및 헥산을 들 수 있다.

[0871] 무기 입자 함유 슬러리의 조제 방법으로서, 예를 들어 볼 밀, 비즈 밀, 유성 볼 밀, 진동 볼 밀, 샌드 밀, 콜로이드 밀, 어트리터, 롤 밀, 고속 임펠러 분산, 디스퍼저, 호모지나이저, 고속 충격 밀, 초음파 분산, 교반 블레이드 등에 의한 기계 교반법 등을 들 수 있다.

[0872] 무기 입자 함유 슬러리의 도공 방법으로서, 예를 들어 그라비아 코터법, 소경 그라비아 코터법, 리버스 롤 코터법, 트랜스퍼 롤 코터법, 키스 코터법, 딥 코터법, 나이프 코터법, 에어 닥터 코터법, 블레이드 코터법, 로드 코터법, 스퀴즈 코터법, 캐스트 코터법, 다이 코터법, 스크린 인쇄법, 스프레이 도포법 등을 들 수 있다.

[0873] 이러한 도공막으로부터 용매를 제거하는 방법에 대하여는, 미다공막을 구성하는 재료의 용점 이하의 온도에서 건조시키는 방법, 저온에서 감압 건조시키는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 디바이스 특성에 현저하게 영향을 미치지 않는 범위 내이면, 용매를 일부 잔존시켜도 된다.

[0874] [권회/슬릿 공정]

[0875] 권회 공정은, 얻어진 미다공막, 또는 무기 다공질층이 도공된 미다공막을, 필요에 따라서 슬릿하여, 소정의 코어에 권회하는 공정이다.

- [0876] [축전 디바이스 조립 공정]
- [0877] 축전 디바이스 조립 공정은, 실란 가교성을 유지한 세퍼레이터 전구체(이하, 실란 가교 전구체라고도 한다.) 및 전극을 적층하여 적층체를 형성하고, 소망에 따라 적층체를 더욱 권회하여 권회체를 형성하고, 적층체 또는 권회체와 비수전해액을 외장체에 수납하여, 실란 가교 전구체와 비수전해액을 접촉시키는 공정이다. 축전 디바이스 조립 공정에 의해, 미다공막의 막 감소가 억제되어 모폴로지가 유지되고, 미다공막으로부터 무기 다공질층으로의 폴리올레핀 수지의 스며들이 억제될 수 있고, 나아가서는 축전 디바이스 또는 세퍼레이터의 응력 내성이 향상된다.
- [0878] 축전 디바이스 조립 공정 (9) 중 또는 공정 (9) 후에, 실란 변성 폴리올레핀이 가교되기 때문에, 종래의 축전 디바이스의 제조 프로세스에 적합하면서, 축전 디바이스 제조 후에 세퍼레이터의 실란 가교 반응을 일으켜서 축전 디바이스의 안전성을 향상시킬 수 있다.
- [0879] 축전 디바이스 조립 공정에서는, 전해액의 핸들링성의 관점에서, 적층체 또는 권회체를 외장체에 수납하고 나서 외장체에 비수전해액을 주입하거나, 또는 외장체에 전해액을 주입하고 나서 적층체 또는 권회체를 외장체에 수납하는 것이 바람직하다.
- [0880] 비수전해액의 전해질은, 세퍼레이터의 가교 반응을 촉진시키는 관점에서, 불화수소(HF)를 발생하는 LiPF_6 등의 불소(F) 함유 리튬염이나 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiSO_3CF_3 등의 비공유 전자쌍을 갖는 전해질이면 되고, LiBF_4 , $\text{LiBCl}_4\text{O}_8(\text{LiBOB})$ 등도 된다.
- [0881] 이론에 구속되는 것을 바라지 않지만, 메톡시실란 그래프트부는 축전 디바이스 내에 포함되는 약간의 수분(전극, 세퍼레이터, 전해액 등의 부재에 포함되는 수분)으로, 실라놀로 변환되어 가교 반응하고, 실록산 결합으로 변화된다고 추정되고 있다. 또한, 전해질 또는 전해액이 전극과 접촉하면, 실란 가교 반응에 촉매 작용을 미치는 물질이, 전해액 중 또는 전극 표면에 생성되고, 그들이 전해액에 용입되어, 실란 변성 그래프트부가 존재하는 폴리올레핀 중의 비결정부에 균일하게 팽윤, 확산됨으로써, 세퍼레이터 함유 적층체 또는 권회체의 가교 반응을 균일하게 촉진시키는 것으로 생각된다. 실란 가교 반응에 촉매 작용을 미치는 물질은, 산 용액 또는 막의 형태이면 되고, 전해질이 헥사플루오로인산리튬(LiPF_6)을 포함하는 경우에는, LiPF_6 과 수분이 반응하여, 발생한 HF, 또는 HF에서 유래하는 불소 함유 유기물질일 수 있다.
- [0882] 실란 가교 반응의 효율이라는 관점에서, 축전 디바이스의 외장체 내에 적층체 또는 권회체와 비수전해액을 외장체에 수납한 후에, 전극에 리드 단자를 접속하여 적어도 1 사이클의 충방전을 행하는 것이 바람직하다. 충방전 사이클에 의해, 실란 가교 반응에 촉매 작용을 미치는 물질이, 전해액 중 또는 전극 표면에 생성되고, 그것에 의해 실란 가교 반응이 달성되는 것으로 생각된다. 사이클 충방전은, 기지의 방법 및 장치에 의해 행해질 수 있고, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법이 가능하다.
- [0883] [축전 디바이스의 제조 방법]
- [0884] 본 발명의 다른 양태는, 축전 디바이스의 제조 방법이다.
- [0885] <제12 실시 형태>
- [0886] 제12 실시 형태에 따른 축전 디바이스의 제조 방법은, 이하의 공정;
- [0887] (가) 상기에서 설명된 축전 디바이스 조립킷을 준비하는 공정과,
- [0888] (나) 축전 디바이스 조립킷의 요소 (1) 중의 세퍼레이터와 요소 (2) 중의 비수전해액을 접촉시킴으로써 실란 변성 폴리올레핀의 실란 가교 반응을 개시하는 공정과,
- [0889] (다) 소망에 따라, 요소 (1)의 전극에 리드 단자를 접속하는 공정과,
- [0890] (라) 소망에 따라, 적어도 1 사이클의 충방전을 행하는 공정
- [0891] 을 포함한다. 공정 (가) 내지 (라)는, 본 실시 형태에 따른 축전 디바이스용 세퍼레이터를 사용하는 것을 제외하고, 본 기술 분야에 있어서 기지의 방법에 의해 행해질 수 있고, 또한 공정 (가) 내지 (라)에 있어서는, 본 기술 분야에 있어서 기지의 정극, 부극, 전해액, 외장체 및 충방전 장치를 사용할 수 있다.
- [0892] 공정 (가)를 위해서, 폭 10 내지 500mm(바람직하게는 80 내지 500mm), 길이 200 내지 4000mm(바람직하게는 1000 내지 4000mm)의 세로로 긴 형상의 세퍼레이터를 제조할 수 있다. 이어서, 공정 (가)에 있어서, 정극-세퍼레이터

-부극-세퍼레이터 또는 부극-세퍼레이터- 정극-세퍼레이터의 순으로 적층하고, 원 또는 편평한 와권상으로 권회하여 권회체를 얻을 수 있다. 공정 (나) 및 (다)에서는, 그의 권회체를 디바이스캔(예를 들어 전지캔) 내에 수납하고, 추가로 비수전해액을 주입함으로써, 축전 디바이스를 제조할 수 있다. 또한, 전극 및 세퍼레이터를 접어서 권회체로 한 것을, 디바이스 용기(예를 들어 알루미늄제의 필름)에 넣어서 비수전해액을 주액하는 방법에 의해, 축전 디바이스를 제조할 수도 있다.

[0893] 이 때, 권회체에 대하여 프레스를 행할 수 있다. 구체적으로는 세퍼레이터와, 집전체, 및 그 집전체의 적어도 편면에 형성된 활물질층을 갖는 전극을 중첩하여 프레스를 행할 수 있다.

[0894] 프레스 온도는, 효과적으로 접착성을 발현할 수 있는 온도로서, 예를 들어 20℃ 이상이 바람직하다. 또한, 열 프레스에 의한, 세퍼레이터에 있어서의 구멍의 눈막힘 또는 열 수축을 억제하는 관점에서, 프레스 온도는, 미다 공막에 포함되는 재료의 용점보다도 낮은 것이 바람직하고, 120℃ 이하가 보다 바람직하다. 프레스 압력은, 세퍼레이터에 있어서의 구멍의 눈막힘을 억제하는 관점에서, 20MPa 이하가 바람직하다. 프레스 시간에 대하여는, 롤 프레스를 사용하였을 때에 1초 이하여도 되고, 수시간의 먼 프레스여도 되지만, 생산성의 관점에서 2시간 이하가 바람직하다.

[0895] 상기 제조 공정을 거치면, 전극 및 세퍼레이터를 포함하는 권회체를 프레스 성형하였을 때의 프레스백을 억제할 수 있다. 따라서, 디바이스 조립 공정에 있어서의 수율 저하를 억제하고, 생산 공정 시간을 단축할 수 있어 바람직하다.

[0896] 공정 (나) 후에 세퍼레이터의 실란 가교 반응을 확실하게 실행한다는 관점에서는, 공정 (다) 및 (라)를 행하는 것이 바람직하다. 충방전 사이클에 의해, 실란 가교 반응에 촉매 작용을 미치는 물질이, 전해액 중 또는 전극 표면에 생성되고, 그것에 의해 실란 가교 반응이 달성되는 것으로 생각된다.

[0897] 예를 들어, 세퍼레이터의 제조 방법에 있어서, 상기에서 설명된 A층의 제조 방법이 실란 가교 처리 공정을 포함하지 않는 경우, 세퍼레이터를 비수전해액과 접촉시킴으로써, 가교 반응을 적극적으로 촉진시킬 수 있다. 이론에 구속되는 것을 바라지 않지만, 실란 변성 그래프트부는 축전 디바이스 내에 포함되는 약간의 수분(전극, 세퍼레이터, 비수전해액 등에 약간 포함되는 수분)에 의해, 실라놀로 변환되어 가교 반응하고, 실록산 결합으로 변화된다고 추정되고 있다. 또한, 비수전해액이 전극과 접촉하면, 실란 가교 반응에 촉매 작용을 미치는 물질이, 비수전해액 중 또는 전극 표면에 생성되는 것으로 생각된다. 그러한, 실란 가교 반응에 촉매 작용을 미치는 물질이, 비수전해액에 용입되어, 실란 변성 그래프트부가 존재하는 폴리올레핀 중의 비결정부에 균일하게 팽윤, 확산됨으로써, 세퍼레이터 함유 적층체 또는 권회체의 가교 반응을 균일하게 촉진시키는 것으로 생각된다.

[0898] 실란 가교 반응에 촉매 작용을 미치는 물질은, 산 용액 또는 막의 형태이면 된다. 전해질이 헥사플루오로인산 리튬(LiPF₆)을 포함하는 경우에는, LiPF₆과 수분이 반응하여, 이에 의해 발생하는 불화수소(HF) 또는 불화수소(HF)에서 유래하는 불소 함유 유기물이, 실란 가교 반응에 촉매 작용을 미치는 물질(축전 디바이스 내에서 발생하는 화합물)로서 취급된다.

[0899] <제13 실시 형태>

[0900] 제13 실시 형태는, 1종류 또는 2종류 이상의 관능기를 갖는 폴리올레핀을 포함하는 세퍼레이터를 사용하여 축전 디바이스를 제조하는 방법이며, 또한 이하의 공정: (1) 관능기끼리를 축합 반응시키거나, (2) 관능기를 축전 디바이스 내부의 화학 물질과 반응시키거나, 또는 (3) 폴리올레핀의 관능기를 다른 종류의 관능기와 반응시켜, 가교 구조를 형성하는 가교 공정

[0901] 을 포함한다.

[0902] 가교 공정은, 상기에서 설명된 세퍼레이터의 가교 구조를 형성하는 반응과 동일하게 행해질 수 있다. 또한, 가교 공정은 축전 디바이스 내의 화합물, 디바이스 주위의 환경을 이용하여 행해질 수 있으므로, 전자선, 100℃ 이상의 고온 등의 과도한 조건을 필요로 하는 경우가 없으며, 5℃ 내지 90℃의 온도 및/또는 주위 분위기 하 등의 마일드한 조건을 채용할 수 있다.

[0903] 축전 디바이스의 제조 프로세스에 있어서 가교 공정을 행함으로써, 세퍼레이터의 제막 프로세스 중 또는 그 직후에 가교 구조의 형성이 생략될 수 있고, 축전 디바이스 제작 후의 응력 변형을 완화 또는 해소시키고/시키거나 광 조사 혹은 가온 등의 비교적 높은 에너지를 사용하지 않아도 세퍼레이터에 가교 구조를 부여하여, 가교 불균일, 미용융 수지 응집물의 발생, 환경에 대한 부담 등을 저감시킬 수 있다.

- [0904] 가교 공정 중에서, (2) 관능기를 축전 디바이스 내부의 화학 물질과 반응시키거나, 또는 (3) 폴리올레핀의 관능기를 다른 종류의 관능기와 반응시킴으로써, 세퍼레이터 내부뿐만 아니라, 세퍼레이터와 전극 사이 또는 세퍼레이터와 고체 전해질 계면(SEI) 사이에도 가교 구조를 형성하여, 축전 디바이스의 복수의 부재간의 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0905] 상기에서 설명된 세퍼레이터는, 전해액과 접촉하면 실란 변성 폴리올레핀이 가교되기 때문에, 종래의 축전 디바이스의 제조 프로세스에 적합하면서, 축전 디바이스 제조 후에 실란 가교 반응을 일으켜서 축전 디바이스의 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0906] **실시예**
- [0907] 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 부연하면, 실시예 중의 물성은 이하의 방법에 의해 측정하였다.
- [0908] <중량 평균 분자량>
- [0909] Waters사제 ALC/GPC 150C형(상표)을 사용하고, 표준 폴리스티렌을 이하의 조건에서 측정하여 교정 곡선을 작성하였다. 또한, 하기 각 폴리머에 대해서도 동일한 조건에서 크로마토그램을 측정하고, 교정 곡선에 기초하여, 하기 방법에 의해 각 폴리머의 중량 평균 분자량을 산출하였다.
- [0910] 칼럼: 도소제 GMH₆-HT(상표) 2개+GMH₆-HTL(상표) 2개
- [0911] 이동상: o-디클로로벤젠
- [0912] 검출기: 시차 굴절계
- [0913] 유속: 1.0ml/min
- [0914] 칼럼 온도: 140℃
- [0915] 시료 농도: 0.1wt %
- [0916] (폴리에틸렌의 중량 평균 분자량)
- [0917] 얻어진 교정 곡선에 있어서의 각 분자량 성분은 0.43(폴리에틸렌의 Q 팩터/폴리스티렌의 Q 팩터=17.7/41.3)을 곱함으로써 폴리에틸렌 환산의 분자량 분포 곡선을 얻어, 중량 평균 분자량을 산출하였다.
- [0918] (수지 조성물의 중량 평균 분자량)
- [0919] 가장 질량 비율이 큰 폴리올레핀의 Q 팩터값을 사용하고, 그 밖에는 폴리에틸렌의 경우와 동일하게 하여 중량 평균 분자량을 산출하였다.
- [0920] <점도 평균 분자량(Mv)>
- [0921] ASTM-D4020에 기초하여, 데칼린 용매에 있어서의 135℃에서의 극한 점도[η]를 구하였다. 폴리에틸렌의 Mv를 다음 식에 의해 산출하였다.
- [0922]
$$[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$$
- [0923] <용융 질량 유속(MFR)(g/10min)>
- [0924] 도요 세끼제 용융 질량 유속 측정기(멜트 인덱서 F-F01)를 사용하여, 190℃ 및 가중 2.16kg의 조건 하에, 10분간으로 압출된 수지물의 중량을 MFR값으로서 정하였다.
- [0925] <유리 전이 온도의 측정>
- [0926] 수지 샘플을 포함하는 수분산체(고형분=38 내지 42중량%, pH=9.0)를 알루미늄 접시에 적량 취하고, 130℃의 열풍 건조기에서 30분간 건조시켜 건조 피막을 얻었다. 그 건조 피막 약 17mg을 측정용 알루미늄 용기에 충전하고, DSC 측정 장치(시마즈 세이사쿠쇼사제, 형식명 「DSC6220」)에서 질소 분위기 하에 있어서의 DSC 곡선, 및 DSC 곡선을 얻었다. 측정 조건은 하기와 같이 하였다.
- [0927] 1단계 승온 프로그램: 70℃ 스타트, 매분 15℃의 비율로 승온. 110℃에 도달 후 5분간 유지.
- [0928] 2단계 강온 프로그램: 110℃에서 매분 40℃의 비율로 강온. -50℃에 도달 후 5분간 유지.

