



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098594
 (43) 공개일자 2008년11월11일

(51) Int. Cl.
C08J 9/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7018841
 (22) 출원일자 2008년07월30일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년07월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/000043
 국제출원일자 2007년01월31일
 (87) 국제공개번호 WO 2007/088707
 국제공개일자 2007년08월09일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-00024447 2006년02월01일 일본(JP)

(71) 출원인
마루오 칼슘 가부시키키가이샤
 일본 효고켄 아카시시 우오즈미쵸 니시오카 1455
 반지
스미토토 가가꾸 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 주오꾸 신카와 2쵸메 27반 1코
 (72) 발명자
나가마츠, 마코토
 일본 674-0084 효고켄 아카시시 우오즈미쵸 니시
 오카 1455반지마루오 칼슘 가부시키키가이샤 내
시미즈, 세이야
 일본 674-0084 효고켄 아카시시 우오즈미쵸 니시
 오카 1455반지마루오 칼슘 가부시키키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박종혁, 김정옥, 정삼영, 송봉식

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 다공질 수지 필름용 미공 형성제 및 이것을 배합하여이루어지는 다공질 수지 필름용 조성물

(57) 요약

무기 입자로 이루어지며, (a) $0.1 \leq D_{50} \leq 1.5 (\mu\text{m})$ (D_{50} : 마이크로 트랙 FRA에서의 큰 입자측으로부터 기산한 중량 누계 50% 평균 입자 직경(μm)), (b) $D_a \leq 20 (\mu\text{m})$ (D_a : 마이크로 트랙 FRA에서의 최대 입자 직경), (c) $3 \leq S_w \leq 60 (\text{m}^2/\text{g})$ (S_w : 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적), (d) $I_r \geq 1.0 \times 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})$ (I_r : 염산 불용분의 체적 저항률)를 만족하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제.

본 발명의 다공질 수지 필름용 미공 형성제는 콘덴서나 전지 세퍼레이터 등의 전기적 용도에 적합한 다공질 수지 필름을 제공하는 수지 조성물을 제공할 수 있다.

(72) 발명자

가사하라, 히데미츠

일본 674-0084 효고켄 아카시시 우오즈미쵸 니시오
카 1455반지마루오 칼슘 가부시키키가이샤 내

호조, 히사카즈

일본 674-0084 효고켄 아카시시 우오즈미쵸 니시오
카 1455반지마루오 칼슘 가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

무기 입자로 이루어지며, 하기의 식 (a)~(d)를 만족하는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제.

(a) $0.1 \leq D50 \leq 1.5 (\mu\text{m})$

(b) $Da \leq 20 (\mu\text{m})$

(c) $3 \leq S_w \leq 60 (\text{m}^2/\text{g})$

(d) $I_r \geq 1.0 \times 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})$

단, D50: 레이저 회절식(마이크로 트랙 FRA)에서의 입도 분포에 있어서, 큰 입자측으로부터 기산한 중량 누계 50% 평균 입자 직경 (μm)

Da: 레이저 회절식(마이크로 트랙 FRA)에서의 입도 분포에 있어서, 최대 입자 직경 (μm)

Sw: 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적(m^2/g)

Ir: 염산 불용분의 체적 저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)

청구항 2

제 1 항에 있어서, 무기 입자가 탄산 칼슘, 인산 칼슘, 수산화 마그네슘, 황산 바륨으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 무기 입자가 탄산 칼슘인 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 입자가 계면 활성제 (A)와 알칼리 토류 금속에 대하여 킬레이트능을 갖는 화합물 (B)로 표면 처리되어 있는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기의 식 (e)를 만족하는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제.

(e) $1 \leq A_s \leq 4 (\text{mg}/\text{m}^2)$

단,

As: 다음 식에 의해 산출되는 단위 비표면적 당 열감량

$$[(200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C} \text{의 표면 처리된 무기 입자 } 1\text{g 당 열감량}(\text{mg}/\text{g})] / S_w(\text{m}^2/\text{g})$$

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기의 식 (f)를 만족하는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제.

(f) $H_x \leq 500 (\text{ppm})$

단,

Hx: 미공 형성제 500g 중에 함유하는 염산 불용분량

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기의 식 (g)를 만족하는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제.

$$(g) Fc \leq 30(\text{ppm})$$

단,

Fc: 미공 형성제 500g 중에 함유하는 염산 불용성 프리 카본량

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 미공 형성제를 다공질 필름용 수지에 배합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 다공질 필름용 수지가 올레핀계 수지인 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 조성물.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 전지 세퍼레이터용인 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 조성물.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 다공질 수지 필름용 미공 형성제 및 이것을 배합하여 이루어지는 다공질 수지 필름용 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 본 발명의 다공질 필름용 미공 형성제를 구성하는 무기 입자는 조대 입자를 거의 갖지 않으므로 다공질 수지 필름의 강도 열화가 잘 일어나지 않고, 다공질 필름의 공극 직경의 분포 폭이 균일하며 또한 공극 직경을 제어할 수 있으며, 나아가서는 도전성을 갖는 불순물이 매우 적으므로 예컨대 콘덴서나 전지 세퍼레이터 등의 전기 부재 용도에 적합한 다공질 수지 필름을 제공하는 미공 형성제 및 상기 미공 형성제를 배합하여 이루어지는 다공질 수지 필름용 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 합성 수지로 이루어지는 다공질 수지 필름은 정수기나 공기 청정기 등의 여과재, 합성지, 위생 재료, 의료용 재료, 건축용 재료, 농업용 기체 투과성 시트, 각종 전지의 세퍼레이터 등 전해 콘덴서용 세퍼레이터 등의 재료로서 사용되고 있으며, 어느 용도에 있어서도 강도를 유지한 박막화 등 더 많은 개량과 발전이 요구되고 있다.
- <3> 특히 최근 휴대 전화나 노트북 등의 모바일 기기에 사용되고 있는 리튬 2차 전지는 니켈 수소 2차 전지 등에 비하여 용적이나 중량에 대하여 고에너지 밀도를 가지고 있으므로 1990년대 초두에 실용화된 이래 높은 생산량과 사용량의 신장률을 보이고 있다.
- <4> 그리고, 각종 모바일 기기의 더 많은 성능 향상에 따라, 그들의 주전원인 리튬 2차 전지에도 더 많은 성능 향상이 요구되며, 양음의 양 전극과 마찬가지로 다공질 수지 필름으로 이루어지는 세퍼레이터의 요구 물성도 고용량화, 내구성, 안전성 등 다양한 물성이 요구되고 있다.
- <5> 전지 세퍼레이터는 그 본래의 목적인 양극(兩極)의 전기 절연성에 더하여, 이온이 투과하기 쉬울수록 내부 저항이 저하하여 전지로서의 성능이 향상되는 점에서, 보다 얇고, 고풍공률이며, 고통기성을 가질 것이 요망된다.
- <6> 그러나, 세퍼레이터의 기능인 절연성과 내부 저항의 저감은 상반되는 것으로서, 단순히 얇게 한다고 해서 좋은 것도 아니며, 더욱이 치수 안정성, 전해액에 대한 젖음성, 유지성, 내부식성이 양호하며, 화학적, 전기 절연성적으로 안정적일 것이나, 찌름 강도 등의 기계 특성이 뛰어나고, 권회시의 작업성, 비용 등도 고려할 필요가 있다.
- <7> 이에 더하여, 리튬 2차 전지용 세퍼레이터에는 그 안전성 확보라는 관점에서 오접속 등에 의해 이상 전류가 발생하면 전지 내의 온도가 상승하고, 수지가 용융되어 구멍을 막아 전지 반응을 정지시키는 섯다운 기능도 중요한 항목이다.
- <8> 이상의 요구에 대하여, 선택 가능한 수지나 필름의 막두께 등은 용도마다 제한되어 있는 것이 실정이다.

