(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0014009
(43) 공개일자 2017년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *H01G 11/52* (2013.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/162 (2013.01)
H01G 11/52 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7002057(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년04월04일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2014-7025415
원출원일자(국제) 2013년04월04일
심사청구일자 2014년09월11일
(85) 번역문제출일자 2017년01월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/060333
(87) 국제공개번호 WO 2013/151134
국제공개일자 2013년10월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-085692 2012년04월04일 일본(JP)

(71) 출원인
아사히 가세이 셍이 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3쵸메 3방 23고
(72) 발명자
야마다 유스케
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
쿠사카베 쥬니치
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **세퍼레이터**

(57) 요 약

전기 절연성, 전해질 유지성, 이온 또는 전자의 투과성에 우수한 성능을 가지고, 또한 안정적으로 생산이 가능한 세퍼레이터를 제공한다. 이 세퍼레이터는, 섬유 직경이 0.1 ㎛ 이상 4.0 ㎛ 미만인 합성 섬유로 구성되는 부직포층(I층)과, 섬유 직경이 4.0 ㎛ 이상 30.0 ㎛ 이하를 갖는 열 가소성 수지 섬유로 구성되는 부직포층(II층)을 포함하는, 적어도 2층의 적층 부직포로 구성되어 있고, 단위 중량이 3.0 g/㎡ 이상 20.0 g/㎡ 미만이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 2/1646 (2013.01)
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
H01M 2220/30 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)
(72) 발명자
오비 루미나
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
오카지마 시니치
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
카토 카즈후미
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105

명 세 서

청구범위

청구항 1

섬유 직경이 0.1 ㎛ 이상 4.0 ㎛ 미만인 합성 섬유로 구성되는 부직포층(I층)과, 섬유 직경이 4.0 ㎛ 이상 30.0 ㎛ 이하를 갖는 열 가소성 수지 섬유로 구성되는 부직포층(II층)을 포함하고, 적어도 2층의 적층 부직포로 구성된, 단위 중량이 3.0 g/㎡ 이상 20.0 g/㎡ 미만인 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 I층이, 2개의 상기 II층 사이에 중간층으로서 존재하고 있는, 세퍼레이터.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 II층이, 2개의 상기 I층 사이에 중간층으로서 존재하고 있는, 세퍼레이터.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부직포층(II층)에 있어서의 상기 열 가소성 수지 섬유가, 열 가소성 합성 연속 장섬유인, 세퍼레이터.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적층 부직포가, 화학적 및/또는 열적 결합에 의한 일체화에 의해 형성되어 있는, 세퍼레이터.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적층 부직포가, 두께 10 ㎛~50 ㎛를 갖는 세퍼레이터.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 부직포층(I층)이, 멜트 블로운법으로 형성되어 있는, 세퍼레이터.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적층 부직포에 있어서의 상기 부직포층(I층)의 단위 중량(i)과 상기 부직포층(II층)의 단위 중량(ii)의 비 (i)/(ii)가, 1/10~10/1인, 세퍼레이터.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적층 부직포가, 부직포의 텍스춰의 변동 계수가 2.3 미만인 부직포 적층체로 구성되는, 세퍼레이터.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적층 부직포가 캘린더 가공되어 있는, 세퍼레이터.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적층 부직포가 친수화 가공되어 있는, 세퍼레이터.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적층 부직포에 무기 재료가 복합되어 있는, 세퍼레이터.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 세퍼레이터를 이용하는, 전기 화학적 전지 또는 에너지 저장 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 특정 구성의 적층 부직포를 이용한 세퍼레이터에 관한 것이다. 보다 자세하게는, 본 발명은, 예컨대 1차 전지, 2차 전지 혹은 연료 전지라고 하는 전기 화학적 전지용의 세퍼레이터 및 전기 에너지 저장 장치용의 세퍼레이터에 관한 것이다.

[0002] 전기 화학적 전지란, 본 명세서 중에서는, 모든 종류의 1차 전지 및 2차 전지, 특히 알칼리 금속계, 예컨대 리튬, 리튬 이온, 리튬 폴리머, 및 알칼리 토류 금속계의 것이라고 해석할 수 있다.

[0003] 전기 에너지 저장 장치란, 전기 이중층 커패시터, 특히 리튬 이온 커패시터로 해석할 수 있다.

배 경 기 술

[0004] 전지나 커패시터 등의 에너지 디바이스는, 최근의 전자 기기 소형화, 고효율화에 따라, 고에너지 밀도, 고신뢰성 등의 고기능화가 요구되고 있다.

[0005] 특히 주목을 모으고 있는 축전 디바이스에는, 예컨대 리튬 이온 2차 전지가 있다. 리튬 이온 2차 전지는, 고전압, 고에너지 밀도, 장수명, 충전 속도의 빠름 등의 특징을 갖는다. 리튬 이온 2차 전지는, 현재, 휴대 전화·스마트폰, 노트 퍼스널 컴퓨터 등의 소형 전자 기기에서 이미 사용되고 있으며, 금후, 전기 자동차, 하이브리드 자동차 등의 차재 용도를 중심으로 한 대형 전자 기기에 있어서도 사용이 기대되고 있다.

[0006] 리튬 이온 2차 전지는, 일반적으로 정극 활물질, 부극 활물질, 전해액(전해액/전해질/첨가제), 세퍼레이터로 구성되어 있다.

[0007] 세퍼레이터의 역할은, 크게 2가지 들 수 있다. 우선 제1에, 2개의 상이한 대전 상태에 있는 전극이 물리적으로 직접 접촉하는 것(단락)을 방지하는 것이다. 이에 의해 높은 안전성을 발현시켜, 제품에 높은 신뢰성을 부여할 수 있다. 그 때문에 세퍼레이터의 요구 특성으로서, 충분한 기계적 강도를 갖는 것, 및 전압 부하 시에 단락을 야기하지 않는 것이 있다. 단락을 야기하지 않기 위해서는, 미세한 피브릴 구조 혹은 균일한 네트워크 구조를 갖는 것이 필요로 된다. 세퍼레이터의 제2 역할로서는, 전해액을 유지하면서 정극과 부극 사이의 이온 전도성을 확보하는 것이다. 이 역할에 관해서, 고용량·고출력을 발현하기 위해, 세퍼레이터에는 높은 이온 전도성을 갖는 것이 필요로 된다. 다른 세퍼레이터의 요구 특성은, 전체의 두께가 얇고, 또한 세퍼레이터 내부에 많은 공극 부분을 가지고 있는 것이 필요로 된다.

[0008] 현재 사용되고 있는 세퍼레이터에는, 다공질 필름, 부직포 등이 있다. 이들 재료는, 공통적으로 상기 성질, 예컨대 높은 기계 강도, 미세한 네트워크 구조, 적절한 두께, 다량의 공극 부분 등을 가지고 있다. 그 때문에, 고신뢰성, 고성능의 리튬 이온 전지를 제조 가능하다.

[0009] 다공질 필름의 세퍼레이터의 예로서는, 리튬 이온 2차 전지의 세퍼레이터에 관해서 폴리올레핀계의 미다공막이 널리 사용되고 있다. 그 공극률은 비교적 높아, 높은 레이트 특성을 발현할 수 있다. 또한, 다공질 필름의 세퍼레이터는, 130℃~180℃의 고온에서 대전류가 흘렀을 때, 그 미세 빈 구멍이 용해됨으로써 구멍 폐쇄되고, 이에 의해 전지 성능이 손실됨으로써 안전성이 유지되는, 소위 셧 다운 효과를 가지고 있어, 리튬 이온 2차 전지용 세퍼레이터로서, 사용되고 있다.

[0010] 한편, 부직포로 이루어지는 세퍼레이터는, 공극률이 높기 때문에 전해질의 유지성이 높아, 전지의 레이트 특성, 전압 유지율이 우수하다. 또한 경량이며 대량 생산도 가능한 이점을 갖는다. 또한, 내열성이 우수한 수지를 성형함으로써 내열 효과를 기대할 수 있다. 또한, 섬유 직경을 컨트롤함으로써 구멍 직경도 컨트롤할 수 있기 때문에, 부직포로 이루어지는 세퍼레이터는 다수 검토되어 있다.

[0011] 특허문헌 1에서는, 융점 또는 탄화 온도가 300℃ 이상인 수지로 이루어지는 내열성 섬유가 열 가소성 수지에 의해 고정되어 있는 습식 부직포를 세퍼레이터로서 이용하는 시도가 이루어져 있다.

[0012] 특허문헌 2에서는, 단위 중량이 20 g/㎡ 이상인, 평균 섬유 직경 5 ㎛ 이하의 극세 섬유로 이루어지는 부직포층을 중간층으로 하고, 평균 섬유 직경 5 ㎛~20 ㎛의 부직포층을 상하층으로 하여 적층한 3층 구조의, 친수화 처리가 이루어져 있는 폴리올레핀계 섬유를 세퍼레이터로서 이용하는 시도가 이루어져 있다.

[0013] 부직포를 세퍼레이터로서 이용하는 데 있어서 전지 반응의 균일도를 확보하기 위해, 부직포의 막의 균일성이 중요하다. 특허문헌 2에서는, 일반적으로 막의 균일도가 낮은 부직포인 스펀 본드층의 중간층에, 막의 균일도가 높은 멜트 블로운 부직포를 마련하여, 균일성을 내고 있다. 그러나 스펀 본드 부직포층 자체의 균일도는 낮은 채로, 전해질의 역동도(易動度), 전해액 유지성을 저하시킬 염려가 있다.

[0014] 특허문헌 3에서는, 평균 섬유 직경이 0.5 ㎛~3 ㎛인 멜트 블로운 부직포를 적층시켜 표면을 평활하게 한 적층 부직포를 이용하여, 전해액의 유지성을 향상시키는 시도가 이루어져 있다.

[0015] 또한, 추가적인 세퍼레이터의 성능 향상 방법도 검토되어 있다. 예컨대, 세퍼레이터의 열수축에 의한 단락을 방지하는 기술로서, 특허문헌 4에는 절연성 입자를 다공질 기재에 코팅한 세퍼레이터가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2005-159283호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 평성11-283602호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 국제 공개 WO2008/018584

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 국제 공개 WO2010/024559

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 지금까지 리튬 이온 2차 전지용 세퍼레이터로서는, 상기 특허문헌에 보여지는 것 같은, 적절한 이온 투과성을 발현시키는 시도나, 단락을 방지함으로써 안전성을 확보하는 시도가 이루어져 왔다. 그러나 부직포로 이루어지는 세퍼레이터를 이용한 제품은, 널리 실용화되어 있지 않다. 이 이유는, 세퍼레이터로서, 기계 강도, 전해액 유지성, 전기 절연성 등의 성능을 충분히 만족시키고 있지 않아, 고용량·고출력인 전지 성능을 발현할 수 없었기 때문이다.

[0018] 또한 절연층 형성용 슬러리를 도포하는 데 있어서, 특허문헌 4에서는 섬유 직경이 굵은 섬유로 구성되는 단층의 부직포를 이용하고 있기 때문에, 부직포의 구멍 직경이 커, 무기 입자를 코팅하는 무기 코팅을 하였을 때에 핀홀 등의 코팅 불량이 발생하기 쉬워진다. 이와 같은 부직포에 무기 코팅할 때에는, 슬러리를 상당량 도포함으로써 단락은 억제할 수 있지만, 이온의 투과성이 감소하여, 고레이트에서의 방전 용량이 저하하는 것이 상정된다. 반대로 부직포의 구멍 직경을 지나치게 작게 하면, 단층으로 구성되는 부직포의 경우, 부직포 내부까지 무기 입자가 충전되지 않고 공동(空洞)으로 되는 부분이 발생한다. 무기 코팅 부직포 내부 즉 세퍼레이터 내부에 과잉의 공동부가 발생하면, 전지 사용 시에 전지 반응에 균일도가 저하하거나, 내부 단락을 유발하거나 한다.

[0019] 전술한 문제를 감안하여, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 1차 전지, 2차 전지, 연료 전지 등의 전기 화학적 전지, 및 전기 에너지 저장 장치에 사용할 수 있고, 또한 안정적으로 생산 가능한, 전기 절연성, 전해질 유지성, 이온 전도성 등이 우수한 세퍼레이터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 다른 특정한 섬유 직경을 갖는 2층 이상의 적층 부직포를 이용한 세퍼레이터가, 전기 절연성, 전해질 유지성, 이온 또는 전자의 투과성에 우수한 성능을 가지고 있고, 또한 무기 코팅 처리를 실시할 때에는 코팅 입자를 부직포 내부에 적합하게 유지할 수 있는 것 같은 구조로 되어 있고, 이것을 이용함으로써 고성능의 전기 화학 전지, 혹은 전기 에너지 저장 장치를 얻을 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 이루기에 이르렀다. 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0021] [1] 섬유 직경이 0.1 ㎛ 이상 4.0 ㎛ 미만인 합성 섬유로 구성되는 부직포층(I층)과, 섬유 직경이 4.0 ㎛ 이상 30.0 ㎛ 이하를 갖는 열 가소성 수지 섬유로 구성되는 부직포층(II층)을 포함하는, 적어도 2층의 적층 부직포로 구성된, 단위 중량이 3.0 g/㎡ 이상 20.0 g/㎡ 미만인 세퍼레이터.

