



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0051167
(43) 공개일자 2022년04월26일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 50/417</i> (2021.01) <i>C08J 9/26</i> (2006.01)
 <i>C08J 9/36</i> (2006.01) <i>C08L 23/04</i> (2006.01)
 <i>C08L 23/10</i> (2006.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 50/409</i> (2021.01) <i>H01M 50/449</i> (2021.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 50/417</i> (2021.01)
 <i>C08J 9/26</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7004184
 (22) 출원일자(국제) 2020년08월19일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2022년02월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/031351
 (87) 국제공개번호 WO 2021/033735
 국제공개일자 2021년02월25일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2019-152105 2019년08월22일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 도레이 카부시카이가이샤
 일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쥬메 1-1</p> <p>(72) 발명자
 타나카 히로코
 일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도레이 카부시카이가이샤 나스 코쥬 나이
 니시무라 나오야
 일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도레이 카부시카이가이샤 나스 코쥬 나이
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 하영욱</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **폴리올레핀 미다공막, 적층체 및 전지**

(57) 요약

본 발명은 폴리에틸렌계 수지와 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀(B)으로 이루어지고, DSC에 있어서 150℃ 미만 및 150℃ 이상에 각각 피크를 갖고, 또한 150℃ 미만의 피크의 반치폭이 10℃ 이하이고, 또한 10 μ m 환산 돌자 강도가 2.0N 이상인 폴리올레핀 미다공막에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08J 9/365 (2013.01)

C08L 23/04 (2013.01)

C08L 23/10 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 50/409 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

시모카와토코 하루카

일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도
레이 카부시키키가이샤 나스 코쥬 나이

쿠마 타쿠야

일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도
레이 카부시키키가이샤 나스 코쥬 나이

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에틸렌계 수지와 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀(B)을 포함하고,
시차주사 열량계(DSC)에 있어서 150℃ 미만 및 150℃ 이상에 각각 피크를 갖고,
또한 150℃ 미만의 피크의 반치폭이 10℃ 이하이고, 10 μ m 환산 돌자 강도가 2.0N 이상인 폴리올레핀 미다공막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
또한 DSC에 있어서, 135℃ 이하에 피크를 갖는 폴리올레핀 미다공막.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
단층인 폴리올레핀 미다공막.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀(B)의 함유량이 10질량% 이상인 폴리올레핀 미다공막.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀(B)이 폴리프로필렌계 수지인 폴리올레핀 미다공막.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
셋다운 온도가 135℃ 이하인 폴리올레핀 미다공막.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
멜트다운 온도가 160℃ 이상인 폴리올레핀 미다공막.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
막두께가 10 μ m 이하인 폴리올레핀 미다공막.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
시차주사 열량계(DSC)에 있어서 120℃ 이상에 피크를 갖는 폴리올레핀 미다공막.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 미다공막의 적어도 편면에 코트층을 형성한 적층체.

청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 미다공막 또는 제 10 항에 기재된 적층체를 사용한 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때에 안전성 및 출력 특성이 우수한 폴리올레핀 미다공막, 적층체 및 그것을 사용한 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리올레핀 미다공막은 필터, 연료전지용 세퍼레이터, 콘덴서용 세퍼레이터 등으로서 사용되고 있다. 특히, 노트북 퍼스널 컴퓨터나 휴대전화, 디지털 카메라등에 널리 사용되는 리튬 이온 전지용의 세퍼레이터로서 적합하게 사용되고 있다. 그 이유는 폴리올레핀 미다공막이 뛰어난 막의 기계 강도나 섯다운 특성을 갖고 있는 것들을 수 있다. 특히, 리튬 이온 이차전지에 있어서 최근은 차재 용도를 중심으로 고에너지 밀도화·고용량화·고출력화를 목표로 해서 개발이 진행되고 있고, 그것에 따라 세퍼레이터에의 안전성에 대한 요구 특성도 한층 높은 것이 되어오고 있다.

[0003] 세퍼레이터는 전지 내부가 과충전 상태로 과열했을 때에, 발화 등의 사고를 막기 위해서, 용융시켜 구멍을 막히게 하여, 전류를 차단하는 기능(셋다운 기능)을 갖는 것이 필요하고, 이 섯다운 기능이 발현하는 온도(셋다운 온도)는 낮은 쪽이 바람직하다. 또한, 섯다운 후도 순간적으로는 전지 내부의 온도는 계속해서 상승한다. 그 때문에, 섯다운 온도 이상의 온도에 있어서, 세퍼레이터 자체의 형상은 유지하고, 전극의 쇼트를 방지하지 않으면 안되고, 세퍼레이터의 과막 온도(멜트다운 온도)는 높은 쪽이 바람직하다. 따라서, 저셋다운과 고멜트다운의 양립이 필요하고, 섯다운 온도와 멜트다운 온도의 온도차가 클수록 고안전성이 높다고 말해진다. 섯다운 온도를 저온화하는 방법으로서 세퍼레이터를 구성하는 재료의 분자량의 저하에 의한 원료의 저융점화를 들 수 있고, 멜트다운 온도를 고온화하는 방법으로서 폴리프로필렌 등의 고융점의 폴리올레핀을 첨가하는 방법을 들 수 있다. 또한, 섯다운 기능에 관해서는 신속하게 전류를 차단하는 것이 안전상 필요하고, 섯다운 속도도 중요한 특성이 된다.

[0004] 한편, 전지의 고용량화에 따라서, 세퍼레이터의 두께는 박막화의 경향이 있고, 권회 시나 전지 내의 이물 등에 의한 단락을 막기 위해서, 세퍼레이터의 고강도화가 요구되고 있다. 일반적으로, 세퍼레이터를 고강도화하기 위해서는 고배율 연신함으로써 폴리올레핀의 결정 배향 제어를 하는 방법이나, 원료를 고분자량화하는 방법을 들 수 있다. 그러나, 결정을 고배향시키면 융점이 고온화하고, 섯다운 온도도 고온화하기 때문에, 고강도화와 섯다운 온도의 저온화는 트레이드 오프가 된다.

[0005] 특허문헌 1에는 말단 비닐기 농도가 높은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 병용 함으로써, 저열수축물이며, 또한 내과막성이 우수하고, 막두께의 불균일이 작은 폴리올레핀 미다공막을 제공하고 있다.

[0006] 특허문헌 2에는 폴리프로필렌의 고분자량체를 첨가함으로써 멜트다운 특성을 개선하고 있다.