- [0929] 3단계 승온 프로그램: -50°C 에서 매분 15°C 의 비율로 130°C 까지 승온. 이 3단계의 승온 시에 DSC 및 DDSC의 데이터를 취득.
- [0930] 베이스 라인(얻어진 DSC 곡선에 있어서의 베이스 라인을 고온측으로 연장한 직선)과, 변곡점(위로 볼록한 곡선이 아래로 볼록한 곡선으로 변하는 점)에 있어서의 접선의 교점을 유리 전이 온도(T_g)로 하였다.
- [0931] <막 두께(μm)>
- [0932] 도요 세끼제의 미소 두께 측정기, KBM(상표)을 사용하여, 실온 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 및 상대 습도 60%에서 미다공막 또는 세퍼레이터의 막 두께를 측정하였다. 구체적으로는 TD 방향 전체 폭에 걸쳐, 거의 등간격으로 5점의 막 두께를 측정하고, 그들의 평균값을 얻었다. 무기 다공질층의 두께는, 미다공막과 무기 다공질층을 포함하는 세퍼레이터의 두께로부터 미다공막의 두께를 감산함으로써 산출될 수 있다.
- [0933] <A층의 두께 (TA) 및 B층의 두께 (TB)>
- [0934] 도요 세끼제의 미소 두께 측정기, KBM(상표)을 사용하여, 실온 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 및 상대 습도 60%에서 A층의 두께 (TA)를 측정하였다. 구체적으로는 TD의 전체 폭에 걸쳐, 거의 등간격으로 5점의 막 두께를 측정하고, 그들의 평균값을 얻었다. 또한, 동일한 방법에 의해, A층과 B층을 포함하는 적층체의 두께를 얻었다. 그리고, 얻어진 적층체의 두께로부터, A층의 두께 (TA)를 감산함으로써, B층의 두께 (TB)를 얻었다.
- [0935] 얻어진 적층체의 두께를, A층과 B층의 합계 두께(TA+TB)로서 취급하였다. 또한, 두께 (TA)를 두께 (TB)로 나눔으로써, 두께의 비(TA/TB)를 얻었다.
- [0936] <기공률(%)>
- [0937] (i) 혼합 조성물의 밀도로부터 산출
- [0938] $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 사각형의 시료를 미다공막으로부터 잘라내어, 그의 체적(cm^3)과 질량(g)을 구하고, 그들과 밀도(g/cm^3)로부터, 다음 식을 사용하여 기공률을 계산하였다. 부연하면, 혼합 조성물의 밀도는, 사용한 원료의 각각의 밀도와 혼합비로부터 계산하여 구해지는 값을 사용하였다.
- [0939] $\text{기공률}(\%) = (\text{체적} - \text{질량} / \text{혼합 조성물의 밀도}) / \text{체적} \times 100$
- [0940] (ii) 막 밀도로부터 산출
- [0941] 대체적으로는, 체적과 질량과 막 밀도(g/cm^3)로부터, 미다공막의 기공률을 다음 식에 의해 산출한다.
- [0942] $\text{기공률}(\%) = (\text{체적} - \text{질량} / \text{막 밀도}) / \text{체적} \times 100$
- [0943] 부연하면, 본 개시에 있어서 막 밀도란, JIS K7112(1999)에 기재된 D) 밀도 구배관법을 따라서 측정한 값을 말한다.
- [0944] (iii) A층의 기공률
- [0945] $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 사각형의 시료를 A층으로부터 잘라내어, 그의 체적(cm^3)과 질량(g)을 구하고, 그들과 밀도(g/cm^3)로부터, 다음 식을 사용하여 기공률을 계산하였다. 혼합 조성물의 밀도는, 사용한 원료의 각각의 밀도와 혼합비로부터 계산하여 구해지는 값을 사용하였다.
- [0946] $\text{기공률}(\%) = (\text{체적} - \text{질량} / \text{혼합 조성물의 밀도}) / \text{체적} \times 100$
- [0947] <투기도($\text{sec}/100\text{cm}^3$)>
- [0948] JIS P-8117(2009년)에 준거하여, 도요 세이키(주)제의 걸리식 투기도계, G-B2(상표)에 의해 시료 또는 A층의 투기도를 측정하였다.
- [0949] <A층의 찌르기 강도>
- [0950] 가토테크제의 핸디 압축 시험기 KES-G5(형식명)를 사용하여, 개구부의 직경 11.3mm 의 시료 홀더로 A층을 고정하였다. 이어서, 고정된 A층의 중앙부에 대하여, 선단의 곡률 반경 0.5mm 의 바늘을 사용하여, 찌르기 속도 $2\text{mm}/\text{초}$, 25°C 분위기 하에서 찌르기 시험을 행함으로써, 최대 찌르기 하중을 측정하였다. 그 최대 찌르기 하중을 $20\mu\text{m}$ 의 두께당 환산한 값을 찌르기 강도($\text{gf}/20\mu\text{m}$)로 하였다. 열가소성 폴리머가 기재의 편면에밖에 존재하지

않는 경우에는, 열가소성 폴리머가 존재하는 면으로부터 바늘을 찌를 수 있다.

[0951] <세퍼레이터 중 수지 응집물의 정량화>

[0952] 세퍼레이터 중 수지 응집물은, 후술되는 실시예와 비교예의 제막 공정을 거쳐 얻어진 세퍼레이터를 투과형 광학 현미경으로 관찰하였을 때, 세로 $100\mu\text{m}$ ×가로 $100\mu\text{m}$ 이상의 면적을 가지며, 또한 광이 투과하지 않는 영역으로서 정의되는 것이다. 투과형 광학 현미경에 의한 관찰에 있어서, 세퍼레이터 면적 1000m^2 당 수지 응집물의 개수를 측정하였다.

[0953] <저장 탄성률과 손실 탄성률과 전이 온도(version 1)>

[0954] 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여 세퍼레이터의 동적 점탄성 측정을 행하고, 저장 탄성률(E'), 손실 탄성률(E''), 및 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도를 산출 가능하다. 저장 탄성률 변화비($R_{\Delta E'}$)는 하기 식 (1), 혼합 저장 탄성률비($R_{E'_{\text{mix}}}$)는 하기 식 (2)에 따라서, 손실 탄성률 변화비($R_{\Delta E''}$)는 하기 식 (3)에 따라서, 혼합 손실 탄성률비($R_{E''_{\text{mix}}}$)는 하기 식 (4)에 따라서, 각각 산출하였다. 부연하면, 측정 조건은 하기 (i) 내지 (iv)와 같았다.

[0955] (i) 동적 점탄성 측정을 이하의 조건:

[0956] · 분위기: 질소

[0957] · 사용 측정 장치: RSA-G2(TA 인스트루먼트사제)

[0958] · 샘플 막 두께: $5\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 의 범위

[0959] · 측정 온도 범위: -50 내지 225°C

[0960] · 승온 속도: $10^\circ\text{C}/\text{min}$

[0961] · 측정 주파수: 1Hz

[0962] · 변형 모드: 사인파 인장 모드(선형 인장)

[0963] · 정적 인장 하중의 초기값: 0.5N

[0964] · 초기(25°C 일 때)의 갭간 거리: 25mm

[0965] · 자동 변형 조정: 사용가능(범위: 진폭값 0.05 내지 25% , 사인파 하중 0.02 내지 5N)

[0966] 에서 행하였다.

[0967] (ii) 정적 인장 하중이란, 각 주기 운동에서의 최대 응력과 최소 응력의 중간값을 가리키고, 또한 사인파 하중이란, 정적 인장 하중을 중심으로 한 진동 응력을 가리킨다.

[0968] (iii) 사인파 인장 모드란, 고정 진폭 0.2% 로 주기 운동을 행하면서 진동 응력을 측정하는 것을 가리키고, 그 때, 정적 인장 하중과 사인파 하중의 차가 20% 이내가 되도록 갭간 거리 및 정적 인장 하중을 변동시켜 진동 응력을 측정하였다. 부연하면, 사인파 하중이 0.02N 이하가 된 경우, 사인파 하중이 5N 이내이면서 진폭값의 증가량이 25% 이내가 되도록 진폭값을 증폭시켜 진동 응력을 측정하였다.

[0969] (iv) 얻어진 사인파 하중과 진폭값의 관계, 및 하기 식:

[0970]
$$\sigma^* = \sigma_0 \cdot \text{Exp}[i(\omega t + \delta)],$$

[0971]
$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot \text{Exp}(i\omega t),$$

[0972]
$$\sigma^* = E^* \cdot \varepsilon^*$$

[0973]
$$E^* = E' + iE''$$

[0974] {식 중, σ^* : 진동 응력, ε^* : 변형, i : 허수 단위, ω : 각진동수, t : 시간, δ : 진동 응력과 변형 사이의 위상

차, E^* : 복소 탄성률, E' : 저장 탄성률, E'' : 손실 탄성률

[0975] 진동 응력: 사인파 하중/초기 단면적

[0976] 정적 인장 하중: 각 주기에서의 진동 응력의 최소점(각 주기에서의 갭간 거리의 최소점)의 하중

[0977] 사인파 하중: 측정된 진동 응력과 정적 인장 하중의 차}

[0978] 으로부터 저장 탄성률 및 손실 탄성률을 산출하였다.

[0979] E'_s 및 E'_j 와 E''_s 및 E''_j 는, 동적 점탄성 측정 데이터 중, 160℃ 내지 220℃에 있어서의 각 저장 탄성률 또는 각 손실 탄성률의 평균값으로 하였다. E'_a 및 E'_0 과 E''_a 및 E''_0 은, 동적 점탄성 측정 데이터 중, 160℃ 내지 220℃에 있어서의 각 저장 탄성률 또는 각 손실 탄성률의 평균값으로 하였다.

[0980] $R_{\Delta E'} = E'_s / E'_j$ (1) 셀에의 투입 전후의 대비

[0981] $R_{E'_{mix}} = E'_a / E'_0$ (2) 실란 가교 유무의 대비

[0982] $R_{\Delta E''} = E''_s / E''_j$ (3) 셀에의 투입 전후의 대비

[0983] $R_{E''_{mix}} = E''_a / E''_0$ (4) 실란 가교 유무의 대비

[0984] 온도와 저장 탄성률의 관계를 설명하기 위한 그래프의 일례를 도 1에 도시한다. 도 1에 도시한 바와 같이, -50℃ 내지 225℃의 온도 범위 내의 기준막(실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터)과 가교 후 막의 저장 탄성률을 대비하여, 도 1에 있어서 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도를 확인할 수 있다. 부언하면, 전이 온도는 고온측의 베이스 라인을 저온측으로 연장한 직선과, 결정 용해 변화 부분의 곡선 변곡점에서 이은 접선과의 교점의 온도로 한다.

[0985] 온도와 손실 탄성률의 관계를 설명하기 위한 그래프의 일례를 도 2에 도시한다. 도 2에는, -50℃ 내지 220℃의 온도 범위 내의 기준막(실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터)과 가교 후 막의 손실 탄성률이 대비되어, 도 1과 동일한 방법에 의해 정해진 전이 온도가 나타난다. 본 기술 분야에서는, 저장 탄성률과 손실 탄성률은, 하기 식:

[0986] $\tan \delta = E'' / E'$

[0987] {식 중, $\tan \delta$ 는 손실 정점을 나타내고, E' 는 저장 탄성률을 나타내고, 또한 E'' 는 손실 탄성률을 나타낸다.}

[0988] 에 따라서 호환 가능하다.

[0989] 부언하면, 혼합 저장 탄성률비($R_{E'_{mix}}$) 또는 혼합 손실 탄성률비($R_{E''_{mix}}$)의 측정에서는, 실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 겔화도가 약 0%인 실란 비변성 폴리올레핀제 미다공막을 사용하였다. 또한, E'_a , E'_0 , E''_a 및 E''_0 에 대하여는, 160℃ 내지 220℃에 있어서, 샘플의 파단(탄성률의 급격한 저하)이 관찰되지 않았을 경우에는, 160℃ 내지 220℃의 평균값으로부터 산출하고, 160℃ 내지 220℃에 있어서 샘플의 파단이 보였을 경우에는, 160℃로부터 파단점의 온도까지의 평균값으로부터 산출하였다. 예를 들어, 도 1 및 2에 나타내는 기준막은 207℃에서 파단이 보였다.

[0990] <저장 탄성률과 손실 탄성률과 전이 온도(version 2)>

[0991] 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여 세퍼레이터의 동적 점탄성 측정을 행하고, 저장 탄성률(E'), 손실 탄성률(E''), 및 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도를 산출 가능하다. 저장 탄성률 변화비($R_{\Delta E'}$)는 하기 식 (1), 혼합 저장 탄성률비($R_{E'_{mix}}$)는 하기 식 (2)에 따라서, 혼합 손실 탄성률비($R_{E''_{mix}}$)는 하기 식 (3)에 따라서, 혼합 손실 탄성률비($R_{E''_{mix}}$)는 하기 식 (4)에 따라서, 각각 산출하였다. 부언하면, 측정 조건은, TA 인스트루먼트사제 RSA-G2 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여, 측정 주파수는 1Hz, 변형 0.2%, 질소 분위기 하에서 -50℃ 내지 310℃의 온도 영역이며, 기타 조건에 대하여는 상기 version 1에 따라서, 저장 탄성률, 손실 탄성률을 측정하였다. E'_z 및 E'_{z0} 과 E''_z 및 E''_{z0} 은, 동적 점탄성 측정 데이터 중, 160℃ 내지 300℃에 있어서의 각 저장 탄성률 또는 각 손실 탄성률의 평균값으로 하였다. E' 및 E'_0 과 E'' 및 E''_0 은, 동적 점탄성 측정

데이터 중, 160℃ 내지 300℃에 있어서의 각 저장 탄성률 또는 각 손실 탄성률의 평균값으로 하였다.

[0992]

$R_{\Delta E'X} = E'_Z / E'_{Z0}$ (1) 셀에의 투입 전후의 대비

[0993]

$R_{E'mix} = E' / E'_0$ (2) 비결정부 가교 구조의 유무의 대비

[0994]

$R_{E''X} = E''_Z / E''_{Z0}$ (3) 셀에의 투입 전후의 대비

[0995]

$R_{E''mix} = E'' / E''_0$ (4) 비결정부 가교 구조의 유무의 대비

[0996]

온도와 저장 탄성률의 관계를 설명하기 위한 그래프의 일례를 도 9에 나타낸다. 도 9에 나타내는 바와 같이, -50℃ 내지 310℃의 온도 범위 내의 기준막(비결정부 가교 구조를 갖지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터)과 가교 후 막의 저장 탄성률을 대비하여, 도 9에 있어서 고무상 평탄 영역과 결정 용해 유동 영역의 전이 온도를 확인할 수 있다. 부언하면, 전이 온도는 고온측의 베이스 라인을 저온측으로 연장한 직선과, 결정 용해 변화 부분의 곡선 변곡점을 이은 접선의 교점의 온도로 한다.

[0997]

온도와 손실 탄성률의 관계를 설명하기 위한 그래프의 일례를 도 10에 도시한다. 도 10에는, -50℃ 내지 310℃의 온도 범위 내의 기준막(실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터)과 가교 후 막의 손실 탄성률이 대비되어, 도 9와 동일한 방법에 의해 정해진 전이 온도가 나타난다. 본 기술 분야에서는, 저장 탄성률과 손실 탄성률은, 하기 식:

[0998]

$\tan \delta = E'' / E'$

[0999]

{식 중, $\tan \delta$ 는 손실 정점을 나타내고, E' 는 저장 탄성률을 나타내고, 또한 E'' 는 손실 탄성률을 나타낸다.}

[1000]

에 따라서 호환 가능하다.

[1001]

부언하면, 혼합 저장 탄성률비($R_{E'mix}$) 또는 혼합 손실 탄성률비($R_{E''mix}$)의 측정에서는, 비결정부 가교 구조를 갖지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 겔화도가 약 0%인 폴리올레핀제 미다공막을 사용하였다. 또한, E' , E'_0 , E'' 및 E''_0 에 대하여는, 160℃ 내지 300℃에 있어서, 샘플의 파단(탄성률의 급격한 저하)이 관찰되지 않을 경우에는, 160℃ 내지 300℃의 평균값으로부터 산출하고, 160℃ 내지 300℃에 있어서 샘플의 파단이 보였을 경우에는, 160℃로부터 파단점의 온도까지의 평균값으로부터 산출하였다. 예를 들어, 표 11 및 표 12와 도 9 및 도 10에 나타내는 기준막은, 210℃에서 파단이 보였다.

[1002]

본 명세서에서는, 비결정부 가교 구조를 갖지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터는, 폴리에틸렌: X(점도 평균 분자량 10만 내지 40만), PE: Y(점도 평균 분자량 40만 내지 80만) 및 PE: Z(점도 평균 분자량 80만 내지 90만)로 이루어지는 군에서 선택되는 임의의 1종류, 또는 X, Y 및 Z로 이루어지는 군에서 선택되는 2종류 혹은 3종류를 사용하여, 임의의 비율로 혼합한 조성으로 제조되는 세퍼레이터일 수 있다. 부언하면, 저밀도 폴리에틸렌: LDPE, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌: LLDPE, 폴리프로필렌: PP, 올레핀계 열가소성 엘라스토머 등의 탄화수소 골격만으로 구성된 폴리올레핀을 혼합 조성물에 첨가해도 된다. 보다 상세하게는, 비결정부 가교 구조를 갖지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터는, 데칼린 용액 중의 160℃에서의 가열 전후의 고형분 변화율(이하 「겔화도」라고 함)이 10% 이하인 폴리올레핀제 미다공막을 의미할 수 있다. 부언하면, 겔화도의 측정 시에, 고형분은 수지만을 의미하고, 무기물 등의 다른 재료를 포함하지 않는 것으로 한다.

[1003]

한편, 실란 가교 구조 등의 비결정부 가교 구조를 갖는 폴리올레핀제 미다공막의 겔화도는, 바람직하게는 30% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상이다.

[1004]

<저장 탄성률과 손실 탄성률과 막 연화 전이 온도와 막 파단 온도(version 3)>

[1005]

동적 점탄성 측정 장치를 사용하여 세퍼레이터의 고체 점탄성 측정을 행하고, 저장 탄성률(E'), 손실 탄성률(E'') 및 막 연화 전이 온도를 산출 가능하다. 부언하면, 고체 점탄성 측정의 조건은 하기 (i) 내지 (iv)와 같았다.

[1006]

(i) 동적 점탄성 측정을 이하의 조건:

[1007]

· 사용 측정 장치: RSA-G2(TA 인스트루먼트사제)

[1008]

· 샘플 막 두께: 200 μ m 내지 400 μ m(단, 샘플 단체의 막 두께가 200 μ m 미만인 경우에는, 복수매의 샘플을 겹쳐서 총 두께가 200 μ m 내지 400 μ m의 범위 내가 되도록 동적 점탄성 측정을 행한다.)