[0022] [2] 상기 I층이, 2개의 상기 II층 사이에 중간층으로서 존재하고 있는, [1]에 기재된 세퍼레이터.

[0023] [3] 상기 II층이, 2개의 상기 I층 사이에 중간층으로서 존재하고 있는, [1]에 기재된 세퍼레이터.

[0024] [4] 상기 부직포층(II층)에 있어서의 상기 열 가소성 수지 섬유가, 열 가소성 합성 연속 장섬유인, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터.

[0025] [5] 상기 적층 부직포가, 화학적 및/또는 열적 결합에 의한 일체화에 의해 형성되어 있는, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터.

[0026] [6] 상기 적층 부직포가, 두께 10 ㎛~50 ㎛를 갖는, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터.

[0027] [7] 상기 부직포층(I층)이, 멜트 블로운법으로 형성되어 있는, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터.

[0028] [8] 상기 적층 부직포에 있어서의 상기 부직포층(I층)의 단위 중량(i)과 상기 부직포층(II층)의 단위 중량(ii)의 비 (i)/(ii)가, 1/10~10/1인, [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터.

[0029] [9] 상기 적층 부직포가, 부직포의 텍스춰의 변동 계수가 2.3 미만인 부직포 적층체로 구성되는 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터.

[0030] [10] 상기 적층 부직포가 캘린더 가공되어 있는, [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터.

[0031] [11] 상기 적층 부직포가 친수화 가공되어 있는, [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터.

[0032] [12] 상기 적층 부직포에 무기 재료가 복합되어 있는, [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터.

[0033] [13] [1]~[12] 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터를 이용하는, 전기 화학적 전지 또는 에너지 저장 장치.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 세퍼레이터는, 전기 절연성, 전해질 유지성, 이온 또는 전자의 투과성에 우수한 성능을 가지고, 또한 안정적으로 생산이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 3층 구조의 적층 부직포를 나타내는 개념도이다.

도 2는 본 발명의 하나의 실시양태에서 이용되는 스펀 본드 부직포를 제조하기 위한 장치의 개략도이다.

도 3은 실시예의 양태에서의 도 2의 장치의 일부의 확대도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0037] 본 발명은, 섬유 직경이 0.1 ㎛ 이상 4.0 ㎛ 미만인 합성 섬유로 구성되는 부직포층(I층)과, 섬유 직경이 4.0 ㎛ 이상 30.0 ㎛ 이하를 갖는 열 가소성 수지 섬유로 구성되는 부직포층(II층)을 포함하는, 적어도 2층의 적층 부직포로 구성된, 단위 중량이 3.0 g/㎡ 이상 20 g/㎡ 미만인 세퍼레이터이다.

[0038] 본 발명의 세퍼레이터는, 적층 부직포로서, 부직포층(I층) 및 부직포층(II층)을 포함한다. 구체적으로는, 적층 부직포는, 적어도 2층을 갖는 적층 부직포로서, 섬유 직경 0.1 ㎛ 이상 4.0 ㎛ 미만을 갖는 극세 섬유로 구성되는 부직포층(I층)과, 섬유 직경 4.0 ㎛ 이상 30.0 ㎛ 이하를 갖는 열 가소성 수지 섬유로 구성되는 부직포층(II층)을 갖는다. 이에 의해, 본 발명의 세퍼레이터는, 우수한 기계 강도를 가지고 있으며, 이온 투과성이 우수하다. 또한, 높은 배리어성을 가지고 있으며, 박막이어도 양 전극의 격리 효과를 유효하게 한다.

[0039] 부직포층(I층)은, 섬유 직경 0.1 ㎛ 이상 4.0 ㎛ 미만을 갖는 극세 섬유로 구성된다. 또한 본 명세서에 있어서, 용어 「극세 섬유」란, 상기 0.1 ㎛ 이상 4 ㎛ 미만의 범위의 섬유 직경을 갖는 섬유를 의도하고 있다. I층은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 극세 섬유 이외의 섬유를 함유하여도 좋지만, 전형적으로는 상기 극세 섬유만으로 이루어진다. 섬유 직경이 4 ㎛ 미만이면, 부직포층의 섬유 간극이 너무 커지지 않기 때문에, 전해액이 섬유 간극에 들어가기 쉬워, 결과로서 전해액 유지성이 우수한 전지용 세퍼레이터가 된다. 또한 이 경우, 친수화를 위한 수지, 혹은 구멍 직경 컨트롤을 위한 무기물을 코팅하기 때문에, 극세 섬유 부직포층(I층)의 중량당의 표면적, 즉 비표면적이 크기 때문에, 그 효과를 유효하게 발현시킬 수 있다. 한편, 섬유 직경이

0.1 ㎛ 이상이면, 섬유를 비교적 용이하게 형성할 수 있고, 또한 형성된 섬유가, 표면 마찰 등으로 보풀이 일거나, 실 보무라지를 만들거나 하지 않는 경향이 있다. 이 의미에서, 부직포층(I층)의 섬유 직경은, 바람직하게는 0.1 ㎛~3.8 ㎛, 보다 바람직하게는 0.2 ㎛~3.0 ㎛, 더욱 바람직하게는 0.3 ㎛~2.5 ㎛이다. 또한 본 명세서에서 기재하는 섬유 직경은, 마이크로 스코프에 의한 섬유 직경의 측정에 의해 평가할 수 있다.

[0040] 부직포에 무기 입자를 코팅하는 무기 코팅을 실시할 때에, 부직포가 상기 기재의 극세 섬유를 포함함으로써, 코팅 공정에서의 마찰에 의한 부직포층의 결손을 억제하는 것이 가능해진다. 또한, 무기 코팅 시에 극세 섬유로 구성되는 부직포층(I층)이, 코팅 입자가 이면측으로 빠지는 것(뒤배임)을 억제하기 때문에, 부직포 내부에 적합하게 무기 코팅 입자를 충전하는 것이 가능해진다. 이 때문에, 본 발명의 세퍼레이터는, 적층 부직포 내부에 조밀하게 무기 입자를 충전할 수 있어, 단위 중량이 적어지도록 코팅하였을 때에도 내부 단락을 억제하는 것이 가능해진다. 또한, 입자 코팅량을 적게 함으로써 전해질의 투과성도 개선되기 때문에, 본 발명의 세퍼레이터를 이용한 전지는 전지 성능도 향상시킬 수 있다. 즉 본 발명의 부직포에 무기 코팅을 실시함으로써 양호한 무기 코팅층을 얻을 수 있다. 본 발명의 세퍼레이터는, 코팅량이 적어도 코팅 불량에 의한 핀 홀을 억제 가능하기 때문에, 세퍼레이터 사용 시의 안전성 및 고성능을 확보 가능하게 된다.

[0041] 또한 적층 구조로서 2층의 열 가소성 수지로 구성되는 부직포층(II층) 사이에 극세 섬유층(I층)을 배치함으로써, 극세 섬유층에는 무기 코팅 시의 뒤배임 억제 효과가 있기 때문에 한쪽의 II층 내부에 코팅 성분을 적합하게 유지할 수 있기 때문에, 상하층에서 상이한 성분을 코팅할 수 있다. 따라서 전지의 각 극 성분에 알맞은 코팅 입자를 상하층으로 분할하여 도포하는 것도 가능해진다.

[0042] 부직포층(II층)은, 섬유 직경 4.0 ㎛ 이상 30.0 ㎛ 이하를 갖는 열 가소성 수지 섬유로 구성된다. 섬유 직경이 30.0 ㎛ 이하이면, 섬유의 직경이 너무 굵지 않아, 이온의 투과성을 저해하지 않는 경향이 있다. 부직포층(II층)은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 섬유 직경 4.0 ㎛ 이상 30.0 ㎛ 이하의 열 가소성 수지 섬유 이외의 섬유를 함유하여도 좋지만, 전형적으로는 섬유 직경 4.0 ㎛ 이상 30.0 ㎛ 이하의 열 가소성 수지 섬유만으로 이루어진다. 상기 I층에 있어서의 섬유 직경이 중요한 것과 마찬가지로, II층에 있어서의 섬유 직경도 중요하다. II층을 구성하는 섬유의 섬유 직경이 30.0 ㎛ 이하이면 표면 평활성이 높아져, I층과 II층을 서로 접하도록 적층한 경우에, I층을 구성하는 섬유가, II층을 구성하는 섬유 사이에 단위 중량 불균일이 없는, 보다 균일한 층 배치가 가능해진다. 이에 의해, 적층 부직포에 있어서, 보다 균일하게 섬유가 분포된다. 이 결과, 양 전극 사이에서의 국소적인 쇼트, 소위 미단락을 억제하는 것이 가능해진다. 한편, II층을 구성하는 섬유의 섬유 직경이 4.0 ㎛ 이상이면, 적층 부직포가 충분한 강도를 가지고, 기계 강도가 안정되는 경향이 있다. 이 의미에서, II층을 구성하는 섬유의 섬유 직경은, 바람직하게는 5.0 ㎛~28 ㎛, 보다 바람직하게는 6.0 ㎛~25 ㎛, 더욱 바람직하게는 9.0 ㎛~20 ㎛이다.

[0043] 본 발명의 세퍼레이터에 관해서는, 구성되어 있는 부직포의 내부 또는 표면에, 극세 섬유 부직포층(I층)을 마련할 수 있다. I층에 있어서는, 섬유 직경이 작기 때문에, 섬유 간극이 작아, 섬유가 균일하게 분포하고 있으며, 또한 비표면적이 크다. 이 I층의 섬유층을 가짐으로써, 조밀 구조에 의한 높은 배리어성을 발현하고 있어, 전극 사이의 전기 절연성이 우수한 세퍼레이터를 제작할 수 있다. 또한, 극세 섬유의 비표면적이 크기 때문에, 전해액의 유지성이 우수하고, 이온의 투과성이 우수하다.

[0044] 본 발명에 있어서 II층에 인접하여 극세 섬유 부직포층(I층)을 배치함으로써, 세퍼레이터에 무기 코팅 처리를 실시할 때, I층이 코팅 입자의 이면에의 투과를 억제함으로써 II층 내부에 코팅 입자를 적합하게 충전하는 것이 가능해져, 더욱 적합한 코팅 형태로 할 수 있다.

[0045] 본 발명에 있어서 무기 코팅 처리를 실시하는 경우, 부직포의 평균 유량 구멍 직경의 바람직한 범위는 1.5 ㎛~20 ㎛의 범위 내이다. 부직포의 조밀성을 나타내는 평균 유량 구멍 직경이 1.5 ㎛ 이상이면, 부직포의 통기성이 저하하여, 코팅 시에 기포 등이 혼입하였을 때에 기포가 이탈하지 않고 부직포 내부에 잔류하여, 건조 후에 그 기포부가 공동이 되는 코팅 불량이 발생할 우려가 적다. 한편 평균 유량 구멍 직경이 20 ㎛ 이하이면, 무기 코팅하였을 때에 코팅 입자가 기재 이면부에 투과되어, 코팅면에 구멍이 발생할 우려가 적다. 보다 바람직하게는 3.0 ㎛~13 ㎛이며, 더욱 바람직하게는 5.0 ㎛~12 ㎛이다. 또한 본 명세서에서 기재하는 평균 유량 구멍 직경은, PMI사의 펌 포로미터에 의해 측정할 수 있다.

[0046] 본 발명에 있어서는, 부직포층(I층)을 보강하는 지지층으로서, 열 가소성 수지 섬유로 구성되는 부직포층(II층)을 마련할 수 있다. 또한, 부직포층(I층)은, 통기성이 비교적 낮기 때문에, 전지 내의 내압이 높아질 염려가 있다. 그러나, 부직포층(I층)을 섬유 직경이 비교적 굵은 섬유층(II층)을 조합시킴으로써, 적층 부직포의 통기성을 향상시킬 수 있어, 이온 투과성이 우수한 세퍼레이터를 부여하는 것을 가능하게 한다. 또한 세퍼레이터 및

화학적 전지, 혹은 커패시터의 각 생산 공정에 있어서, 부직포층(II층)이, 기계적 강도가 뒤떨어지는 변형 및 손상으로부터 부직포층(I층)을 지키기 때문에, 불량률을 낮게 하여 안정적으로 생산할 수 있다.

[0047] 적층 부직포에 있어서, I층은, 조밀 구조를 형성하기 위해 필수이고, II층은, 적층 부직포를 보다 안정시키며(즉, 부직포의 인장 강도, 굽힘 강도 및 표면 마모성을 양호하게 하며), 또한, I층을 각 공정에서 안정적으로 유지하기 위해 필수이다. 이러한 이유에서, 상기 I층과 II층을 갖는 적층 부직포는, 양호한 성능을 갖는 화학적 전지, 혹은 커패시터를 제조하기 위해 유리하다.