[0007] 특허문헌 3에는 고분자량 폴리프로필렌을 첨가함으로써, 멜트다운 특성을 향상시키고, 섯다운 온도와 멜트다운 온도의 온도차를 크게 하고, 안전성이 우수한 세퍼레이터가 제안되어 있다. 또한, 초고분자량 폴리에틸렌도 병용함으로써, 고온 하에서의 저열수축물화를 달성하고 있고, 실시예 17에 있어서는 3.2 μ m로 박막이면서도 돌파 강도 200gf로 고강도한 필름을 얻고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 국제공개 제2007/051416호

(특허문헌 0002) 일본국 특허공개 2005-200578호 공보

(특허문헌 0003) 국제공개 제2015/166878호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그러나, 특허문헌 1에 있어서는 사용하는 폴리에틸렌의 용점과 섯다운 특성 에 관해서는 착안되어 있지 않고, 얻어진 필름의 섯다운 온도는 135℃를 상회하는 것이다. 또한, 섯다운 온도를 저하시키는 방법으로서, 분자량 1000 이하의 성분을 일정량 이상 함유하는 것을 특징으로 하고, 폴리오레핀 미다공막의 분자량 분포는 매우 넓은 것이 되어 있다. 이렇게 분자량 분포가 넓은 경우는 용점 피크가 브로드하게 되기 때문에, 섯다운 속도가 느려진다.
- [0010] 특허문헌 2에 기재된 폴리오레핀 미다공막은 직쇄상 폴리에틸렌을 주성분으로서 연신에 의해 결정을 고배향화시키고 있기 때문에, 섯다운 온도는 135℃를 상회하는 것이고, 안전성의 관점에서는 개선의 여지가 있다.
- [0011] 특허문헌 3에 기재된 세퍼레이터는 고강도를 달성하기 위해, 고배율 연신을 하고 있고, 섯다운 온도는 138℃로 고온화하고, 멜트다운 온도와의 온도차는 비교적 작다. 또한, 직쇄상의 고밀도 폴리에틸렌을 이용하고 있기 때문에, 연신에 의해 결정의 배향이 진행함에 따라 고용점 성분이 생성된다고 생각된다. 이러한 경우에는 저온으로부터 섯다운이 개시되나, 고용점 성분이 존재하기 때문에 섯다운이 완료될 때까지 시간을 필요로 한다고 생각된다.
- [0012] 상기한 바와 같이 고에너지 밀도화·고용량화·고출력화에 따르는 다양화하는 고객의 니즈에 대하여 전지 성능을 손상시키는 일이 없는 안정성이 높은 세퍼레이터의 개발에는 개선의 여지가 있다.
- [0013] 본 발명의 과제는 상기한 문제점을 해결하는 것에 있다. 즉, 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때 안전성 및 출력 특성이 우수한 폴리오레핀 미다공막을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상술한 과제를 해결하고, 목적을 달성하기 위해 본 발명은 이하의 구성을 갖는다.
- [0015] [1]
- [0016] 폴리에틸렌계 수지와 폴리에틸렌 이외의 폴리오레핀(B)을 포함하고, 시차주사 열량계(DSC)에 있어서 150℃ 미만 및 150℃ 이상에 각각 피크를 갖고, 또한 150℃ 미만의 피크의 반치폭이 10℃ 이하이고, 10μm 환산 돌자 강도가 2.0N 이상인 폴리오레핀 미다공막.
- [0017] [2]
- [0018] 또한, DSC에 있어서 135℃ 이하에 피크를 갖는 [1] 기재의 폴리오레핀 미다공막.
- [0019] [3]
- [0020] 단층인 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리오레핀 미다공막.
- [0021] [4]
- [0022] 상기 폴리에틸렌 이외의 폴리오레핀(B)의 함유량이 10질량% 이상인 [1]~ [3] 중 어느 하나에 기재된 폴리오레핀 미다공막.
- [0023] [5]
- [0024] 상기 폴리에틸렌 이외의 폴리오레핀(B)이 폴리프로필렌계 수지인 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 폴리오레핀 미다공막.
- [0025] [6]
- [0026] 섯다운 온도가 135℃ 이하인 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 폴리오레핀 미다공막.
- [0027] [7]
- [0028] 멜트다운 온도가 160℃ 이상인 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 폴리오레핀 미다공막.
- [0029] [8]

- [0030] 막두께가 10 μ m 이하인 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0031] [9]
- [0032] 시차주사 열량계(DSC)에 있어서 120 $^{\circ}$ C 이상에 피크를 갖는 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0033] [10]
- [0034] [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막의 적어도 편면에 코트층을 형성한 적층체.
- [0035] [11]
- [0036] [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막 또는 [10]에 기재된 적층체를 사용한 전지.

발명의 효과

- [0037] 본 발명의 폴리올레핀 미다공막은 고강도이면서도 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때 저셋다운 특성과 고멜트다운 특성을 갖는 높은 안전성 및 우수한 출력 특성을 갖는다. 그 때문에 전기 자동차 등의 고에너지 밀도화, 고용량화 및 고출력화를 필요로 하는 전지 및 이차전지용의 전지용 세퍼레이터나 적층체로서 적합하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 폴리에틸렌계 수지와 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀(B)을 포함하고,
- [0039] DSC에 있어서 150 $^{\circ}$ C 미만 및 150 $^{\circ}$ C 이상에 각각 피크를 갖고,
- [0040] 또한, 150 $^{\circ}$ C 미만의 피크의 반치폭이 10 $^{\circ}$ C 이하이고,
- [0041] 10 μ m 환산 돌자 강도가 2.0N 이상이다.
- [0042] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막(이하, 단지 「미다공막」이라고 하는 경우가 있다)은 시차주사 열량계(DSC)에서 JISK 7121에 기초하여 승온 가열을 행한 경우에, 150 $^{\circ}$ C 미만 및 150 $^{\circ}$ C 이상에 각각 피크를 갖는 것을 특징의 하나로 한다. 여기서 말하는 피크를 갖는이란 DSC에서 얻어진 결과에 대해서, 가로축을 온도, 세로축을 열류라고 한 경우에 극대값을 갖는 것이고, 본 발명의 실시형태에 있어서의 폴리올레핀 미다공막은 그 극대값이 되는 온도가 150 $^{\circ}$ C 미만과 150 $^{\circ}$ C 이상에 각각 존재하는 점에 특징이 있다.
- [0043] 또한, 상기 150 $^{\circ}$ C 미만의 피크의 온도는 140 $^{\circ}$ C 이하인 것이 바람직하고, 135 $^{\circ}$ C 이하가 보다 바람직하다. 하한값은 120 $^{\circ}$ C 이상이며, 바람직하게는 123 $^{\circ}$ C 이상이다. 상기 범위보다 높은 경우에는 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우에, 셋다운이 고온화하기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 상기 150 $^{\circ}$ C 미만의 피크의 최대가 되는 온도가 상기 범위보다 낮은 경우에는 고온 시의 수축률이 높게 되고, 전지 내에서 전극끼리가 접촉해 쇼트하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0044] 또한, 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 상기 150 $^{\circ}$ C 미만의 피크의 반치폭이 10 $^{\circ}$ C 이하일 필요가 있고, 바람직하게는 10.0 $^{\circ}$ C 이하, 보다 바람직하게는 9.5 $^{\circ}$ C 이하, 더욱 바람직하게는 9.3 $^{\circ}$ C 이하, 특히 바람직하게는 9.1 $^{\circ}$ C 이하, 가장 바람직하게는 9.0 $^{\circ}$ C 이하이다. 반치폭이 작으면 작을수록 폴리올레핀 미다공막을 전지의 세퍼레이터로서 사용했을 때에, 일정 온도가 되었을 때에 단숨에 수지가 용융되기 쉬워지기 때문에, 셋다운 속도가 오르고, 전지의 안전성향상으로 연결되므로, 반치폭은 작은 쪽이 바람직하다. 여기서 말하는 피크의 반치폭이란 150 $^{\circ}$ C 미만의 영역에 있어서의 최대 발열량 Q에 대하여, 0.5배의 발열량 Q_{1/2}이 되는 온도를 각각 T₁, T₂(T₁<T₂)로 한 경우의 T₂-T₁의 값을 의미한다. 또한, 150 $^{\circ}$ C 미만의 영역에 극대값을 2개 이상 갖기 때문에, Q_{1/2}이 되는 온도가 3개 이상 존재하는 경우에 있어서는 상당하는 온도의 최소 온도를 T₁, 최대 온도를 T₂로 하여 반치폭을 산출한다. 반치폭을 상기 범위로 하기 위해서는 필름의 원료 조성을 후술하는 범위로 하고, 또한 필름 제막 시의 연신 조건이나 열고정 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0045] 통상, 상기 셋다운 온도를 낮게 하는 방법으로는 저온에서 용해하는 저융점 폴리머를 원료에 첨가하는 것으로 달성되어 왔다. 그러나, 저융점 폴리머는 결정성이 낮기 때문에, 연신 과정에서의 개공이 불충분하고, 얻어지는 다공성 필름의 공공률이 저하하고, 강도도 저하하는 경향이 있고, 전지의 출력 특성과 안전성을 양립하는 것은