- [1009] · 측정 온도 범위: -50℃ 내지 250℃
- [1010] · 승온 속도: 10℃/min
- [1011] · 측정 주파수: 1Hz
- [1012] · 변형 모드: 사인파 인장 모드(선형 인장)
- [1013] · 정적 인장 하중의 초기값: 0.2N
- [1014] · 초기(25℃일 때)의 갭간 거리: 10mm
- [1015] · 자동 변형 조정: 무효(Disabled)
- [1016] 에서 행한다.
- [1017] (ii) 정적 인장 하중이란, 각 주기 운동에서의 최대 응력과 최소 응력의 중간값을 가리키고, 또한 사인파 하중이란, 정적 인장 하중을 중심으로 한 진동 응력을 가리킨다;
- [1018] (iii) 사인파 인장 모드란, 고정 진폭 0.1%로 주기 운동을 행하면서 진동 응력을 측정하는 것을 가리키고, 사인파 인장 모드에서는, 정적 인장 하중과 사인파 하중의 차가 5% 이내가 되도록 갭간 거리 및 정적 인장 하중을 변동시켜 진동 응력을 측정하고, 사인파 하중이 0.1N 이하가 된 경우에는 정적 인장 하중을 0.1N에 고정하여 진동 응력을 측정한다.
- [1019] (iv) 얻어진 사인파 하중과 진폭값의 관계, 및 하기 식:
- [1020]
$$\sigma^* = \sigma_0 \cdot \text{Exp}[i(\omega t + \delta)],$$
- [1021]
$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot \text{Exp}(i \omega t),$$
- [1022]
$$\sigma^* = E^* \cdot \varepsilon^*$$
- [1023]
$$E^* = E' + iE''$$
- [1024] {식 중, σ^* : 진동 응력, ε^* : 변형, i : 허수 단위, ω : 각진동수, t : 시간, δ : 진동 응력과 변형 사이의 위상차, E^* : 복소 탄성률, E' : 저장 탄성률, E'' : 손실 탄성률
- [1025] 진동 응력: 사인파 하중/초기 단면적
- [1026] 정적 인장 하중: 각 주기에서의 진동 응력의 최소점(각 주기에서의 갭간 거리의 최소점)의 하중
- [1027] 사인파 하중: 측정된 진동 응력과 정적 인장 하중의 차}
- [1028] 으로부터, 저장 탄성률(E') 및 손실 탄성률(E'')을 산출한다. 또한, E' 의 최댓값과 최솟값의 평균값을 평균 $E'(E'_{ave})$ 로서 산출하고, 그리고 E'' 의 최댓값과 최솟값의 평균값을 평균 $E''(E''_{ave})$ 로서 산출한다.
- [1029] 부언하면, E' 과 E'' 는, 동적 점탄성 측정 데이터 중, -50℃ 내지 250℃에 있어서의 각 저장 탄성률 또는 각 손실 탄성률의 최댓값, 최솟값을 산출하였다. 보다 상세하게는, -50℃ 내지 250℃에 있어서, 샘플의 파단(탄성률의 급격한 저하)이 관찰되지 않을 경우에는, -50℃ 내지 250℃의 최댓값, 최솟값을 산출하고, -50℃ 내지 250℃에 있어서 샘플의 파단이 보이는 온도에 있어서의 값을 최솟값으로 하였다. 또한, 본 기술 분야에서는, 저장 탄성률과 손실 탄성률은, 하기 식:
- [1030]
$$\tan \delta = E''/E'$$
- [1031] {식 중, $\tan \delta$ 는 손실 정점을 나타내고, E' 는 저장 탄성률을 나타내고, 또한 E'' 는 손실 탄성률을 나타낸다.}
- [1032] 에 따라서 호환 가능하다.
- [1033] 막 연화 전이점 온도는, 동적 점탄성 측정 데이터 중, 샘플의 갭 거리의 곡선을 1차 미분하여 얻어지는 최솟값의 온도로 한다. 또한, 막 파단 온도는 동적 점탄성 측정 데이터 중, 샘플의 파단(탄성률의 급격한 저하)이 관찰되는 온도로 하고, 그 측정 한계 온도는, 폴리올레핀 수지의 열분해 반응이 진행된다는 관점에서, 250℃로서 정해지는 경우가 있다. 단, 250℃보다 고온에서의 측정에서도 동일하게 현상을 이해할 수 있기 때문에, 본 실

시 형태에서는 막 파단 온도 180℃ 이상을 갖는 축전 디바이스용 세퍼레이터를 실시할 수 있다.

[1034] <A층의 파막 온도>

[1035] 시마즈 세이사쿠쇼제 TMA50(상표)의 일정 길이 모드를 사용하여, 환경 온도를 25 내지 250℃에 걸쳐 변화시키고, 하중이 완전 개방되는 순간의 온도를 TMA 파막 온도(TMA에 의해 측정되는, A층의 파막 온도)로 정하였다.

[1036] 구체적으로는, A층으로부터 TD 3mm, MD 14mm를 채취하고, 이것을 시료편(MD가 긴 변인 시료편)으로 하였다. 시료편의 MD의 양단을, 척간 거리가 10mm가 되도록 전용 프로브에 세팅하고, 시료편에 대하여 하중 1.0g을 가하였다. 시험편을 탑재한 로를 승온하여, 하중이 0g을 나타낸 온도를 파막 온도(℃)로 하였다.

[1037] 또한, TD가 긴 변인 시료편 TD에 대하여 측정할 때는, TD 14mm, MD 3mm로 A층을 채취하여 이것을 시료편으로 하고, 전용 프로브에 TD 양단을 척하고, 척간 거리를 10mm로 세트하여 초기 1.0g 하중시키고, 상기와 동일한 조작을 행한다.

[1038] <150℃에서의 열수축률>

[1039] 가교 구조의 형성 전에 있어서의 적층체(A층과 B층을 포함하는 적층체)로부터 TD 100mm, MD 100mm를 채취하고, 이것을 시료편으로 하였다. 그리고, 시료편을 150℃의 오븐 중에 1시간 정치하였다. 이 때, 온풍이 시료편에 직접 닿지 않도록, 시료편을 2매의 종이 사이에 끼웠다. 시료편을 오븐으로부터 취출하여, 냉각시킨 후, 시료편의 면적을 측정하고, 하기 식으로부터, 가교 구조의 형성 전에 있어서의 150℃에서의 열수축률 (T1)을 산출하였다.

[1040] 150°C 에서의 열수축률(%)=(10,000(mm²)-가열 후의 시료편의 면적(mm²))×100/10,000

[1041] 또한, 가교 구조의 형성 후에 있어서의 적층체에 대하여, TD 100mm, MD 100mm를 채취하여 이것을 시료편으로 하고, 상기와 동일한 조작을 행함으로써, 가교 구조의 형성 후에 있어서의 150℃에서의 열수축률 (T2)를 산출하였다.

[1042] 그리고, 열수축률 (T2)를 열수축률 (T1)로 나눔으로써 비(T2/T1)를 얻었다. 이 비(T2/T1)의 값은, 가교 구조의 형성 전에 있어서의 150℃에서의 열수축률 (T1)에 대한, 가교 구조의 형성 후에 있어서의 150℃에서의 열수축률 (T2)의 변화 비율에 상당한다.

[1043] <전지 파괴 안전성 시험 1>

[1044] 전지 파괴 안전성 시험 1은, 4.5V까지 충전한 전지에 철못을 20mm/sec의 속도로 타입하여 관통시켜, 내부 단락을 일으키는 시험이다. 본 시험은, 내부 단락에 의한 전지의 전압 저하의 시간 변화 거동 및 내부 단락에 의한 전지 표면 온도 상승 거동을 측정함으로써, 내부 단락 시의 현상을 명백하게 할 수 있다. 또한, 내부 단락 시에 세퍼레이터의 불충분한 섷 다운 기능 또는 저온에서의 파막에 의해, 전지의 급격한 발열이 발생하는 경우가 있고, 그것에 수반하여, 전해액이 발화하고, 전지가 발연 및/또는 폭발하는 경우가 있다.

[1045] (전지 파괴 안전성 시험 1에 사용되는 전지의 제작)

[1046] 1a. 정극의 제작

[1047] 정극 활물질로서 리튬 코발트 복합 산화물 LiCoO₂를 92.2질량%, 도전재로서 인편상 그래파이트와 아세틸렌 블랙을 각각 2.3질량%, 및 수지 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF) 3.2질량%를 채취하고, 이들을 N-메틸피롤리돈(NMP) 중에 분산시켜 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를 정극 집전체가 되는 두께 20μm의 알루미늄박의 편면에 다이 코터로 도포하고, 130℃에서 3분간 건조 후, 롤 프레스기로 압축 성형하였다. 이 때, 정극의 활물질 도포량은 250g/m², 활물질 벌크 밀도는 3.00g/cm³가 되도록 조정하였다.

[1048] 1b. 부극의 제작

[1049] 부극 활물질로서 인조 그래파이트 96.9질량%, 및 수지 바인더로서 카르복시메틸셀룰로오스의 암모늄염 1.4질량%와 스티렌-부타디엔 공중합체 라텍스 1.7질량%를 정제수 중에 분산시켜 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를 부극 집전체가 되는 두께 12μm의 구리박의 편면에 다이 코터로 도포하고, 120℃에서 3분간 건조 후, 롤 프레스기로 압축 성형하였다. 이 때, 부극의 활물질 도포량은 106g/m², 활물질 벌크 밀도는 1.35g/cm³가 되도록 조정

하였다.

- [1050] 1c. 비수전해액의 조제
- [1051] 에틸렌카르보네이트:에틸메틸카르보네이트=1:2(체적비)의 혼합 용매에, 용질로서 LiPF_6 을 농도 1.0mol/L 이 되도록 용해시켜 비수전해액을 조제하였다.
- [1052] 1d. 전지 조립
- [1053] 세퍼레이터를 가로(TD) 방향 60mm, 세로(MD) 방향 1000mm로 잘라내어, 세퍼레이터에 대하여 구절양장하고, 정극과 부극을 교대로 세퍼레이터간(정극 12매, 부극 13매)에 겹친다. 부언하면, 정극은 $30\text{mm} \times 50\text{mm}$, 부극은 $32\text{mm} \times 52\text{mm}$ 의 면적의 물질을 사용하였다. 이 구절양장된 적층체를 라미 주머니에 넣은 후, 상기 c.에서 얻어진 비수전해액을 주입하여 밀폐시켰다. 실온에서 1일 방치한 후, 25°C 분위기 하에 $3\text{mA}(0.5\text{C})$ 의 전류값에서 전지 전압 4.2V까지 충전하고, 도달 후 4.2V를 유지하도록 하여 전류값을 3mA로부터 줄이기 시작하는 방법으로, 합계 6시간, 전지 제작 후의 최초의 충전을 행하였다. 계속해서, $3\text{mA}(0.5\text{C})$ 의 전류값에서 전지 전압 3.0V까지 방전하였다.
- [1054] (최대 발열 속도)
- [1055] 얻어진 전지에 철못을 관통시킨 후, 전지 표면 온도는 열전대를 사용하여, 300초간에 걸쳐 측정한 온도 변화 그래프로부터, 1sec당 승온 변화가 가장 컸을 때의 속도를 최대 발열 속도로 정하였다.
- [1056] (전압 저하 시간)
- [1057] 얻어진 전지에 철못을 관통시킨 후, 4.5V에서 3V까지의 전압 저하에 요한 시간을 전압 저하 시간(3V 저하 시간)으로 정하였다.
- [1058] <사이클 특성 평가 및 그 전지의 제작 방법>
- [1059] 상기 항목 <전지 파괴 안전성 시험 1>에 사용되는 전지의 제작 방법의 1a. 내지 1c.와 동일한 방법에 따르되, 단, 조립은 하기 1d-2.에 의해 사이클 특성 평가용 전지를 제작하였다.
- [1060] 1d-2. 전지 조립
- [1061] 세퍼레이터를 직경 18mm, 정극 및 부극을 직경 16mm의 원형으로 잘라내고, 정극과 부극의 활물질면이 대향하도록, 정극, 세퍼레이터, 부극의 순으로 겹쳐, 덮개 구비 스테인리스 금속제 용기에 수납하였다. 용기와 덮개는 절연되어 있으며, 용기는 부극의 구리박과, 덮개는 정극의 알루미늄박과 접해 있었다. 이 용기 내에, 상기 항목 <전지 파괴 안전성 시험 1>의 1c.에서 얻어진 비수전해액을 주입하여 밀폐시켰다. 실온에서 1일 방치한 후, 25°C 분위기 하에 $3\text{mA}(0.5\text{C})$ 의 전류값에서 전지 전압 4.2V까지 충전하고, 도달 후 4.2V를 유지하도록 하여 전류값을 3mA로부터 줄이기 시작하는 방법으로, 합계 6시간, 전지 제작 후의 최초의 충전을 행하였다. 계속해서, $3\text{mA}(0.5\text{C})$ 의 전류값에서 전지 전압 3.0V까지 방전하였다.
- [1062] 얻어진 전지의 충방전은, 60°C 분위기 하에서 100 사이클 실시하였다. 충전은 $6.0\text{mA}(1.0\text{C})$ 의 전류값에서 전지 전압 4.2V까지 충전하고, 도달 후 4.2V를 유지하도록 하여 전류값을 6.0mA 로부터 줄이기 시작하는 방법으로, 합계 3시간 충전하였다. 방전은 $6.0\text{mA}(1.0\text{C})$ 의 전류값에서 전지 전압 3.0V까지 방전하였다.
- [1063] (사이클 특성 평가 1)
- [1064] 100 사이클째의 방전 용량과 1 사이클째의 방전 용량으로부터, 용량 유지율을 산출하였다. 용량 유지율이 높은 경우, 양호한 사이클 특성을 갖는 것으로 평가하였다.
- [1065] (사이클 특성 평가 2)
- [1066] 300 사이클째의 방전 용량과 1 사이클째의 방전 용량으로부터, 용량 유지율(%)을 하기 식에 기초하여 산출하였다. 용량 유지율이 높은 경우, 양호한 사이클 특성을 갖는 것으로 평가하였다.
- [1067] 평가 결과(%)=(100×300 사이클 후의 유지 용량/1 사이클째의 방전 용량)
- [1068] <퓨즈/멜트 다운(F/MD) 특성>
- [1069] (i) 0.5MPa 의 가압과 $2^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 승온 속도
- [1070] 직경 200mm의 원 형상으로 정극, 세퍼레이터 및 부극을 잘라내어 중첩하고, 얻어진 적층체에 비수전해액을 첨가

하여, 전체에 스며들게 하였다. 직경 600mm의 원 형상 알루미늄 히터의 중심부에 적층체를 끼우고, 유압 잭으로 알루미늄 히터를 상하로부터 0.5MPa로 가압하여, 측정의 준비를 완료한다. 승온 속도를 2℃/min의 속도로, 알루미늄 히터로 상기 적층체를 가열하면서, 전극간의 저항(Ω)을 측정한다. 세퍼레이터의 퓨즈도 전극간의 저항이 상승하고, 저항이 처음으로 1000 Ω 을 초과하였을 때의 온도를 퓨즈 온도(셋 다운 온도)로 한다. 또한, 더욱 가열을 계속해서, 저항이 1000 Ω 이하로 떨어질 때의 온도를 멜트 다운 온도(파막 온도)로 한다.

[1071] (ii) 10MPa 최대 가압과 15℃/분의 승온 속도

[1072] 직경 200mm의 원 형상으로 정극, 세퍼레이터 및 부극을 잘라내고, 중첩되게 하여 얻어진 적층체에, 비수전해액을 첨가하여, 전체에 스며들게 하였다. 직경 600mm의 원 형상 알루미늄 히터의 중심부에 적층체를 끼우고, 유압 잭으로 알루미늄 히터를 상하로부터 압력을 10MPa까지 가하여, 측정의 준비를 완료하였다. 승온 속도를 15℃/분의 속도로, 알루미늄 히터로 적층체를 가열하면서, 전극간의 저항(Ω)을 측정하였다. 전극간의 저항이 상승하고, 저항이 처음으로 1000 Ω 을 초과하였을 때의 온도를 셋 다운 온도(℃)로 하였다. 또한, 더욱 가열을 계속해서, 저항이 1000 Ω 이하로 떨어졌을 때의 온도를 멜트 다운 온도(℃)로 하였다.

[1073] 또한, (i)과 (ii)의 어느 평가에 대해서도, 상기 항목 <전지 파괴 안전성 시험 1>의 「1a. 정극의 제작」에 의해 제작된 정극의 알루미늄박 이면에, 도전성 은 페이스트로 저항 측정용 전선을 접촉시켰다. 또한, 상기 항목 <전지 파괴 안전성 시험 1>의 「1b. 부극의 제작」에 의해 제작된 부극의 구리박 이면에, 도전성 은 페이스트로 저항 측정용 전선을 접촉시켰다. 또한, 상기 항목 <전지 파괴 안전성 시험 1>의 「1c. 비수전해액의 조제」에 의해 조제된 전해질 함유 전해액을 F/MD 특성 시험에도 사용하였다.

[1074] <안전성 시험(못찌르기 시험) 2>

[1075] 2a. 정극의 제작

[1076] 정극 활물질로서 니켈, 망간, 코발트 복합 산화물(NMC)(Ni:Mn:Co=1:1:1(원소비)), 밀도 4.70g/cm³) 90.4질량%, 도전 보조재로서 그래파이트 분말(KS6)(밀도 2.26g/cm³, 수 평균 입자 직경 6.5 μ m)을 1.6질량%, 및 아세틸렌 블랙 분말(AB)(밀도 1.95g/cm³, 수 평균 입자 직경 48nm) 3.8질량%, 그리고 수지 바인더로서 PVDF(밀도 1.75g/cm³) 4.2질량%의 비율로 혼합하고, 이들을 NMP 중에 분산시켜 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를, 정극 집전체가 되는 두께 20 μ m의 알루미늄박의 편면에 다이 코터를 사용하여 도공하고, 130℃에 있어서 3분간 건조시킨 후, 롤 프레스기를 사용하여 압축 성형함으로써, 정극을 제작하였다. 이 때, 정극 활물질 도공량은 109g/m²였다.

[1077] 2b. 부극의 제작

[1078] 부극 활물질로서 그래파이트 분말 A(밀도 2.23g/cm³, 수 평균 입자 직경 12.7 μ m) 87.6질량%, 및 그래파이트 분말 B(밀도 2.27g/cm³, 수 평균 입자 직경 6.5 μ m) 9.7질량%, 그리고 수지 바인더로서 카르복시메틸셀룰로오스의 암모늄염 1.4질량%(고형분 환산)(고형분 농도 1.83질량% 수용액), 및 디엔 고무계 라텍스 1.7질량%(고형분 환산)(고형분 농도 40질량% 수용액)를 정제수 중에 분산시켜 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를 부극 집전체가 되는 두께 12 μ m의 구리박의 편면에 다이 코터로 도공하고, 120℃에 있어서 3분간 건조시킨 후, 롤 프레스기로 압축 성형함으로써, 부극을 제작하였다. 이 때, 부극 활물질 도공량은 52g/m²였다.

[1079] 2c. 비수전해액의 조제

[1080] 에틸렌카르보네이트:에틸메틸카르보네이트=1:2(체적비)의 혼합 용매에, 용질로서 LiPF₆을 농도 1.0mol/L이 되도록 용해시켜, 비수전해액을 조제하였다.

[1081] 2d. 전지 제작

[1082] 상기 2a 내지 2c에서 얻어진 정극, 부극 및 비수전해액, 그리고 세퍼레이터(실시예의 세퍼레이터 또는 비교예의 세퍼레이터)를 사용하여, 전류값 1A(0.3C), 종지 전지 전압 4.2V의 조건에서 3시간에 걸쳐 정전류 정전압(CCCV) 충전한 사이즈 100mm×60mm, 용량 3Ah의 라미네이트형 이차 전지를 제작하였다.

[1083] 2e. 못찌르기 평가

[1084] 제작한 라미네이트형 이차 전지를, 온도 조절 가능한 방폭 부스 내의 철판 상에 정치하였다. 라미네이트형 이

차 전지의 중앙부에, 방폭 부스 내의 온도를 40℃로 설정하고, 직경 3.0mm의 철제못을, 2mm/초의 속도로 관통시켜, 못은 관통한 상태에서 유지하였다. 못 내부에, 못이 관통한 후 라미네이트 전지 내부의 온도를 측정할 수 있도록 설치한 열전대의 온도를 측정하고, 발화의 유무를 평가하였다.