[0048] 본 발명에 있어서, 보다 양호한 고성능의 세퍼레이터를 제조하기 위해서는, 3층으로 이루어지는 적층 부직포가 보다 바람직하다.

[0049] 보다 바람직한 양태에 있어서는, 적층 부직포가, 2종류의 층으로 구성되는 3층 구조로 이루어지고, 부직포층(I층)의 극세 섬유의 섬유 직경이 0.1 ㎛ 이상 4.0 ㎛ 미만이며, 부직포층(II층)의 열 가소성 수지 섬유의 섬유 직경이 4.0 ㎛ 이상 30.0 ㎛ 이하이다.

[0050] 본 발명에서, 세퍼레이터로서 이용하는 적층 부직포의 단위 중량은, 3.0 g/㎡ 이상 20 g/㎡ 미만이다. 적층 부직포의 단위 중량이 20 g/㎡ 미만이면, 세퍼레이터에 대하여 일정 두께가 요구되는 경우에, 적층 부직포의 단위 중량이 너무 크지 않아 섬유 공극이 충분히 확보되는 경향이 있어, 이온 혹은 전자의 투과성을 높게 할 수 있어, 고성능의 세퍼레이터를 제작할 수 있다. 또한, 적층 부직포의 단위 중량이 3.0 g/㎡ 이상이면, 슬릿된 적층 부직포의 기계 강도를 높게 할 수 있어, 제조 후의 권취, 사용 시에 가해지는 장력 등에 대하여 내성이 강하며, 취급이 용이해지는 경향이 있다. 또한, 폭주 반응 시에 세퍼레이터에 의한 전기적 단락의 방지 기능을 유지하기 위해, 충분한 천공 강도를 확보할 수 있는 경향이 있다. 이 의미에서, 적층 부직포의 단위 중량은 바람직하게는, 5 g/㎡~15 g/㎡이다.

[0051] 본 발명에서, 세퍼레이터로서 이용하는 적층 부직포의 두께는, 10 ㎛~50 ㎛인 것이 바람직하다. 적층 부직포의 두께가 10 ㎛ 이상이면, 단폭으로 슬릿된 적층 부직포의 강도가 높아지는 경향이 있어, 슬릿 공정에서의 불량률이 적다. 또한 두께가 10 ㎛ 이상이면, 전지, 혹은 커패시터를 제조하는 공정에서, 전극 사이의 간격을 충분히 유지할 수 있어, 물리적 접촉을 억제할 수 있다. 한편, 적층 부직포의 두께가 50 ㎛ 이하이면, 양 전극과 세퍼레이터를 권회하였을 때의 두께가 너무 커지지 않아, 전자 부품으로서 소형의 제품을 얻을 수 있다. 이 의미에서, 적층 부직포의 두께는 보다 바람직하게는, 10 ㎛~30 ㎛이다. 또한 본 명세서에서 기재하는 두께는, JIS L-1906에 준거하려 측정할 수 있다.

[0052] 특히 바람직한 양태에 있어서, 적층 부직포는, 단위 중량 5 g/㎡~15 g/㎡ 및 두께 10 ㎛~30 ㎛를 갖는다.

[0053] 본 발명에서, 세퍼레이터로서 이용하는 적층 부직포의 겉보기 밀도로서는, 0.17 g/㎤~0.80 g/㎤가 바람직하다. 겉보기 밀도가 0.17 g/㎤보다 낮아지면 부직포의 섬유량이 너무 성겨지는 경향이 있어, 전지의 조립 공정 혹은 무기 코팅 처리의 공정 등에서의 파단에 의한 제품 불량이 발생한다. 또한 전극으로 발생하는 버어에 대한 내성도 낮아져, 국소적인 단락도 발생하기 쉬워진다. 한편 겉보기 밀도가 0.8 g/㎤보다 높아지면 섬유량이 부직포 적층체 내부에서 과밀로 되어, 섬유가 전해질 투과의 저해 요소가 되기 때문에, 전지 성능이 저하한다. 이 의미에서 겉보기 밀도는 0.17 g/㎤~0.8 g/㎤가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.20 g/㎤~0.75 g/㎤이며, 더욱 바람직하게는 0.25 g/㎤~0.70 g/㎤이다.

[0054] 본 발명에서 세퍼레이터로서 이용하는 적층 부직포에 있어서, 부직포층(I층) 및 부직포층(II층)의 각각의 단위 중량, 및, 부직포층(I층)과 부직포층(II층)의 비율은, 이하에 서술하는 범위인 것이 바람직하다.

[0055] 즉, 본 발명에서, 부직포층(I층)의 단위 중량은, 0.1 g/㎡~18.0 g/㎡인 것이 바람직하고, 0.5 g/㎡~10 g/㎡인 것이 보다 바람직하다. I층의 단위 중량이 0.10 g/㎡ 이상이면, 섬유 사이 거리가 너무 커지지 않아, 전해액이 섬유 간극에 들어가기 쉬운 경향이 있어, 결과로서 전해액 유지성이 우수한 세퍼레이터를 제작할 수 있다. 또한 I층의 단위 중량이 18.0 g/㎡ 이하이면, 적층 부직포 전체의 두께를 바람직한 범위로 설정하기 쉬워, 적층 부직포 전체의 두께를 바람직한 범위로 설정하기 쉽다.

[0056] 본 발명에서, 부직포층(II층)의 단위 중량은, 0.5 g/㎡~18.0 g/㎡인 것이 바람직하고, 1.0 g/㎡~15.0 g/㎡인 것이 보다 바람직하다. II층의 단위 중량이 1.0 g/㎡ 이상이면, 적층 부직포에 있어서, I층이 충분히 균일한 섬유 사이 거리를 얻을 수 있다. 즉, 섬유 직경의 규정에서도 서술한 바와 같이, I층을 구성하는 섬유를, II층을 구성하는 섬유 사이에 보다 균일하게 배치하는 것이 가능하여, 결과로서, 적층 부직포에 있어서 보다 균일하게 섬유를 분포시킬 수 있다. 이 결과, 구멍 직경이 균일해져 단락을 억제할 수 있다. 또한, II층의 단위 중량이 1.0 g/㎡ 이상이면, 적층 부직포가 양호한 강도를 가지고, 권회 공정이 안정되며, 세퍼레이터가 형태 붕괴되지

않는다. 한편, II층의 단위 중량이 15.0 g/㎡ 이하이면, 적층 부직포 전체의 두께를 바람직한 범위로 설정하기 쉽다.

[0057] 적층 부직포에 있어서의, 부직포층(I층)의 단위 중량(i)과 부직포층(II층)의 단위 중량(ii)의 비는, 이하에 한정하는 것이 아니다. 단, 적층 부직포에 양호한 강도를 부여하고, 또한, 섬유 간극이 작은 조밀 구조를 형성하기 위해, I층과 II층의 단위 중량(예컨대 II층이 적층 부직포의 양 표면에 있는 경우 등, 2층 이상의 I층 및/또는 2층 이상의 II층이 존재하는 경우에는, 각 층에 대한 합계)의 비 (i)/(ii)는, 1/10~10/1인 것이 바람직하다. (i)/(ii)가 1/10보다 크면, I층을 부직포의 면 방향으로 불균일 없이 형성하기 쉽다. (i)/(ii)가 10/1보다 작으면, 적층 부직포 전체가, 슬릿 시, 권회 시, 및 열 처리 공정에서 변형되지 않는 양호한 강도를 얻기 쉽다. 적층 부직포 및 이것을 구성하는 각 부직포층의 두께 및 단위 중량은, 세퍼레이터로서 필요한 두께 및 단위 중량을 확보할 수 있는 범위에서 적절하게 선택되어야 한다.

[0058] 본 발명에서, 부직포층(II층)에 있어서의 열 가소성 수지 섬유는, 열 가소성 합성 장섬유인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 열 가소성 합성 장섬유란, 열 가소성 합성 수지[폴리알킬렌테레프탈레이트 수지(PET, PBT, PTT 등) 및 그 유도체, 폴리올레핀계 수지(PE, PP 등) 및 그 유도체, N6, N66, N612 등의 폴리아미드계 수지 및 그 유도체; 폴리옥시메틸렌에테르계 수지(POM 등), PEN, PPS, PPO, 폴리케톤 수지, PEEK 등의 폴리케톤계 수지, TPI 등의 열 가소성 폴리이미드 수지 또는, 이들 수지를 주체로 하는 공중합체 혹은 이들의 혼합물 등의 수지]로 이루어지는 연속 장섬유를 말한다. 여기서, 연속 장섬유란, JIS-L0222로 규정되는 의미의 섬유를 말한다. 열 가소성 합성 장섬유로 구성되는 부직포는, 충분한 기계 강도를 가질 수 있다. 또한 열 가소성 합성 장섬유로 구성되는 부직포는, 슬릿 시, 및 외부로부터의 마찰 등을 받았을 때에, 보다 실 보무라지가 나기 어렵고, 마모성도 강하다. 열 가소성 합성 장섬유의 예로서는, 예컨대 후술에서 열거하는 결정성 수지로 구성되는 장섬유를 들 수 있다. 한편, 열 가소성 수지 섬유로서 단섬유를 이용하는 경우, 예컨대, 그 결정성 수지와, 그 결정성 수지보다 낮은 융점의 열 가소성 수지를 혼합하여 이용할 수 있다. 혼합은 단일의 수지로 구성되는 섬유를 섞어도 좋고, 1개의 섬유 중에 융점이 상이한 2종 이상의 수지가 포함되어 있어도 좋다. 예컨대 코어와 시스로 이루어지고, 시스의 열 가소성 수지의 융점이 코어의 열 가소성 수지의 융점보다 낮은 시스-코어사(sheath-core threads)를 이용할 수 있다. 예컨대 코어가 PET, 시스가 공중합 PET인 시스-코어사를 사용할 수 있다.

[0059] 또한, 본 명세서에서 기재하는 「결정성 수지」란, 부직포의 상태에서 시차 주사 열량계(DSC)로 측정된 결정화도가 10% 이상인 수지를 의미한다. DSC에 의한 결정화도의 측정은, 샘플 중량 5 ㎎, 승온 속도 10℃/min, 주사 온도 50℃~300℃의 측정 조건으로 하고, 융해열(ΔH)을 산출하여 결정화도(Xc)를 구한다. Xc는 다음 식으로부터 구한다.

[0060] $Xc=(\Delta HTm-\Delta HTcc)/(\Delta H0)*100 \quad (1)$

[0061] 여기서, Xc: 결정화도(%), ΔHTm: 융점에서의 융해열(J/g), ΔHTcc: 결정화열량(J/g), ΔH0: 수지의 결정화도 100% 시의 융해열의 문헌값(J/g)이다.

[0062] 본 발명에 있어서, 부직포층(I층)의 구성 소재는, 섬유 직경 0.1 ㎛~4.0 ㎛를 갖는 섬유이면 제한은 없고, 열 가소성 수지여도 좋으며, 예컨대 셀룰로오스 피브릴 등 열 가소성이 없는 소재여도 좋다. 적합하게는 전술한 부직포층(II층)과 마찬가지로 열 가소성 수지이다. 구체적으로는, 열 가소성 합성 수지[폴리알킬렌테레프탈레이트 수지(PET, PBT, PTT 등) 및 그 유도체, 폴리올레핀계 수지(PE, PP 등) 및 그 유도체, N6, N66, N612 등의 폴리아미드계 수지 및 그 유도체; 폴리옥시메틸렌에테르계 수지(POM 등), PEN, PPS, PPO, 폴리케톤 수지, PEEK 등의 폴리케톤계 수지, TPI 등의 열 가소성 폴리이미드 수지, 혹은 이들 수지를 주체로 하는 공중합체 또는 이들의 혼합물 등의 수지] 등을 들 수 있다. 부직포층(I층)을 형성하기 위해 이용하는 열 가소성 수지는, 사용 목적에 맞추어 적절하게 선택한다.

[0063] 적층 부직포를 구성하는 부직포층(I층) 및 부직포층(II층)을 형성하는 수지는, 동일한 물질이어도, 상이한 물질이어도 좋지만, 적층 부직포를 보다 균일하게 형성하는 목적을 위해서는, 동일한 물질인 것이 바람직하다. I층 및 II층을 동일한 물질의 수지로 형성하는 경우, 보다 균일한 섬유의 간극을 갖는 부직포를 형성하기 쉽기 때문에, 이러한 부직포를 세퍼레이터로서 사용한 경우, 단락을 억제하기 쉽다.