곤란했다. 또한, 고강도화하기 위해서, 고배율 연신하는 방법을 들 수 있지만, 고배율화함으로써 주성분이 되는 저융점 폴리머 이외의 폴리올레핀의 결정이 배향해서 고용점화가 진행됨으로써 섀다운 온도가 상승하고, 고강도 화와 섀다운 저온화의 양립은 곤란하였다. 또한, 고배율 연신함으로써 폴리올레핀의 결정 배향이 진행되고, 고용점 성분이 생성하기 때문에, 특히 DSC 차트의 피크의 고온측이 브로드하게 되는 점으로부터, 반치폭이 넓어져 섀다운 속도의 저하로 연결되는 것이 일반적이다.

[0046] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막의 막두께는 용도에 의해 적당하게 조정되는 것이며 특별하게 한정되지는 않지만, 전지의 고용량화를 위해서는 박막인 것이 바람직하다. 하한값으로서는 바람직하게는 2 μ m 이상, 보다 바람직하게는 3 μ m 이상이다. 또한, 상한으로서는 바람직하게는 15 μ m 이하, 보다 바람직하게는 12 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 10 μ m 이하, 특히 바람직하게는 8 μ m 이하이다. 막두께가 15 μ m를 초과하면 장래의 고용량 전지 대상 세퍼레이터로서 사용했을 때에 충분한 출력 특성이나 에너지 밀도를 얻을 수 없을 경우가 있다. 상기 관점으로부터 막두께는 얇을수록 바람직하지만, 안전성이 저하하거나, 핸들링이 곤란해질 경우가 있기 때문에 막두께는 2 μ m 정도가 하한이다. 막두께는 다른 물성을 악화시키지 않는 범위 내에서, 압출기의 토출량, 제막 속도, 연신 배율, 연신 온도 등에 의해 조정 가능하다.

[0047] 또한, 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막의 공공률은 30% 이상인 것이 바람직하고, 35% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상한으로서는 70% 이하인 것이 바람직하고, 65% 이하인 것이 보다 바람직하고, 60% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 공공률이 상기 범위보다 낮은 경우에는 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우에, 이온의 투과성이 불충분하게 되고, 전지의 출력 특성이 저하하기 때문에, 30% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상기 범위보다 높은 경우에는 강도가 저하하고, 권회 시나 전지 내의 이물 등에 의한 단락이 생기기 쉬워지기 때문에, 70% 이하인 것이 바람직하다. 공공률을 상기 범위로 하기 위해서는 필름의 원료 조성을 후술하는 범위로 하고, 또한 필름 제막 시의 연신 조건이나 열고정 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0048] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 막두께 10 μ m에 환산한 필름의 돌자 강도가 2.0N 이상일 필요가 있고, 바람직하게는 2.5N 이상, 보다 바람직하게는 2.8N 이상, 더욱 바람직하게는 3.0N 이상, 보다 더욱 바람직하게는 3.3N 이상, 특히 바람직하게는 3.5N 이상, 가장 바람직하게는 3.8N 이상이다. 돌자 강도가 2.0N 미만이면, 권회 시나 전지 내의 이물 등에 의한 단락이 생기고, 전지의 안전성이 저하하는 경우가 있다. 전지 안전성의 관점으로부터, 돌자 강도가 2.0N 이상이면 고강도화할 수 있다. 그러나, 돌자 강도의 고강도화와 섀다운 온도의 저온화가 트레이드 오프가 되는 경우가 많고, 15N이 상한이 된다. 돌자 강도를 상기 범위로 하기 위해서는 필름의 원료 조성을 후술하는 범위로 하고, 또한 필름제막 시의 연신 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 일반적으로 연신 배율을 고배율화함으로써 고강도화시키는 것이 가능해진다.

[0049] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 막두께 10 μ m에 환산한 필름의 투기 저항도가 100초/100cm³ 이상 2000초/100cm³ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100초/100cm³ 이상 600초/100cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 100초/100cm³ 이상 400초/100cm³ 이하, 가장 바람직하게는 140초/100cm³ 이상 400초/100cm³ 이하이다. 투기 저항도가 100초/100cm³ 미만이면, 박막의 세퍼레이터로서 사용했을 때에, 필름의 강도가 낮아져 핸들링성이 저하하거나, 고출력 전지용의 세퍼레이터로서 사용했을 때, 덴드라이트에 의한 미세한 단락이 생기기 쉬워지는 경우가 있다. 투기 저항도가 2000초/100cm³을 초과하면 전지용 세퍼레이터로서 사용한 경우에, 이온의 투과성이 불충분하게 되고, 전지의 출력 특성이 저하하는 경우가 있다. 투기 저항도를 상기 범위로 하기 위해서는 필름의 원료 조성을 후술하는 범위로 하고, 또한 필름 제막 시의 연신 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0050] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 필름의 길이 방향의 인장 강도를 M_{LD}, 폭 방향의 인장 강도를 M_{TD}라고 했을 때, M_{LD} 및 M_{TD}가 모두 80MPa 이상인 것이 바람직하다. 인장 강도는 보다 바람직하게는 90MPa 이상, 더욱 바람직하게는 100MPa 이상, 가장 바람직하게는 110MPa 이상이며, 특히 바람직하게는 150MPa 이상이다. 인장 강도가 90MPa 미만이면, 박막으로 할 때에 권회 시나 전지 내의 이물 등에 의한 단락이 생기기 쉬워져 전지의 안전성이 저하하는 경우가 있다. 안전성 향상의 관점으로부터는 인장 강도는 높은 쪽이 바람직하지만, 섀다운 온도의 저온화와 인장 강도의 향상은 트레이드 오프가 되는 경우가 많고, 200MPa 정도가 상한이다. 인장 강도를 상기 범위로 하기 위해서는 필름의 원료 조성을 후술하는 범위로 하고, 또한 필름 제막 시의 연신 조건을 후술하는 범위 내로 함으로써 인장 강도가 상기 범위 내가 되고, DSC에 있어서의 피크 온도의 고온화, 반치폭의