- <9> 현재까지 리튬 2차 전지용 세퍼레이터로서 기저귀나 베드 커버 등의 위생 용품이나 장갑 등의 의료의 소재로서 사용되고 있는 다공질 필름이 사용되고 있다.
- <10> 그러나, 요청되는 요구에 보다 적합한 다공질 필름의 연구 개발이 진척되고 있으며, 예컨대 평균 입자 직경 0.01~10 μm의 수지 입자와 β 핵제를 폴리프로필렌에 배합하여 폴리프로필렌 조성물을 필름으로 가공하고, 이것을 롤 연신하여 다공질 필름을 얻는 방법이 제안된 바 있다(예컨대 특허 문헌 1 참조).
- <11> 더욱이 전지의 내부 저항에 대하여 다공질 필름의 연신 얼룩이나 공공의 크기나 불균일에 착안하여 용융 점도가 높으면서 용융 신률이 낮은 수지를 열가소성 수지로 충전제를 첨가하고, 용융 혼련, 연신을 함으로써 균질성이 높은 다공질 필름을 얻는 방법이 제안된 바 있다(예컨대 특허 문헌 2 참조).
- <12> 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 평 9-176352호 공보
- <13> 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 2002-264208호 공보

발명의 상세한 설명

- <14> (발명이 해결하고자 하는 과제)
- <15> 그러나, 종래의 제조법에 의한 다공질 수지 필름에서는, 점점 진전되는 대용량·고출력화뿐만 아니라, 향후 기대되는 대형 전지나 자동차용 배터리 용도에는 불충분하여 더 많은 개량이 요구되고 있다.
- <16> 예컨대 앞에서 든 특허 문헌 1의 방법에서는, 얻어진 다공질 필름을 세퍼레이터로서 사용한 리튬 전지는, 이유는 확실하지 않으나 전지의 내부 저항이 높아져 양·음 양극의 개량에 의해 얻어진 출력이 낭비되어 버려 세퍼레이터 필름으로서 만족할 수 있는 것이 아니다.
- <17> 또한 특허 문헌 2의 방법으로 다공질 필름을 제조하면, 유기 입자를 사용하면 필름으로부터의 탈락이 발생하기 쉬워, 당초 설계한 공공 직경, 공극률을 유지하기가 어려우며, 전지 세퍼레이터에 사용한 경우, 단락을 일으켜 과방전을 일으키기 때문에 바람직하지 않다. 또한 미공 형성체로서 무기 입자를 첨가하는 경우, 예컨대 천연 광물계는 입도 분포가 총체적으로 넓으며, 일정 이상의 미세 입도를 갖는 물성을 얻으려면 새로운 분쇄·분급 기술이 확립될 때까지 기다려야 한다. 또한 화학 합성계에 있어서도, 일정 이상의 미세 입도를 갖는 분체를 얻을 수는 있어도, 입도의 분산 안정성이라는 면에서 과제가 남겨져 있거나, 순도에 있어서도 도전성을 갖는 불순물이 함유되어 있는 경우가 많아, 충전한 전지의 방전을 초래하거나, 과방전으로 인한 단락을 야기할 위험성이 있는 등 많은 과제가 남겨져 있다.
- <18> 미공을 갖는 필름을 제작하는 현재의 방법을 크게 나누면, 무기 입자를 배합하고 1축 내지 2축으로 연신하여 입자와 수지 사이에 미공(공극)을 생성시키는 방법, 산·알칼리 등에 의해 입자 자체를 용해하는 방법, 열가소성 수지에 후공정으로 용이하게 추출 가능한 왁스계의 첨가제를 가하여 성형을 행하고, 에테르 등의 용매로 제거하는 방법 등이 있다. 어느 방법에 있어서도 필름 중에 형성되는 공극 내지 공공의 크기에 불균일이 적으면서 공극의 필름면 내에서의 분포가 한결같은 다공질 필름으로 할 필요가 있다.
- <19> 이를 위해서는, 필름용 수지 조성물 중에서의 미공 형성체는 입자의 분산성이나 조대 입자가 없는 샤프한 입도 분포가 필요하며, 또한 도전성을 갖는 불순물이 적을 것이 요구된다.
- <20> (과제를 해결하기 위한 수단)
- <21> 본 발명자들은 상기 과제의 해결을 위하여 예의 검토한 결과, 특정한 방법으로 조제한 무기 입자는 조대 입자나 도전성을 갖는 불순물이 매우 적고, 더욱이 상기 다공질 필름용 첨가제를 배합한 다공질 필름용 수지 조성물이 예컨대 1축 내지 2축으로 연신한 필름에 사용된 경우에 양호한 미공을 생성하고, 예컨대 리튬 2차 전지의 세퍼레이터로서 사용된 경우에 양호한 필름 특성을 얻을 수 있는 등 상기 과제가 해결되는 것을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- <22> 즉, 본 발명의 청구항 1은, 무기 입자로 이루어지며, 하기의 식 (a)~(d)를 만족하는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성체를 내용으로 한다.
- <23> (a) $0.1 \leq D_{50} \leq 1.5 (\mu m)$
- <24> (b) $Da \leq 20 (\mu m)$

- <25> (c) $3 \leq S_w \leq 60 (\text{m}^2/\text{g})$
- <26> (d) $I_r \geq 1.0 \times 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})$
- <27> 단, D50: 레이저 회절식(마이크로 트랙 FRA)에서의 입도 분포에 있어서, 큰 입자측으로부터 기산한 중량 누계 50% 평균 입자 직경(μm)
- <28> Da: 레이저 회절식(마이크로 트랙 FRA)에서의 입도 분포에 있어서, 최대 입자 직경(μm)
- <29> Sw: 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적(m^2/g)
- <30> Ir: 염산 불용분의 체적 저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)
- <31> 본 발명의 청구항 2는, 청구항 1에 있어서, 무기 입자가 탄산 칼슘, 인산 칼슘, 수산화 마그네슘, 황산 바륨으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제를 내용으로 한다.
- <32> 본 발명의 청구항 3은, 청구항 1에 있어서, 무기 입자가 탄산 칼슘인 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제를 내용으로 한다.
- <33> 본 발명의 청구항 4는, 청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 무기 입자가 계면 활성제 (A)와 알칼리 토류 금속에 대하여 킬레이트능을 갖는 화합물 (B)로 표면 처리되어 있는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제를 내용으로 한다.
- <34> 본 발명의 청구항 5는, 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서, 하기의 식 (e)를 만족하는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제를 내용으로 한다.
- <35> (e) $1 \leq A_s \leq 4 (\text{mg}/\text{m}^2)$
- <36> 단,
- <37> As: 다음 식에 의해 산출되는 단위 비표면적 당 열감량
- <38> $[(200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C} \text{의 표면 처리된 무기 입자 } 1\text{g 당 열감량}(\text{mg}/\text{g})) / S_w (\text{m}^2/\text{g})]$
- <39> 본 발명의 청구항 6은, 청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서, 하기의 식 (f)를 만족하는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제를 내용으로 한다.
- <40> (f) $H_x \leq 500 (\text{ppm})$
- <41> 단,
- <42> Hx: 미공 형성제 500g 중에 함유하는 염산 불용분량
- <43> 본 발명의 청구항 7은, 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서, 하기의 식 (g)를 만족하는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 미공 형성제를 내용으로 한다.
- <44> (g) $F_c \leq 30 (\text{ppm})$
- <45> 단,
- <46> Fc: 미공 형성제 500g 중에 함유하는 염산 불용성 프리 카본량
- <47> 본 발명의 청구항 8은, 청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항의 미공 형성제를 다공질 필름용 수지에 배합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 조성물을 내용으로 한다.
- <48> 본 발명의 청구항 9는, 청구항 8에 있어서, 다공질 필름용 수지가 올레핀계 수지인 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 조성물을 내용으로 한다.
- <49> 본 발명의 청구항 10은, 청구항 8 또는 청구항 9에 있어서, 전지 세퍼레이터용인 것을 특징으로 하는 다공질 수지 필름용 조성물을 내용으로 한다.
- <50> (발명의 효과)
- <51> 본 발명의 다공질 필름용 미공 형성제를 구성하는 무기 입자는 조대 입자를 거의 갖지 않으므로 다공질 수지 필

름의 강도 열화가 잘 일어나지 않고, 다공질 필름의 공극 직경의 분포 폭이 균일하며 또한 공극 직경을 제어할 수 있고, 나아가서는 도전성을 갖는 불순물이 매우 적으므로 필름용 수지에 배합된 경우에 예컨대 콘덴서나 전지 세퍼레이터 등의 전기 부재 용도로 유용한 다공질 수지 필름을 제공할 수 있다.

<52> (발명을 실시하기 위한 최선의 형태)

<53> 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

<54> 식 (a), (b)는 본 발명의 다공질 수지 필름용 미공 형성제(이하, 단순히 미공 형성제라고 기재하는 경우가 있음.)의 분산 상태를 알 수 있는 지표가 되는 것이다.

<55> 식 (a)는 마이크로 트랙 FRA로 측정된 평균 입자 직경(D50)으로서, 0.1~1.5 μm 일 필요가 있다. 평균 입자 직경(D50)을 0.1 μm 미만으로 하는 것은 기술상 가능하나, 비용이라는 점에서 바람직하지 않으며, 또한 1.5 μm 를 초과하면 1차 입자의 응집체로 구성하는 2차 입자의 응집력이 강하고, 수지 중에서도 2차 입자인 채로 존재하기 때문에 본 발명의 목적 용도로 사용할 수는 없다. 특히 다공질 수지 필름 용도 중에서도 전지 세퍼레이터용은 전지로서의 성능 향상 때문에 박막화, 고공공률, 고통기성이 요구되고 있는데, 절연성이나 찌름 강도 등의 기계 특성에서 보다 1차 입자에 가까운 분산일 필요가 있기 때문에, 바람직하게는 0.1~1.0 μm , 더욱 바람직하게는 0.1~0.7 μm 이다.