[0064] 본 발명에 있어서 이용하는 각 부직포층의 제조 방법은 한정되지 않는다. 그러나, 부직포층(II층)의 제조법은, 바람직하게는 스펀 본드법, 건식법, 습식법 등으로 할 수 있다. 스펀 본드법을 이용하는 경우, 특별히 한정되지 않지만, 웨브의 균일성을 향상시키기 위해, 예컨대 일본 특허 공개 평성11-131355에 개시되어 있는 것 같은 코로나 설비 등에 의해 섬유를 대전시키는 방법이나, 평판형의 분산판 등과 같은 기류를 제어하는 장치를 이용하

여 이젝터의 분출 부분의 기류의 속도 분포를 조정하는 등에 의해, 섬유를 개섬(開繊)시킨 후에 웨브를 분무하여 웨브의 비산을 억제하면서 포집면에 적층하는 방법을 이용함으로써, 더욱 바람직한 제조법이 된다. 또한, 부직포층(I층)의 제조법은, 바람직하게는 건식법, 습식법 등의 제조법, 또는 일렉트로 스피닝, 멜트 블로운법, 원심 방사법 등으로 할 수 있다. 부직포층을 용이 또한 치밀하게 형성할 수 있다고 하는 관점에서, 부직포층(I층)은, 특히 바람직하게는 멜트 블로운법으로 형성된다. 또한 섬유는, 고해, 부분 용해 등에 의해 분할 섬유 또는 피브릴화를 실현한 뒤에 부직포의 제조를 위해 이용하여도 좋다.

[0065] 부직포층(I층)과 열 가소성 수지 섬유로 구성되는 부직포층(II층)을 갖는 복수층을 적층하여 적층 부직포를 형성하는 방법으로서는, 예컨대, 입자형 또는 섬유형의 접착제에 의해 일체화시키는 방법, 열적 결합에 의해 일체화시키는 방법, 고속 수류를 분사하여 3차원 교락시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0066] 화학적 결합에 의한 일체화로 적층 부직포를 형성하는 방법은, 구체적으로는 바인더 접착제, 열 가소성 접착제, 및/또는 화학 결합제를 사용하는 것이다. 이들 접착제·결합제는, 웨브 제조 공정 혹은, 그 후의 공정에 의해 부분적으로 용융되어, 섬유를 상호적으로 결합할 수 있어, 세퍼레이터로서 충분한 기계 강도를 갖는 적층 부직포를 부여할 수 있다.

[0067] 특히 적층 부직포를 형성하는 데 있어서 바람직한 방법은, 열적 결합에 의해 일체화시키는 방법이다. 열적 결합에 의한 일체화의 방법으로서는, 열 엠보스에 의한 일체화(열 엠보스 롤 방식), 및 고온의 열풍에 의한 일체화(에어스루 방식)를 들 수 있다. 열적 결합에 의한 일체화는, 부직포의 인장 강도와 굽힘 유연성, 및 천공 강도를 유지하여, 내열 안정성을 유지할 수 있다고 하는 관점에서 바람직하다.

[0068] 열적 결합에 의한 일체화는, 2층 이상의 부직포층을 열 접착함으로써 실현된다. 열 접착 공정은, 예컨대, 열 가소성 수지(바람직하게는 열 가소성 수지 장섬유)의 융점보다 50℃～120℃ 낮은 온도에서, 선압 100 N/㎝～1000 N/㎝로, 플랫 롤을 이용한 접합에 의해 행할 수 있다. 열 접착 공정에 있어서의 선압이 100 N/㎝ 미만이면, 접착이 불충분해져 충분한 강도를 부여하는 것이 어려운 경우가 있다. 또한, 1000 N/㎝를 넘으면, 섬유의 변형이 커져, 겉보기 밀도가 높아져, 본 발명에 따른 효과를 얻기 어려워지는 경우가 있다.

[0069] 가장 바람직한 방법은, 멜트 블로운 부직포층, 혹은 스펀 본드 부직포층을 순차 제조하고, 이들을 적층하여, 엠보스 롤 또는 열 프레스 롤로 압착하는 방법이다. 이 방법은, 동일 소재로 적층 부직포를 형성할 수 있는 것, 및 연속 일체화된 생산 라인으로 생산할 수 있는 것으로부터, 저단위 중량으로 균일한 부직포를 얻는 것을 목적으로 한 경우 바람직하다.

[0070] 또한 적층 부직포를 형성하는 섬유의 분포에 불균일이 존재하면, 전지 세퍼레이터로서 사용하였을 때에, 적층 부직포를 통과하는 리튬 이온 등의 전해질의 역동도에 격차가 생긴다. 전해질의 역동도에 격차가 생김으로써, 전지 반응의 균일도가 손상되어, 충방전 시의 미단락이나 전지 성능의 저하를 유발한다. 따라서, 부직포의 섬유의 분포의 균일성은 전지 세퍼레이터의 성능에 크게 기여하게 된다.

[0071] 부직포 균일성의 지표로서는, 텍스춰(地合)의 변동 계수를 이용할 수 있다. 텍스춰의 변동 계수의 바람직한 범위는 2.3 미만이며, 텍스춰의 변동 계수가 2.3을 넘은 경우, 적층 부직포를 세퍼레이터로서 이용하면, 전지 성능이 저하할 뿐만 아니라, 충방전 시에 단락을 발생시키는 경우가 있다. 양호한 전지 성능을 발현시키기 위한 보다 바람직한 범위는 2.0 미만이며, 더욱 바람직한 범위는 1.7 미만이다.

[0072] 또한, 여기서는, 텍스춰의 변동 계수는 이하와 같이 정의한다.

[0073] 포메이션 테스터(FMT-MIII)에 의해 측정한다. 20 ㎝×30 ㎝의 시험편을 채취하여, 확산판 상에 놓인 시료의 밑에서부터 직류 저전압(6 V 30 W)의 텅스텐 전류로 광을 조사한다. CCD 카메라에 의해 18 ㎝×25 ㎝의 범위를 촬영한 투과상을 128×128의 화소로 분해하고, 각각의 화소가 받는 광의 강도를 측정하여, 투과율을 산출한다. 텍스춰의 변동 계수는, 측정 샘플의 각 미소 부위(5 ㎜×5 ㎜)의 투과율의 표준 편차(σ)를 평균 투과율(E)로 나눈 값(하기 식)으로, 미소 단위 중량의 변동을 가장 단적으로 평하고 있으며, 값이 작을수록 균일성이 높다고 할 수 있다.

[0074] 텍스춰의 변동 계수=σ/E×100

[0075] 시료 사이즈가 작고, 상기 치수로 시험편이 채취 불가능한 경우는, 임의의 치수로 재단한 시험편을, 동일한 치수 잘라 낸 동등한 광 투과율을 갖는 부직포 상에 접합시켜 18 ㎝×25 ㎝의 범위의 투과 이미지를 측정한 후에, 시험편 부위만 광 투과율을 추출함으로써도 텍스춰의 변동 계수를 얻을 수 있다.

[0076] 상기 제조 방법을 이용하면, 엠보스 롤 또는 플랫 롤에 의해 적절한 온도, 압력을 가함으로써 각 적층 부직포층

의 일체화가 가능해진다. 또한 멜트 블로운법에 따른 비교적 가는 섬유를, 비교적 굵은 열 가소성 수지 섬유로 구성되는 층(바람직하게는 열 가소성 합성 장섬유 부직포층) 내에 침입시킬 수 있다. 이와 같이 하여, 멜트 블로운법에 따른 섬유가 열 가소성 수지 섬유로 구성되는 층(바람직하게는 열 가소성 합성 장섬유 부직포층) 내에 침입하여 고정될 수 있다. 이에 의해, 적층 부직포의 구조 자체의 강도가 향상될 뿐만 아니라, 부직포층(I층)이 외력에 의해 이동하기 어려워지기 때문에, 열 가소성 수지 섬유로 구성되는 부직포층(II층)(바람직하게는 열 가소성 합성 장섬유 부직포층) 내의 공극을 I층에 의해 매립하여, 균일한 네트워크를 구축할 수 있다. 그리고, 상기에서 서술한 적절한 섬유 사이 거리의 확보 및 적절한 구멍 직경 분포를 갖는 적층 부직포의 형성이 용이해진다. 즉, 상기 방법에 따르면, 적층 부직포에 있어서, I층의 일부가 II층에 파고들면서, 또한 연속한 I층을 유지할 수 있기 때문에, 부직포의 면 내에서의, 전해액의 확산성, 유지성이 균일해져, 고성능의 세퍼레이터의 제작이 가능해진다.

[0077] 멜트 블로운법으로 형성되는 섬유(즉 멜트 블로운 섬유)의 결정화도는, 일반적인 멜트 블로운 방사 조건으로, 5%~40%의 범위로 조정하는 것이 가능하다. 또한 결정화도는, 예컨대 전술한 DSC를 이용한 방법으로 평가할 수 있다. 구체적으로는, 적층 부직포를 형성하는 폴리머는, o-클로로페놀(OCP)을 용매로서 이용하였을 때에, 농도 0.01 g/mL, 온도 35℃의 항온 수조 중의 점도관을 이용하여 측정한 용액 점도(ηsp/c)가 바람직하게는 0.2~0.8, 더욱 바람직하게는 0.2~0.6이 되는 것 같은 수지를 이용함으로써, 상기 결정화도를 실현시킬 수 있다. 본 발명에 있어서 이용하는 부직포에 있어서는, 습윤 시의 치수 안정성이 높은 것이 바람직하다고 하는 관점에서, 용액 점도(ηsp/c)가 0.2~0.8인, PET 수지 및/또는 PPS 수지를 이용하여 멜트 블로운 섬유를 구성하는 것이 바람직하다. 멜트 블로운 섬유의 결정화도는 10%~40%로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0078] 본 발명에 있어서는, 적층 부직포가 캘린더 가공되어 있는 것이 바람직하다. 이 경우, 적층 부직포에, 보다 균일한 구조를 부여할 수 있다. 구체적으로는, 전술한 열 접착 공정을 이용하여 섬유를 접합한 후, 캘린더 가공 처리로서, 상기 열 접착 온도보다 10℃ 이상 높으며 또한 열 가소성 수지 섬유(바람직하게는 열 가소성 수지 장섬유)의 융점보다 10℃~100℃ 낮은 온도로, 선압 100 N/cm~1000 N/cm로 캘린더 처리한다. 상기와 같은 캘린더 가공에 의해, 적층 부직포는 양호한 강도가 얻어져, 겉보기 밀도를 특히 바람직한 범위(예컨대 본 명세서의 실시예의 기재의 범위 내)로 할 수 있다.

[0079] 캘린더 가공 처리 온도가, 열 가소성 수지 섬유(바람직하게는 열 가소성 수지 장섬유)의 융점보다 낮으며 또한 그 차가 10℃ 미만인 경우는, 겉보기 밀도가 너무 높아지는 경향이 있고, 또한, 열 가소성 수지 섬유(바람직하게는 열 가소성 수지 장섬유)의 융점보다 낮으며 또한 그 차가 100℃를 넘는 경우는, 충분한 강도를 얻기 어려운 경향이 있다.

[0080] 캘린더 가공 처리에 있어서의 선압이 100 N/cm 미만이면, 충분한 접착을 얻기 어려워, 충분한 강도가 발현되기 어려운 경향이 있다. 또한, 1000 N/cm를 넘으면, 섬유의 변형이 커지고, 겉보기 밀도가 높아져, 본 발명에 따른 효과를 얻기 어려워지는 경우가 있다.

[0081] 전지 제작 시의 공정 성능이나 전지의 단락 억제의 관점에서, 일정값 이상의 기계적 강도가 부여되어 있는 편이 바람직하다.

[0082] 바람직한 인장 강도의 범위로서는 2.5 N/1.5 ㎝ 이상이며, 보다 바람직한 범위로서는 5 N/1.5 ㎝ 이상이다. 더욱 바람직한 범위로서는 8 N/1.5 ㎝ 이상이며, 특히 바람직한 범위는, 10 N/15 ㎜이다. 이러한 범위이면, 전지를 권회할 때에 세퍼레이터의 파단이 발생하기 어렵다.

[0083] 바람직한 천공 강도의 범위로서는 100 g 이상이며, 보다 바람직한 범위로서는 150 g 이상이다. 더욱 바람직한 범위로서는 200 g 이상이다. 천공 강도가 50 g 이상인 경우, 전지 내부에서의 금속 석출물이나, 정, 부극재의 버어에 의한 파막이 발생하기 어려워 내부 단락이 발생하기 어렵다.

[0084] 전지를 제조 혹은 무기 코팅 처리를 할 때에 공정 중에서 특히 강도가 필요로 되는 경우에는, 열 가소성 수지로 구성되는 섬유층(II층) 사이에 극세 섬유층(I층)을 배치한 구조인 편이 바람직하다. 본 발명과 같은 저단위 중량 부직포의 경우, 극세 섬유층만으로는 고강도를 유지하는 것이 곤란해진다. II층 사이에 I층을 배치함으로써, I층이 접착층의 역할을 담당하기 때문에, 더 높은 강력한 부직포로 할 수 있다.