증대를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

- [0051] 또한, 본 발명의 실시형태에 있어서는 필름의 제막하는 방향에 평행한 방향을, 제막 방향 또는 길이 방향 또는 MD 방향이라고 하고, 필름면 내에서 제막 방향과 직교하는 방향을 폭 방향 또는 TD 방향이라고 한다.
- [0052] 폴리올레핀 미다공막의 MD 방향의 인장 신도(인장 파단 신도) 및 TD 방향의 인장 신도는 특별하게 한정되지 않지만, 모두 예를 들면 40% 이상 300% 이하이고, 50% 이상 200% 이하인 것이 바람직하고, 60% 이상 200% 이하인 것이 바람직하고, 또한 70% 이상 150% 이하인 것이 바람직하다. MD 방향의 파단 신도가 상기의 범위인 경우, 도포할 때에 높은 장력이 가해진 경우도 변형되기 어렵고, 주름도 발생하기 어려우므로 도포 결함의 발생이 억제되어 도포 표면의 평면성이 좋으므로 바람직하다.
- [0053] 폴리올레핀 미다공막의 TD 방향의 인장 신도(인장 파단 신도)는 60% 이상인 것이 바람직하고, 70% 이상인 것이 보다 바람직하다. TD 방향의 파단 신도가 상기의 범위인 경우, 충격 시험 등에서 평가할 수 있는 내충돌성이 우수하고, 또한 폴리올레핀 미다공막을 세퍼레이터로서 사용한 경우, 전극의 요철, 전지의 변형, 전지 발열에 의한 내부 응력 발생 등에 대하여, 세퍼레이터를 추종할 수 있으므로 바람직하다.
- [0054] 또한, MD 인장 신도 및 TD 인장 신도는 ASTM D882에 준거한 방법에 의해 측정된 값이다.
- [0055] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 셋다운 온도가 135℃ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 133℃ 이하, 더욱 바람직하게는 130℃ 이하, 가장 바람직하게는 128℃ 이하이다. 셋다운 온도가 135℃ 이하이면, 전기 자동차 등의 고에너지 밀도화·고용량화·고출력화를 필요로 하는 이차전지용의 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때에 안전성이 향상한다. 안전성의 관점에서부터 셋다운 온도는 낮은 것이 바람직하지만, 셋다운 온도가 80℃ 이하가 되면, 통상의 사용 환경 하에서도 구멍이 막히고, 전지 특성이 악화해버리기 때문에, 셋다운 온도는 80℃ 정도가 하한이다. 셋다운 온도를 상기 범위로 하기 위해서는 필름의 원료 조성을 후술하는 범위로 하고, 또한 필름 제막 시의 연신 배율을 25배~100배로 하고, 열고정 온도를 70~135℃의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 실시형태에 있어서는 후술하는 특정한 폴리에틸렌계 수지를 원료로 사용해서 원료 조성을 후술하는 범위로 하고, 또한 필름 제막 시의 연신 조건이나 열고정 조건을 후술하는 범위 내로 함으로써 셋다운 속도를 저하시키지 않고, 고강도화와 셋다운의 저온화의 양립을 달성했다.
- [0057] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 멜트다운 온도가 160℃ 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 162℃ 이상, 더욱 바람직하게는 165℃ 이상, 가장 바람직하게는 168℃ 이상이다. 멜트다운 온도가 160℃ 이상이면 전기 자동차 등의 고에너지 밀도화·고용량화·고출력화를 필요로 하는 이차전지용의 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때에 안전성이 향상한다. 안전성의 관점에서부터 멜트다운 온도는 높은 것이 바람직하지만, 다른 특성과의 밸런스의 관점에서부터 250℃ 정도가 상한이다. 멜트다운 온도를 상기 범위로 하기 위해서는 필름의 원료 조성을 후술하는 범위로 하고, 또한 필름 제막 시의 연신 조건이나 열고정 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0058] 본 발명의 실시형태에 있어서의 폴리올레핀 미다공막은 단층인 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 단층이란 조성이나 사용 원료, 물성이 서로 다른 층이 폴리올레핀 미다공막의 막두께 방향으로 배치되어 있지 않은 구조이다. 단층이면, 조성이나 사용 원료, 물성이 서로 다른 2종 이상의 복수의 층이 폴리올레핀 미다공막의 막두께 방향으로 배치되는 적층에 비하여 제조 공정이 간략하게 될뿐만 아니라, 박막화가 가능하게 되므로, 단층인 것이 바람직하다.
- [0059] 통상, 셋다운 특성과 멜트다운 특성의 양립에는 셋다운을 저온화시키는 층과 멜트다운을 고온화시키는 층을 적층시키는 방법이 일반적이었다. 그러나, 장래 필요로 되는 막두께가 얇은 미다공막에 있어서는 적층이면 각 층의 막두께가 지나치게 얇아지기 때문에 각 층의 특성의 발현이 곤란하거나, 두께 불균일이나 적층 불균일이 커지고, 물성의 편차가 커질 경우가 있었다. 한편, 셋다운 특성과 멜트다운 특성을 단층의 미다공막에서 양립하기 위해서는 특성이 다른 원료를 균일하게 혼련할 필요가 있지만, 종래 기술에서는 균일한 혼련은 곤란하고, 또한 박막에 있어서는 혼련의 불균일성이 보다 현저해지기 때문에, 박막이면서 또한 뛰어난 셋다운 특성과 멜트다운 특성을 양립한 단층의 미다공막을 얻는 것은 곤란했다.
- [0060] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 평균 구멍 지름이 50nm 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 40nm 이하, 더욱 바람직하게는 30nm 이하, 가장 바람직하게는 25nm 이하이다. 상기 바람직한 범위이면 덴드라이트에 대한 내성이 향상하고, 내부 단락을 막을 수 있기 때문에 바람직하다. 상기 관점에서부터는 평균 구멍 지름은 작을수록 바람직하지만, 지나치게 작으면 이온의 투과성이 불충분하게 되고, 전지의 출력 특성이

저하하는 경우가 있기 때문에 10nm 정도가 하한이다. 평균 구멍 지름을 상기 범위로 하기 위해서는 필름의 원료로서, 적어도 고분자량체 및 후술하는 폴리올레핀(B)을 사용하고, 또한 필름 제막 시의 연신 배율을 25~100배의 범위로 하는 것이 바람직하다.