[1085] 동일한 방법에 의해 새롭게 제작한 라미네이트형 이차 전지를 사용하여 평가를 반복하고, 발화에 이르지 않은 (발화 없음) 샘플수를, 하기 식에 의해 %값으로 산출하였다.

[1086] 평가 결과(%)=(100×발화에 이르지 않은 샘플수/총 샘플수)

[1087] 못찌르기 평가의 합격율에 대하여는, 예를 들어 200 사이클 시에는 50% 이상, 1000 사이클 시에는 5% 이상인 것이 바람직하다.

[1088] <실험 그룹 I>

[1089] [실란 그래프트 변성 폴리올레핀의 제법]

[1090] 실란 그래프트 변성 폴리올레핀에 사용하는 원료 폴리올레핀은, 점도 평균 분자량(Mv)이 10만 이상 또한 100만 이하이고, 중량 평균 분자량(Mw)이 3만 이상 또한 92만 이하, 수 평균 분자량은 1만 이상 또한 15만 이하이면 되고, 프로필렌 또는 부텐 공중합 α올레핀이어도 된다. 원료 폴리에틸렌을 압출기에서 용융 혼련하면서, 유기 과산화물(디-t-부틸퍼옥사이드)을 첨가하고, α올레핀의 폴리머쇄 내에서 라디칼을 발생시킨 후, 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란을 주액하고, 부가 반응에 의해, α올레핀 폴리머에 알콕시실릴기를 도입하여, 실란 그래프트 구조를 형성시킨다. 또한, 동시에 계 중의 라디칼 농도를 조정하기 위해서, 산화 방지제(펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트])를 적량 첨가하여, α올레핀 내의 쇠상 연쇄 반응(겔화)을 억제한다. 얻어진 실란 그래프트 폴리올레핀 용융 수지를 수 중에서 냉각시키고, 펠릿 가공을 행한 후, 80℃에서 2일 가열 건조시켜, 수분 또는 미반응된 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란을 제거한다. 부연하면, 미반응된 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란의 펠릿 중의 잔류 농도는, 10 내지 1500ppm 정도이다.

[1091] 상기 제법에 의해 얻어진 실란 그래프트 변성 폴리올레핀을 표 8에 있어서 「실란 변성 폴리올레핀 (B)」로서 사용한다.

[1092] [실시에 I-1]

[1093] 중량 평균 분자량이 500,000의 호모 폴리머인 폴리에틸렌 (A) 79.2질량%에, 점도 평균 분자량 20,000의 폴리올레핀을 원료로 하여, 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란에 의해 변성 반응으로 얻어지는 MFR(190℃)이 0.4g/분인 실란 그래프트 폴리에틸렌(실란 변성 폴리에틸렌 (B)) 19.8질량%(이상으로부터 (A)와 (B)의 수지 조성은 각각 0.8 및 0.2), 산화 방지제로서 펜타에리트리톨-테트라키스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 1질량% 첨가하고, 텀블러 블렌더를 사용하여 드라이 블렌드함으로써, 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물을, 2축 압출기에 질소 분위기 하에서 피더에 의해 공급하였다. 또한, 유동 파라핀(37.78℃에 있어서의 동점도 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)을 압출기 실린더에 플런저 펌프에 의해 주입하였다.

[1094] 압출기 내에서 혼합물과 유동 파라핀을 용융 혼련하고, 압출되는 폴리올레핀 조성물 중에서 차지하는 유동 파라핀양비가 질량 70%가 되도록(즉, 폴리머 농도가 30질량%가 되도록), 피더 및 펌프를 조정하였다. 용융 혼련 조건은 설정 온도 220℃, 스크류 회전수 240rpm 및 토출량 18kg/h였다.

[1095] 계속해서, 용융 혼련물을, T-다이를 거쳐서 표면 온도 25℃로 제어된 냉각 롤 상에 압출하여 캐스트함으로써, 원단 막 두께 1400μm의 겔 시트(시트상 성형체)를 얻었다.

[1096] 이어서, 시트상 성형체를 동시 2축 텐터 연신기에 유도하고, 2축 연신을 행하여 연신물을 얻었다. 설정 연신 조건은 MD 배율 7.0배, TD 배율 6.0배(즉, 7×6배), 2축 연신 온도 125℃로 하였다.

[1097] 이어서, 연신 후의 겔 시트를 메틸에틸케톤조에 유도하고, 메틸에틸케톤 중에 충분히 침지하여 유동 파라핀을 추출 제거하고, 그 후 메틸에틸케톤을 건조 제거하여, 다공체를 얻었다.

[1098] 이어서, 열 고정(HS)을 행하기 위해 다공체를 TD 텐터에 유도하여, 열 고정 온도 125℃, 연신 배율 1.8배로 HS를 행하고, 그 후 TD 방향 0.5배의 완화 조작(즉, HS 완화율이 0.5배)을 행하여 미다공막을 얻었다.

[1099] 그 후, 얻어진 미다공막에 대하여, 단부를 재단하여 폭 1,100mm, 길이 5,000m의 마더 롤로서 권취하였다.

[1100] 상기 평가 시에는, 마더 롤로부터 권출한 미다공막을 필요에 따라서 슬릿하여, 평가용 세퍼레이터로서 사용하였

다.

- [1101] [실시에 I-2 내지 I-6]
- [1102] 표 8에 기재된 바와 같이, 성분 A와 B의 양비 및 가교 방식·조건을 변경한 것 이외에는, 상기 실시예 I-1과 동일한 조작을 행하여, 표 8에 나타내는 미다공막을 얻었다.
- [1103] [비교예 I-1, I-2]
- [1104] 중량 평균 분자량이 500,000의 호모 폴리머인 폴리에틸렌 (A) 79.2질량%에, 점도 평균 분자량 20,000의 폴리올레핀을 원료로 하여, 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란에 의해 변성 반응으로 얻어지는 MFR(190℃)이 0.4g/분인 실란 그래프트 폴리에틸렌(실란 변성 폴리에틸렌 (B)) 19.8질량%(이상으로부터 (A)와 (B)의 수지 조성은 각각 0.8 및 0.2), 산화 방지제로서 펜타에리트리틸-테트라키스-[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 1질량% 첨가하고, 텀블러 블렌더를 사용하여 드라이 블렌드함으로써, 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물을, 2축 압출기에 질소 분위기 하에서 피더에 의해 공급하였다. 또한, 유동 파라핀(37.78℃에 있어서의 동점도 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)을 압출기 실린더에 플런저 펌프에 의해 주입하였다.
- [1105] 압출기 내에서 혼합물과 유동 파라핀을 용융 혼련하고, 압출되는 폴리올레핀 조성물 중에서 차지하는 유동 파라핀양비가 질량 70%가 되도록(즉, 폴리머 농도가 30질량%가 되도록), 피더 및 펌프를 조정하였다. 용융 혼련 조건은 설정 온도 220℃, 스크류 회전수 240rpm 및 토출량 18kg/h였다.
- [1106] 계속해서, 용융 혼련물을, T-다이를 거쳐서 표면 온도 25℃로 제어된 냉각 롤 상에 압출하여 캐스트함으로써, 원단 막 두께 1400 μm 의 겔 시트(시트상 성형체)를 얻었다.
- [1107] 이어서, 시트상 성형체를 동시 2축 텐터 연신기에 유도하고, 2축 연신을 행하여 연신물을 얻었다. 설정 연신 조건은 MD 배율 7.0배, TD 배율 6.0배(즉, 7 \times 6배), 2축 연신 온도 125℃로 하였다.
- [1108] 이어서, 연신 후의 겔 시트를 메틸에틸케톤조에 유도하고, 메틸에틸케톤 중에 충분히 침지하여 유동 파라핀을 추출 제거하고, 그 후 메틸에틸케톤을 건조 제거하여, 다공체를 얻었다.
- [1109] 이어서, 열 고정(HS)을 행하기 위해 다공체를 TD 텐터에 유도하여, 열 고정 온도 125℃, 연신 배율 1.8배로 HS를 행하고, 그 후 TD 방향 0.5배의 완화 조작(즉, HS 완화율이 0.5배)을 행하였다.
- [1110] 또한, 에탄올욕 중(친화성 처리조)에 유도하여, 60초간 침지하면서 체류시키고, 열 처리 다공체의 친화성 처리를 행하여, 친화성 처리 다공체를 얻었다.
- [1111] 또한, 비교예 I-1에서는 25% 가성 소다 수용액(온도 80℃, pH 8.5 내지 14) 중에, 비교예 I-2에서는 10% 염산 수용액(온도 60℃, pH 1 내지 6.5) 중에, 각각 친화성 처리 다공체를 유도하여 60초간 침지하면서 체류시키고, 친화성 처리 다공체의 가교 처리를 행하여, 가교 처리 다공체를 얻었다.
- [1112] 또한, 가교 처리 다공체를 수 중(수세 처리조)에 유도하여 60초간 침지하면서 체류시키고, 가교 처리 다공체를 수세하였다. 이것을 반송식 건조기에 유도하고, 120℃에서 60초간의 조건 하에서 건조시켜 미다공막을 얻었다.
- [1113] 그 후, 얻어진 미다공막에 대하여, 단부를 채단하여 폭 1,100mm, 길이 5,000m의 마더 롤로서 권취하였다.
- [1114] 상기 평가 시에는, 마더 롤로부터 권출한 미다공막을 필요에 따라서 슬릿하여, 평가용 세퍼레이터로서 사용하였다.
- [1115] [평가 결과]
- [1116] 실시예 I-1 내지 I-6 및 비교예 I-1 내지 I-2에서 얻어진 미다공막 및 전지에 대하여, 상기 평가 방법에 따라서 각종 평가를 행하여, 평가 결과도 표 8에 나타내었다. 또한, 실시예 I-1에서 얻어진 미다공막을 세퍼레이터로서 구비하는 전지의 온도와 저항의 관계를 도 3에 도시한다. 도 3 및 표 8로부터, 실시예 I-1에서 얻어진 세퍼레이터의 셋 다운 온도가 143℃이며, 또한 파막 온도가 200℃ 이상인 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 I-1에서 얻어진 세퍼레이터의 가교 전 상태의 ^1H 및 ^{13}C -NMR 차트 (b)를 도 13에 나타낸다.

[표 8]

수지 조성			실시예 1						비교예 1			
			폴리에틸렌(A)	질량비	1	2	3	4	5	6	1	2
실란 변성 폴리에틸렌(B)			질량비	0.8	0.94	0.62	0.96	0.58	0	0.8	0.8	
혼련 온도			℃	220	220	220	220	220	1	0.2	0.2	
가교 방식	방식								알칼리 산 처리			
	가교 반응의 타이밍								다공질 형성 후			
	시약	℃							다공질 형성 후			
	온도	℃							NaOHaq HCl aq			
	pH								8.5~14 1~6.5			
세퍼레이터 기본 물질	막 두께	um	11	11	11	11	11	10.5	9	11	11	
기공률	(i)	%	40	39	40	38	42	42	39	40	40	
	투기도	sec/100cm ³	160	170	163	161	180	180	195	160	160	
셋 다윈/내파막성	셋 다윈 온도 (i)	℃	143	142	143	153	178	178	179	165	171	
	파막 온도 (i)	℃	≥200	≥200	≥200	160	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	
세퍼레이터 중 수지 응집체		개/1000m ²	2	3	2	1	562	890	2	2	2	
저장 탄성률 변화 배율 ver.1	R _{AE}	배	2.1	1.7	16	1.1	23	23	22	25	25	
	R _{EL}	배	8.5	2.1	15	1.1	23	23	21.5	24	24	
손실 탄성률 변화 배율 ver.1	R _{AE'}	배	1.9	1.6	15	1.1	22.5	22.5	21	24.5	24.5	
	R _{EL'}	배	6.2	3	13	1.1	22	22	20.3	22	22	
저장 탄성률로부터 산출된 온도 ver.1		℃	143	140	142	151	134	133	155	157	157	
가교 방식			전해질과 이온 주입으로부터 전해 중량전까지	전해질과 이온 주입으로부터 전해 중량전까지	전해질과 이온 주입으로부터 전해 중량전까지	전해질과 이온 주입으로부터 전해 중량전까지	전해질과 이온 주입으로부터 전해 중량전까지	전해질과 이온 주입으로부터 전해 중량전까지	/			
			전지 사이클 안정성 1	%	98	97	98	78			75	70
			내부 최대 발열 속도	℃/sec	6	9	8	12			13	15
			전압 저하 (3V 이하 시간)	sec	>300	>300	>300	210			224	232
전지 파괴 안전성 1									3	1		

또한, 표 8 중의 「실란 변성 폴리에틸렌 (B)」는, 점도 평균 분자량 20,000의 폴리올레핀을 원료로서 사용하고, 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란에 의한 변성 반응으로 얻어지는, 밀도가 0.95g/cm³이며, 또한 190℃에서의 용융 질량 유속(MFR)이 0.4g/분인 실란 변성 폴리에틸렌이다.

<실험 그룹 IIa>

[실란 그래프트 변성 폴리올레핀의 제법]

실란 그래프트 변성 폴리올레핀에 사용하는 원료 폴리올레핀은, 점도 평균 분자량(Mv)이 10만 이상 또한 100만 이하이고, 중량 평균 분자량(Mw)이 3만 이상 또한 92만 이하, 수 평균 분자량은 1만 이상 또한 15만 이하이면 되고, 에틸렌 호모 폴리머이면 되고, 또는 에틸렌과 프로필렌 혹은 부텐의 공중합 α올레핀이면 된다. 원료 폴리에틸렌을 압출기에서 용융 혼련하면서, 유기 과산화물(디-t-부틸퍼옥사이드)을 첨가하고, α올레핀의 폴리머쇄 내에서 라디칼을 발생시킨 후, 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란을 주액하고, 부가 반응에 의해, α올레핀 폴리머에 알콕시실릴기를 도입하여, 실란 그래프트 구조를 형성시킨다. 또한, 동시에 계 중의 라디칼 농도를 조정하기 위해서, 산화 방지제(펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-테트라-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트])를 적량 첨가하여, α올레핀 내의 쇄상 연쇄 반응(겔화)을 억제한다. 얻어진 실란 그래프트 폴리올레핀 용

용 수지를 수 중에서 냉각시키고, 펠릿 가공을 행한 후, 80℃에서 2일 가열 건조시켜, 수분 또는 미반응된 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란을 제거한다. 부연하면, 미반응된 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란의 펠릿 중의 잔류 농도는 약 1500ppm 이하이다.

- [1123] 상기 제법에 의해 얻어진 실란 그래프트 변성 폴리에틸렌을 표 9에 있어서 「실란 변성 폴리에틸렌 (B)」로서 사용한다.
- [1124] [실시에 II-1]
- [1125] 중량 평균 분자량이 700,000의 호모 폴리머인 폴리에틸렌(폴리에틸렌 (A)) 80질량%에, 점도 평균 분자량 10,000의 폴리올레핀을 원료로 하여, 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란에 의해 변성 반응으로 얻어지는 MFR(190℃)이 0.4g/분인 실란 그래프트 폴리에틸렌(실란 변성 폴리에틸렌 (B)) 20질량%(이상으로부터 (A)와 (B)의 수지 조성은 각각 80% 및 20%), 산화 방지제로서 펜타에리트리틸-테트라키스-[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 1질량% 첨가하고, 텀블러 블렌더를 사용하여 드라이 블렌드함으로써, 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물을, 2축 압출기에 질소 분위기 하에서 피더에 의해 공급하였다. 또한, 유동 파라핀(37.78℃에 있어서의 동점도 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)을 압출기 실린더에 플런저 펌프에 의해 주입하였다.
- [1126] 압출기 내에서 혼합물과 유동 파라핀을 용융 혼련하고, 압출되는 폴리올레핀 조성물 중에서 차지하는 유동 파라핀양비가 질량 70%가 되도록(즉, 폴리머 농도가 30질량%가 되도록), 피더 및 펌프를 조정하였다. 용융 혼련 조건은 설정 온도 220℃, 스크류 회전수 240rpm 및 토출량 18kg/h였다.
- [1127] 계속해서, 용융 혼련물을, T-다이를 거쳐서 표면 온도 25℃로 제어된 냉각 물 상에 압출하여 캐스트함으로써, 원단 막 두께 1100 μm 의 겔 시트(시트상 성형체)를 얻었다.
- [1128] 이어서, 시트상 성형체를 동시 2축 텐터 연신기에 유도하고, 2축 연신을 행하여 연신물을 얻었다. 설정 연신 조건은 MD 배율 7.0배, TD 배율 6.2배, 2축 연신 온도 120℃로 하였다.
- [1129] 이어서, 연신 후의 겔 시트를 디클로로메탄조에 유도하고, 디클로로메탄 중에 충분히 침지하여 유동 파라핀을 추출 제거하고, 그 후 디클로로메탄을 건조 제거하여, 다공체를 얻었다.
- [1130] 이어서, 열 고정(HS)을 행하기 위해 다공체를 TD 텐터에 유도하여, 열 고정 온도 133℃, 연신 배율 2.1배로 HS를 행하고, 그 후 TD 방향 2.0배까지의 완화 조작을 행하였다.
- [1131] 그 후, 얻어진 미다공막에 대하여, 단부를 재단하여 폭 1,100mm, 길이 5,000m의 마더 롤로서 권취하였다.
- [1132] 상기 평가 시에는, 마더 롤로부터 권출한 미다공막을 필요에 따라서 슬릿하여, 평가용 세퍼레이터로서 사용하였다.
- [1133] [실시에 II-2 내지 II-8, 비교예 II-1 내지 II-3]
- [1134] 표 9에 기재된 바와 같이, 성분 A와 B의 양비, 추가 성분으로서의 (C) 기타 수지의 유무, 막 물성 및 가교 방식·조건을 변경한 것 이외에는, 실시에 II-1과 동일한 조작을 행하여, 표 9에 나타내는 미다공막을 얻었다. 부연하면, 표 9 중의 성분 「PP」로서는, 온도 230℃ 및 질량 2.16kg의 조건 하에서 측정된 MFR이 2.5g/10min 이하이며, 또한 밀도가 0.89g/cm³ 이상인 실란 미변성 폴리프로필렌을 사용하였다. 또한 표 9 중의 가교 방식 「알칼리 처리 가교」에 있어서는, 25% 가성 소다 수용액(온도 80℃, pH8.5 내지 14)에 의해 샘플을 처리한다.
- [1135] [평가 결과]
- [1136] 실시에 II-1 내지 II-8 및 비교예 II-1 내지 II-3에서 얻어진 미다공막 및 전지에 대하여, 상기 평가 방법에 따라서 각종 평가를 행하여, 평가 결과도 표 9에 나타낸다. 또한, 얻어진 미다공막을 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 사용하였을 때의 점탄성 측정에 대하여는, 온도와 갭 거리와 저장 탄성물과 손실 탄성물의 관계를, 실시에 II-1에서는 도 4의 (a)에, 비교예 II-1에서는 도 4의 (b)에 각각 나타내고, 또한 온도, 갭 거리 및 갭 변위의 1차 미분값에 기초하여 결정되는 막 연화 전이 온도를, 실시에 II-1에서는 도 5의 (a)에, 비교예 II-1에서는 도 5의 (b)에 각각 나타낸다. 실시에 II-1 내지 II-8과 비교예 II-3에서는, 측정 한계 온도 250℃에서 막 파단이 관찰되지 않았다. 부연하면, 실시에 II-1 및 비교예 II-1에서는, 두께 8 μm 의 막을 26매 겹쳐, 샘플 총 막 두께 208 μm 의 조건 하에서 저장 탄성물과 손실 탄성물과 막 연화 전이 온도와 막 파단 온도의 측정을 행하였다.