[0085] 본 발명에서는, 적층 부직포가 친수화 가공되는 것도 보다 바람직하다. 적층 부직포가 친수화 가공되면 부직포의 액체 유지성가 향상되어, 전극 반응에 필요한 전해액을 유지하기 쉬워지기 때문에, 보다 고성능의 세퍼레이터를 제작할 수 있다. 친수화 가공으로서는, 물리적인 가공 방법: 즉, 코로나 처리 또는 플라즈마 처리에 의한 친수화 외에, 화학적인 가공 방법: 즉, 표면 관능기의 도입(산화 처리 등으로, 술폰산기, 카르복실산기 등을 도

입함), 수용성 고분자(PVA, 폴리스티렌술폰산, 및 폴리글루타민산) 및 계면 활성제(비이온성, 음이온성, 양이온성, 및 양 이온성의 계면 활성제) 등의 처리제에 의한 가공 등이 채용된다. 처리제의 사용량, 관능기 도입량 등은, 고체 전해질을 형성하기 위한 모노머 등과의 친화성으로 선택할 수 있다. 단, 친수화 가공된 적층 부직포가 장래적으로 수분을 포함하기 쉬워질 가능성이 있기 때문에, 가공량(즉, 적층 부직포의 질량에 대한, 상기 처리제 및 도입되는 관능기의 질량)은, 3 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0086] 본 발명에서는, 적층 부직포의 위에 무기 복합 재료가 복합되어 있는 것이 보다 바람직하다. 예컨대, 국제 공개 WO2010/134585에 개시되어 있는 것 같은 방법으로, 무기 복합 재료를 복합할 수 있다. 적층 부직포 상에 무기 복합 재료층을 포함한 세퍼레이터는, 적절한 구멍 직경을 가지고 있으며, 0.1 ㎛~10 ㎛의 범위에서 제어 가능하다. 이 구멍 직경 범위 내이면, 우수한 이온 투과성을 유지하면서, 미단락을 보다 억제할 수 있기 때문에, 고성능의 세퍼레이터의 제작이 가능해진다. 무기 복합 재료층으로서는, 예컨대 평균 입자 직경 0.5 ㎛~10 ㎛의 원소 Al, Si, 및/또는 Zr의 산화물 입자를 갖는 무기 피복 상에, 소정의 온도로 용융 또한 무기층의 세공을 폐색하는 재료로 이루어지는 다공질층을 들 수 있고, 상기 적층 부직포의 위에 다공질의 평면 구조물로서 존재한다. 부직포에 무기 재료를 복합하기 위한 방법으로서는, 예컨대 함침, 전사, 코팅 등을 들 수 있다.

[0088] *이러한 무기 입자의 구체예로서는, 이하의 입자를 들 수 있고, 이들을 1종 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 예컨대, 산화철, SiO2(실리카), Al2O3(알루미나), TiO2, BaTiO2, ZrO 등의 산화물 미립자; 질화알루미늄, 질화규소 등의 질화물 미립자; 불화칼슘, 불화바륨, 황산바륨 등의 난용성의 이온 결정 미립자; 실리콘, 다이아몬드 등의 공유 결합성 결정 미립자; 탈크, 몬모릴로나이트 등의 점토 미립자; 베마이트, 제올라이트, 아파타이트(apatite), 카올린, 멀라이트, 스피넬, 감람석, 세리사이트, 벤토나이트, 마이카 등의 광물 자원 유래 물질 또는 이들의 인조물; 등을 들 수 있다. 또한, 금속 미립자; SnO2, 주석-인듐 산화물(ITO) 등의 산화물 미립자; 카본 블랙, 그래파이트 등의 탄소질 미립자; 등의 도전성 미립자의 표면을, 전기 절연성을 갖는 재료(예컨대, 상기 비전기 전도성의 무기 미립자를 구성하는 재료)로 코팅함으로써, 전기 절연성을 갖게 한 미립자여도 좋다.

[0089] 무기 코팅 처리를 실시할 때에는, 상기 무기 입자에 더하여 바인더, 열용융성 미립자 등을 혼합시켜, 이들을 용매에 분산 또는 용해시킨 슬러리를 이용한다. 슬러리에 이용되는 용매는, 무기 미립자나, 열용융성 미립자 등을 균일하게 분산시킬 수 있고, 또한, 바인더를 균일하게 용해 또는 분산시킬 수 있는 것이면 좋지만, 예컨대, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소나 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등의 유기 용매가 적합하다. 또한, 이들 용매에, 계면 장력을 제어하는 목적으로, 알코올류 또는 프로필렌옥사이드계 글리콜에테르 등을 적절하게 첨가하여도 좋다. 또한 바인더가 수용성인 경우, 에멀젼으로서 사용하는 경우 등에서는, 물을 용매로 하여도 좋고, 이 때에도 알코올류를 적절하게 부가하여 계면 장력을 제어할 수도 있다.

[0090] 상기 슬러리에, 필요에 따라 열용융성 미립자나 바인더를 이용하여, 물 또는 적당한 용매에 분산시킨 슬러리형 등의 액형 조성물을 더욱 조제하고, 블레이드 코터, 롤 코터, 다이 코터, 스프레이 코터 등의 종래 공지의 도포 장치를 이용함으로써, 무기 코팅 부직포 세퍼레이터를 제작할 수 있지만, 도포 방법은 특별히 한정되지 않는다.

[0091] 도 1은 3층 구조의 적층 부직포를 나타내는 개념도이다.

[0092] 도 2는 본 발명의 하나의 실시양태에서 이용되는 스펀 본드 부직포를 제조하기 위한 장치(100)의 개략도이다. 이 장치는, 부직포의 제조폭에 상당하는 폭을 갖는 방사구(10), 상기 방사구로부터 압출된 필라멘트군(20)이 도입되는 에어 서커(30), 상기 에어 서커(30)에 간극을 마련하는 일없이 순서대로 연속 설치된 채널(40), 코로나 대전용 채널 장치(50), 및 분산판(60)으로 구성되다. 이러한 구성에 있어서, 방사구(10)로부터 압출된 필라멘트군(20)은, 에어 서커(30) 및 채널(40)을 지나, 코로나 대전용 채널 장치(50)에 보내지고, 여기서 코로나 방전에 의해 대전되어, 포집면(80) 상에 퇴적되어 웨브(90)를 형성한다. 이때, 분산판(60)을 이용하여 기류를 제어함으로써, 이 섬유군을 정전기 및 공기류의 흐름으로 개섬·분산하여, 웨브의 균일성을 높이고 있다. 도 3은 도 2의 분산판(60)의 확대도이다. 하기의 실시예 22~50에 있어서는, 코로나 대전용 채널 장치(50)로부터 수직으로 나온 대전하고 있는 필라멘트(70)에 대하여, 4° 기울여 분산판을 이용하고 있다.

[0093] **실시예**

[0094] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 조금도 한정되는 것이 아니다. 또한, 측정 방법 및 평가 방법은 다음과 같다. 특기가 없는 한, 부직포에 있어서, 길이 방향이란 MD 방향(머신 방향)이며, 폭 방향이란 상기 길이 방향과 수직인 방향이다.

[0095] 〔실시예 1~11〕

[0096] 이하의 방법에 따라, 실시예 1~11의 적층 부직포를 제작하고, 성능 평가를 실시하였다.

[0097] 극세 섬유 부직포층(I층)용의 극세 섬유 웨브를 얻기 위해, PET의 용액(OCP를 용매로서 이용하며, 온도 35℃에서 측정한 용액 점도: ηsp/c=0.50를 갖는 것)을 이용하여, 방사 온도 300℃, 가열 공기 1000 Nm³/hr/m의 조건하에서, 이동하는 포집 네트를 향하여 압출하여, 멜트 블로운법에 따라 방사하였다. 이때, 멜트 블로운 노즐로부터 극세 섬유 웨브까지의 거리를 100 ㎜로 하고, 멜트 블로운 노즐 직하의 포집면에 있어서의 흡인력을 0.2 ㎪, 풍속을 7 m/sec로 설정하였다. 섬유 직경 및 결정화도의 조정은, 가열 공기량을 조정함으로써 행한다.

[0098] 다음에 열 가소성 수지 섬유로 구성되는 부직포층(II층)을 얻기 위해, 범용적인 PET(열 가소성 수지로서)의 용액(OCP를 용매로서 이용하며, 온도 35℃에서 측정한 용액 점도: ηsp/c=0.67를 가짐)(용액 점도는 온도 35℃의 항온 수조 중의 점도관에서 측정함. 이하 동일함.)을 이용하여, 스펀 본드법에 따라, 방사 온도 300℃에서, 필라멘트군을, 방사 속도 4500 m/분으로 방사하여, 극세 섬유 웨브 상에 분무하였다. 계속해서, 코로나 대전으로 섬유를 3 μC/g 정도 대전시켜 필라멘트군을 충분히 개섬시켜, 극세 섬유로 구성되는 부직포층(I층)/열 가소성 수지 장섬유로 구성되는 부직포층(II층)으로 이루어지는 적층 웨브를 얻었다. 섬유 직경의 조정은, 견인 조건을 바꿈으로써 행하였다.

[0099] 또한, 상기에서 얻은 적층 웨브 상에, 상기 부직포층(I층)으로서의 극세 섬유 웨브의 형성과 동일한 방법으로, 부직포층(I층)을 소정의 섬유 직경 및 단위 중량이 되도록 적층하였다. 이에 의해, I층/II층/I층으로 이루어지는 적층 웨브를 얻었다. 얻어진 적층 웨브를, 표 1에 나타내는 조건으로 플랫 롤로 열 접착한 후, 캘린더 롤로, 원하는 두께가 되도록 두께를 조정하며 겉보기 밀도를 조정하여, 적층 부직포를 얻었다. 상기 기본 조건 하, 가공 조건을 바꾸어, 각종 부직포를 얻었다(실시예 1~11). 얻어진 적층 부직포의 구성 및 형성 조건을 표 1에 나타낸다.

[0100] 〔실시예 12〕

[0101] 부직포층(I층)으로서, 실시예 1과 마찬가지로, 부직포층(I)층이 되는 멜트 블로운 섬유 웨브를 제작하고, 부직포층(II층)으로서, 섬유 직경 18 ㎛, 섬유 길이 5 ㎜의 co-PET/PET 시스-코어 구조의 단섬유를 얻었다. 구체적으로는, 초조법(抄造法)에 따라, 네트 상에 30 g/㎡가 되도록 포집하고, 탈수 건조 후, 에어스루 방식(180℃, 5 m/분)으로 섬유끼리를 융착시켜, 부직포층(I층)/단섬유 웨브(II층)를 얻었다. 또한 상기에서 얻은 웨브 상에, 실시예 1과 동일하게 제작한 부직포층(I층)을 적층시켜, 3층으로 이루어지는 적층 웨브를 얻었다. 얻어진 적층 웨브를, 플랫 롤 및 캘린더 롤로 열 접착하여, 적층 부직포를 얻었다. 적층 부직포의 구성 및 형성 조건을, 표 1에 나타낸다. 또한 표 1 중, 시스-코어 구조의 단섬유의 융점은, 시스/코어의 순으로 기재하고 있다(이하 동일함).

[0102] 〔실시예 13〕

[0103] 열 가소성 수지로서 PPS(폴리플라스틱사 제조 포트론)를 이용하였다. 부직포를 형성하는 조건은, 이하와 같다.

[0104] I층: 수지의 용융 점도: 670 g/10분(상기와 동일한 방법으로 측정, 측정 조건: 하중 5 ㎏, 온도 315.6℃), 방사 온도: 340℃, 가열 공기 온도: 390℃, 가열 공기량: 1000 Nm³/hr/m.

[0105] II층: 수지의 용융 점도: 70 g/10분(모세관 레오미터를 이용하여 측정, 측정 조건: 하중 5 ㎏, 온도 315.6℃), 방사 온도: 320℃, 방사 속도: 8000 m/분.

[0106] 또한, 플랫 롤에 의한 열 접착 조건은, 선압: 260 N/㎝, 롤 온도: 상/하=150℃/150℃로 하고, 캘린더 조건은, 선압: 350 N/㎝, 롤 온도: 상/하=70℃/70℃로 하였다. 적층 부직포를 형성하는 조건 및 그 성능을, 각각 표 1에 나타낸다. 그 외의 조건은, 실시예 1과 동일하게 하였다. 또한, 전기 특성을, 표 4에 나타낸다.

[0107] 〔실시예 14〕

[0108] 열 가소성 수지로서 PP(니혼폴리프로사 제조)를 이용하였다. 부직포를 형성하는 조건은, 이하와 같다.

[0109] I층: 수지의 용융 점도: 1500 g/10분(상기와 동일한 방법으로 측정, 측정 조건: 하중 2.1 ㎏, 온도 230℃), 방사 온도: 295℃, 가열 공기 온도: 320℃, 가열 공기량: 1050 Nm³/hr/m.

[0110] II층: 수지의 용융 점도: 43 g/10분(상기와 동일하게 측정, 측정 조건: 하중 2.1 ㎏, 온도 230℃), 방사 온도: 230℃, 방사 속도: 3300 m/분.

[0111] 또한, 플랫 롤에 의한 열 접착 조건은, 선압: 260 N/㎝, 롤 온도: 상/하=90℃/90℃, 캘린더 조건은, 선압: 350 N/㎝, 롤 온도: 상/하=40℃/40℃로 하였다. 적층 부직포를 형성하는 조건 및 그 성능을, 각각 표 1에 나타낸다. 그 외의 조건은, 실시예 1과 동일하게 하였다. 또한, 전기 특성을, 표 4에 나타낸다.