- [0061] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 평균 구멍 지름과 최대 구멍 지름의 비(평균 구멍 지름/최대 구멍 지름)가 0.7~1.0인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.72~1.0, 더욱 바람직하게는 0.75~1.0, 가장 바람직하게는 0.8~1.0이다. (평균 구멍 지름/최대 구멍 지름)이 0.7 이상이면 구멍 지름의 균일성이 높기 때문에, 박막의 고출력 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때에도 덴드라이트에 의한 미단락을 억제 가능하다. 상한은 측정 원리상 1.0이다. (평균 구멍 지름/최대 구멍 지름)을 상기 범위로 하기 위해서는 필름의 원료 조성을 후술하는 범위로 하고, 또한 필름 제막 시의 연신 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0062] 다음에, 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막의 원료에 관하여 설명하지만, 반드시 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 폴리올레핀 수지를 주성분으로 하는 필름이다. 여기에서, 본 발명에 있어서 「주성분」이란 특정한 성분이 전 성분 중에 차지하는 비율이 50질량% 이상인 것을 의미하고, 보다 바람직하게는 90질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95질량% 이상, 가장 바람직하게는 99질량% 이상이다.
- [0064] 본 발명의 실시형태에 사용되는 폴리올레핀 수지는 폴리올레핀 조성물이어도 된다. 폴리올레핀 수지로서는 예를 들면, 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지 등이 열거되고, 이들을 2종류 이상 블렌드해서 사용해도 된다.
- [0065] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 폴리에틸렌계 수지를 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 폴리에틸렌계 수지란 에틸렌의 단독 중합체뿐만 아니라, 기타 단량체를 공중합시킨 것도 포함한다.
- [0066] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 폴리에틸렌계 수지와 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀(B)을 함유한다. 우선, 폴리에틸렌계 수지에 관하여 설명한다.
- [0067] 폴리에틸렌계 수지로서는 상술한 바와 같이, 에틸렌의 단독 중합체뿐만 아니라, 기타 단량체를 공중합시킨 것도 포함하고, 각종 폴리에틸렌을 사용할 수 있고, 초고분자량 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 등이 열거된다.
- [0068] 기타 단량체를 공중합시킨 것으로서는 원료의 용점이나 결정성을 저하시키기 위해서, 다른 α -올레핀을 함유하는 공중합체인 것이 바람직하다. α -올레핀으로서 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 펜텐-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐, 아세트산 비닐, 메타크릴산 메틸, 스티렌 등이 열거된다. α -올레핀을 함유하는 공중합체(에틸렌· α -올레핀 공중합체)로서는 헥센-1을 함유하는 공중합체가 바람직하고, 보다 바람직하게는 에틸렌·1-헥센 공중합체를 주성분으로 하는 것이다. 또한 α -올레핀은 C^{13} -NMR에서 측정하는 것으로 확인할 수 있다.
- [0069] 폴리에틸렌계 수지는 용융 압출 특성이 우수하고, 균일한 연신 가공 특성이 우수하기 때문에, 고밀도 폴리에틸렌(밀도가 $0.920g/cm^3$ 이상 $0.970g/cm^3$ 이하의 폴리에틸렌을 말한다)을 주성분으로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0070] 고밀도 폴리에틸렌에는 직쇄 고밀도 폴리에틸렌과 분기 고밀도 폴리에틸렌이 있고, 특히, 분기 고밀도 폴리에틸렌(분기 HDPE)을 포함하는 것이 바람직하다. 분기 고밀도 폴리에틸렌은 면내의 결정 배향이 진행되기 어렵고, 결정 구조의 변화를 억제할 수 있고, 섀다운 온도를 저하할 수 있기 때문에, 보다 바람직하다. 또한, 연신 배율을 고배율화해도 결정 배향이 진행되기 어렵고, 고융점 성분의 생성을 억제할 수 있기 때문에, DSC에 있어서의 피크의 반치폭의 증대도 억제 가능하다. 그 결과, 섀다운 속도를 유지한 채, 고배율 연신에 의해 고강도화, 박막화를 실현하는 것이 가능해진다.
- [0071] 또한, 고밀도 폴리에틸렌의 융점은 $130^{\circ}C$ 이상인 것이 바람직하고, $135^{\circ}C$ 이하인 것이 바람직하다. 융점이 $130^{\circ}C$ 이상이면 공공물의 저하를 억제할 수 있고, $135^{\circ}C$ 이하이면 섀다운 온도의 상승을 억제할 수 있다.
- [0072] 즉, 본 발명의 실시형태에 있어서의 폴리올레핀 수지 또는 섀다운 온도를 저하시키는 목적에서 사용하는 폴리올레핀 수지의 특히 바람직한 형태는 M_w 가 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ 또한 융점이 $130 \sim 135^{\circ}C$ 의 폴리에틸렌이고, 이 폴리에틸렌이 폴리올레핀 수지 전체를 100질량%라고 했을 때에 50질량% 이상 포함되어 있는 것이 바람직하다.
- [0073] 또한, 폴리에틸렌계 수지에 저밀도 폴리에틸렌, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌, 싱글 사이트 촉매에 의해 제조된 에틸렌· α -올레핀 공중합체, 중량 평균 분자량 1000~100000의 저분자량 폴리에틸렌 등의 저분자량 폴리에틸렌을

첨가하면, 저온에서의 섀다운 기능이 부여되고, 전지용 세퍼레이터로서의 특성을 향상시킬 수 있다. 단, 폴리에틸렌계 수지에 있어서, 상술의 저분자량 폴리에틸렌의 함유 비율이 많으면, 제막 공정에 있어서, 미다공막의 공공률의 저하가 일어나기 때문에, 저분자량 폴리에틸렌의 함유 비율은 에틸렌· α -올레핀 공중합체로서의 밀도가 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 를 초과하도록 조정하는 것이 바람직하고, 장쇄 분기 성분을 갖는 분기 고밀도 폴리에틸렌을 첨가해서 밀도를 조정하는 것이 더욱 바람직하다.

[0074] 또한, 상기 관점으로부터, 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막을 구성하는 폴리머의 분자량 분포는 분자량 4만 미만의 성분량이 20% 미만인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 분자량 2만 미만의 성분량이 20% 미만, 더욱 바람직하게는 분자량 1만 미만의 성분량이 20% 미만이다.

[0075] 또한, 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 멜트다운 특성을 향상시키는 목적에서 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀(B)을 함유한다. 폴리올레핀(B)으로서는 특별하게 한정되지 않고, 폴리프로필렌계 수지, 폴리메틸펜텐계 수지, 폴리부텐계 수지, 폴리아세탈계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르계 수지 등을 사용할 수 있지만, 그 중에서도 혼련성이나 세퍼레이터로서 사용했을 때의 전기적안정성의 관점으로부터, 폴리프로필렌계 수지가 바람직하다. 폴리프로필렌계 수지의 종류는 프로필렌의 단독 중합체 이외에, 블록 공중합체, 랜덤 공중합체도 사용할 수 있다. 블록 공중합체, 랜덤 공중합체에는 프로필렌 이외의 다른 α -에틸렌과의 공중합체 성분을 함유할 수 있고, 상기 다른 α -에틸렌으로서는 에틸렌이 바람직하다.