<56> 식 (b)는 마이크로 트랙 FRA로 측정하였을 때의 최대 입자 직경(Da)으로서, 20 μm 이하일 필요가 있다. 최대 입자 직경(Da)이 20 μm 를 초과하면 목적 이상의 큰 공공이 형성되는 등의 점에서 지장을 초래하기 때문에 본 발명의 목적 용도에 사용할 수는 없다. 특히 다공질 수지 필름의 용도 중에서도 전지 세퍼레이터용은 큰 공공이 존재하면 단락이 일어나 과방전이 일어나기 쉬워 위험을 수반하기 때문에, 보다 바람직하게는 15 μm 이하, 더욱 바람직하게는 7 μm 이하이다.

<57> 또한, 입도 분포의 측정 방법은 하기에 나타낸 바와 같다.

<58> <측정 방법>

<59> 마이크로 트랙 FRA(레이저 회절식 입도 분포계)로의 측정에 사용하는 매체로서 메탄올을 사용한다. 측정하기 전에, 본 발명의 미공 형성제의 현탁화를 일정하게 하기 위하여, 전처리로서 초음파 분산기((주)닛폰 세이키 세이사쿠쇼 제조 US-300T)를 사용하고, 300 μA 에서 60초간의 일정 조건으로 예비 분산하였다.

<60> 식 (c)는 본 발명의 미공 형성제의 질소 흡착법에 의한 BET 비표면적 (S_w)으로서, 3~60 m^2/g 이 필요하다. 비표면적(S_w)이 3 m^2/g 미만인 경우, 1차 입자가 과도하게 커서 전지 세퍼레이터 필름에 배합되었을 때 목적 이상의 큰 공공을 형성하게 되고, 또한 60 m^2/g 을 초과하면 분산성이라는 점에서 바람직하지 않아 본 발명의 목적 용도에 사용할 수 없다. 따라서, 바람직하게는 5~30 m^2/g , 보다 바람직하게는 7~20 m^2/g 이다. 또한, 본 발명의 BET 비표면적 측정에는 유아사 아이오닉스사 제조 NOVA2000형을 사용하였다.

<61> 식 (d)는 본 발명의 미공 형성제의 염산 불용분에서의 절연성을 수치화한 체적 저항률(Ir)로서, 미공 형성제의 염산 불용분의 체적 저항률(Ir)이 $1.0 \times 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})$ 이상일 필요가 있다. 미공 형성제의 염산 불용분의 체적 저항률이 $1.0 \times 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})$ 미만인 경우, 특히 다공질 수지 필름 용도 중에서도 전지 세퍼레이터용은 내부 방전의 원인이 되기 때문에 본 발명의 목적 용도에 사용할 수 없다. 따라서 바람직하게는 $10 \times 10^6 (\Omega \cdot \text{cm})$ 이상, 보다 바람직하게는 $1.0 \times 10^7 (\Omega \cdot \text{cm})$ 이상이다.

<62> 또한, 본 발명의 체적 저항률의 측정 방법은 하기에 나타내었다.

<63> <측정 방법>

<64> 미공 형성제 중에 함유하는 염산 불용분을 체적 분률 약 65%가 되도록 밀도 조정하여 얻은 셀(정제)을 하이레지스턴스미터(Agilent Technologies사 제조 4339B)로 전압 5V에서의 체적 저항률을 측정하였다.

<65> 또한, 염산 불용분의 채취는 미공 형성제를 적당량의 메탄올(시약 특급)로 잘 섞이게 한 후, 37% 염산(시약 특급)을 첨가하여 미공 형성제를 용해시킨다. 그 용액을 포어 사이즈 10 μm 의 옴니포어멤브레인(MILLIPORE사 제조)으로 여과한다. 미공 형성제가 표면 처리제로 표면 처리되어 있는 경우에는, 여과후 필터 상에 표면 처리제가 잔류하기 때문에 에테르나 메탄올로 충분히 세정할 필요가 있다. 그 후 건조, 칭량시켜 염산 불용분을 채취

하였다.

- <66> 본 발명의 미공 형성제로는 탄산 칼슘, 황산 바륨, 수산화 마그네슘, 인산 칼슘, 탈사이트 화합물, 염기성 탄산 마그네슘, 실리카, 산화 티타늄, 수산화 알루미늄, 베마이트, 알루미늄, 탈크, 클레이 등을 들 수 있다. 특히 전지 세퍼레이터에 사용하는 경우, 절연성의 관점에서 탄산 칼슘이나 인산 칼슘, 수산화 마그네슘, 황산 바륨 등의 2가 금속계 화합물이 적합하며, 상기한 바와 같이 화학 합성품이 무기 입자의 입도나 순도의 면에서 바람직하다. 바람직한 2가 금속계 화합물의 제조 방법을 하기에 기재하였다.
- <67> 탄산 칼슘의 합성 방법은 탄산 가스 화합법이 일반적이며, 석회석을 소성하여 얻은 생석회에 물을 가하여 얻은 석회유와 소성시에 나오는 탄산 가스를 반응시켜 얻어지는 방법이며, 얻어지는 입자가 미세하고 1차 입자의 입자 직경·형상도 균일하다. 또한 반응시의 조건이나 반응후의 공정에 의해 입도 조정, 조대 입자 제거도 가능하며, 얻어지는 입자의 물성에 대한 경제성이나 환경에의 부하의 점에서도 뛰어나 전지 세퍼레이터용으로 사용하기에 적합하다.
- <68> 또한, 본 발명과 같이 전지 세퍼레이터 용도에 사용하는 경우, 원료인 석회석은 불순물에 유의하여 선택하는 것이 바람직하며, 소성시의 연료는 일반적으로 코크스나 중유, 경유, 등유 등이 사용되고 있는데, 비용적으로 허용되는 한 염산 불용분이나 도전성의 이물질 저감의 관점에서 연료는 경유나 등유로 행하는 것이 보다 바람직하다.
- <69> 또한 석회유나 반응으로 얻어진 탄산 칼슘 입자는 그것이 물 슬러리 형태의 시점에서 불순물 및 조대 입자 제거의 목적에서, 디칸테이션(decantation)이라는 중력이나 원심력, 부력 선풍 등을 이용한 분급 및 체·필터 등으로의 제거를 실시하는 것이 바람직하다.
- <70> 더욱이, 건조·해쇄 후에 얻어진 탄산 칼슘 또는 표면 처리 탄산 칼슘 분체에 대해서도 공기 분급 등의 분급 작업을 행하고, 건조에 의해 생긴 응집체를 제거하는 것이 바람직하다.
- <71> 또한, 공기 분급을 비롯하여 건조 공정에서 사용하는 공기나 공정 중에서의 공기 수송 등에 있어서, 대기중의 먼지나 티끌(카본이나 미세 금속)도 절연성 무기 입자를 목적으로 한 경우에는 영향을 주는 요인이 되기 때문에 각종 필터 등의 대책을 실시하는 것은 효과적이다.
- <72> 인산 칼슘의 합성 방법은 석회유와 인산과의 반응이 미세 입자 제작의 면에서 적합하다. 또한 입도 조정은 오토 클레이브를 이용한 수열 숙성에 의해 조정 가능하다. 그 이후의 공정은 상기한 탄산 칼슘과 동일한 방법으로 건조 분말화할 수 있다. 또한 석회유의 조정이나 그 이후의 불순물 대책도 상기한 탄산 칼슘과 동일한 대책을 행하는 것이 바람직하다.
- <73> 수산화 마그네슘의 합성 방법은 석회유나 가성 소다와 해수의 간수와의 반응이 미세 입자 제작의 면에서 적합하다. 또한 입도 조정은 상기한 인산 칼슘과 마찬가지로 오토 클레이브를 이용한 수열 숙성에 의해 조정이 가능하다. 수산화 마그네슘수 슬러리에 함유한 염화 칼슘 등의 부산염을 수세한 후, 상기한 방법으로 건조 분말화 및 불순물 대책을 행하는 것이 바람직하다.
- <74> 황산 바륨의 합성 방법은 중결정을 소성하여 얻은 황화 바륨과 붕질 수용액을 반응시켜 얻는 방법이 미세 입자 제작이라는 면에서 적합하다. 반응 이후에는 수산화 마그네슘과 마찬가지로 수열 숙성, 황화 나트륨 부산염의 수세후, 상기한 방법으로 건조 분말화 및 불순물 대책을 행하는 것이 바람직하다.
- <75> 예시한 2가 금속계 화합물 중에서 특히 탄산 칼슘은 건조 분말화까지의 공정이 안전하고 간편하여 저렴하게 제조할 수 있고, 산 용해성도 높으므로 수지 필름에의 영향도 적어 가장 바람직한 미공 형성제이다.
- <76> 본 발명의 더욱 바람직한 태양으로서, 미공 형성제의 분산성 뿐만 아니라, 수지와와의 상용성이나 분산성을 부여하는 목적에서 각종 표면 처리제를 처리하는 것은 유용하다. 표면 처리제나 처리 방법에 관해서는 특별히 한정되지 않으며 일반적인 처리제를 상법의 방법으로 적당히 처리할 수 있다. 예컨대 수지와와의 분산성이나 수지 필름 중에서의 응집물이 잘 발생하지 않는 처리 방법으로서 일본 특허 공개 평 2000-313824호 공보에 기재된 바와 같이 계면 활성제 (A)와 알칼리 토류 금속에 대하여 킬레이트능을 갖는 화합물 (B)를 병용하는 방법 등을 들 수 있다.
- <77> 본 발명에 사용할 수 있는 계면 활성제 (A)로는 포화 지방산, 불포화 지방산, 지환족 카르복실산, 수지산이나 그들의 염, 에스테르나, 알코올계 계면 활성제, 소르비탄 지방산 에스테르류, 아미드계나 아민계 계면 활성제, 폴리옥시알킬렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 알파올레핀술폰산 나트륨, 장쇄 알킬아미노산, 아민옥사이드, 알킬아민, 4차 암모늄염 등이 예시되며, 이들은 단독으로 또는 필요에 따라 2종 이상 조합하여 사

용할 수 있다.