[0112] 〔실시예 15〕

[0113] 물 1000 g, 무기 미립자로서 구형 실리카 1000 g, 및 바인더로서 SBR 라텍스(무기 미립자 100 질량부에 대하여 SBR 고형분이 3 질량부)를 용기에 넣어, 쓰리원 모터로 1시간 교반하여 분산시켜, 균일한 슬러리를 얻었다. 이 슬러리 중에, 실시예 1과 동등한 방법으로 얻어진 부직포를 통과시켜, 인상 도포에 의해 슬러리를 도포한 후 소정의 간격의 갭을 통과시켜, 100도에서 건조하여, 세퍼레이터를 제작하였다.

[0114] 〔실시예 16〕

[0115] 섬유량이 다른 것 이외에는 실시예 15와 동일한 방법으로 적층 부직포를 제작하여, 실시예 15와 동일한 방법으로, 무기물을 코팅함으로써 얻어졌다. 얻어진 적층 부직포의 구성 및 그 형성 조건을, 표 1에 나타낸다.

[0116] 〔실시예 17〕

[0117] 실시예 1~11과는 달리, 2층 구조(I층 및 II층)의 적층 부직포로 하고, 그 외에는, 실시예 1~11과 동일한 조건을 이용하였다. 적층 부직포의 구성 및 형성 조건을, 표 1에 나타낸다.

[0118] 〔실시예 18〕

[0119] 실시예 17과 동일한 방법으로 적층 부직포를 제작하고, 실시예 15와 동일한 방법으로, Si의 산화물 입자를 갖는 무기물을 코팅함으로써 얻어졌다. 얻어진 적층 부직포의 구성 및 그 형성 조건을, 표 1에 나타낸다.

[0120] 〔실시예 19〕

[0121] 실시예 1~11과는 달리, 극세 섬유 I층을 중간층에 포함하는 3층 구조(II층-I층-II층)의 적층 부직포로 하였다. 제작 방법으로서는, 우선 II층을 스펀 본드법에 따라 형성하여 웨브를 얻었다. 다음에, 그 II층 상에, 멜트 블로운법에 따라 방사하여 얻어진 웨브 상에 분무하여, II층/I층으로 이루어지는 적층 웨브를 얻었다. 더욱, 상기에서 얻은 적층 웨브 상에 직접, 상기 부직포층(II층)의 형성과 동일한 방법으로, 적층하였다. 이에 의해, II층/I층/II층으로 이루어지는 적층 웨브를 얻었다. 그 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 적층 부직포를 제작하였다. 얻어진 적층 부직포의 구성 및 그 형성 조건을, 표 1에 나타낸다.

[0122] 〔실시예 20〕

[0123] 실시예 19와 동일한 방법으로 적층 부직포를 제작하고, 실시예 15와 동일한 방법으로, Si의 산화물 입자를 갖는 무기물을 코팅함으로써 얻어졌다. 얻어진 적층 부직포의 구성 및 그 형성 조건을, 표 1에 나타낸다.

[0124] 〔실시예 21〕

[0125] 섬유량이 다른 것 이외에는 실시예 19와 동일한 방법으로 적층 부직포를 제작하고, 실시예 15와 동일한 방법으로, Si의 산화물 입자를 갖는 무기물을 코팅함으로써 얻어졌다. 얻어진 적층 부직포의 구성 및 그 형성 조건을, 표 1에 나타낸다.

[0126] 〔실시예 22~41〕

[0127] 열 가소성 수지 섬유로 구성되는 부직포층(II층)으로서, 코로나 대전으로 섬유를 3 μC/g 정도 대전시킨 직후에도 3에 나타내는 바와 같은 평판형〔평판의 필라멘트에 대한 경사각 4°〕의 분산 장치를 이용한 것 이외에는 실시예 1~11, 13~21과 동일한 방법으로 적층 부직포를 작성하였다. 얻어진 적층 부직포의 구성 및 그 형성 조건을, 표 2에 나타낸다.

[0128] 〔실시예 42, 43〕

[0129] 캘린더 조건을 변경한 것 이외에는 실시예 41과 동일한 방법으로 적층 부직포를 제작하였다. 얻어진 적층 부직포의 구성 및 그 형성 조건을, 표 2에 나타낸다.

[0130] 〔실시예 44〕

[0131] 섬유량을 변경한 것 이외에는 실시예 43과 동일한 방법으로 적층 부직포를 제작하였다. 얻어진 적층 부직포의 구성 및 그 형성 조건을, 표 2에 나타낸다.

[0132] 〔실시예 45～47〕

[0133] 섬유량, 섬유 직경 및 캘린더 가공의 조건을 변경한 것 이외에는 실시예 39와 동일한 방법으로 적층 부직포를 제작하였다. 얻어진 적층 부직포의 구성 및 그 형성 조건을, 표 2에 나타낸다.

[0134] 〔실시예 48～50〕

[0135] 실시예 45～47에서 얻어진 부직포를 실시예 15와 동일한 방법으로 무기 코팅 처리를 실시하여, 세퍼레이터를 제작하였다. 얻어진 적층 부직포의 구성 및 그 형성 조건을, 표 2에 나타낸다.

[0136] 〔비교예 1〕

[0137] 부직포로서, 아사히카세이센이 제조의 스펀 본드 부직포(E05025, 섬유 직경 16 ㎛, 단위 중량 25 g/㎡)를 이용하여, 부직포층(II층)만으로 이루어지는 부직포의 예로 하였다. 부직포의 구성을, 표 3에 나타낸다.

[0138] 〔비교예 2〕

[0140] *극세 섬유 부직포층(I층)을, 실시예 1의 I층과 동일한 수지를 이용하여, 방사 온도 300℃, 가열 공기 1000 Nm³/hr/m의 조건 하에서, 멜트 블로운법에 따라 방사하여, 네트 상에 분무함으로써 형성하였다. 이때, 멜트 블로운 노즐로부터 웨브까지의 거리를 100 ㎜로 하고, 멜트 블로운 노즐 직하의 포집면에 있어서의 흡인력을 0.2 ㎪, 풍속을 7 m/초로 설정하였다. 섬유 직경 및 결정화도의 조정은, 토출량을 바꿈으로써 행하여, I층만으로 이루어지는 부직포를 얻었다. 부직포의 구성 및 그 형성 조건을, 표 3에 나타낸다.

[0141] 〔비교예 3〕

[0142] 각 층의 섬유량을 변경하는 것 이외에는, 실시예 18과 동일한 방법으로 적층 부직포를 제작하여, 총평량을 20 g/㎡로 하였다.

[0143] 〔비교예 4〕

[0144] 섬유 직경 16 ㎛, 섬유 길이 5 ㎜의 PET 단섬유를, 초조법으로, 25 g/㎡가 되도록 네트 상에 포집하여 웨브를 얻었다. 또한 이때, 섬유끼리가 흩어지지 않도록, 또한 부직포 강도를 유지하기 위해, 바인더로서 폴리비닐알코올(용해 온도 70℃)을 이용하여, 전체의 단위 중량을 33 g/㎡로 하였다. 이 웨브를 탈수 건조 후, 캘린더 롤로 열압착하여, 부직포층(II층)만으로 이루어지는 부직포를 얻었다. 부직포의 구성 및 그 형성 조건을, 표 3에 나타낸다.

[0145] 〔비교예 5〕

[0146] 부직포로서, 레이온 섬유로 이루어지는 습식 부직포(섬유 직경 8 ㎛, 단위 중량 16 g/㎡)를 이용하였다. 부직포의 구성을, 표 3에 나타낸다.

[0147] 〔비교예 6〕

[0148] 시판되어 있는 폴리에틸렌 미다공막(단위 중량 15 g/㎡, 두께 25 ㎛, 겉보기 밀도 0.6 g/㎤)을 이용하였다.

[0149] 〔비교예 7〕

[0150] PET 단섬유량을 12 g/㎡, 전체의 단위 중량을 15 g/㎡로 한 것 이외에는 비교예 4와 동일한 방법으로 단섬유 부직포를 얻었다.

[0151] 〔비교예 8〕

[0152] PET 단섬유량을 8 g/㎡, 전체의 단위 중량을 10 g/㎡로 한 것 이외에는 비교예 4와 동일한 방법으로 단섬유 부직포를 얻었다.

[0153] 〔비교예 9〕

[0154] 비교예 8과 동일한 방법으로 단섬유 부직포를 얻었다. 이 부직포에 실시예 15와 동일한 방법으로 무기 코팅 처리를 실시하였다.

[0155] 상기와 같이 제작한 세퍼레이터에 대해서, 이하와 같이 그 특성을 평가하였다. 그 결과를 표 4～6에 나타낸다. 또한, 표 1～3에 기재한 섬유 직경 및 융점에 대해서도, 이하에 그 측정법을 기재하였다[각각 (4) 및 (8)]. 또

한, 텍스춰의 변동 계수에 대해서는, 상기에 기재된 방법으로 측정하였다.

[0156] (1) 단위 중량 (g/㎡)

[0157] JIS L-1906에 규정된 방법에 따라, 세로 20 ㎝×가로 25 ㎝의 시험편을, 시료의 폭 방향 1 m당 3부분, 길이 방향 1 m당 3부분의, 계 1 m×1 m당 9부분 채취하여 질량을 측정하고, 그 평균값을 단위 면적당의 질량으로 환산하여 구하였다.

[0158] (2) 두께(㎜)

[0159] JIS L-1906에 규정된 방법에 따라, 폭 1 m당 10부분의 두께를 측정하고, 그 평균값을 구하였다. 하중은 9.8 kPa에서 행하였다.

[0160] (3) 겉보기 밀도(g/㎤)

[0161] 상기 (1)에서 측정한 단위 중량(g/㎡), 상기 (2)에서 측정한 두께(㎛)를 이용하여, 이하의 식에 따라 산출하였다.

[0162] 겉보기 밀도=(단위 중량)/(두께)

[0163] (4) 섬유 직경(㎛)

[0164] 시료(부직포)의 각 단부 10 ㎝를 제외하고, 시료의 폭 20 ㎝마다의 구역으로부터, 각각 한 변이 1 ㎝인 정사각형의 시험편을 절취하였다. 각 시험편에 대해서, 마이크로 스코프로 섬유의 직경을 30점 측정하여, 측정값의 평균값(소수점 제2위를 반올림)을 산출하여, 시료를 구성하는 섬유의 섬유 직경으로 하였다.

[0166] *(5) 개공 직경 분포(평균 유량 구멍 직경 및 최대 구멍 직경)

[0167] PMI사의 펌 포로미터(형식: CFP-1200AEX)를 이용하였다. 측정에는 침액에 PMI사 제조의 실위크(SILWICK)를 이용하고, 시료를 액에 침지하여 충분히 탈기한 후, 측정하였다.

[0168] 본 측정 장치는, 필터를 시료로 한다. 표면 장력이 기지의 액체에 필터를 침지하고, 필터의 모든 세공을, 그 액체의 막으로 덮은 상태로부터, 그 필터에 압력을 가하여, 액막이 파괴되는 압력과 액체의 표면 장력으로부터 계산되는 세공의 구멍 직경을 측정한다. 계산에는 하기의 수식을 이용한다.

[0169] $d=C \cdot r/P$

[0170] (식 중, d(단위: ㎛)는 필터의 구멍 직경, r(단위: N/m)은 액체의 표면 장력, P(단위: Pa)는 그 구멍 직경의 액막이 파괴되는 압력, C는 정수이다.)

[0171] 여기서는, 액체에 침지한 필터에 가하는 압력(P)을 저압으로부터 고압으로 연속적으로 변화시킨 경우의 유량(젖음 유량)을 측정한다. 초기의 압력에서는, 가장 큰 세공의 액막이라도 파괴되지 않기 때문에 유량은 0이다. 압력을 올려 가면, 가장 큰 세공의 액막이 파괴되어, 유량이 발생한다(버블 포인트). 더욱 압력을 올려 가면, 각 압력에 따라 유량은 증가한다. 가장 작은 세공의 액막이 파괴되었을 때의 압력에 있어서의 유량이, 마른 상태의 유량(건조 유량)과 일치한다.

[0173] *본 측정 장치에 의한 측정 방법에서는, 어떤 압력에 있어서의 젖음 유량을, 동압력에서의 건조 유량으로 나눈 값을 누적 필터 유량(단위: %)이라고 부른다. 누적 필터 유량이 50%가 되는 압력으로 파괴되는 액막의 구멍 직경을, 평균 유량 구멍 직경이라고 부른다. 이 평균 유량 구멍 직경을, 본 발명의 적층 부직포의 평균 유량 구멍 직경으로 하였다.

[0174] 본 발명의 적층 부직포의 최대 구멍 직경은, 부직포를 상기 필터 시료로서 측정하고, 누적 필터 유량이 50%인 -2σ의 범위, 즉, 누적 필터 유량이 2.3%가 되는 압력으로 파괴되는 액막의 구멍 직경으로 하였다. 상기 측정 방법으로, 각 샘플에 대해서 3점 측정을 행하고, 그 평균값을 평균 유량 구멍 직경으로 하였다.