[0076] 폴리올레핀 미다공막에 있어서의 폴리올레핀(B)의 함유량의 상한값으로서는 폴리올레핀 미다공막 전 질량에 대하여, 40질량% 이하인 것이 바람직하고, 35질량% 이하가 보다 바람직하다. 또한, 폴리올레핀(B)의 함유량의 하한값으로서는 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20질량% 이상인 것이 특히 바람직하고, 22질량% 이상인 것이 가장 바람직하다. 폴리올레핀(B)의 함유량이 40질량% 이하이면, 미다공막의 구멍 지름이 커져 충분한 투과성이 얻어지고, 강도가 우수하고, 섀다운 온도의 상승을 억제할 수 있다. 또한, 5질량% 이상이면, 주성분인 폴리올레핀 수지와 공연속 구조를 갖고, 폴리올레핀(B)에 의한 멜트다운 온도 향상의 효과가 발현되기 쉬워진다.

[0077] 또한, 첨가하는 폴리올레핀(B)의 용점은 150°C 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 155°C 이상이며, 더욱 바람직하게는 160°C 이상이다.

[0078] 또한, 폴리올레핀(B)의 분자량은 중량 평균 분자량이 5.0×10^5 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10×10^5 이상이며, 더욱 바람직하게는 15×10^5 이상이다. 또한, 중량 평균 분자량의 상한값으로서는 10×10^6 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8.0×10^6 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5.0×10^6 이하이며, 가장 바람직하게는 3.0×10^6 이하이다. 분자량이 상기 범위 내인 경우에는 얻어지는 폴리올레핀 미다공막의 강도가 충분하게 되고, 또한 멜트다운 온도를 고온화할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0079] 후술하는 바와 같이, 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 본 발명의 실시형태에 사용되는 폴리올레핀 수지를 가소제에 가열 용해시킨 폴리올레핀 수지 용액을 이용하여 제조하는 것이 바람직하다.

[0080] 폴리올레핀 수지 용액에 포함되는 폴리올레핀 수지인 고밀도 폴리에틸렌은 중량 평균 분자량(Mw)이 1.0×10^4 이상 1.0×10^6 이하인 것이 바람직하고, 5.0×10^4 이상 3.5×10^5 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0×10^5 이상 2.5×10^5 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1.0×10^5 이상 2.0×10^5 이하인 것이 특히 바람직하다. 중량 평균 분자량이 상기의 범위 내이면, 제막 시에 면내의 과도한 결정 배향이 진행되기 어렵고, 폴리올레핀 미다공막의 결정 구조의 변화를 적절한 범위로 제어하기 쉽기 때문에 섀다운 특성을 양호화할 수 있고, 투과성의 악화도 억제할 수 있다. 또한, 폴리올레핀 미다공막의 고강도화로 이어지기 때문에 바람직하다.

[0081] 폴리올레핀 수지 용액에 더 포함되는 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀은 중량 평균 분자량이 5.0×10^5 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10×10^5 이상이고, 더욱 바람직하게는 15×10^5 이상이다. 또한, 중량 평균 분자량의 상한값으로서는 10×10^6 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8.0×10^6 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5.0×10^6 이하이고, 가장 바람직하게는 3.0×10^6 이하이다. 분자량이 5.0×10^5 이상인 경우에는 얻어지는 폴리올레핀 미다공막의 강도가 충분하게 되기 때문에 바람직하고, 10×10^6 이하가 되도록 원료를 사용하면 제조 공정에서, 용융 혼련 시에 점도가 지나치게 높게 되지 않고, 균일하게 혼련할 수 있기 때문에 바람직

하다.

- [0082] 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀의 용점은 150℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 155℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 160℃ 이상이다. 이 범위이면 펠트다운 온도를 높게 할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0083] 폴리올레핀 수지와 가소제의 배합 비율은 폴리올레핀 수지와 가소제의 합계를 100질량%로 하여, 폴리올레핀 수지의 함유량은 성형 가공성을 손상시키지 않는 범위에서 적당하게 선택하면 되지만, 10~50질량%이다. 폴리올레핀 수지가 10질량% 미만에서는 (가소제가 90질량% 이상이면), 시트 형상으로 성형할 때에, 구금의 출구에서 스웰이나 넥인(neck in)이 크고, 시트의 성형성이 악화해서 제막성이 저하한다. 한편, 폴리올레핀 수지가 50질량%을 초과하면(가소제가 50질량% 이하에서는), 막두께 방향의 수축이 커지고, 성형 가공성도 저하한다.
- [0084] 기타, 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막에는 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에 있어서, 산화 방지제, 열안정제나 대전방지제, 자외선흡수제, 또는 블록킹방지제나 충전제 등의 각종 첨가제를 함유시켜도 좋다. 특히, 폴리에틸렌 수지의 열이력에 의한 산화 열화를 억제하는 목적에서, 산화방지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 산화방지제로서는 예를 들면, 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸(BHT: 분자량 220.4), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠(예를 들면 BASF사 제작 "Irganox"(등록상표)1330: 분자량 775.2), 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄(예를 들면 BASF사 제작 "Irganox"(등록상표) 1010: 분자량 1177.7) 등에서 선택되는 1종류 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 산화방지제나 열안정제의 종류 및 첨가량을 적당하게 선택하는 것은 미다공막의 특성의 조정 또는 증강으로서 중요하다.
- [0085] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 상술한 원료를 사용하고, 2축 연신됨으로써 얻어진다. 2축 연신의 방법으로서 인플레이션법, 동시 2축 연신법, 축차 2축 연신법 중 어느 하나에 의해서도 얻어지지만, 그 중에서도, 제막 안정성, 두께 균일성, 필름의 고강성과 치수 안정성을 제어하는 점에 있어서 동시 2축 연신법 또는 축차 2축 연신법을 채용하는 것이 바람직하다.
- [0086] 다음에 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막의 제조 방법을 설명하지만, 반드시 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막의 제조 방법은 이하의 (a)~(e)의 공정으로 이루어진다.
- [0087] (a) 폴리올레핀 단체, 폴리올레핀 혼합물, 폴리올레핀 용제(가소제) 혼합물, 첨가제 및 폴리올레핀 혼련물을 포함하는 폴리머 재료를 혼련·용해해서 폴리올레핀 용액을 조제한다
- [0088] (b) 용해물을 압출하여, 시트 형상으로 성형해서 냉각 고화하고,
- [0089] (c) 얻어진 시트를 롤 방식 또는 텐터 방식에 의해 연신을 행한다.
- [0090] (d) 그 후, 얻어진 연신 필름으로부터 가소제를 추출해서 필름을 건조한다.
- [0091] (e) 계속해서 열처리/재연신/열고정을 행한다.
- [0092] 이하, 각 공정에 관하여 설명한다.
- [0093] (a) 폴리올레핀 수지 용액의 조제
- [0094] 본 발명의 실시형태에 사용되는 폴리올레핀계 수지를, 가소제에 가열 용해시킨 폴리올레핀 수지 용액을 조제한다. 가소제로서는 폴리올레핀 수지를 충분히 용해할 수 있는 용제이면 특별하게 한정되지 않지만, 비교적 고배율의 연신을 가능하게 하기 위해서, 용제는 실온에서 액체인 것이 바람직하다. 용제로서는 노난, 데칸, 데칼린, 파라크실렌, 운데칸, 도데칸, 유동 파라핀 등의 지방족, 환식 지방족또는 방향족의 탄화수소 및 비점이 이들에 대응하는 광유 유분(溜分), 및 디부틸 프탈레이트, 디옥틸프탈레이트 등의 실온에서는 액상인 프탈산 에스테르가 열거된다. 액체 용제의 함유량이 안정한 겔상 시트를 얻기 위해서, 유동 파라핀과 같은 비휘발성의 액체 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 용융 혼련 상태에서는 폴리올레핀 수지와 혼화하지만 실온에서는 고체의 용제를 액체 용제에 혼합해도 된다. 이러한 고체 용제로서, 스테아릴알콜, 세틸알콜, 파라핀 왁스 등이 열거된다. 단, 고체용제만을 사용하면, 연신 불균일 등이 발생할 우려가 있다.
- [0095] 액체 용제의 점도는 40℃에 있어서 20~200cSt인 것이 바람직하다. 40℃에 있어서의 점도를 20cSt 이상으로 하면, 다이로부터 폴리올레핀 수지 용액을 압출한 시트가 불균일하게 되기 어렵다. 한편, 200cSt 이하로 하면 액체 용제의 제거가 용이하다. 또한, 액체 용제의 점도는 우베로드 점도계를 이용하여 40℃에서 측정된 점도이다.
- [0096] 본 발명의 실시형태에 사용하는 폴리에틸렌계 수지에 2종류 이상의 폴리에틸렌을 블렌드하는 경우, 중량 평균