- <78> 포화 지방산으로는 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 등을 들 수 있고, 불포화 지방산으로는 올레산, 리놀산(CLA), 리놀렌산 등을 들 수 있으며, 지환족 카르복실산으로는 시클로펜탄환이나 시클로헥산환의 말단에 카르복실기를 갖는 나프텐산 등을 들 수 있고, 수지산으로서 아비에트산, 피마르산, 네오아비에트산 등을 들 수 있다.
- <79> 알코올계 계면 활성제로는 알킬황산 에스테르나트륨, 알킬에테르 황산 에스테르나트륨 등을 들 수 있으며, 소르비탄 지방산 에스테르류로는 소르비탄모노라우레이트나 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트 등을 들 수 있고, 아미드계나 아민계 계면 활성제로는 지방산 알칸올아미드, 알킬아민옥사이드 등을 들 수 있으며, 폴리옥시알킬렌알킬에테르류로는 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르 등을 들 수 있고, 장쇄 알킬아미노산으로는 라우릴베타인, 스테아릴베타인 등을 들 수 있다.
- <80> 아민옥사이드로는 폴리옥시에틸렌 지방산 아미드, 알킬아민옥사이드 등을 들 수 있고, 알킬아민으로는 스테아릴아민아세테이트 등을 들 수 있으며, 4차 암모늄염으로는 스테아릴트리메틸암모늄클로라이드나 4차 암모늄설페이트 등을 들 수 있다.
- <81> 상기한 각종 산의 염으로는 예컨대 칼륨, 나트륨 등의 알칼리 금속염을 들 수 있고, 구체적으로는 라우르산 칼륨, 미리스트산 칼륨, 팔미트산 칼륨, 팔미트산 나트륨, 스테아르산 칼륨, 스테아르산 나트륨 등의 포화 지방산염, 올레산 칼륨, 올레산 나트륨 등의 불포화 지방산염, 나프텐산 납, 시클로헥실부티르산 납 등의 지환족 카르복실산염, 아비에트산 칼륨이나 나트륨을 들 수 있다.
- <82> 또한 상기한 각종 산의 에스테르로는 예컨대 카프로산 에틸, 카프로산 비닐, 아디프산 디이소프로필, 카프릴산 에틸, 카프르산 아릴, 카프르산 에틸, 카프르산 비닐, 세박산 디에틸, 세박산 디이소프로필, 이소옥타노산 세틸, 디메틸옥타노산 옥틸도데실, 라우르산 메틸, 라우르산 부틸, 라우르산 라우릴, 미리스트산 메틸, 미리스트산 이소프로필, 미리스트산 세틸, 미리스트산 미리스틸, 미리스트산 이소세틸, 미리스트산 옥틸도데실, 미리스트산 이소트리데실, 팔미트산 메틸, 팔미트산 이소프로필, 팔미트산 옥틸, 팔미트산 세틸, 팔미트산 이소스테아릴, 스테아르산 메틸, 스테아르산 부틸, 스테아르산 옥틸, 스테아르산 스테아릴, 스테아르산 콜레스테릴, 이소스테아르산 이소세틸, 베헨산 메틸, 베헨산 베헤닐 등의 포화 지방산 에스테르, 올레산 메틸, 리놀레산 에틸, 리놀레산 이소프로필, 올리브올레산 에틸, 에루스산 메틸 등의 불포화 지방산 에스테르를 들 수 있고, 이 이외에 장쇄 지방산 고급 알코올에스테르, 네오펜틸폴리올(장쇄·중쇄 포함) 지방산계 에스테르 및 부분 에스테르 화합물, 디펜타에리스리톨 장쇄 지방산 에스테르, 컴플렉스 중쇄 지방산 에스테르, 12-스테아로일스테아르산 이소세틸, 12-스테아로일스테아르산 이소스테아릴, 12-스테아로일스테아르산 스테아릴, 우지 지방산 옥틸에스테르, 다가 알코올 지방산 알킬글리세릴에테르의 지방산 에스테르 등의 내열성 특수 지방산 에스테르, 벤조산 에스테르계로 대표되는 방향족 에스테르를 들 수 있다.
- <83> 상기 계면 활성제는 단독으로 또는 필요에 따라 2종 이상 조합하여 사용된다.
- <84> 전술한 계면 활성제 중에서도 포화 지방산, 불포화 지방산, 지환족 카르복실산, 수지산의 각 염으로 표면 처리된 미공 형성제는 수지에 배합되었을 때 수지의 절연성이나 내열성 등을 저해하지 않으며 분산성도 양호하여 바람직하고, 특히 지방산의 알칼리 금속염의 혼합물이 더욱 바람직하다.
- <85> 포화 지방산의 알칼리 금속염에 대해서는 그 조성이 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산 등의 C수 16 이상의 직쇄 지방산의 알칼리 금속염이 50~98 중량%, 카프르산, 라우르산, 미리스트산 등의 C수 10~14의 직쇄 지방산의 알칼리 금속염이 2~50 중량%의 비율로 존재하는 것이 바람직하다. C수 16 이상의 직쇄 지방산의 알칼리 금속염에 대해서는 스테아르산, 올레산 등의 C수 18 이상의 직쇄 지방산의 알칼리 금속염, 특히 칼륨염이 바람직하다. C수 10~14의 직쇄 지방산의 알칼리 금속염에 대해서는 분산성의 점에서 C수 12의 라우르산이 바람직하다.
- <86> 직쇄 지방산의 알칼리 금속염의 조성 중의 C수 16 이상의 직쇄 지방산의 함유량이 50 중량% 미만에서는 50 중량% 이상인 것에 비하여, 이유는 확실하지 않으나 무기 입자의 수지 중에서의 분산성이 약간 나빠지고, 98 중량%를 초과하면 98 중량% 이하의 것에 비하여 수지와 입자 사이에서 생성되는 공극(미공)이 과도하게 작은 경향이 있어 바람직하지 않다. 또한 지방산 조성 중의 C수 10~14의 직쇄 지방산의 함유량이 2 중량% 미만에서는, 2 중량% 이상인 것에 비하여 첨가 효과가 불충분하여 바람직하지 않고, 반대로 50 중량%를 초과하면 50 중량% 이하의 것보다 수지와와의 친화성이 손상되고, 백화 현상이나 성형후의 수지 표면의 블리드 등의 문제를 일으키기 쉬워지는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.