[丑 9A]

				실시예 I I								비교예 I I				
수지 조성	폴리에틸렌(A)			질량%	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	
	실란 성분			질량%	80	20	99	80	80	12	35	80	100	100	2	
	폴리에틸렌(B)			질량%	20	80	1	20	20	83	40	20	0	0	70	
	기타 수지(C)			질량%	0	0	0	0	0	PP / 5	PP / 25	0	0	0	PP / 28	
	막 두께			μm	8	11	8	8	12	8	12	8	8	8	10	
	기공률(1)			%	40	38	35	39	35	41	32	40	39	42	33	
	투기도			sec / 100cm ²	150	156	155	120	122	117	121	150	155	152	175	
세퍼레이터 기본 물질	-50~250℃ 탄성률 취사각 (E ₁)	저장 탄성률 (E ₂)	MPa	295	9,500	310	271	7,500	233	7,700	305	1,230	17,500	18,000		
		손실 탄성률 (E ₃)	MPa	87	3,200	75	56	5,300	74	4,850	88	338	10,100	10,150		
		저장 탄성률 (E ₄)	MPa	2.28	1.80	2.30	1.18	1.77	1.15	3.32	2.21	0.11	0.10	23.00		
		손실 탄성률 (E ₅)	MPa	0.89	0.40	0.70	0.80	0.91	0.53	1.63	1.02	0.07	0.06	12.70		
	-50~250℃ 탄성률 취사각 (E ₁)	저장 탄성률 (E ₂)	MPa	7.17	7.30	35.50	6.80	8.20	32.20	27.40	7.30	6.94	6.80	83.00		
		손실 탄성률 (E ₃)	MPa	2.16	2.11	11.20	2.03	3.23	12.80	11.20	2.21	2.19	2.11	53.50		
		저장 탄성률 (E ₄)	MPa	2.28	1.80	2.30	1.18	1.77	1.15	3.32	2.35	0.11	0.10	23.00		
		손실 탄성률 (E ₅)	MPa	0.89	0.40	0.70	0.80	0.91	0.53	1.63	0.75	0.07	0.06	12.70		
	막 연화 전이 온도 ~250℃ 탄성률 취사각 (E ₁)	저장 탄성률 (E ₂)	MPa	147	149	149	132	155	131	154	146	148	148	155		
		손실 탄성률 (E ₃)	MPa	0.89	0.40	0.70	0.80	0.91	0.53	1.63	0.75	0.07	0.06	12.70		
막 과단 온도			℃	250에서 막 과단 되지 않음	250에서 막 과단 되지 않음	250에서 막 과단 되지 않음	250에서 막 과단 되지 않음	250에서 막 과단 되지 않음	250에서 막 과단 되지 않음	250에서 막 과단 되지 않음	250에서 막 과단 되지 않음	250에서 막 과단 되지 않음	250에서 막 과단 되지 않음			
세퍼레이터 중 수지 응집물			개 / 100cm ²	0	1	0	5	3	8	7	0	0	330	553		
가교 방식																
전지 사이클 안정성 I				%	99	97	98	93	91	81	72	99	87	42	56	
전지 안정성 시험 I 열적률				%	95	96	87	83	81	72	75	93	0	0	38	

[1137]

[1138]

[1139] [표 9B]

미다공막	세퍼레이터 고체 점탄성 ver.3 데이터	막 연화 전이 온도 ~250°C	평균 저장 탄성률 (E' _{avg})	평균 손실 탄성률 (E'' _{avg})	MPa	실시예 I I								비교예 I I		
						1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
						4.725	4.550	18.90	3.99	4.985	16.675	15.36	4.825	3.525	3.45	53
						1.525	1.255	5.95	1.415	2.07	6.665	6.415	1.48	1.13	1.085	33.1

[1140]

[1141] <실험 시리즈 IIb>

[1142] [기준막]

[1143] 실란 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터(이하 「기준막」이라고 함)로서, 데칼린 용액 중의 160℃에서의 가열 전후의 고형분 변화율(이하 「겔화도」라고 함)이 약 0%인 실란 그래프트 비변성 폴리올레핀 미다공막을 사용하였다. 겔화도의 측정 시에, 고형분은 수지만을 의미하고, 무기물 등의 다른 재료를 포함하지 않는 것으로 한다.

[1144] 부언하면, 본 명세서에서는, 실란 그래프트 변성 폴리올레핀을 포함하지 않는 축전 디바이스용 세퍼레이터는, 폴리에틸렌(PE): X(점도 평균 분자량 10만 내지 40만), PE: Y(점도 평균 분자량 40만 내지 80만) 및 PE: Z(점도 평균 분자량 80만 내지 900만)로 이루어지는 군에서 선택되는 임의의 1종류, 또는 X, Y 및 Z로 이루어지는 군에서 선택되는 2종류 혹은 3종류를 사용하여, 임의의 비율로 혼합한 조성으로 제조될 수 있다. 부언하면, 저밀도 폴리에틸렌: LDPE, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌: LLDPE, 폴리프로필렌: PP, 올레핀계 열가소성 엘라스토머 등의 탄화수소 골격만으로 구성된 폴리올레핀을 혼합 조성물에 첨가해도 된다.

[1145] [가교막]

[1146] 실란 가교 반응 후의 축전 디바이스용 세퍼레이터(이하 「가교막」이라고 함)로서, 상기에서 설명된 전해액과 접촉한 후의 실시예 II-1의 폴리올레핀 미다공막, 또는 첫회 충방전 후의 셀로부터 취출된 실시예 II-1의 폴리올레핀 미다공막을 건조시켜 사용하였다. 가교막의 겔화도는 30% 이상 또는 70% 이상이었다.

[1147] [점탄성 거동]

[1148] 기준막과 가교막에 대하여 상기 항목 <저장 탄성률과 손실 탄성률과 막 연화 전이 온도와 막 파단 온도(version 3)>의 측정을 행하였다. 측정 결과를 표 10에 나타낸다.

[1149] [표 10]

			점탄성(ver.3) 거동	E', MPa	E'', MPa	tan δ
기준막	온도 ℃	147.89	연화	6.94	2.189	0.32
		176.27	파단	0.107	0.068	0.64
가교막	온도 ℃	146.8	연화	7.17	2.16	0.30
		222.5	탄성률의 약간의 저하	2.34	0.91	0.39
		253.7	파단 없음, 측정 종료	2.38	1.04	0.44

[1150]

[1151] <실험 그룹 III>

[1152] [실란 그래프트 변성 폴리올레핀의 제법]

[1153] 실란 그래프트 변성 폴리올레핀에 사용하는 원료 폴리올레핀은 점도 평균 분자량(Mv)이 10만 이상 또한 100만 이하이고, 중량 평균 분자량(Mw)이 3만 이상 또한 92만 이하, 수 평균 분자량은 1만 이상 또한 15만 이하이면 되고, 프로필렌 또는 부텐 공중합 α올레핀이어도 된다. 원료 폴리에틸렌을 압출기에서 용융 혼련하면서, 유기 과산화물(디-t-부틸퍼옥시드)을 첨가하여, α올레핀 폴리머쇄 내에서 라디칼을 발생시킨 후, 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란을 주입하고, 부가 반응에 의해, α올레핀 폴리머에 알콕시실릴기를 도입하여, 실란 그래프트 구조를 형성시킨다. 또한, 동시에 계 중의 라디칼 농도를 조정하기 위해서, 산화 방지제(펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-테트라-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트])를 적량 첨가하여, α올레핀 내의 쇠상 연쇄 반응(겔화)을 억제한다. 얻어진 실란 그래프트 폴리올레핀 용융 수지를 수 중에서 냉각시키고, 펠릿 가공을 행한 후, 80℃에서 2일 가열 건조시켜, 수분 또는 미반응된 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란을 제거한다. 부연하면, 미반응된 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란의 펠릿 중의 잔류 농도는, 1000 내지 1500ppm 정도이다.

[1154] 상기 제법에 의해 얻어진 실란 그래프트 변성 폴리올레핀을 표 11 및 표 12에 있어서 「실란 변성 폴리에틸렌」으로 나타낸다.

[1155] [실란 변성 PE 이외의 각종 관능기를 갖는 변성 PE 및 공중합체의 제법]

[1156] 실란 변성 PE 이외의 각종 관능기를 갖는 변성 PE 및 공중합체는 이하의 방법으로 제조하였다.

[1157] 어느 원료에 대해서도, MI가 0.5 내지 10의 범위 내가 되도록 사용하는 원료의 분자량으로 조정하였다. 수산기를 갖는 변성 PE는, EVA 공중합체를 비누화, 중화함으로써 제조하였다. 아민 변성, 옥사졸린 변성 등의 변성 수지는, 크롬 촉매를 사용하여 중합한 PE의 말단 비닐기를 과산화수소 조건 하에서 텅스텐계 촉매에 작용시켜, 비닐기를 에폭시기로 변환한다. 이후는, 이미 공지된 관능기 변환 유기 반응을 사용하여, 대상 반응 부위를 목적 관능기로 변환하고, 각종 변성 PE를 얻었다. 예를 들어, 아민 변성 PE의 경우에는, 에폭시기를 갖는 변성 PE를 압출기 내에서 200℃에서 용융 혼련하면서, 1급 또는 2급 아민류를 액체로 주입하고, 반응을 시킨다. 그 후, 감압 밸브로부터 미반응된 아민류를 제거하여, 얻어진 아민 변성 수지를 스트랜드 형상으로 압출하고, 펠릿 상으로 커트한다.

[1158] 상기 제법에 의해 얻어진 변성 PE를 표 11 및 표 12에 있어서 「변성 PE 또는 공중합체(B)」의 1종으로서 나타낸다.

[1159] [실시예 III-1]

[1160] 중량 평균 분자량이 500,000의 호모 폴리머인 폴리에틸렌 (A) 79.2질량%에, 점도 평균 분자량 20,000의 폴리올레핀을 원료로 하여, 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란에 의해 변성 반응으로 얻어지는 MFR이 0.4g/분인 실란 그래프트 폴리에틸렌(PE(B)) 19.8질량%(이상으로부터 (A)와 (B)의 수지 조성은 각각 0.8 및 0.2), 산화 방지제

로서 펜타에리트리틸-테트라키스-[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 1질량% 첨가하고, 텀블러 블렌더를 사용하여 드라이 블렌드함으로써, 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물을, 2축 압출기에 질소 분위기 하에 피더에 의해 공급하였다. 또한, 유동 파라핀(37.78℃에 있어서의 동점도 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)을 압출기 실린더에 플런저 펌프에 의해 주입하였다.

- [1161] 압출기 내에서 혼합물과 유동 파라핀을 용융 혼련하고, 압출되는 폴리올레핀 조성물 중에서 차지하는 유동 파라핀양비가 질량 70%가 되도록(즉, 폴리머 농도가 30질량%가 되도록), 피더 및 펌프를 조정하였다. 용융 혼련 조건은 설정 온도 220℃, 스크류 회전수 240rpm 및 토출량 18kg/h였다.
- [1162] 계속해서, 용융 혼련물을, T-다이를 거쳐서 표면 온도 25℃로 제어된 냉각 물 상에 압출하여 캐스트함으로써, 원단 막 두께 1400 μm 의 겔 시트(시트상 성형체)를 얻었다.
- [1163] 이어서, 시트상 성형체를 동시 2축 텐터 연신기에 유도하고, 2축 연신을 행하여 연신물을 얻었다. 설정 연신 조건은 MD 배율 7.0배, TD 배율 6.0배(즉, 7×6배), 2축 연신 온도 125℃로 하였다.
- [1164] 이어서, 연신 후의 겔 시트를 메틸에틸케톤조에 유도하고, 메틸에틸케톤 중에 충분히 침지하여 유동 파라핀을 추출 제거하고, 그 후 메틸에틸케톤을 진조 제거하여, 다공체를 얻었다.
- [1165] 이어서, 열 고정(HS)을 행하기 위해 다공체를 TD 텐터에 유도하여, 열 고정 온도 125℃, 연신 배율 1.8배로 HS를 행하고, 그 후 TD 방향 0.5배의 완화 조작(즉, HS 완화율이 0.5배)을 행하여 미다공막을 얻었다.
- [1166] 그 후, 얻어진 미다공막에 대하여, 단부를 재단하여 폭 1,100mm, 길이 5,000m의 마더 롤로서 권취하였다.
- [1167] 상기 평가 시에는, 마더 롤로부터 권출한 미다공막을 필요에 따라서 슬릿하여, 평가용 세퍼레이터로서 사용하였다.
- [1168] 평가용 세퍼레이터 및 전지에 대하여, 상기 평가 방법에 따라서 각종 평가를 행하여, 평가 결과를 표 11에 나타내었다.
- [1169] [실시에 III-2 내지 III-18]
- [1170] 표 11 또는 표 12에 기재된 바와 같이, 수지 A와 B의 종류, 양비 및 가교 방식·조건을 변경한 것 이외에는, 실시예 III-1과 동일한 조작을 행하여, 표 11 또는 표 12에 나타내는 미다공막 및 전지를 얻었다. 얻어진 미다공막 및 전지에 대하여, 상기 평가 방법에 따라서 각종 평가를 행하여, 평가 결과도 표 11 또는 표 12에 나타내었다. 부연하면, 실시예 III-8 내지 III-10, III-15 내지 III-18에서는 전해액 주입하였을 때, 표 11 또는 표 12에 기재된 첨가제를 미리, 적량 전해액에 용해한 것을 사용하였다.
- [1171] [비교예 III-1, III-2]
- [1172] 표 12에 기재된 바와 같이, 수지 A와 B의 종류, 양비 및 가교 방식·조건을 변경한 것 이외에는, 실시예 III-1과 동일한 조작을 행하여, 표 12에 나타내는 미다공막을 얻었다. 얻어진 미다공막을 사용하여, 소정의 선량을 조사시켜, 전자선 가교를 행하였다. 얻어진 전자선 가교 미다공막 및 전지에 대하여, 상기 평가 방법에 따라서 각종 평가를 행하여, 평가 결과도 표 12에 나타내었다.
- [1173] 비교예 III-2와 실시예 III-1에 대하여, 변형량-결정 세분화를 그래프를 도 8에 나타내고, 인장 파단 파괴 시험시의 X선 결정 구조 변화를 관찰한다. 도 8에서는, 비교예 III-2의 미다공막이 점선 「EB 가교」라고 표시되고, 실시예 III-1의 미다공막이 실선 「화학 가교 전」 및 파선 「화학 가교 후」라고 표시된다.

[䄂 11A]

[1174]

[illegible]

- 78 -

[1175]

새피레이터 고체 점탄성 Ver. 3 데이터		실시예 111										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
-50~250℃ 탄성률 취댓값	저장 탄성률 (E')	MPa	280	350	550	9300	2350	3330	4860	81	250	2570
	손실 탄성률 (E'')	MPa	75	52	200	23	230	71	1080	14	24	108
-50~250℃ 탄성률 취솟값	저장 탄성률 (E')	MPa	2.21	3.5	3.1	2.5	5.2	4.6	2.24	3.5	7.5	7.2
	손실 탄성률 (E'')	MPa	0.88	1.3	1.2	1.2	1.7	1.1	1.4	1.1	5.5	6.6
막 연화 전이 온도 ~250℃ 탄성률 취댓값	저장 탄성률 (E')	MPa	7.2	8.1	11	15	9.2	11.1	17.3	8.5	9	13.1
	손실 탄성률 (E'')	MPa	2.15	6.2	7.6	3.5	3.1	1.27	2.1	5.1	8.1	9.1
막 연화 전이 온도 ~250℃ 탄성률 취솟값	저장 탄성률 (E')	MPa	2.21	3.5	3.1	2.5	5.2	4.6	2.24	3.5	7.5	7.2
	손실 탄성률 (E'')	MPa	0.88	1.3	1.2	1.2	1.7	1.1	1.4	1.1	5.5	6.6
막 연화 전이 온도 ~막 파단 온도	평균 저장 탄성률 (E' ave)	MPa	4.7	5.8	7.1	8.8	7.2	7.9	9.8	6.0	8.3	10.2
	평균 손실 탄성률 (E'' ave)	MPa	1.5	3.8	4.4	2.4	2.4	1.2	1.8	3.1	6.8	7.9
막 연화 전이 온도		℃	147	149	148	146	146	145	148	149	147	145
막 파단 온도		℃	250에서 막 파단 되지 않음	250에서 막 파단 되지 않음	250에서 막 파단 되지 않음	250에서 막 파단 되지 않음	250에서 막 파단 되지 않음	250에서 막 파단 되지 않음	250에서 막 파단 되지 않음	250에서 막 파단 되지 않음	250에서 막 파단 되지 않음	250에서 막 파단 되지 않음

[표 11B]

[1176]

[1177]

[丑 12A]