분자량이 1.0×10^6 이상 4.0×10^6 미만의 초고분자량 폴리에틸렌을 사용하는 것이 바람직하다. 초고분자량 폴리에틸렌을 함유함으로써, 구멍을 미세화, 고내열성화가 가능하고, 또한 강도나 신도를 향상시킬 수 있다. 초고분자량 폴리에틸렌은 에틸렌의 단독 중합체뿐만 아니라, 다른 α -올레핀을 소량 함유하는 공중합체이어도 된다. 에틸렌 이외의 다른 α -올레핀은 상기와 같아도 된다.

[0097] 또한, 상술의 주원료 또는 섀다운 온도를 저하시키는 목적에서 사용하는 원료는 분자량이 비교적 작기 때문에, 시트 형상으로 성형할 때에, 구멍의 출구에서 스웰이나 넥이 크고, 시트의 성형성이 악화하는 경향이 있다. 부재로서 초고분자량 폴리에틸렌을 첨가함으로써 시트의 점도나 강도가 상승해서 공정 안정성이 증가하기 때문에, 초고분자량 폴리에틸렌을 첨가하는 것이 바람직하다. 단, 초고분자량 폴리에틸렌의 비율이 50질량% 이상이면 압출 부하가 증가해서 압출 성형성이 저하하기 때문에, 초고분자량 폴리에틸렌의 첨가량은 폴리올레핀 수지 전량에 대하여 50질량% 미만이 바람직하다.

[0098] (b) 압출물의 형성 및 겔상 시트의 형성

[0099] 폴리올레핀 수지 용액의 균일한 용융 혼련은 특별하게 한정되지 않지만, 고농도의 폴리올레핀 수지 용액을 조제하고 싶은 경우, 2축 압출기 중에서 행하는 것이 바람직하다. 필요에 따라서, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 산화방지제 등의 각종 첨가제를 첨가해도 된다. 특히, 폴리올레핀 수지의 산화를 방지하기 위해서 산화 방지제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0100] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 폴리에틸렌계 수지와 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀(B)을 포함하는 단막의 미다공막이기 때문에, 복수의 용점이 다른 원료를 균일하게 혼련해서 압출할 필요가 있다. 혼련 상태가 균일하지 않을 경우, 미다공막의 강도나 벨트다운 온도가 저하하거나, 구멍 지름의 편차가 커지게 될 경우가 있다. 균일하게 혼련하기 위해서, 압출기의 전반은 사용하는 폴리에틸렌계 수지 및 폴리올레핀(B) 중에서 가장 용점의 낮은 원료의 용점을 Tm_1 으로 했을 때, $Tm_1+30^\circ\text{C}$ 이하로 설정하고, 원료가 녹기 전의 상태에서 균일하게 혼합시키는 것이 바람직하다. 다음에 압출기 후반에서는 폴리에틸렌계 수지 및 폴리올레핀(B)이 완전하게 용융하는 온도에서, 폴리올레핀 수지 용액을 균일하게 혼합한다. 용융 혼련 온도는 사용하는 폴리에틸렌계 수지 및 폴리올레핀(B) 중에서 가장 용점이 높은 원료의 용점을 Tm_2 라고 했을 때, $(Tm_2-10^\circ\text{C}) \sim (Tm_2+120^\circ\text{C})$ 로 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 $(Tm_2+20^\circ\text{C}) \sim (Tm_2+100^\circ\text{C})$ 이다. 여기에서, 용점이란 JIS K7121(1987)에 근거하고, DSC에 의해 측정된 값을 말한다(이하, 동일). 예를 들면, 폴리에틸렌계 수지와 폴리프로필렌계 수지를 사용하는 경우의 용융 혼련 온도는 압출기 전반이 160°C 이하, 후반이 $150 \sim 280^\circ\text{C}$ 의 범위가 바람직하다.

[0101] 수지의 열화를 억제하는 관점으로부터 용융 혼련 온도는 낮은 쪽이 바람직하지만, 상술의 온도보다 낮으면 다이로부터 압출된 압출물에 미용융물이 발생하고, 후의 연신 공정에서 과막 등을 야기하는 원인이 되는 경우가 있고, 상술의 온도보다 높으면 폴리올레핀 수지의 열분해가 심하게 되고, 얻어지는 미다공막의 물성, 예를 들면, 강도나 공공률 등이 열악할 경우가 있다. 또한, 분해물이 칩 롤이나 연신 공정 상의 롤 등에 석출하고, 시트에 부착됨으로써 외관의 악화로 연결된다. 그 때문에 상기 범위 내에서 혼련하는 것이 바람직하다.