[0175] (6) 인장 강도(kg/1.5 ㎝)

[0176] 시료(부직포)의 각 단부 10 ㎝를 제외하고, 폭 1.5 ㎝×길이 20 ㎝의 시험편을, 1 m 폭에 대해 5부분 절취하였다. 시험편이 파단할 때까지 하중을 부가하여, MD 방향의 시험편의 최대 하중 시의 강도의 평균값을 구하였다.

[0177] (7) 천공 강도

[0178] 시료(부직포)의 각 단부 10 ㎝를 제외하고, 폭 1.5 ㎝×길이 20 ㎝의 시험편을, 1 m 폭에 대해 5부분 절취하였다. 시험편에 압축 100 ㎏ 셀, 50 m/min으로 하중을 부가하여, 시험편이 관통되기까지의 하중을 천공 강도로 하였다.

[0179] (8) 융점(℃)

[0180] 하기의 측정기로 측정을 행하여, 융해 피크의 도입 부분에 있어서의 변곡점의 접근선과 Tg보다 높은 온도 영역에서의 베이스 라인이 교차하는 온도를 융점으로 하였다.

[0181] 시차 주사 열량계(SII 나노 테크놀로지사 제조의 DSC210)를 사용하여, 하기의 조건으로 측정하였다.

[0182] 측정 분위기: 질소 가스 50 ㎖/분, 승온 속도: 10℃/분, 측정 온도 범위: 25℃~300℃.

[0183] (9) 흡입 높이 측정

[0184] 시료(부직포)의 폭 방향으로 긴 시험편(폭 약 2.5 ㎝×길이 20 ㎝)을, 1 m 폭에 대해 3점 채취하여, JIS L-1907 섬유 제품의 흡수성 시험 방법에 기재된 바이렉법(Byreck Method)에 준하여 측정을 행하였다. 흡입 용액에는, 기준액(젖음 지수 표준액 50 mN/m을 사용. 이하, 기준액으로 함)을 사용하여, 10분 후의 흡입 높이를 측정하고, 그 평균값으로서 흡입 높이를 구하였다.

[0185] (10) 접촉각 측정

[0186] 시료(부직포)를 1 m 폭에 대해 3점 채취하고, 접촉각 측정기를 이용하여 측정을 행하였다. 적하 용액에는 기준액을 사용하고, 100 ㎳의 용액과 부직포의 접촉각을 측정하여, 그 평균값으로서 접촉각을 구하였다.

[0187] 다음에 상기 순서에 따라 얻어진 세퍼레이터를 이용하여 코인 셀을 제작하여, 전기 특성 평가를 행하였다. 코인 셀의 제조법, 평가 방법을 이하에 나타낸다.

[0188] (11) 코인 셀의 제작

[0189] 호센(주) 제조의 리튬코발트 산화물(LiCoO2) 두께가 40 ㎛인 정극을 사용하여, 직경 1.59 ㎝의 원형으로 펀칭하고, 또한, 호센(주) 제조의 두께가 50 ㎛인 흑연 부극을 사용하여, 직경 1.62 ㎝의 원형으로 펀칭하고, 다음에, 각 실시예·비교예의 세퍼레이터용 필름을 직경 2.4 ㎝로 펀칭하여, 정극 활물질과 부극 활물질면이 대향하도록, 밑에서부터 부극, 세퍼레이터, 정극의 순서로 중첩하여, 덮개를 갖는 스테인레스 금속제 소용기에 수납하였다. 용기와 덮개는 절연되고, 용기는 부극의 구리박과, 덮개는 정극의 알루미늄박과 접하고 있다. 이 용기 내에 에틸렌카르보네이트:디메틸카르보네이트=3:7(체적비)의 혼합 용매에 용질로서 LiPF6를 농도 1 M/L이 되도록 용해시킨 전해액을 코인 셀에 주입하여 밀폐하였다.

[0190] (12) 레이트 특성 평가

[0191] 세퍼레이터를 18 ㎜Φ, 상기 정극 및 상기 부극을 16 ㎜Φ의 원형으로 절취하고, 정극과 부극의 활물질면이 대향하도록, 정극, 세퍼레이터, 부극의 순으로 중첩하여, 덮개를 갖는 스테인레스 금속제 용기에 수납하였다. 용기와 덮개는 절연되어 있고, 용기는 부극의 구리박과, 덮개는 정극의 알루미늄박과 접하고 있었다. 이 용기 내에 상기 비수 전해액을 주입하여 밀폐하였다. 실온에서 1일 방치한 후, 25℃ 분위기 하, 1.1 A(1.0 C)의 전류값으로 전지 전압 3.6 V까지 충전하고, 더욱 3.6 V를 유지하도록 하여 전류값을 1.1 A로부터 낮추기 시작한다고 하는 방법으로, 합계 3시간 충전을 행하였다. 다음에 1.1 A(1.0 C), 또는 11.0 A(10 C)의 전류값으로 전지 전압 2.0 V까지 방전시켜, 1 C 방전 용량, 또는 10 C 방전 용량을 얻었다.

[0192] 1 C 방전 용량에 대한 10 C 방전 용량의 비율을 용량 유지율(%)로 정의하여, 레이트 특성의 지표로서 이용하였다.

[0193] (13) 미단락성의 평가

[0194] 상기 측정을 실시하였을 때, 세퍼레이터가 단락하여 버린 개수가, 5개 중 0개이면 ○, 불량품이 1개라도 있는 경우 ×로 정의하였다.

[0195] 이들 순서로 얻어진 코인 셀의 전기 특성 결과를 표 4~6에 나타낸다. 또한, 여기에 나타낸 실시예 및 비교예의 시험 결과는, 코인 셀 5개의 평균으로 하였다.

[0196] 이상의 결과를 표 1~6에 나타낸다.

표 1

층 구성															융성 조건	
		I층				II층				I층					플랫 롤 접합 조건 상: 코트면/ 하: 비코트면	캘리더 조건 상: 코트면/ 하: 비코트면
규정		섬유종	섬유 직경	섬유량	융점	섬유종	섬유 직경	섬유량	중량 비율	융점	섬유종	섬유 직경	섬유량	융점	온도 상/하	온도 상/하
단위			μm	g/m²	℃		μm	g/m²	%	℃		μm	g/m²	℃	℃	℃
실시예 1		PET/MB	1.6	5.00	260	PET/SB	12.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	5.00	260	120/120	70/70
실시예 2		PET/MB	1.6	6.00	260	PET/SB	12.0	6.00	50	260	PET/MB	1.6	6.00	260	140/140	100/100
실시예 3		PET/MB	0.3	2.00	260	PET/SB	12.0	2.00	50	260	PET/MB	0.3	2.00	260	90/90	50/50
실시예 4		PET/MB	1.6	5.00	260	PET/SB	12.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	5.00	260	100/100	40/40
실시예 5		PET/MB	1.6	5.00	260	PET/SB	12.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	5.00	260	140/140	70/70
실시예 6		PET/MB	1.6	5.00	260	PET/SB	20.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	5.00	260	115/115	70/70
실시예 7		PET/MB	1.6	5.00	260	PET/SB	8.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	5.00	260	125/125	70/70
실시예 8		PET/MB	3.5	5.00	260	PET/SB	16.0	5.00	50	260	PET/MB	3.5	5.00	260	120/120	75/75
실시예 9		PET/MB	0.3	5.00	260	PET/SB	16.0	5.00	50	260	PET/MB	0.3	5.00	260	120/120	60/60
실시예 10		PET/MB	1.6	6.80	260	PET/SB	16.0	1.36	9	260	PET/MB	1.6	6.80	260	140/140	100/100
실시예 11		PET/MB	0.3	1.36	260	PET/SB	12.0	12.28	91	260	PET/MB	0.3	1.36	260	130/130	70/70
실시예 12		PET/MB	1.6	2.50	260	co-PET:PET	16.0	10.00	50	160~260	PET/MB	1.6	2.50	260	90/90	50/50
실시예 13		PPS/MB	1.6	5.00	285	PPS/MB	12.0	5.00	50	285	PPS/MB	1.6	5.00	285	150/150	70/70
실시예 14		PP/MB	1.6	5.00	260	PP/SB	12.0	5.00	50	160	PP/MB	1.6	5.00	260	90/90	40/40
실시예 15		PET/MB	1.6	5.00	260	PET/SB	12.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	5.00	260	120/120	70/70
실시예 16		PET/MB	1.6	2.50	260	PET/SB	12.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	2.50	260	120/120	70/70
		II층				I층				II층						
실시예 17		PET/SB	12.0	5.00	260	PET/MB	0.3	10.00	50	260	-	-	-	-	50/140	50/190
실시예 18		PET/SB	12.0	5.00	260	PET/MB	0.3	10.00	50	260					50/140	50/190
실시예 19		PET/SB	12.0	6.30	260	PET/MB	0.3	2.50	12	260	PET/SB	12.0	6.30	260	140/140	200/200
실시예 20		PET/SB	12.0	6.25	260	PET/MB	1.6	2.50	12	260	PET/SB	12.0	6.30	260	140/140	200/200
실시예 21		PET/SB	12.0	3.80	260	PET/MB	1.6	2.50	12	260	PET/SB	12.0	3.80	260	140/140	200/200

실시예 1~21에 있어서는, II층 제조 시에 분산판을 이용하지 않았다.
플랫 롤 및 캘린더 롤의 선압은, 각각 모두 260 N/cm 및 350 N/cm였다.

[0197]

표 2

	층구성																융착 조건	
	I층				II층					III층							롤렛 롤 접합 조건 상:코트면/하:비코트면	캘리더 조건 상:코트면/하:비코트면
규정	섬유종	섬유 직경	섬유량	융점	섬유종	섬유 직경	섬유량	중량 비율	융점	섬유종	섬유 직경	섬유량	융점	온도 상/하		온도 상/하	
단위		μm	g/m²	℃		μm	g/m²	%	℃		μm	g/m²	℃	℃		℃	
실시예22	PET/MB	1.6	5.00	260	PET/SB	12.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	5.00	260	120/120		70/70	
실시예23	PET/MB	1.6	6.00	260	PET/SB	12.0	6.00	50	260	PET/MB	1.6	6.00	260	140/140		100/100	
실시예24	PET/MB	0.3	2.00	260	PET/SB	12.0	2.00	50	260	PET/MB	0.3	2.00	260	90/90		50/50	
실시예25	PET/MB	1.6	5.00	260	PET/SB	12.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	5.00	260	100/100		40/40	
실시예26	PET/MB	1.6	5.00	260	PET/SB	12.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	5.00	260	140/140		70/70	
실시예27	PET/MB	1.6	5.00	260	PET/SB	20.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	5.00	260	115/115		70/70	
실시예28	PET/MB	1.6	5.00	260	PET	8.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	5.00	260	125/125		70/70	
실시예29	PET/MB	3.5	5.00	260	PET/SB	16.0	5.00	50	260	PET/MB	3.5	5.00	260	120/120		75/75	
실시예30	PET/MB	0.3	5.00	260	PET/SB	16.0	5.00	50	260	PET/MB	0.3	5.00	260	120/120		60/60	
실시예31	PET/MB	1.6	6.80	260	PET/SB	16.0	1.36	9	260	PET/MB	1.6	6.80	260	140/140		100/100	
실시예32	PET/MB	0.3	1.36	260	PET/SB	12.0	12.28	91	260	PET/MB	0.3	1.36	260	130/130		70/70	
실시예33	PET/MB	1.6	2.50	260	co-PET:PET	16.0	10.00	50	160:260	PET/MB	1.6	2.50	260	90/90		50/50	
실시예34	PP/MB	1.6	5.00	260	PP/SB	12.0	5.00	50	160	PP/MB	1.6	5.00	260	90/90		40/40	
실시예35	PET/MB	1.6	5.00	260	PET/SB	12.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	5.00	260	120/120		70/70	
실시예36	PET/MB	1.6	2.50	260	PET/SB	12.0	5.00	50	260	PET/MB	1.6	2.50	260	120/120		70/70	
	I1층				I층					II1층							
실시예37	PET/SB	12.0	5.00	260	PET/MB	0.3	10.00	50	260	-				50/140		50/190	
실시예38	PET/SB	12.0	5.00	260	PET/MB	0.3	10.00	50	260					50/140		50/190	
실시예39	PET/SB	12.0	6.30	260	PET/MB	0.3	2.50	17	260	PET/SB	12.0	6.30	260	140/140		200/200	
실시예40	PET/SB	12.0	6.25	260	PET/MB	1.6	2.50	17	260	PET/SB	12.0	6.30	260	140/140		200/200	
실시예41	PET/SB	12.0	3.80	260	PET/MB	1.6	2.50	25	260	PET/SB	12.0	3.80	260	140/140		200/200	
실시예42	PET/SB	12.0	3.80	260	PET/MB	1.6	2.50	25	260	PET/SB	12.0	3.80	260	140/140		200/200	
실시예43	PET/SB	12.0	3.80	260	PET/MB	1.6	2.50	25	260	PET/SB	12.0	3.80	260	140/140		220/210	
실시예44	PET/SB	12.0	3.00	260	PET/MB	1.6	2.00	25	260	PET/SB	12.0	3.00	260	140/140		210/220	
실시예45	PET/SB	12.0	3.80	260	PET/MB	0.3	2.50	25	260	PET/SB	12.0	3.80	260	140/140		220/210	
실시예46	PET/SB	12.0	3.00	260	PET/MB	0.8	4.00	40	260	PET/SB	12.0	3.00	260	140/140		220/210	
실시예47	PET/SB	8.0	2.50	260	PET/MB	1.2	5.00	50	260	PET/SB	12.0	2.50	260	140/140		220/210	
실시예48	PET/SB	12.0	3.80	260	PET/MB	0.3	2.50	25	260	PET/SB	12.0	3.80	260	140/140		220/210	
실시예49	PET/SB	12.0	3.00	260	PET/MB	0.8	4.00	40	260	PET/SB	12.0	3.00	260	140/140		220/210	
실시예50	PET/SB	8.0	2.50	260	PET/MB	1.6	5.00	50	260	PET/SB	12.0	2.50	260	140/140		220/210	

실시예 22~50에 있어서는, I층 제조 시에 분산판을 이용하였다.