- <87> 전술한 직쇄 지방산의 알칼리 금속염을 계면 활성제 (A)로서 사용하는 경우, 각각의 조성의 지방산을 선택·혼합하여 조정하는 것이 바람직하나, 본 발명의 효능을 저해하지 않는 범위에서, 동등한 조성의 시판하는 비누 등을 사용할 수도 있다.
- <88> 계면 활성제 (A)의 사용량은 무기 입자의 비표면적에 따라 달라지며, 일반적으로 비표면적이 큰 것일수록 사용량은 커진다.
- <89> 그러나, 다공질 필름의 기재가 되는 수지의 MI값 등의 제반 물성이나 컴파운드시에 첨가하는 윤활제를 비롯한 제반 조건에 따라 변동하므로 일률적으로는 규정하기 어려우나, 통상 무기 입자에 대하여 0.1~15 중량%이다.
- <90> 사용량이 0.1 중량% 미만에서는 충분한 분산 효과를 얻기가 어렵고, 한편 15 중량%를 초과하면 다공질 필름 표면의 블리드, 다공질 필름의 강도의 저하 등이 일어나기 쉽다.
- <91> 본 발명에 사용할 수 있는, 알칼리 토류 금속에 대하여 킬레이트능을 갖는 화합물 (B)로는 예컨대 에틸렌디아민 4아세트산이나 니트릴로 3아세트산, 히드록시에틸에틸렌디아민 3아세트산, 디에틸렌트리아민 5아세트산, 트리에틸렌테트라아민 6아세트산 등으로 대표되는 아미노카르복실산계 킬레이트제, 히드록시에틸리텐 2아 인산, 니트릴로트리스메틸렌포스폰산 등의 포스폰산계 킬레이트제나 폴리염화 알루미늄 등의 알루미늄 화합물로 이루어지는 수처리제, 폴리아크릴산, 시트르산 등의 다가 카르복실산이나 그 염, 폴리아크릴산의 말레산이나 이타콘산의 공중합물의 염, 또는 폴리인산, 축합 인산으로 대표되는 인산류나 그 염류가 예시된다.
- <92> 다가 카르복실산의 염으로는 폴리아크릴산 나트륨·폴리아크릴산 암모늄 등, 공중합물의 염으로는 아크릴산·말레산의 공중합물(중합비 100:80 등)의 암모늄염, 아크릴산·메타크릴산의 공중합물(중합비 100:80 등)의 암모늄염 등, 인산류의 염으로는 핵사메타인산 나트륨, 폴리인산 나트륨, 피로인산 나트륨 등을 들 수 있다.
- <93> 상기 알칼리 토류 금속으로 대하여 킬레이트능을 갖는 화합물 (B)는 단독으로 또는 필요에 따라 2종 이상 조합하여 사용된다.
- <94> 본 발명에 있어서, 이들 알칼리 토류 금속에 대하여 킬레이트능을 갖는 화합물 (B)에 대해서는 리튬 2차 전지와 같은 고도의 절연성이 요구되는 경우, 폴리인산, 축합 인산, 및 다가 카르복실산, 또는 이들의 염이 바람직하고, 그 중에서도 축합 인산의 환상 축합 인산 또는 메타인산이 바람직하다.
- <95> 알칼리 토류 금속에 대하여 킬레이트능을 갖는 화합물 (B)의 사용량은, 계면 활성제 (A)에서 설명한 바와 같이 무기 입자의 비표면적이거나 사용하는 수지, 컴파운드 조건 등에 따라 바뀌므로 일률적으로는 규정하기 어렵지만, 통상적으로 무기 입자에 대하여 0.05~5 중량% 이하가 바람직하다. 사용량이 0.05 중량% 미만에서는 충분한 분산 효과를 얻기가 어렵고, 한편 5 중량%를 초과하여 첨가하여도 효과의 더 많은 향상이 관찰되기 어렵다.
- <96> 또한 표면 처리 방법으로는 전술한 계면 활성제 (A) 및 알칼리 토류 금속에 대하여 킬레이트능을 갖는 화합물 (B)를 이용한 표면 처리에 있어서, 예컨대 수퍼 믹서나 헨셀 믹서 등의 믹서를 이용하여 본체에 직접 표면 처리제를 혼합하고, 필요에 따라 가열하여 표면 처리하는 일반적으로 건식 처리라 불리는 방법일 수도, 또한 예컨대 계면 활성제 및 알칼리 토류 금속에 대하여 킬레이트능을 갖는 화합물 (B)를 물 또는 온수에 용해하고, 교반되어 있는 탄산 칼슘의 물 슬러리에 첨가하여 표면 처리후, 탈수, 건조하는 일반적으로 습식 처리라 불리는 방법일 수도, 이 둘의 복합일 수도 있으나, 탄산 칼슘 입자 표면의 처리의 정도와 경제적인 관점에서, 주로 습식법 단독이 바람직하게 사용된다.
- <97> 본 발명의 더 바람직한 태양으로서, 하기의 식 (e)를 만족하는 것이 바람직하다.
- <98> (e) $1 \leq As \leq 4(\text{mg}/\text{m}^2)$
- <99> 단,
- <100> As: 다음 식에 의해 산출되는 단위 비표면적 당 열감량
- <101> $[200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C} \text{의 표면 처리된 무기 입자 } 1\text{g} \text{ 당 열감량}(\text{mg}/\text{g})] / \text{Sw}(\text{m}^2/\text{g})$
- <102> As는 열감량, 즉 표면 처리제량으로서, 상기한 바와 같이, 예시한 본 발명의 미공 형성체에 함유될 수 있는 표면 처리제량은 무기 입자의 비표면적이거나 표면 처리의 종류, 사용하는 수지, 컴파운드 조건 등에 따라 서로 다르기 때문에 일률적으로 한정되지 않으나, 통상 표면 처리제율(As)로서 $1 \sim 4\text{mg}/\text{m}^2$ 인 것이 바람직하다.

- <103> As가 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 미만에서는 충분한 분산 효과를 얻기가 어렵고, 한편 $4\text{mg}/\text{m}^2$ 미만을 초과하여도 더 많은 효과 향상을 얻기가 어려울 뿐만 아니라, 처리제 과다로 인한 표면 처리제 성분 또는 수지 성분에의 유리의 원인이 되기 쉽다. 따라서, 보다 바람직하게는 $2\sim 3.5\text{mg}/\text{m}^2$ 이다.
- <104> 또한, 표면 처리율의 측정 방법은 하기에 나타내었다.
- <105> <측정 방법>
- <106> 열저울(리가크사 제조 TG-8110형)로 직경 10mm의 시료 팬(백금제)에 약 10mg 채취하고, 승온 온도 $15^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 까지의 열감량을 측정하고, 표면 처리한 무기 입자 1g 당 열감량(mg/g)을 구하고, 이 값을 BET 비표면적(m^2/g)으로 나누어 구하였다.
- <107> 본 발명의 더욱 바람직한 태양으로는, 상기한 미공 형성제의 불순물량의 지표로서 하기의 (f) 식을 만족하는 것이 바람직하다.
- <108> (f) $Hx \leq 500(\text{ppm})$
- <109> 단,
- <110> Hx: 미공 형성제 500g 중에 함유하는 염산 불용분량
- <111> (f) 식은 미공 형성제의 불순물량을 염산 불용분량으로서 나타낸 것이며, 특히 전지 세퍼레이터용 다공질 필름의 경우, 공공 뿐만 아니라 통전성이 있는 불순물로서 카본량 등도 문제가 되므로, 염산 불용분량 (Hx)로서 500ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 300ppm 이하, 더욱 바람직하게는 150ppm 이하이다. 500ppm을 초과하면 상기한 바와 같이 예컨대 전지 세퍼레이터 용도에 있어서는 단락이나 발화의 원인이 될 수 있다.
- <112> 또한, 염산 불용분의 측정 방법은 하기에 나타내었다.
- <113> <측정 방법>
- <114> 미공 형성제 500g 중에 함유하는 염산 불용분량을 측정하였다. 염산 불용분의 측정 방법은 상기 식 (d)에서의 측정 방법에 준거하였다.
- <115> 본 발명의 더욱 바람직한 태양으로서, 하기의 식 (g)를 만족하는 것이 바람직하다.
- <116> (g) $Fc \leq 30(\text{ppm})$
- <117> 단, Fc: 미공 형성제 500g 중에 함유하는 염산 불용성의 프리 카본량
- <118> 상기한 바와 같이, 특히 전지 세퍼레이터 용도로 사용되는 경우, 염산에서의 용해성이 없고, 전지 세퍼레이터로서의 절연성을 저해하기 쉬운 물질로서 (프리) 카본을 예시할 수 있다. 미공 형성제 중에 함유하는 카본량이 30ppm을 초과하면 단락의 위험성이 발생하기 쉽기 때문에 보다 바람직하게는 10ppm 이하, 더욱 바람직하게는 3ppm 이하이다.
- <119> 또한, 카본량의 측정 방법은 하기에 나타내었다.
- <120> <측정 방법>
- <121> 필터를 옴니포어 멤브레인에서 보류 입자 직경 $0.3\mu\text{m}$ 의 유리 섬유 여과지로 변경하는 것 이외에는 상기 식 (d)에서의 염산 불용분 측정과 동일한 방법으로 보이드 여과를 행한다. 여과후, 건조한 염산 불용분을 포함한 유리 섬유 여과지를 고주파 유도 가열로 방식(호리바사 제조 EMIA-320)으로 프리 카본 측정을 행하였다.
- <122> 또한 카본의 함유에 관해서는 상기한 바와 같이 대기중으로부터의 혼재가 높아, 특히 미공 형성제의 제조 공정에 있어서는 건조 공정~포장 작업에서의 대기 흡입 공정에서의 대책을 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 각종 필터에 의한 제거를 일반적으로 사용할 수 있다. 또한 필터 직경으로는 특별히 한정되지 않으나, 통상 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 의 필터 직경을 사용할 수 있다. 필터 직경이 $0.1\mu\text{m}$ 미만인 경우, 필터의 막힘으로 인해 교체 빈도가 높아지기 때문에 실용성이 낮고, 또한 $100\mu\text{m}$ 를 초과하면 대기중의 불순물이 용이하게 통과할 가능성이 높아진다. 보다 바람직하게는 $0.3\sim 50\mu\text{m}$ 이다.
- <123> 이상과 같이 하여 얻어진 표면 처리 무기 입자로 이루어지는 다공질 수지 필름용 미공 형성제는 각종 수지, 특히 열가소성 수지 중에서도 올레핀계 수지에 배합되어 다공질 수지 필름용 조성물이 되어, 각종 용도의 다공질

필름, 특히 전지 세퍼레이터 용도에의 다공질 필름의 제조에 적합하다.