수지 조성 (질량%)		실시예 I I I I																		비교예 I I I I			
		PE(A)		11		12		13		14		15		16		17		18		1		2	
		실린 변성 폴리 에틸렌		-		-		1		-		90		-		-		-		100		100	
		-COOH 변성 PE		20		20		-		-		-		-		-		-		-		-	
변성 PE 또는 공중합체(B)*		-옥사폴린 변성 PE		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
		-옥사폴린		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
		OH 변성 PE		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
		OH 변성 PE		-		-		-		-		1		90		0.3		99.7		-		-	
방식		-OH, -NH- 변성 PE		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
		-OH, 이민 변성 PE		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
가교		타이밍																		전기전 조사 제막 후 ~ 전기 조립 전		전기전 조사 제막 후 ~ 전기 조립 전	
		장치/ 조건																		EB 장치 /20kV		EB 장치 /20kV	
세퍼레이터 기본 물성		막 두께		11		11		11		11		11		11		11		11		11		11	
		기공률(%)		40		41		42		41		37		39		29		37		37		37	
		투과도		sec/100cm ²		136		153		155		161		148		153		156		181		162	
		제퍼레이터 중 수지 응집체		g/1000mm ²		3		4		1		30		2		38		11		203		2	
저장 안정성		Re ₂		배		2.3		2.4		2.5		1.6		18		2		18.3		1.2		21	
		변화 배율ver.2		배		7.8		7.5		2.6		19		2.3		19.5		1.4		22		22	
		Re ₂		배		2.1		2.2		1.6		17.3		1.9		17.8		1.1		21		1.1	
		순일 변환율		배		6.3		6.2		2.3		18.6		2.1		18.6		1.2		22.5		1.1	
변화 배율ver.2		F/MD		°C		142		141		145		148		146		148		146		148		155	
		특성(1)		°C		>200		>200		>200		>200		>200		>200		>200		>200		182	
가교		방식**		V		V		I		I		IV		IV		IV		IV					
		반응/결합		배위 결합		배위 결합		탄소-탄소 결합		탄소-탄소 결합		전해와		전해와		전해와		전해와		전해와		전해와	
		타이밍		의 절충으로부터		의 절충으로부터		의 절충으로부터		의 절충으로부터		의 절충으로부터		의 절충으로부터		의 절충으로부터		의 절충으로부터		의 절충으로부터		의 절충으로부터	
		최적 균형점까지		최적 균형점까지		최적 균형점까지		최적 균형점까지		최적 균형점까지		최적 균형점까지		최적 균형점까지		최적 균형점까지		최적 균형점까지		최적 균형점까지		최적 균형점까지	
가교		미다공막의		A		-OH		-COOH		실라놀기		실라놀기		-OH		-OH		-OH		-OH		-OH	
		관용기		B		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
		반응중		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
		촉매중		HF, H ₂ O		HF, H ₂ O		HF, H ₂ O		HF, H ₂ O		HF, H ₂ O		HF, H ₂ O		HF, H ₂ O		HF, H ₂ O		HF, H ₂ O		HF, H ₂ O	
전기 파피 안전성 1		속도		N ²		Li ⁺		-		-		-		-		-		-		-		-	
		전기개		***		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
		내부 최대		°C/sec		97		91		82		83		76		79		63		61		54	
		반열 저항		sec		5		7		23		7		26		35		38		127		57	
안전성 1		(3V 이하 시가?)		>300		>300		280		>300		285		>300		253		222		3		12	

[丑 12A]

[표 12B]

세퍼레이터 고체 점탄성 Ver. 3 데이터	-50~250°C 탄성률 척도값	실시예 I I I												비교예 I I I								
-50~250°C 탄성률 척도값	저장 탄성률 (E')	MPa	9,680	225	120	230	112	8650	9,700	124	87	13,820										
-50~250°C 탄성률 척도값	손실 탄성률 (E'')	MPa	7,880	15	23	35	15	7250	7,890	13	8.3	10,135										
	저장 탄성률 (E')	MPa	1.2	9.1	3.2	9.6	9.2	9.8	9.6	9.7	0.8	20.8										
막 연화 전이 온도 ~250°C 탄성률 척도값	손실 탄성률 (E'')	MPa	0.2	0.5	1.3	7.3	4.1	8.5	0.2	6.9	0.09	17.3										
	저장 탄성률 (E')	MPa	5.3	14.4	6.6	13.5	16.2	13.7	15.2	16.6	0.1	23										
막 연화 전이 온도 ~250°C 탄성률 척도값	손실 탄성률 (E'')	MPa	3.2	1.3	3.1	9.4	5.6	10.3	1.4	14.1	0.03	20.8										
	저장 탄성률 (E')	MPa	1.2	9.1	3.2	9.6	9.2	9.8	9.6	9.7	0.8	20.8										
막 연화 전이 온도 ~250°C 탄성률 척도값	손실 탄성률 (E'')	MPa	0.2	0.5	1.3	7.3	4.1	8.5	0.2	6.9	0.09	17.3										
	저장 탄성률 (E')	MPa	3.3	11.8	4.9	11.6	12.7	11.8	12.4	13.2	0.5	21.9										
막 연화 전이 온도 ~막 파단 온도	평균 손실 탄성률 (E''ave)	MPa	1.7	0.9	2.2	8.4	4.9	9.4	0.8	10.5	0.1	19.1										
	막 연화 전이 온도	°C	146	148	147	147	144	141	145	149	151	156										
막 파단 온도		°C	250에서 막 파단 되지 않음		250에서 막 파단 되지 않음		179		250에서 막 파단 되지 않음		178		250에서 막 파단 되지 않음		185		250에서 막 파단 되지 않음		161		250에서 막 파단 되지 않음	

표 11 및 표 12 중의 약호의 설명

* 「실란 변성 폴리에틸렌」은, 점도 평균 분자량 20,000의 폴리올레핀을 원료로서 사용하여, 트리메톡시알콕시 드 치환 비닐실란에 의한 변성 반응으로 얻어지는, 밀도가 0.95g/cm³이며, 또한 190°C에서의 용융 질량 유속 (MFR)이 0.4g/분인 실란 변성 폴리에틸렌이다.

「-COOH 변성 PE」, 「-옥사졸린 변성 PE」, 「-옥사졸린, -OH 변성 PE」, 「-OH 변성 PE」, 「-OH, -NH- 변성 PE」 및 「-OH, 아민 변성 PE」는, 모두 상기 [실란 변성 PE 이외의 각종 관능기를 갖는 변성 PE 및 공중합체의 제법]에 의해 얻어지는 변성 PE이다.

** (I) 복수의 동일 관능기의 축합 반응

(II) 복수의 이종 관능기간의 반응

(III) 관능기와 전해액의 연쇄 축합 반응

- [1188] (IV) 관능기와 첨가제의 반응
- [1189] (V) 복수의 동일 관능기가, 용출 금속 이온과의 배위 결합을 통해 가교하는 반응
- [1190] *** EC: 에틸렌카르보네이트
- [1191] **** BS(PEG)₅: 양쪽 말단 숙신이미드, EO 유닛 반복수 5
- [1192] 디소시아네이트: 양쪽 말단 이소시아네이트를 우레탄 결합을 통해, 헥산 유닛과 연결한 화합물
- [1193] 디에폭시 화합물: 양쪽 말단 에폭시드기와 부탄 유닛을 연결한 화합물
- [1194] <실험 그룹 IV>
- [1195] [실시에 IV-1]
- [1196] <A층의 제작>
- [1197] (실란 그래프트 변성 폴리올레핀의 제작)
- [1198] 점도 평균 분자량 120,000의 폴리에틸렌을 원료 폴리에틸렌으로 하여, 원료 폴리에틸렌을 압출기에서 용융 혼련하면서, 유기 과산화물(디-*t*-부틸퍼옥시드)을 첨가하고, α 올레핀의 폴리머쇄 내에서 라디칼을 발생시킨 후, 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란을 주액하고, 부가 반응에 의해, α 올레핀 폴리머에 알콕시실릴기를 도입하여, 실란 그래프트 구조를 형성시켰다. 또한, 동시에 반응계 중의 라디칼 농도를 조정하기 위해서, 산화 방지제(펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-테트라-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트])를 적량 첨가하여, α 올레핀 내의 쇠상 연쇄 반응(겔화)을 억제하였다. 얻어진 실란 그래프트 폴리올레핀 용융 수지를 수 중에서 냉각시키고, 펠릿 가공을 행한 후, 80℃에서 2일 가열 건조시켜, 수분 또는 미반응된 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란을 제거하였다. 부연하면, 미반응된 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란의 펠릿 중의 잔류 농도는, 약 1500ppm 이하였다.
- [1199] 상기와 같이 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란을 사용하는 변성 반응에 의해, MFR(190℃)이 0.4g/분인 실란 변성 폴리에틸렌을 얻었다.
- [1200] (A층의 제작)
- [1201] 중량 평균 분자량 800,000의 호모 폴리머인 폴리에틸렌 65질량%에, 상기에서 얻어진 실란 변성 폴리에틸렌 35질량%를 합하여 수지 배합물을 형성하고, 그 배합물에 산화 방지제로서 펜타에리트리톨-테트라키스-[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 1질량% 첨가하고, 텀블러 블렌더를 사용하여 드라이 블렌드함으로써, 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물을, 2축 압출기에 질소 분위기 하에서 피더에 의해 공급하였다. 또한, 유동 파라핀(37.78℃에 있어서의 동점도 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)을 압출기 실린더에 플런저 펌프에 의해 주입하였다.
- [1202] 압출기 내에서 혼합물과 유동 파라핀을 용융 혼련하고, 압출되는 폴리올레핀 조성물 중에서 차지하는 유동 파라핀양비가 질량 70%가 되도록(즉, 폴리머 농도가 30질량%가 되도록), 피더 및 펌프를 조정하였다. 용융 혼련 조건은 설정 온도 220℃, 스크류 회전수 240rpm 및 토출량 18kg/시간이었다. 계속해서, 용융 혼련물을, T-다이를 거쳐서 표면 온도 25℃로 제어된 냉각 롤 상에 압출하여 캐스트함으로써, 원단 막 두께 1400μm의 겔 시트(시트상 성형체)를 얻었다.
- [1203] 이어서, 시트상 성형체를 동시 2축 텐터 연신기에 유도하고, 2축 연신을 행하여, 연신물을 얻었다. 설정 연신 조건은 MD 배율 7.0배, TD 배율 6.3배(즉, 7×6.3배), 2축 연신 온도 122℃로 하였다.
- [1204] 이어서, 연신 후의 겔 시트를 디클로로메탄조에 유도하고, 디클로로메탄 중에 충분히 침지하여 유동 파라핀을 추출 제거하고, 그 후 디클로로메탄을 건조 제거하여, 다공체를 얻었다.
- [1205] 이어서, 열 고정(HS)을 행하기 위해 다공체를 TD 텐터에 유도하여, 열 고정 온도 133℃, 연신 배율 1.8배로 HS를 행하고, 그 후 TD 1.7배까지 완화 조작을 행하여 미다공막을 얻었다.
- [1206] 그 후, 얻어진 미다공막에 대하여, 단부를 재단하여 폭 1,100mm, 길이 5,000m의 마더 롤로서 권취하였다.
- [1207] 상기 평가 시에는, 마더 롤로부터 권출한 미다공막을 필요에 따라서 슬릿하고, 평가용 A층으로서 사용하였다.
- [1208] 얻어진 평가용 A층에 대하여 막 두께, 투기도, 기공률 등을 측정하고, 표 13에 나타내었다.

- [1219] [실란 그래프트 변성 폴리올레핀의 제법]
- [1220] 실란 그래프트 변성 폴리올레핀에 사용하는 원료 폴리올레핀은, 점도 평균 분자량(Mv)이 10만 이상 또한 100만 이하이고, 중량 평균 분자량(Mw)이 3만 이상 또한 92만 이하, 수 평균 분자량은 1만 이상 또한 15만 이하이면 되고, 프로필렌 또는 부텐 공중합 α 올레핀이어도 된다. 원료 폴리에틸렌을 압출기에서 용융 혼련하면서, 유기 과산화물(디-*t*-부틸퍼옥시드)을 첨가하고, α 올레핀의 폴리머쇄 내에서 라디칼을 발생시킨 후, 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란을 주액하고, 부가 반응에 의해, α 올레핀 폴리머에 알콕시실릴기를 도입하여, 실란 그래프트 구조를 형성시킨다. 또한, 동시에 계 중의 라디칼 농도를 조정하기 위해서, 산화 방지제(펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-테트라-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트])를 적량 첨가하여, α 올레핀 내의 쇠상 연쇄 반응(겔화)을 억제한다. 얻어진 실란 그래프트 폴리올레핀 용융 수지를 수 중에서 냉각시키고, 펠릿 가공을 행한 후, 80℃에서 2일 가열 건조시켜, 수분 또는 미반응된 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란을 제거한다. 부연하면, 미반응된 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란의 펠릿 중의 잔류 농도는, 10 내지 1500ppm 정도이다.
- [1221] 상기 제법에 의해 얻어진 실란 그래프트 변성 폴리올레핀을 표 14 내지 16에 있어서 「실란 변성 폴리에틸렌(B)」로서 사용한다. 부연하면, 금회 사용한 실란 그래프트 변성 폴리올레핀은 밀도가 0.94g/cm³이며, 또한 MFR이 0.65g/분이다.
- [1222] [실시에 V-1]
- [1223] (미다공막의 형성)
- [1224] 중량 평균 분자량이 500,000의 호모 폴리머인 폴리에틸렌 (A) 79.2중량%에, 점도 평균 분자량 20,000의 폴리올레핀을 원료로 하여, 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란에 의해 변성 반응으로 얻어지는 MFR(190℃)이 0.4g/분인 실란 그래프트 폴리에틸렌(실란 변성 폴리에틸렌 (B)) 19.8중량%(이상으로부터 (A)와 (B)의 수지 조성은 80% 및 20%), 산화 방지제로서 펜타에리트리톨-테트라키스-[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 1중량% 첨가하고, 텀블러 블렌더를 사용하여 드라이 블렌드함으로써, 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물을, 2축 압출기에 질소 분위기 하에서 피더에 의해 공급하였다. 또한, 유동 파라핀(37.78℃에 있어서의 동점도 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)을 압출기 실린더에 플런저 펌프에 의해 주입하였다.
- [1225] 압출기 내에서 혼합물과 유동 파라핀을 용융 혼련하고, 압출되는 폴리올레핀 조성물 중에서 차지하는 유동 파라핀 양비가 중량 70%가 되도록(즉, 폴리머 농도가 30중량%가 되도록), 피더 및 펌프를 조정하였다. 용융 혼련 조건은 설정 온도 220℃, 스크류 회전수 240rpm 및 토출량 18kg/h였다.
- [1226] 계속해서, 용융 혼련물을, T-다이를 거쳐서 표면 온도 25℃로 제어된 냉각 롤 상에 압출하여 캐스트함으로써, 원단 막 두께 1400 μm 의 겔 시트(시트상 성형체)를 얻었다.
- [1227] 이어서, 시트상 성형체를 동시 2축 텐터 연신기에 유도하고, 2축 연신을 행하여, 연신물을 얻었다. 설정 연신 조건은 MD 배율 7.0배, TD 배율 6.0배(즉, 7×6배), 2축 연신 온도 125℃로 하였다.
- [1228] 이어서, 연신 후의 겔 시트를 메틸에틸케톤조에 유도하고, 메틸에틸케톤 중에 충분히 침지하여 유동 파라핀을 추출 제거하고, 그 후 메틸에틸케톤을 건조 제거하여, 다공체를 얻었다.
- [1229] 이어서, 열 고정(HS)을 행하기 위해 다공체를 TD 텐터에 유도하여, 열 고정 온도 125℃, 연신 배율 1.8배로 HS를 행하고, 그 후 TD 방향 0.5배의 완화 조작(즉, HS 완화율이 0.5배)을 행하여 미다공막을 얻었다.
- [1230] 그 후, 얻어진 미다공막에 대하여, 단부를 재단하여 폭 1,100mm, 길이 5,000m의 미다공막 마더 롤로서 권취하였다.
- [1231] (아크릴 라텍스의 제법)
- [1232] 수지 바인더로서 사용되는 아크릴 라텍스는 이하의 방법으로 제조된다.
- [1233] 교반기, 환류 냉각기, 적하조 및 온도계를 설치한 반응 용기에, 이온 교환수 70.4질량부와, 유화제로서 「아쿠아론 KH1025」(등록 상표, 다이이찌 고교 세야꾸 가부시기가이샤제 25% 수용액) 0.5질량부와, 「아테카리아썩 SR1025」(등록 상표, 가부시기가이샤 ADEKA제 25% 수용액) 0.5질량부를 투입하였다. 이어서, 반응 용기 내부의 온도를 80℃로 승온하고, 80℃의 온도를 유지한 채, 과황산암모늄의 2% 수용액을 7.5질량부 첨가하여, 초기 혼합물을 얻었다. 과황산암모늄 수용액을 첨가 종료한 5분 후에, 유화액을 적하조로부터 반응 용기에 150분에 걸쳐 적하하였다.

- [1234] 부언하면, 상기 유화액은: 부틸아크릴레이트 70질량부; 메타크릴산메틸 29질량부; 메타크릴산 1질량부; 유화제로서 「아쿠아론 KH1025」(등록 상표, 다이이찌 고교 세야꾸 가부시킴)가이샤제 25% 수용액) 3질량부와 「아데카리아슈 SR1025」(등록 상표, 가부시킴)가이샤 ADEKA제 25% 수용액) 3질량부; 과황산암모늄의 2% 수용액 7.5질량부; 및 이온 교환수 52질량부의 혼합물을, 호모 믹서에 의해 5분간 혼합시켜 조제하였다.
- [1235] 유화액의 적하 종료 후, 반응 용기 내부의 온도를 80℃로 유지한 채 90분간 유지하고, 그 후 실온까지 냉각시켰다. 얻어진 에멀션을, 25%의 수산화암모늄 수용액으로 pH=8.0으로 조정하고, 소량의 물을 첨가하여 고형분 40%의 아크릴 라텍스를 얻었다. 얻어진 아크릴 라텍스는 수 평균 입자 직경 145nm, 유리 전이 온도 -23℃였다.
- [1236] (무기 다공질층의 형성)
- [1237] 무기 입자로서 95중량부의 수산화산화알루미늄(평균 입자 직경 1.4 μ m)과, 이온성 분산제로서 0.4중량부(고형분 환산)의 폴리카복실산암모늄 수용액(산노프코사제 SN 디스퍼산트 5468, 고형분 농도 40%)을, 100중량부의 물에 균일하게 분산시켜 분산액을 조정하였다. 얻어진 분산액을, 비즈 밀(셀 용적 200cc, 지르코니아제 비즈 직경 0.1mm, 충전량 80%)에서 해쇄 처리하여, 무기 입자의 입도 분포를 D50=1.0 μ m로 조정하였다. 입도 분포를 조정한 분산액에, 수지 바인더로서 4.6중량부(고형분 환산)의 아크릴 라텍스(고형분 농도 40%, 평균 입자 직경 145nm, 유리 전이 온도 -23℃, 구성 단량체: 부틸아크릴레이트, 메타크릴산메틸, 메타크릴산)를 첨가함으로써 무기 입자 함유 슬러리를 제작하였다.
- [1238] 이어서, 상기 미다공막 마더 롤로부터 미다공막을 연속적으로 풀어내고, 미다공막의 편면에 무기 입자 함유 슬러리를 그라비아 리버스 코터로 도공하고, 계속해서 60℃의 건조기에서 건조시켜 물을 제거하고, 권취하여, 설퍼레이터의 마더 롤을 얻었다.
- [1239] 평가 시에는, 마더 롤로부터 권출한 설퍼레이터를 필요에 따라서 슬릿하여, 평가용 설퍼레이터로서 사용하였다.
- [1240] [실시에 V-2 내지 V-12, 비교예 V-2]
- [1241] 표 14 내지 16에 기재된 바와 같이, 성분 A와 B의 양비, 무기층의 유무 또는 조성 및 가공 방식·조건을 변경한 것 이외에는, 실시에 V-1과 동일한 조작을 행하여, 표 14 내지 16에 나타내는 미다공막을 얻었다.
- [1242] [비교예 V-1]
- [1243] 중량 평균 분자량이 500,000의 호모 폴리머인 폴리에틸렌 (A) 79.2중량%에, 점도 평균 분자량 20,000의 폴리올레핀을 원료로 하여, 트리메톡시알콕시드 치환 비닐실란에 의해 변성 반응으로 얻어지는 MFR(190℃)이 0.4g/분인 실란 그래프트 폴리에틸렌(실란 변성 폴리에틸렌 (B)) 19.8중량%(이상으로부터 (A)와 (B)의 수지 조성은 각각 80% 및 20%), 산화 방지제로서 펜타에리트리톨-테트라키스-[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 1중량% 첨가하고, 텀블러 블렌더를 사용하여 드라이 블랜드함으로써, 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물을, 2축 압출기에 질소 분위기 하에서 피더에 의해 공급하였다. 또한, 유동 파라핀(37.78℃에 있어서의 동점도 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)을 압출기 실린더에 플런저 펌프에 의해 주입하였다.
- [1244] 압출기 내에서 혼합물과 유동 파라핀을 용융 혼련하고, 압출되는 폴리올레핀 조성물 중에서 차지하는 유동 파라핀 양비가 중량 70%가 되도록(즉, 폴리머 농도가 30중량%가 되도록), 피더 및 펌프를 조정하였다. 용융 혼련 조건은 설정 온도 220℃, 스크류 회전수 240rpm 및 토출량 18kg/h였다.
- [1245] 계속해서, 용융 혼련물을, T-다이를 거쳐서 표면 온도 25℃로 제어된 냉각 롤 상에 압출하여 캐스트함으로써, 원단 막 두께 1400 μ m의 겔 시트(시트상 성형체)를 얻었다.
- [1246] 이어서, 시트상 성형체를 동시 2축 텐터 연신기에 유도하고, 2축 연신을 행하여 연신물을 얻었다. 설정 연신 조건은 MD 배율 7.0배, TD 배율 6.0배(즉, 7×6배), 2축 연신 온도 125℃로 하였다.
- [1247] 이어서, 연신 후의 겔 시트를 메틸에틸케톤조에 유도하고, 메틸에틸케톤 중에 충분히 침지하여 유동 파라핀을 추출 제거하고, 그 후 메틸에틸케톤을 건조 제거하여, 다공체를 얻었다.
- [1248] 이어서, 열 고정(HS)을 행하기 위해 다공체를 TD 텐터에 유도하여, 열 고정 온도 125℃, 연신 배율 1.8배로 HS를 행하고, 그 후 TD 방향 0.5배의 완화 조작(즉, HS 완화율이 0.5배)을 행하였다.
- [1249] 비교예 V-1에서는, 열 처리 다공체를 설퍼레이터로서 사용하기 위해서, 얻어진 다공체에 대하여, 단부를 재단하여 폭 1,100mm, 길이 5,000mm의 마더 롤로서 권취하였다.
- [1250] 비교예 V-1에 대하여, 상기 평가 시에는, 마더 롤로부터 권출한 미다공막을 필요에 따라서 슬릿하여, 평가용 설퍼레이터