실시예 21~41에 있어서는, 플랫 롤 및 캘리더 롤의 선압은, 각각 모두 260 N/㎝ 및 350 N/㎝였다.

실시예 42~50에 있어서는, 플랫 롤 및 캘리더 롤의 선압은, 각각 모두 260 N/㎝ 및 500 N/㎝였다

[0198]

표 3

구성																형성 조건	
	II층				I층					III층					롤랙 롤 접합 조건 상: 코트면/하: 비코트면	캘린더 조건 상: 코트면/하: 비코트면	
규정	섬유종	섬유 직경	섬유량	융점	섬유종	섬유 직경	섬유량	중량 비율	융점	섬유종	섬유 직경	섬유량	융점	압력	온도	압력	온도
단위		㎛	g/㎡	℃		㎛	g/㎡	%	℃		㎛	g/㎡	℃	N/cm	℃	N/cm	℃
비교예1	PET/SB	16.0	25	260	-									260	190/190	380	245/245
비교예2	-													260	120/120	340	40/40
비교예3	PET/SB	12.0	8.3	260	PET/MB	1.6	25	100	260	-	-	0	-	260	140/140	350	210/210
비교예4	PET	16.0	25	260	-					PET/SB	12.0	8.3	260	-		250	120/120
비교예5	레이온	8.0	16.0	-										-		-	
비교예6	PE	-	-	-										-		-	
비교예7	PET	8.0	12	260										-		250	120/120
비교예8	PET	8.0	8.0	260										-		250	120/120
비교예9	PET	8.0	8.0	260	-					-				-		250	120/120

비교예 1~9에 있어서는, II층 제조 시에 분산판을 이용하였다.

[0199]

표 4

	단위중량	두께	겉보기밀도	텍스쳐변동계수	강도	천공 강도	평균 유량 구멍	흡입 높이	접촉각	무기 코팅 유무	미단락 유무	레이트 특성
규정					평균값				표면/이면			100/10 유지율
단위	g/m2	μm	g/cm3		N/15mm		μm	mm	°		판정	%
실시예1	15	26.0	0.58	2.04	9.0	212	9.7	33	18/20		O	52
실시예2	18	32.5	0.55	2.10	12.1	302	8.2	40	17/15		O	42
실시예3	6	10.1	0.59	1.88	6.0	169	11.5	18	19/13		O	55
실시예4	15	43.0	0.35	2.08	9.3	237	9.6	27	22/17		O	35
실시예5	15	20.0	0.75	2.00	9.2	199	9.3	48	19/18		O	36
실시예6	15	26.7	0.56	2.31	8.9	203	9.9	29	20/16		O	43
실시예7	15	25.5	0.59	1.80	9.7	233	9.3	37	18/21		O	55
실시예8	15	26.4	0.57	2.18	9.2	211	11.1	20	15/19		O	47
실시예9	15	26.2	0.57	1.74	8.7	217	9.1	39	18/18		O	64
실시예10	15	26.1	0.57	1.98	4.7	277	7.9	49	17/15		O	58
실시예11	15	26.0	0.58	2.28	2.8	198	15.5	22	22/19		O	51
실시예12	15	34.3	0.44	1.00	13.1	233	3.1	33	43/45		O	40
실시예13	15	28.0	0.54	2.41	9.3	231	10.2	30	27/25		O	51
실시예14	15	28.0	0.54	2.31	9.1	206	10.1	31	19/19		O	48
실시예15	15	35.0	0.43	2.04	9.4	347	5.2	35	16/15	O	O	63
실시예16	10	22.0	0.45	2.10	9.5	309	4.9	33	19/16	O	O	62
실시예17	15	49.5	0.30	1.88	25.0	219	6.0	22	55/31		O	40
실시예18	15	49.2	0.30	1.83	24.8	224	6.0	23	51/32	O	O	42
실시예19	15	32.0	0.47	2.07	27.0	399	9.7	21	52/59		O	44
실시예20	15	35.0	0.43	2.04	32.0	403	5.2	13	33/40	O	O	41
실시예21	10	31.8	0.31	2.02	10.3	222	6.3	15	35/39	O	O	71

[0200]

표 5

규정	단위중량	두께	겉보기밀도	탭스춰변동계수	강도 평균값	천공강도	평균유정량	흡입높이	접촉각 표면/이면	무기코팅유무	미단락유무	레이트특성 100C/1C 유지율
실시예22	15	26	0.58	1.52	10.5	251	8.9	33	19/23		○	62
실시예23	18	32.5	0.55	1.58	14.5	303	8.0	40	13/16		○	53
실시예24	6	10.1	0.59	1.43	8.4	201	11.2	18	21/15		○	59
실시예25	15	43.0	0.35	1.60	11.1	271	9.1	27	22/13		○	48
실시예26	15	20.0	0.75	1.58	10.6	221	9.1	48	17/19		○	50
실시예27	15	26.7	0.56	1.68	10.4	253	9.4	29	21/15		○	52
실시예28	15	25.5	0.59	1.56	11.1	281	9.3	37	19/20		○	65
실시예29	15	26.4	0.57	1.63	11.4	231	10.2	20	13/16		○	57
실시예30	15	26.2	0.57	1.37	10.9	241	9.0	39	16/19		○	70
실시예31	15	26.1	0.57	1.39	6.7	299	7.4	49	12/18		○	62
실시예32	15	26.0	0.58	1.62	5.2	226	14.2	22	27/20		○	60
실시예33	15	34.3	0.44	1.64	16.2	271	2.9	33	41/44		○	55
실시예34	15	28.0	0.54	1.68	11.4	241	9.3	31	18/19		○	58
실시예35	15	35.0	0.43	1.52	11.7	371	5.3	35	15/19	○	○	65
실시예36	10	22.0	0.45	1.56	9.7	332	4.0	33	23/22	○	○	69
실시예37	15	49.5	0.30	1.42	29.0	262	5.4	22	51/49		○	50
실시예38	15	49.5	0.30	1.44	27.1	251	5.8	22	43/45	○	○	55
실시예39	15	32.0	0.47	1.51	29.1	459	9.2	21	62/57		○	53
실시예40	15	35.0	0.43	1.49	35.1	446	5.4	13	20/41	○	○	50
실시예41	10	31.8	0.31	1.50	12.1	261	6.2	15	38/29	○	○	73
실시예42	10	20.1	0.50	1.42	11.7	281	7.9	13	31/42	○	○	64
실시예43	10	16.2	0.63	1.47	12.4	331	6.1	13	34/35	○	○	65
실시예44	8	12.5	0.67	1.52	10.1	293	8.5	10	35/45	○	○	70
실시예45	10	20.8	0.48	1.35	11.2	341	2.1	15	31/35		○	62
실시예46	10	19.2	0.52	1.27	10.9	361	1.9	18	34/31		○	66
실시예47	10	19.6	0.51	1.16	10.8	391	3.7	19	36/33		○	69
실시예48	10	20.5	0.49	1.38	11.8	338	2.5	14	38/36	○	○	61
실시예49	10	19.1	0.52	1.31	11.4	356	2.1	19	32/39	○	○	67
실시예50	10	18.9	0.53	1.24	11.2	381	3.5	18	35/39	○	○	72

[0201]

표 6

	규정	단위 중량	두께	걸보기 밀도	텍스쳐 변동계수	강도	최고 강도	평균 유량 직경	흡입높이	접촉각	무기 코팅 유무	미단락 유무	레이트 특성
						평균값				표면/이면			10C/1C 유지율
비교예1		25	112.0	0.22	2.73	56.0	409	40.2	0	58/59		×	24
비교예2		25	38.0	0.66	1.21	5.0	88	5.2	0	32/29		×	54
비교예3		20	35.0	0.57	2.35	35.0	250	7.8	28	20/23		×	43
비교예4		33	42.3	0.59	0.82	32.0	150	40.1	40	12/19		×	42
비교예5		16	43.0	0.37	1.04	36.2	177	-	53	15/13		○	76
비교예6		15	24.3	0.62	-	37.0	352	<1	51	14/13		○	45
비교예7		16	25.0	0.54	0.91	18.3	137	10.2	49	15/16		×	73
비교예8		10	20.0	0.64	0.94	7.2	98	14.7	41	14/14		×	79
비교예9		10	20.0	0.64	0.94	7.5	104	14.6	43	13/19	○	○	79

[0202]

[0203] 또한, 표 1~3에 있어서, PET는 폴리에틸렌테레프탈레이트, MB는 멜트 블로운 웨브, SB는 스펀 본드 웨브를 나타낸다.

[0204] 표 4~6으로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 전지 성능은, 비교예의 것에 비해서 적어도 어느 하나의 항목에 있어서 우수한 성능을 나타내고 있다. 비교예 8, 9와 같이 초조지(抄造紙)에서는 텍스쳐의 변동계수는 양호하여 전지 성능은 높아지지만, 단섬유를 이용하고 있기 때문에 고강도를 유지할 수 없어, 무기 코팅 처리의 공정이나 전지 제작의 공정에서 파단 등의 불량이 발생하는 것이 염려된다.

산업상 이용가능성

[0205] 본 발명의 활용예로서는, 모든 종류의 1차 전지 및 2차 전지, 특히 알칼리 금속계, 예컨대 리튬, 리튬 이온, 리튬 폴리머, 및 알칼리 토류 금속계 등의 전기 화학 소자용 세퍼레이터에 이용된다.

[0206] 본 발명의 세퍼레이터를 이용한 전기 디바이스는, 각종 전자 기기의 분야에 있어서 적합하게 이용된다.

부호의 설명

[0207] 1 극세 섬유로 이루어지는 부직포층

2 부직포층

3 적층 부직포

10 방사구

20 압출 필라멘트

30 에어 서커

40 연속 설치 채널부

50 코로나 대전용 채널 장치

60 분산판

70 대전 필라멘트

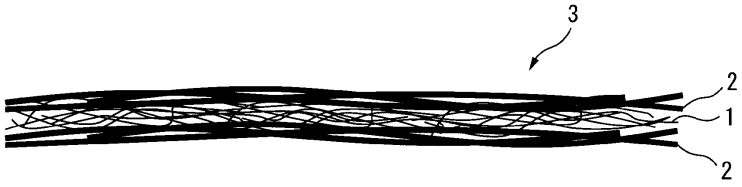
80 포집면

90 웨브

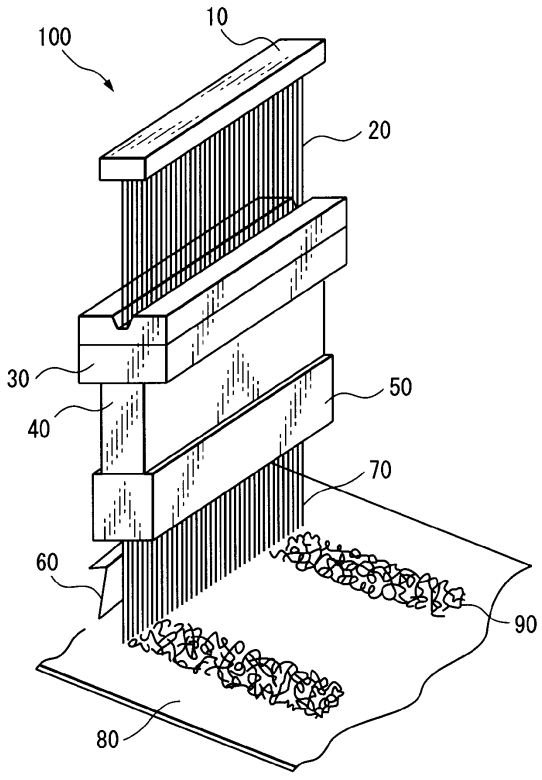
100 스펀 본드 부직포 제조 장치

도면

도면1



도면2



도면3