- <124> 본 발명에 사용되는 수지로는 특별히 제한되지 않으나, 예컨대 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌 또는 프로필렌과 다른 모노머와의 공중합체 등을 들 수 있다.
- <125> 또한, 전지용 세퍼레이터용 다공질 필름으로서 사용하는 경우에는, 상기한 바와 같이 섰다운 기구의 부여나 전지 제작시의 핸들링, 비용의 면에서 폴리에틸렌계, 폴리프로필렌계 등의 폴리올레핀계 수지가 바람직하고, 그 중에서도 폴리에틸렌계 수지가 보다 바람직하다.
- <126> 다공질 필름용 충전제와 이들의 수지와와의 배합 비율은 특별히 한정되지 않으며, 수지의 종류나 용도, 원하는 물성이나 비용에 따라 크게 달라지며, 그들에 따라 적당히 결정하면 되는데, 전지용 세퍼레이터 필름에 사용되는 경우에는 통상 수지 100 중량부에 대하여 60~150 중량부이며, 바람직하게는 80~120 중량부 정도이다.
- <127> 또한 본 발명의 다공질 수지 필름용 미공 형성제의 효능을 저해하지 않는 범위에서 필름의 내열성, 내후성, 안정성의 특성 향상을 목적으로 아라미드 섬유, 지방산, 지방산 아마이드, 에틸렌비스스테아르산 아마이드, 소르비탄 지방산 에스테르 등의 활제, 가스제 및 안정제, 산화 방지제 등을 첨가할 수도 있고, 더욱이 일반적으로 필름용 수지 조성물에 사용되는 첨가물, 예컨대 활제, 산화 방지제, 열 안정제, 광 안정제, 자외선 흡수제, 중화제, 방담제, 안티블록킹제, 대전 방지제, 슬립제, 착색제 등을 배합할 수도 있다.
- <128> 본 발명의 다공질 수지 필름용 미공 형성제와 전술한 각종 첨가제를 수지에 배합하는 경우, 통상 1축 또는 2축 압출기, 니더, 뱀버리 믹서 등으로 가열 혼련하고, T다이 등으로 시트를 만든 후에 1축 또는 2축으로 연신하여 미세한 구멍을 갖는 다공질 필름 제품이 된다.
- <129> 또한 혼련후에 T다이 압출 또는 인플레이션 성형 등의 공지의 성형기를 이용하여 제막하고, 그들을 산 처리하여 본 발명의 다공질 수지 필름용 미공 형성제를 용해하여 미세한 구멍을 갖는 다공질 필름 제품으로 할 수도 있다.
- <130> 수지의 형상에는 펠렛형 및 임의의 입자 직경으로 조정된 파우더(그래놀)가 있으며, 입자의 분산에 있어서는 파우더 형태의 수지를 사용하고, 헨셀 믹서, 텀블러형 믹서, 리본 블렌더 등의 공지의 믹서라 칭해지는 혼합기를 이용하여 혼합하는 것이 바람직하다.
- <131> 본 발명의 다공질 수지 필름용 미공 형성제는 펠렛형 수지로 사용된 경우에도, 본 발명 이외의 입자에 비하여 수지 중에서의 분산성 등에서 양호한 물성을 나타내는데, 파우더형의 수지와 혼합하여 사용하면 특히 양호하며, 이에 더하여, 예컨대 헨셀 믹서로 혼합한 경우, 혼합을 신속하게 행할 수 있는 메리트 이외에, 믹서의 내벽면이나 교반·혼합용 날개에의 부착이 적고, 믹서 내부에서의 부착이 유인하는 변질 수지나 응집물의 발생도 적어지며, 혼합의 작업성 및 후공정에서의 혼련 압출기에서의 스트레이너의 막힘 등의 발생도 적은 등의 특징을 가지고 있다.
- <132> 상기한 가열 혼련기도 다양한 기종이나 설정 조건이 있으며, 원료의 투입 방법도 수지 중에서의 입자의 분산 이외에도 수지 자체의 MI값 등에의 영향이나 비용을 감안하여 적당히 결정된다. 본 발명의 다공질 수지 필름용 미공 형성제를 수지에 배합하는 경우에도 그들을 고려하여 선택되는데, 헨셀 믹서 등으로 적당한 입도 범위의 수지 파우더와 혼합한 혼합물을 2축 혼련기 등의 혼련기의 호퍼에 정량적으로 투입하는 방법이 바람직하다.
- <133> 혼합기와 제막 사이에 있어서, 일단 마스터 배치라 칭해지는 본 발명의 다공질 수지 필름용 미공 형성제를 비롯한 각종 첨가물을 함유하는 펠렛을 만들고, 그 후에 무첨가 수지와 함께 용융·제막할 수도 있다. 더욱이 필요에 따라, 상기 공정 중의 T다이 압출기를 복수 개 포개거나 또는 연신시에 서로 접합하는 공정을 도입하여 다층 필름으로 할 수도 있고, 또한 상기 필름에 인쇄 적성을 부여할 목적으로 필름 표면에 플라즈마 방전 등의 표면 처리를 실시하여 잉크 수리층을 코팅하는 것도 가능하다.

실시예

- <134> 이하, 본 발명을 실시예를 참조하여 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명의 범위는 이들 실시예에 의해 전혀 제한되지 않는다.
- <135> 한편, 이하의 기재에 있어서, 특별히 언급이 없는 한 %는 중량%를 의미한다.
- <136> 실시예 1
- <137> 동유를 열원으로 회색 치밀질 석회석을 유동조식 킬른으로 소성하여 얻어진 생석회를 용해하여 소석회 슬러리로

하고, 탄산 가스와 반응시켜 탄산 칼슘을 합성하였다. 상기 탄산 칼슘 물 슬러리를 체(400메시)로 이물질 및 조대 입자의 제거를 행한 후, 상기 탄산 칼슘 슬러리를 오스트왈드 숙성에 의해 입자 성장을 행하게 하고, BET 비표면적 $12\text{m}^2/\text{g}$ 의 탄산 칼슘을 10% 함유하는 물 슬러리를 얻었다.

- <138> 다음 하기에 나타낸 계면 활성제 (A)와 킬레이트 화합물 (B)를 탄산 칼슘 고형분에 대하여 각각 3.5%와 1.2% 사용하여 표면 처리하여 표면 처리 탄산 칼슘 슬러리를 얻었다.
- <139> 그 후 탈수·건조·해쇄하고, 또한 얻어진 건조 분말을 공기 분급기로 분급을 행하여 표면 처리 탄산 칼슘 분체를 얻었다.
- <140> 또한 건조, 공기 분급 등의 대량의 공기가 필요한 곳에는 공기 중의 먼지나 티끌(카본이나 미세 금속)을 제거할 목적으로 HEPA 필터(집진 효율 계수법: $0.3\mu\text{m}$ 에 있어서 99.99%)로 집진한 크린 에어를 사용하였다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘의 각 물성값을 표 1에 나타내었다.
- <141> <계면 활성제 (A)=혼합 비누>
- <142> 스테아르산 칼륨 65%
- <143> 팔미트산 나트륨 20%
- <144> 라우르산 나트륨 15%
- <145> <킬레이트 화합물 B>
- <146> 헥사메타인산 나트륨
- <147> 실시예 2
- <148> 소석회 슬러리와 탄산 가스를 반응시키고 탄산 칼슘을 합성할 때, 수산화 칼슘에 대하여 입자 성장 억제제인 시트르산을 1.0% 첨가시키는 것과, 계면 활성제 (A)와 킬레이트제 (B)의 첨가량을 각각 10%와 1.5%로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 행하여 BET 비표면적 $35\text{m}^2/\text{g}$ 의 탄산 칼슘 슬러리를 얻고, 표면 처리 탄산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘 분체의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.
- <149> 실시예 3
- <150> 계면 활성제 (A)와 킬레이트제 (B)의 첨가량을 각각 6.0%와 1.5%로 변경하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 조작을 행하여 표면 처리 탄산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘 분체의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.
- <151> 실시예 4
- <152> 공기 분급 공정을 행하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 조작을 행하여 표면 처리 탄산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘 분체의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.
- <153> 실시예 5
- <154> 계면 활성제 (B)를 첨가하지 않는 것과, 집진 필터를 HEPA에서 $10\mu\text{m}$ 간이 필터(보수 효율 90-92%)로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 조작을 행하여 표면 처리 탄산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘 분체의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.
- <155> 실시예 6
- <156> 킬레이트제 (B)를 폴리아크릴산 암모늄으로 변경하고, 집진 필터(HEPA)를 사용하지 않는 공정 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 조작을 행하여 표면 처리탄산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘 분체의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.
- <157> 실시예 7
- <158> 체에 의한 이물질, 조대 입자 제거 공정과 공기 분급 공정을 실시하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 조작을 행하여 표면 처리 탄산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘 분체의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.
- <159> 실시예 8