퍼레이터로서 사용하였다.

[평가 결과]

실시에 V-1 내지 V-12 및 비교예 V-1 내지 V-2에서 얻어진 미다공막 및 전지에 대하여, 상기 평가 방법에 따라
서 각종 평가를 행하여, 평가 결과도 표 14 내지 16에 나타내었다.

[표 14]

세퍼레이터										실시예 V-1	실시예 V-2	실시예 V-3	실시예 V-4	실시예 V-5	실시예 V-6
전지	수지 조성		폴리에틸렌(A)		중량%	80%	80%	80%	80%	80%	80%				
	혼련 온도	질량 분율	폴리에틸렌(B)		중량%	20%	20%	20%	20%	20%	20%				
		중량비	중량비	T _g (°C)	220	220	220	220	220	220					
					95%	95% <td>95%<td>6%<td>98%<td>3%</td></td></td></td>	95% <td>6%<td>98%<td>3%</td></td></td>	6% <td>98%<td>3%</td></td>	98% <td>3%</td>	3%					
	무기충 조성		무기 입자	중량비	A10(OH)	A10(OH)	A10(OH)	A10(OH)	A10(OH)	A10(OH)					
	가교 방식	방식	가교 반응의 타이밍	온도	-23	-23	-23	-23	-23	-23					
					pH										
	수지성 미다공막 기본 물성	막 두께	11	11	11	11	11	11							
기공률(i)		40	40	40	40	40	40								
투기도		160	160	160	160	160	160								
첫 다공/내파막성	무기충 두께	첫 다공 온도(i)	파막 온도(i)	2	0.5	5	4	4	4						
				°C	143	143	143	143	143						
				°C	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200						
				개/100cm ²	2	2	2	2	2						
저장 탄성률 변화 비율 ver.1	R _{DE'}	배	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1							
			배	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5							
손실 탄성률 변화 비율 ver.1	R _{DE'}	배	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9							
			배	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2							
저장 탄성률로부터 산출 전이 온도 ver. 1			°C	143	143	143	143	143							
가교 방식										전해액과 의 접촉으로부터 첫회 중방전까지	전해액과 의 접촉으로부터 첫회 중방전까지	전해액과 의 접촉으로부터 첫회 중방전까지	전해액과 의 접촉으로부터 첫회 중방전까지	전해액과 의 접촉으로부터 첫회 중방전까지	전해액과 의 접촉으로부터 첫회 중방전까지
전지 사이클 안정성 1		%		98	96	95	98	94	81						
전지 파괴 안전성 1		내부 최대 발열 속도 전압 저하(3V 저하 시간)		°C/sec sec	5 300	7 300	5 300	9 293	5 300	16 265					

[1254]

수지 조성				폴리에틸렌(A)	중량 %	80%	94%	62%	96%	58%	0%	
혼련 온도				실관 변성 폴리에틸렌(B)	중량 %	20%	6%	38%	4%	42%	100%	
				°C	220	220	220	220	220	220	220	
무기충 조성	무기 입자	중량비	99.5%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	95%	
			A10(OH)		A10(OH)		A10(OH)		A10(OH)			
			T _g (°C)		-23	-23	-23	-23	-23	-23		
가교 방식	가교 반응의 타이밍	방식	무기 바인더	T _g (°C)	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	
수지성 미다공막 기본 물질	막 두께	기공률(1)	투기도	sec/100cm ³	um	11	11	11	11	10.5	9	
					%	40	39	42	38	42	39	
					um	160	167	173	161	180	195	
					um	4	4	4	4	4	4	
					°C	143	142	143	153	178	179	
첫 다공/내파막성	첫 다공 온도(1)	°C	≥200	≥200	≥200	160	≥200	≥200	≥200			
			2	7	18	1	562	890				
저장 탄성률 변화 비율 ver.1	중 수지 응집체	R _{DE}	배	R _{DE'}	배	2.1	1.7	16	1.1	23	23	
						8.5	2.1	15	1.1	23	23	
						1.9	1.6	15	1.1	22.5	22.5	
						R _{DE'}	6.2	3	13	1.1	22	22
						R _{DE' mix}						
저장 탄성률로부터 산출 적어 온도 ver.1	°C	143	140	142	151	134	133					
전지	가교 방식	전해액과 이점촉으로부터 첫회 충방전까지	전해액과 이점촉으로부터 첫회 충방전까지	전해액과 이점촉으로부터 첫회 충방전까지	전해액과 이점촉으로부터 첫회 충방전까지	전해액과 이점촉으로부터 첫회 충방전까지	전해액과 이점촉으로부터 첫회 충방전까지	전해액과 이점촉으로부터 첫회 충방전까지	전해액과 이점촉으로부터 첫회 충방전까지	전해액과 이점촉으로부터 첫회 충방전까지	전해액과 이점촉으로부터 첫회 충방전까지	
전지 사이클 안정성 1	내부 최대 발열 속도	°C/sec	%	73	91	85	78	75	70	19	232	
전지 파괴 안전성 1	전압 저하(3V 이하 시간)	sec	>300	>300	>300	210	224	232	232	232	232	

[표 15]

[1255]

[1256]

[1257] [표 16]

				비교예 V-1	비교예 V-2
세포레티드	수지 조성	폴리에틸렌(A)	중량 %	80%	100%
		실란 변성 폴리에틸렌(B)	중량 %	20%	0%
	혼련 온도		℃	220	220
	무기충 조성	무기 입자	중량비		95%
			종류		AlO(OH)
		수지 바인더	Tg(℃)		-23
	가교 방식	방식			
		가교 반응의 타이밍			
		시약			
		온도	℃		
		pH			
	수지성 미다공막 기본 물성	막 두께	um	11	9.5
		기공률(ii)	%	40	38
		투기도	sec/100cm ³	160	172
	무기충 두께		um	-	4
	첫 다운/ 내파막성	첫 다운 온도(i)	℃	143	143
		파막 온도(i)	℃	≥200	151
	미다공막 중 수지 응집체		개/1000m ²	2	3
	저장 탄성률 변화 배율ver.1	R _{ΔE'}	배	2.1	-
		R _{E'mix}	배	8.5	-
	손실 탄성률 변화 배율ver.1	R _{ΔE''}	배	1.9	-
		R _{E''mix}	배	6.2	-
	저장 탄성률로부터 산출 전이 온도ver.1		℃	143	-
전지	가교 방식			전해액과 의 접촉으로부터 첫회 중방전까지	
	전지 사이클 안정성 1		%	55	96
	전지 파괴 안전성 1	내부 최대 발열 속도	℃/sec	122	235
		전압 지하(3V 지하 시간)		sec	6

[1258]

[1259] <실험 그룹 VI>

[1260] 특허문헌 5(일본 특허 공개 제2001-176484호 공보)에 나타내는 실시예 1 내지 3 및 비교예 2 내지 3과 동일하게 다공막을 형성하고, 각각 다공막 V-1 내지 V-5로 표시하였다. 다공막 V-1 내지 V-5에 대하여, 특허문헌 5에 기재된 방법에 따라서 겔 분율(%), 내열 온도(°C) 및 바늘 관통 강도(gf/25μm)를 평가하고, 또한 본 명세서의 상기 항목 <저장 탄성률과 손실 탄성률과 전이 온도(version 1)>에 따라서, 다공막 V-4의 전해액 접촉 전후의 저장 탄성률과 손실 탄성률의 변화 배율 R_{ΔE'}과 R_{ΔE''}를 측정하였다. 결과를 표 17에 나타낸다.

[1261] [표 17]

다공막예	특허문헌 5의 예 번호	겔 분율 (%)	내열 온도 (°C)	바늘 관통 강도 (gf/25μm)	전해에 접촉 전후의 저장 탄성률 변화 비율 $R_{\Delta E}$ (ver. 1)	전해에 접촉 전후의 손실 탄성률 변화 비율 $R_{\Delta E'}$ (ver. 1)
V-1	실시에 1	68	185	450	-	-
V-2	실시에 2	69	205	680	-	-
V-3	실시에 3	42	170	460	-	-
V-4	비교예 2	36	155	440	1인 그대로 변함 없음	1인 그대로 변함 없음
V-5	비교예 3	80	200	260	-	-

[1262]

[1263] 표 17로부터 하기 점이 명확하다.

[1264] (a) 겔 분율이 최저값인 다공막 V-4(특허문헌 5의 비교예 2, 겔 분율 36%)조차도 탄성률 변화 배율이 1인 그대로 변함이 없으므로, 다공막 V-1 내지 V-5 중 어느 것도 이미 모두 가교 반응되어 있으며, 특허문헌 5에 기재된 다공막에는 자기 가교성(미가교 부분)이 없는 것이 실증되었다.

[1265] (b) 부언하면, 특허문헌 5의 비교예 1은 실란 미변성품이다.

[1266] (c) 상기에서 설명된 본 발명의 제7 실시 형태에 따른 세퍼레이터는, 결정과 결정부 사이의 비결정층을 선택적으로 화학 가교하는 것에 가치가 있다. 실란 미변성 폴리올레핀과 실란 변성 폴리올레핀이 혼정을 이룰 때, 변성 유닛이 비결정부로 밀려나서, 랜덤하게 분산되어 있는 상태에서는, 연결되어 있는 가교 유닛은 접촉되고, 가교 반응이 진행된다.

[1267] 한편, 복수의 가교 유닛이 서로 멀리 떨어져 있으면, 가교 유닛이 존재하고 있다고 해도, 가교 반응에 기여할 수 없다. 특히, 다공막 중의 실라놀로부터 실록산으로의 가교 반응은, 그의 (모든) 반응 조건이 충족되면, 즉시 반응이 진행되고, 가교에 기여 가능한 유닛은 충분히 가교할 수 있으므로, 다공막을 포함하는 전지 내에서 잔존 유닛의 추가의 가교가 진행되는 경우는 있을 수 없다.

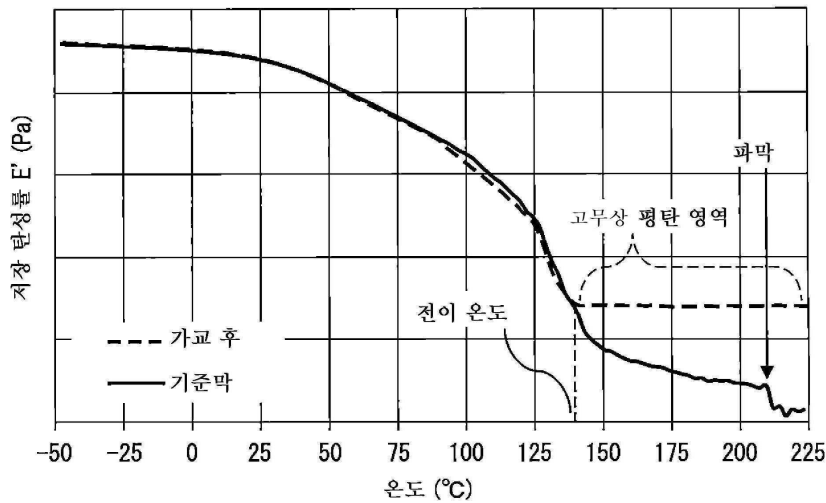
[1268] 따라서, 다공막 V-1 내지 V-5와 같이 잔존 실라놀기가 다공막 중에 남아 있다고 해도, 그들 막의 제조 공정 내에서 가교 처리를 행하고 있으면, 그 막을 포함하는 전지 내의 가교 반응은 진행되지 않는다(즉, 그 잔존 실라놀기는 가교 구조에 기여할 수 없다).

[1269]

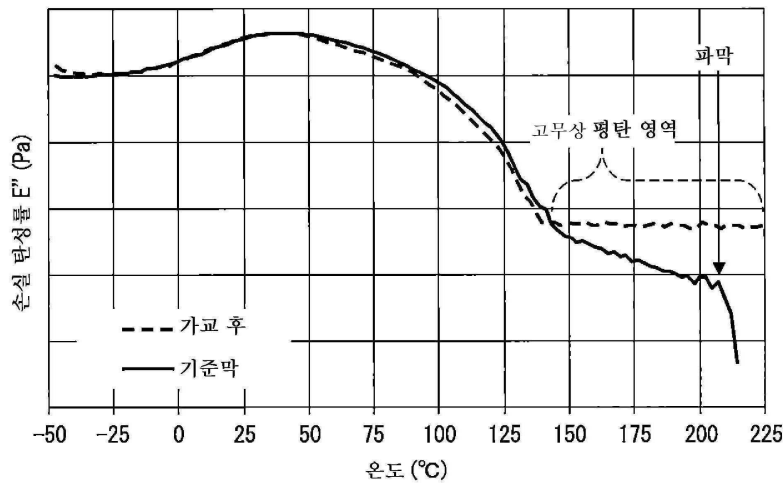
(d) 본 발명의 제7 실시 형태에 따른 세퍼레이터에 대하여는, 원료 수지의 분자량, 코폴리머 농도, 배합율 등을 조정하고, 또한 연신 제막 공정과 조합하여, 고확률로 가교 유닛의 가교 반응을 진행할 수 있는 결정간 거리, 가교 유닛의 분산 분포를 갖는 결정 구조를 실험적으로 발견하였다. 그것에 의해, 전지의 내파괴성, 내열 안전성을 향상시킬 수 있고, 잔존 헤테로 관능기에 의한 전지 사이클 성능의 열화도 억제할 수 있었다.