- <160> 체에 의한 이물질, 조대 입자 제거 공정, 공기 분급 공정, 집진 필터(HEPA) 공정을 행하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 행하여 표면 처리 탄산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘 분체의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.
- <161> 실시예 9
- <162> 열원을 등유가 아니라 코크스를 이용한 샤프트식 킬른으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 조작을 행하여 표면 처리 탄산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘 분체의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.
- <163> 실시예 10
- <164> 열원을 코크스를 이용한 샤프트식 킬른으로 변경하고, 체에 의한 이물질, 조대 입자 제거 공정과 공기 분급 공정을 행하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 조작을 행하여 표면 처리 탄산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘 분체의 각종 물성을 표 1에 나타내었다.
- <165> 실시예 11
- <166> 계면 활성제 (A)를 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 조작을 행하여 표면 처리 탄산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘 분체의 각종 물성을 표 2에 나타내었다.
- <167> 실시예 12
- <168> 등유를 열원으로 회색 치밀질 석회석을 유동조식 킬른에서 소성하여 얻어진 생석회를 용해하여 소석회 슬러리로 하고, 인산 수용액과 반응시켜 인산 칼슘(수산 아파타이트)을 합성하였다. 상기 인산 칼슘 물 슬러리를 체로 이물질, 및 조대 입자의 제거를 행한 후, 상기 인산 칼슘 슬러리의 입자를 성장시킬 목적으로 오토 클레이브로 수열 반응을 행하여 BET 비표면적 $58\text{m}^2/\text{g}$ 의 인산 칼슘을 10% 함유하는 물 슬러리를 얻었다.
- <169> 그 후 탈수·건조·해쇄한 이후에는, 계면 활성제 (A)와 킬레이트 화합물 (B)의 처리량이 15%과 2%인 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 처리 인산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 인산 칼슘 분체의 각 물성값을 표 2에 나타내었다.
- <170> 실시예 13
- <171> 등유를 열원으로 회색 치밀질 석회석을 유동조식 킬른으로 소성하여 얻어진 생석회를 용해하여 소석회 슬러리로 하고, 수산화 나트륨 수용액과 반응시켜 수산화 마그네슘을 합성하였다. 상기 수산화 마그네슘 물 슬러리를 체로 이물질, 및 조대 입자의 제거를 행한 후, 상기 수산화 마그네슘 슬러리의 입자를 성장시킬 목적으로 오토 클레이브로 수열 반응을 행하여 BET 비표면적 $15\text{m}^2/\text{g}$ 의 수산화 마그네슘을 10% 함유하는 물 슬러리를 얻었다.
- <172> 그 후 탈수·수세·건조·해쇄한 이후에는 계면 활성제 (A)와 킬레이트 화합물 (B)의 처리량이 4%와 1.2%인 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 처리 수산화 마그네슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 수산화 마그네슘 분체의 각 물성값을 표 2에 나타내었다.
- <173> 비교예 1
- <174> 열원을 코크스를 이용한 샤프트식 킬른으로 변경하고, 체에 의한 이물질, 조대 입자 제거 공정, 공기 분급 공정, 집진 공정을 행하지 않고, 더욱이 킬레이트제 (B)를 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 조작을 행하여 표면 처리 탄산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘 분체의 각종 물성을 표 2에 나타내었다.
- <175> 비교예 2
- <176> 소석회 슬러리와 탄산 가스를 반응시켜 탄산 칼슘을 합성할 때, 수산화 칼슘에 대하여 입자 성장 억제제인 시트르산을 3.0% 첨가시키는 것과, 계면 활성제 (A)와 킬레이트제 (B)의 첨가량을 각각 18.5%와 2%로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 행하여 BET 비표면적 $63\text{m}^2/\text{g}$ 의 탄산 칼슘 슬러리를 얻고, 표면 처리 탄산 칼슘 분체를 얻었다. 얻어진 표면 처리 탄산 칼슘 분체의 각종 물성을 표 2에 나타내었다.
- <177> 비교예 3
- <178> 비교예로서 일본 특허 공개 2002-264208호 공보의 실시예에서 사용되고 있는 시판하는 합성 탄산 칼슘을 사용하

였다. 얻어진 분체 물성을 표 2에 나타내었다.

<179>

비교예 4

<180>

비교예로서 시판하는 합성 탄산 칼슘(마루오 칼슘사 제조 CUBE-18BHS)을 사용하였다. 얻어진 분체 물성을 표 2에 나타내었다.

<181>

비교예 5

<182>

비교예로서 시판하는 천연 중질 탄산 칼슘(중국광업사 제조 MC 코트 S-20)을 사용하였다. 얻어진 분체 물성을 표 2에 나타내었다.

<183>

비교예 6

<184>

비교예로서 시판하는 천연 블루사이트(가미지마 가가쿠사 제조 매그시즈 W-H4)를 사용하였다. 얻어진 분체 물성을 표 2에 나타내었다.

표 1

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10
평균 입자 직경 D ₉₀ (μm)	0.4	0.7	0.7	0.6	1.4	0.6	0.8	0.9	0.6	0.6
초대 입자 D _a (μm)	2	3	4	15	16	2	17	18	3	17
BET식 비표면적 Sw (m^2/g)	12	35	12	12	12	12	12	12	12	12
체적 저항률 Ir ($\Omega\cdot\text{cm}$)	8.1×10^6	3.2×10^8	2.8×10^8	8.5×10^7	1.0×10^7	1.1×10^6	7.3×10^7	1.7×10^5	5.4×10^5	1.3×10^5
무기 입자	탄산 칼슘									
계면활성제 (A)	계면활성제									
첨가량 (%)	3.5	10	6.0	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
킬레이트제 (B)	킬레이트제									
첨가량 (%)	1.2	1.5	1.5	1.2	-	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
열감량 As (mg/m^2)	2.5	2.5	4.3	2.5	2.3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
염산 불용분량 Hx (ppm)	120	140	110	290	90	110	350	380	320	510
카본량 Fc (ppm)	0.1	0.5	0.3	0.9	4	14	0.5	15	24	28

표 2

	실시에 11	실시에 12	실시에 13	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
평균 입자 직경 (μm)	1.47	1.32	0.7	0.6	1.4	0.6	1.7	1.4	2.0
조대 입자 (μm)	12	19	16	18	37	22	16	18	31
BET식 비표면적 (m^2/g)	12	58	15	12	63	14	2	2	7
체적 저항률 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	7.9×10^7	5.8×10^6	8.8×10^6	8.5×10^4	5.0×10^7	2.0×10^3	7.5×10^7	1.3×10^5	7.8×10^3
무기 입자	탄산칼슘	인산칼슘	수산화 마그네슘	탄산칼슘	탄산칼슘	탄산칼슘	탄산칼슘	중질 탄산칼슘	블루사이드
계면활성제 (A)	-	계면활성제	계면활성제	계면활성제	계면활성제	-	-	-	-
첨가량 (%)	-	15	4	3.5	18.5	-	-	-	-
킬레이트제 (B)	헥사메타인산 나트륨	헥사메타인산 나트륨	헥사메타인산 나트륨	-	헥사메타인산 나트륨	-	-	-	-
첨가량 (%)	1.2	2.0	1.2	-	2.0	-	-	-	-
열감량 (mg/m^2)	0.5	2.7	2.1	2.5	2.4	-	-	-	-
입산 불용분량 (ppm)	120	120	120	530	100	410	40	1200	6500
카본량 (ppm)	0.5	4	0.5	33	0.7	41	3	62	53

<186>

<187>

실시에 14~26, 비교예 7~12

<188>

폴리에틸렌 수지(미쓰이 가가쿠(주) 제조 하이팩스 밀리온 340M)와 폴리에틸렌 왁스(미쓰이 가가쿠(주) 제조 하이왁스 110 P)를 7:3의 비율로 혼합한 혼합 폴리에틸렌 수지를 만들고, 실시에 1~13 및 비교예 1~6에서 얻어진 미공 형성제와 혼합 수지의 체적비가 3:7인 비율로 헨셀 믹서에 주입하고, 5분간 혼합하여 미공 형성제와 수지와의 다공질 수지 필름용 조성물을 얻었다.

<189>

얻어진 조성물을 T다이를 장착한 도요 세이키(주) 제조 2축 혼련기 2D25W로 용융 혼련과 체막을 행하고, 막두께 80 μm 의 필름을 얻고, 텐터 오븐 중에서 110 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 하에서 길이 방향으로 약 5배 연신하여 막두께 20 μm 의 다공질 수지 필름을 얻었다.

<190>

얻어진 다공질 수지 필름에 대하여 하기의 1)~5)의 평가를 행하였다. 결과를 표 3, 표 4에 나타내었다.

- <191> [평가 방법]
- <192> 1)이온 투과성
- <193> 이온의 투과성은 용액 중을 이동하는 Li 이온을 전기 전도도로 측정함으로써 평가하였다.
- <194> 측정 방법은 여과 시험 등에서 사용되는 필터 홀더와 250ml 편널 사이에 여과지나 필터 대신 본 발명에서 얻어진 다공질 필름(미리 47mm 직경으로 잘라 둠)을 사이에 두고 클램프로 고정하고, 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트를 체적비 30:35:35의 혼합 용액으로 채운 1L 흡인 병에 집어넣은 후에, 또 다른 상기 혼합 용액에 전해질로서 LiPF₆를 1mol/L이 되도록 용해한 전해액 200ml를 편널에 붓고, 30분 후에 흡인 병 내의 전해액의 전기 전도도를 측정함으로써 구하였다. 결과를 표 3, 표 4에 나타내었다. 전기 전도도의 값이 클수록 이온의 투과성이 높아 양호하다고 할 수 있다.
- <195> 2)평균 세공 직경
- <196> JIS K1150에 준거하여, 수은 압입법에 의한 포로시미터(시마즈 세이사쿠쇼사 제조 9520형)로 평균 세공 반경(μm)을 측정하였다. 평균 세공 반경이 전해액 유지의 관점에서 0.1μm 미만이 바람직하다.
- <197> 3)걸리(Gurley) 통기도
- <198> JIS-P8117에 준하여 다공질 필름의 걸리값을 B형 텐소(도요 세이키사 제조)로 측정하였다. 결과를 표 3, 표 4에 나타내었다. 걸리 통기도는 일반적으로 다공질 필름의 세공 직경에 비례하나, 세퍼레이터 표면에 문제가 있으면 걸리값이 높고, 또한 핀홀 등이 발생한 경우 걸리값이 낮은 등 다공질 필름 상태를 파악할 수 있다. 따라서, 걸리값의 범위는 통상 50~500(초/100ml)이며, 바람직하게는 100~300(초/100ml)이다. 상기 범위 밖인 경우 어떠한 문제가 있을 가능성이 있다.
- <199> 4)리튬 2차 전지의 사이클 특성
- <200> 양극 활물질(LiMn₂O₄)과 도전제(아세틸렌 블랙)를 혼합한 것을 양극으로 하고, 금속 Li를 Ni 메시에 두겹게 입힌 것을 음극으로 하여, 양극과 음극 사이에 본 실시예와 비교예에서 제작한 다공질 필름을 끼우고, 정전류 충방전 시험기(나가노사 제조 BTS2004H)로 측정을 행하였다. 또한, 전해액은 LiClO₄ 전해액(PC/DMC 유기 용매)을 사용하였고, 정전류 충방전의 조건은 0.9mA, 3.5~4.3V 사이에서 행하였으며, 측정 사이클 수 1000으로 하였다.
- <201> 측정 사이클 수 1과 1000의 충전 용량과 방전 용량을 표 5~표 8에 나타내었다. 사이클의 용량 감소가 낮은 것, 즉 첫 번째 사이클의 용량에 대하여 1000번째 사이클의 용량의 유지율 "(1000번째 사이클의 용량/첫 번째 사이클의 용량)×100(%)"이 큰 것을 양호한 전지 세퍼레이터로 하였다. 하기에 충방전의 사이클 특성 평가를 하기와 같이 순위를 매겨 행하여 표 5~표 8에 나타내었다.
- <202> 5점: 충방전량이나 용량 감소에 있어서 매우 안정적이다.
- <203> 4점: 충방전량이나 용량 감소에 있어서 안정적이다.
- <204> 3점: 충방전량이나 용량 감소에 있어서 허용 범위이다.
- <205> 2점: 충방전량이나 용량 감소에 있어서 문제 부위가 있다.
- <206> 1점: 충방전량이나 용량 감소에 있어서 불량이다.
- <207> 5) 상기 1)~4)의 결과로부터 전지 세퍼레이터로서의 종합 평가를 하기와 같이 순위를 매겨 행하여 표 3, 표 4에 나타내었다.
- <208> A: 매우 양호하다.
- <209> B: 양호하다.
- <210> C: 특별히 문제 없는 레벨이다.
- <211> D: 다소 품질에 문제가 있지만, 사용상 지장이 없는 레벨이다.
- <212> E: 사용상 문제가 발생할 가능성이 높다.
- <213> F: 불량이다.

표 3

	실시에 14	실시에 15	실시에 16	실시에 17	실시에 18	실시에 19	실시에 20	실시에 21	실시에 22	실시에 23
사용한 미균 형성제	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10
1) 이온 투과성 [$\mu\text{S/cm}$]	850	730	720	790	760	720	710	700	750	760
2) 평균 세균 직경 [μm]	0.06	0.04	0.08	0.07	0.09	0.07	0.08	0.09	0.07	0.07
3) 결리 용기도 [$\text{sec}/100\text{ml}$]	150	300	230	280	210	150	90	300	420	470
4) 사이클 특성	5	4	4	4	4	3	4	3	3	3
5) 세퍼레이터 종합 평가	A	B	B	B	B	C	C	C	D	D

표 4

	실시에 24	실시에 25	실시에 26	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11	비교예 12
	실시에 11	실시에 12	실시에 13	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
사용한 미공 형성계									
1) 이온 투과성 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	600	650	780	450	380	480	400	300	350
2) 평균 세공 직경 [μm]	0.09	0.09	0.07	0.10	0.12	0.12	0.11	0.14	0.12
3) 길이 동기도 [sec./100ml]	250	80	90	530	630	510	40	1300	2100
4) 시이클 특성	4	4	4	2	2	2	2	1	1
5) 세퍼레이터 종합 평가	B	C	C	E	E	E	E	F	F

표 5

사용한 미균 형성제	실시에 14			실시에 15			실시에 16			실시에 17			실시에 18		
	실시에 1			실시에 2			실시에 3			실시에 4			실시에 5		
	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)
충진 용량(mAh·g ⁻¹)	120	114	95	120	106	88	120	105	88	107	96	90	120	105	88
방전 용량(mAh·g ⁻¹)	119	110	92	117	100	85	117	100	85	104	95	91	117	101	86
사이클 특성 평가	5			4			4			4			4		

표 6

	실시에 19			실시에 20			실시에 21			실시에 22			실시에 23		
	실시에 6			실시에 7			실시에 8			실시에 9			실시에 10		
사용한 미공 형성제	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)
충전 용량(mAh·g ⁻¹)	120	95	79	120	102	85	106	82	77	120	92	77	105	76	72
방전 용량(mAh·g ⁻¹)	117	90	77	117	96	82	96	72	75	104	81	78	98	71	72
사이클 특성 평가	3			4			3			3			3		

<217>

표 7

사용한 미공 형성제	실시에24				실시에25				실시에26				비교예 7	
	실시에11		실시에12		실시에13		실시에14		비교예 1		비교예 2		비교예 3	
	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)	1 사이클	1000 사이클	유지율 (%)	1 사이클	1000 사이클
충진 용량(mAh·g ⁻¹)	110	91	83	102	86	84	106	90	85	112	76	68	76	68
방전 용량(mAh·g ⁻¹)	105	86	82	96	80	83	103	86	83	111	72	65	72	65
사이클 특성 평가	4				4				4				2	

표 8

시용한 미공 형성제	비교예 8			비교예 9			비교예 10			비교예 11			비교예 12		
	비교예 2			비교예 3			비교예 4			비교예 5			비교예 6		
	1	1000	유지율 (%)	1	1000	유지율 (%)	1	1000	유지율 (%)	1	1000	유지율 (%)	1	1000	유지율 (%)
충진 용량(mAh·g ⁻¹)	120	65	54	113	46	41	120	80	67	106	106	106	106	106	106
방전 용량(mAh·g ⁻¹)	116	53	46	110	42	38	116	50	43	101	101	101	101	101	101
사이클 특성 평가	2			2			2			2			1		

산업상 이용 가능성

본 발명의 다공질 필름용 미공 형성제는 이것을 구성하는 무기 입자가 조대 입자를 거의 갖지 않으므로 다공질 수지 필름의 강도 열화가 잘 일어나지 않고, 다공질 수지 필름의 공극 직경의 분포 폭이 균일하면서 공극 직경을 제어할 수 있으며, 나아가서는 도전성을 갖는 불순물이 매우 적다는 특징을 갖는다. 따라서, 수지에 배합되어, 예컨대 콘덴서나 전지 세퍼레이터 등의 전기 부재 용도에 적합한 다공질 수지 필름을 제공하는 수지 조성물을 제공할 수 있다.