도면

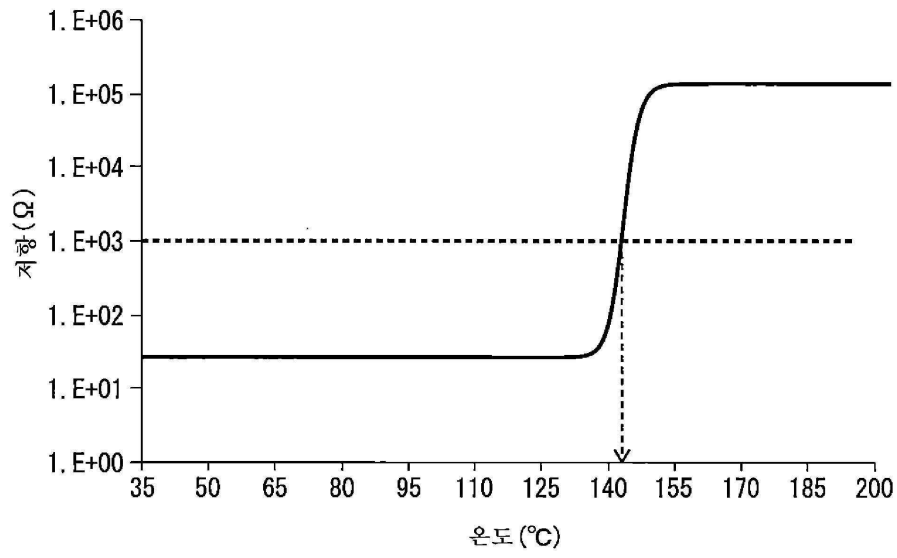
도면1



도면2

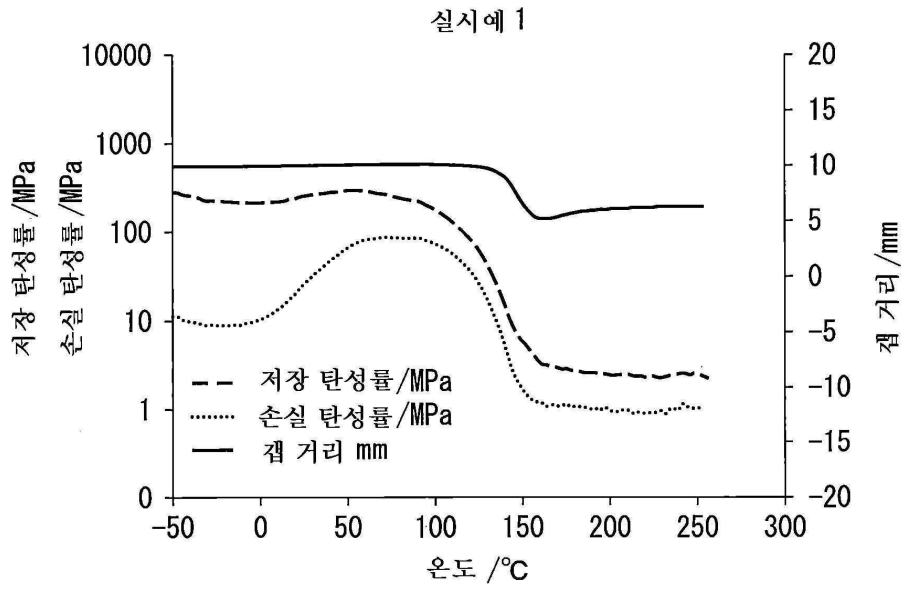


도면3

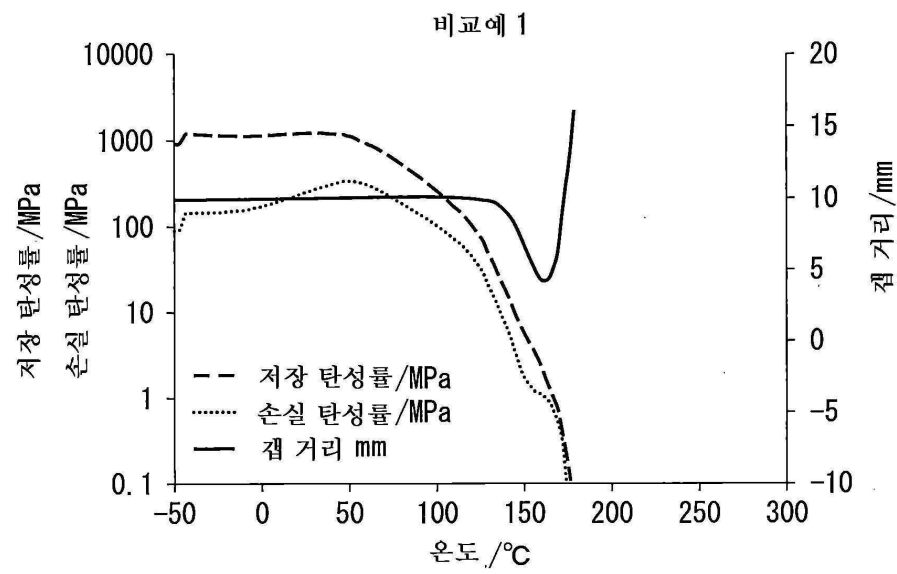


도면4

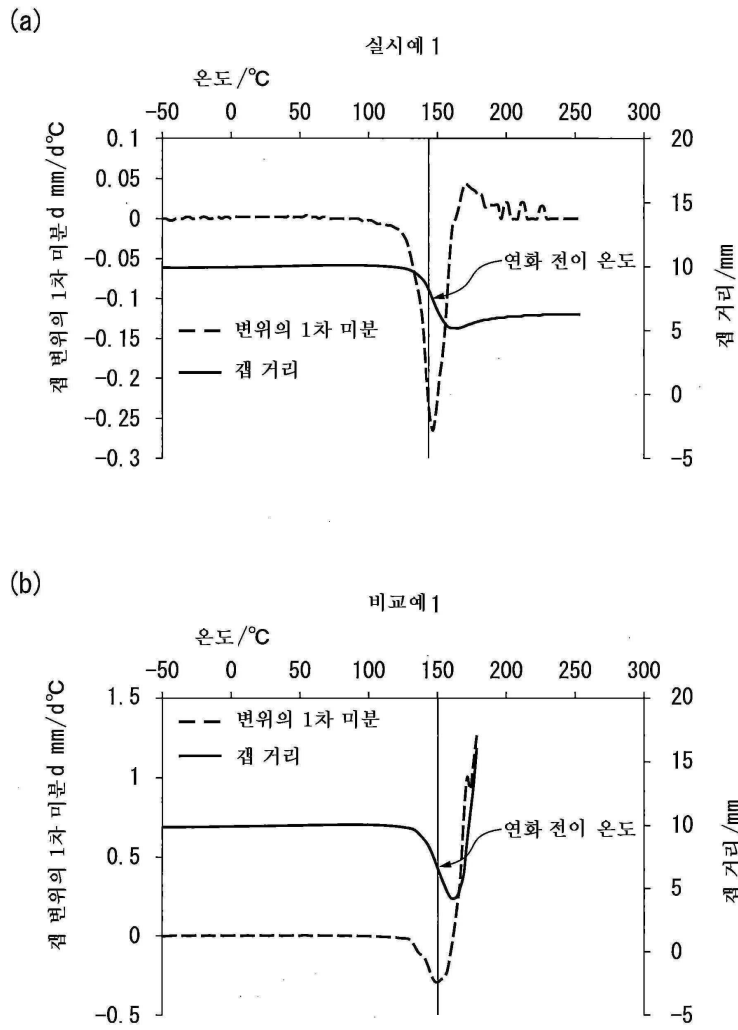
(a)



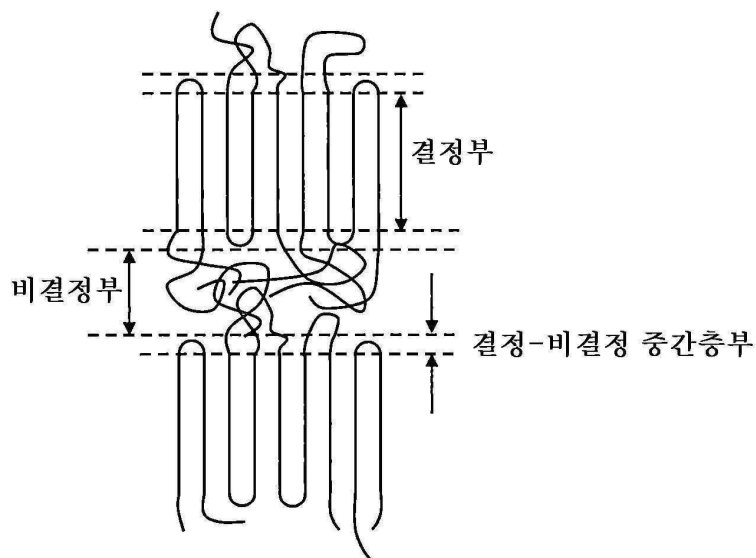
(b)



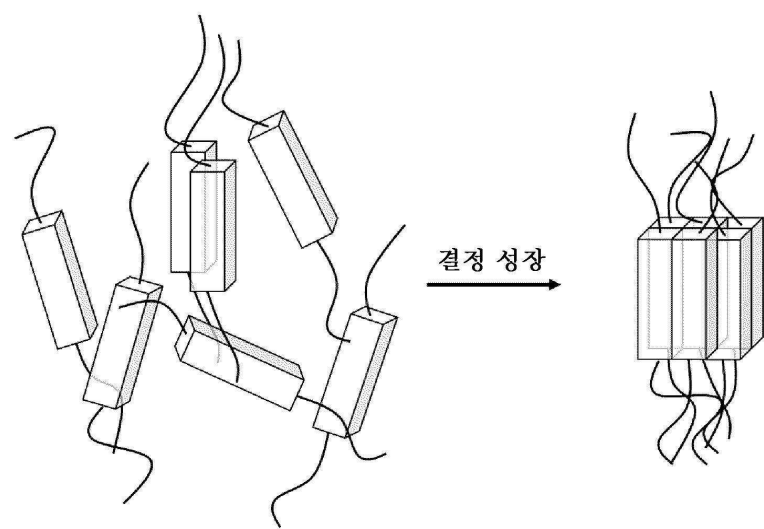
도면5



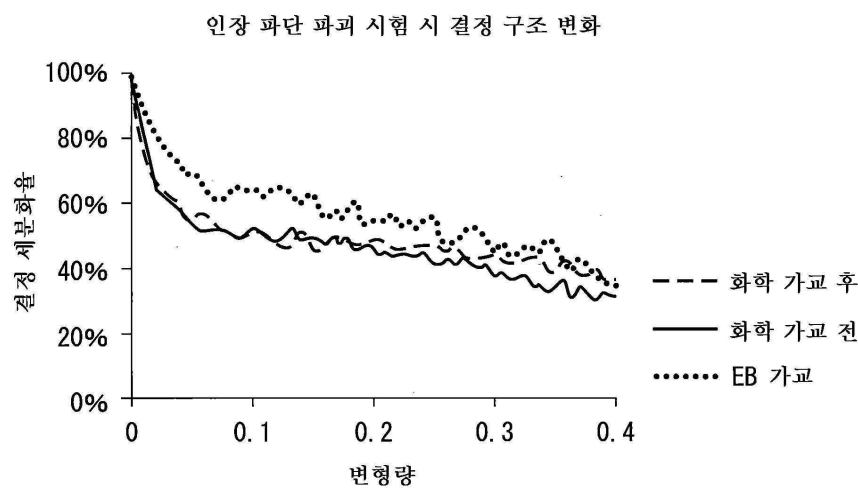
도면6



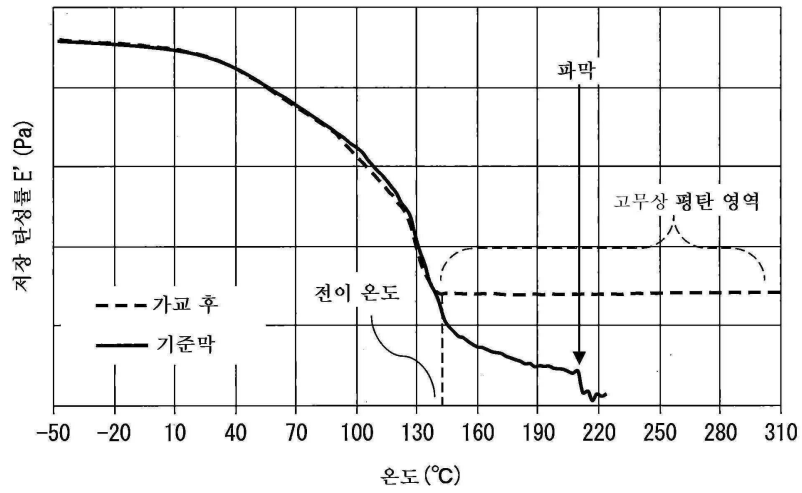
도면7



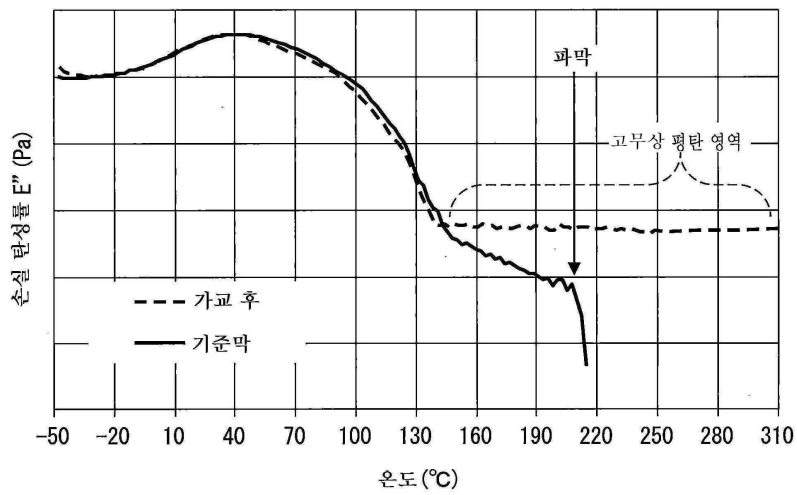
도면8



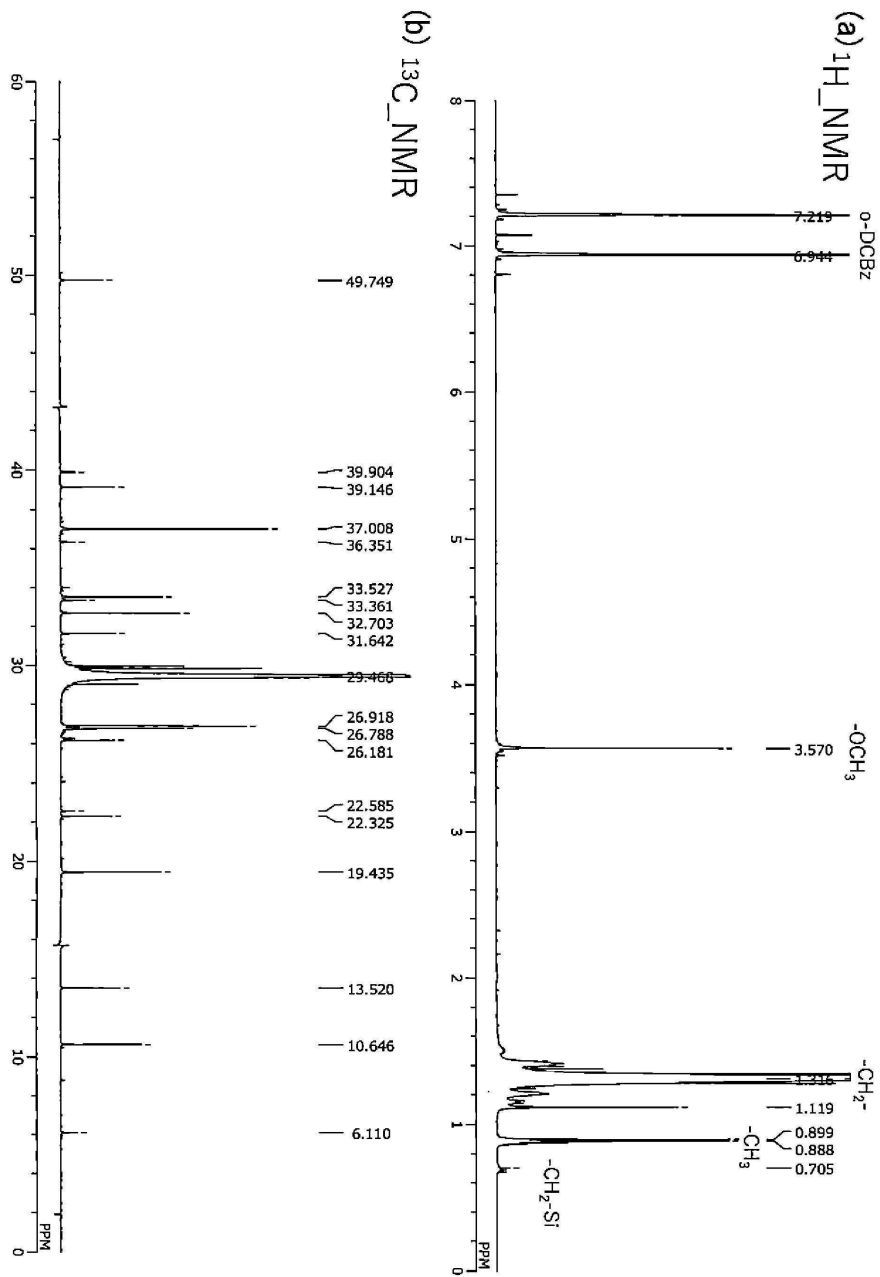
도면9



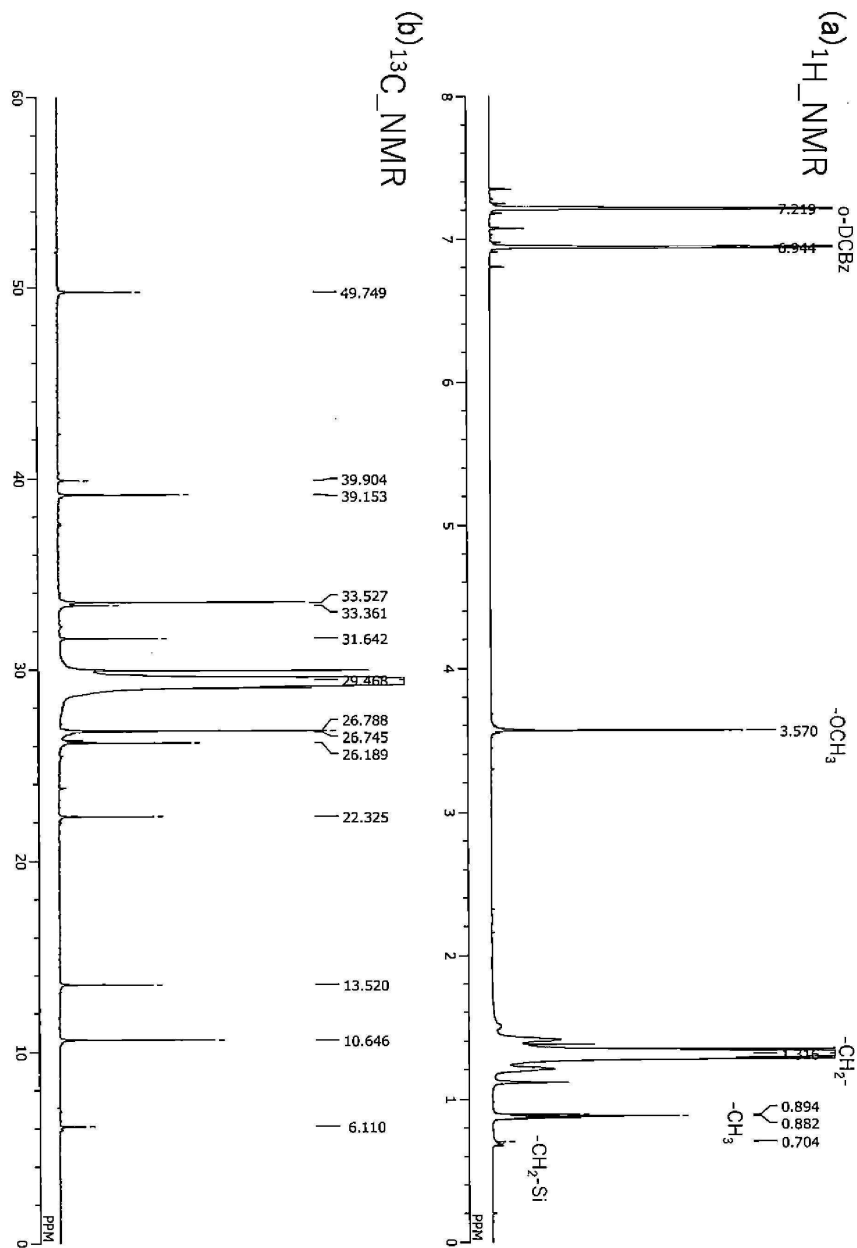
도면10



도면11



도면12



도면13