[0102] 다음에, 얻어진 압출물을 냉각함으로써 겔상 시트가 얻어지고, 냉각에 의해, 용제에 의해 분리된 폴리올레핀 수지의 마이크로상을 고정화할 수 있다. 냉각 공정에 있어서 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ 까지 냉각하는 것이 바람직하다. 이것은 최종 냉각 온도를 결정화종료 온도 이하로 하는 것이 바람직하기 때문에, 고차 구조를 정밀하게 함으로써 그 후의 연신에 있어서 균일 연신을 행하기 쉬워진다. 그 때문에 냉각은 적어도 겔화 온도 이하까지는 $30^\circ\text{C}/\text{분}$ 이상의 속도에서 행하는 것이 바람직하다. 냉각 속도가 $30^\circ\text{C}/\text{분}$ 미만에서는 결정화도가 상승하고, 연신에 적합한 겔상 시트가 되기 어렵다. 일반적으로 냉각 속도가 느리면, 비교적 큰 결정이 형성되므로, 겔상 시트의 고차 구조가 성기고, 그것을 형성하는 겔 구조도 큰 것이 된다. 반대로 냉각 속도가 빠르면 비교적 작은 결정이 형성되므로, 겔상 시트의 고차 구조가 치밀하게 되고, 고강도화나 구멍 지름의 균일화로 연결된다.

[0103] 냉각 방법으로서 냉풍, 냉각수, 그 밖의 냉각 매체에 직접 접촉시키는 방법, 냉매에서 냉각한 물에 접촉시키는 방법, 캐스팅 드럼 등을 사용하는 방법 등이 있다.

[0104] 또한, 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 공정 간략화나 박막화의 관점으로부터 단층인 것이 바람직하지만, 단층에 한정되는 것은 아니고, 적층체로 해도 된다. 적층수는 특별하게 한정은 없고, 2층 적층이어도 3층 이상의 적층이어도 된다. 적층 부분은 상술한 바와 같이 폴리에틸렌의 이외에, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 정도로 각각 소망하는 수지를 포함해도 된다. 폴리올레핀 미다공막을 적층체로 하는 방법으로서 종래의 방법을 사용할 수 있지만, 예를 들면 소망의 수지를 필요에 따라서 조제하고, 이들의 수지를 각각 압출기에 공급해서 소망의 온도에서 용융시키고, 폴리머판 또는 다이 내에서 합류시켜서, 목적으로 하는 각각의 두께에서

슬릿상 다이로부터 압출을 행하는 등하여 적층체를 형성하는 방법이 있다.

[0105] (c) 연신 공정

[0106] 얻어진 겔상(적층 시트를 포함한다) 시트를 연신한다. 사용되는 연신 방법으로는 롤 연신기에 의한 시트 반송 방법(MD 방향)에의 1축 연신, 텐터에 의한 시트 폭 방향(TD 방향)에의 1축 연신, 롤 연신기와 텐터, 또는 텐터와 텐터의 조합에 의한 축차 2축 연신, 동시 2축 텐터에 의한 동시 2축 연신 등이 열거된다. 연신 배율은 막두께의 균일성의 관점으로부터, 겔상 시트의 두께에 따라 다르지만 어느 쪽의 방향에서도 5배 이상으로 연신하는 것이 바람직하다. 면적 배율에서는 25배 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 36배 이상, 더욱 보다 바람직하게는 49배, 가장 바람직하게는 64배 이상이다. 면적 배율이 25배 미만에서는 연신이 불충분해서 막의 균일성이 손상되기 쉽고, 강도의 관점으로부터도 뛰어난 미다공막이 얻어지지 않는다. 면적 배율은 100배 이하가 바람직하다. 면적 배율을 크게 하면, 미다공막의 제조 중에 파열이 다발하기 쉬워져, 생산성이 저하함과 아울러, 배향이 진행되어 결정화도가 높게 되면, 미다공막의 용점이나 강도가 향상한다. 그러나, 결정화도가 높게 된다고 하는 것은 비결정부가 감소하는 것을 의미하고, 필름의 용점 및 셋다운 온도가 상승한다.

[0107] 연신 온도는 겔상 시트의 용점+10℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, (폴리올레핀 수지의 결정 분산 온도 Tcd)~(겔상 시트의 용점 +5도)의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는 폴리에틸렌 조성물의 경우에는 약 90~100℃의 결정 분산 온도를 가지므로, 연신 온도는 바람직하게는 90~125℃이고, 보다 바람직하게는 90~120℃이다. 결정 분산 온도 Tcd는 ASTM D 4065를 따라서 측정된 동적 점탄성의 온도 특성으로부터 구한다. 또는 NMR로부터 구하는 경우도 있다. 90℃ 미만이면 저온 연신이기 때문에 개공이 불충분하게 되어 막두께의 균일성이 얻어지기 어려워 공공률도 낮아진다. 125℃보다 높으면 시트의 용해가 일어나고, 구멍의 폐색이 일어나기 쉬워진다.

[0108] 이상과 같은 연신에 의해 겔시트에 형성된 고차 구조에 개열이 일어나고, 결정상이 미세화하고, 다수의 피브릴이 형성된다. 피브릴은 3차원적으로 불규칙하게 연결된 그물코 구조를 형성한다. 연신에 의해 기계적 강도가 향상함과 아울러, 세공이 확대하므로, 전지용 세퍼레이터에 바람직하게 된다. 또한, 가소제를 제거하기 전에 연신함으로써, 폴리올레핀 수지가 충분히 가소화되어 연화된 상태이기 때문에, 고차 구조의 개열이 스무스하게 되고, 결정상의 미세화를 균일하게 행할 수 있다. 또한, 개열이 용이하기 때문에, 연신 시의 변형이 남기 어렵고, 가소제를 제거한 후에 연신할 경우에 비해서 열수축률을 낮게 할 수 있다.

[0109] (d) 가소제 추출(세정)·건조 공정

[0110] 다음에, 겔상 시트 중에 잔류하는 가소제(용제)를 세정 용제를 이용하여 제거한다. 폴리올레핀 수지상과 용제상은 분리하고 있으므로, 용제의 제거에 의해 미다공막이 얻어진다. 세정 용제로서는 예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 포화 탄화수소, 염화 메틸렌, 사염화탄소 등의 염소화 탄화수소, 디에틸에테르, 디옥산 등의 에테르류, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 3불화 에탄 등의 사슬상 플루오로카본 등이 열거된다. 이들의 세정 용제는 낮은 표면 장력(예를 들면, 25℃에서 24mN/m 이하)을 갖는다. 낮은 표면 장력의 세정 용제를 사용함으로써, 미다공을 형성하는 망상 구조에 있어서, 세정 후에 건조 시에 기-액 계면의 표면 장력에 의한 수축이 억제되어, 양호한 공공률 및 투과성을 갖는 미다공막이 얻어진다. 이들의 세정 용제는 가소제에 따라 적당 선택하고, 단독 또는 혼합하여 사용한다.

[0111] 세정 방법은 겔상 시트를 세정 용제에 침지해서 추출하는 방법, 겔상 시트에 세정 용제를 샤워하는 방법, 또는 이들의 조합에 의한 방법 등에 의해 행할 수 있다. 세정 용제의 사용량은 세정 방법에 의해 다르지만, 일반적으로 겔상 시트 100질량부에 대하여 300질량부 이상인 것이 바람직하다. 세정 온도는 15~30℃가 좋고, 필요에 따라서 80℃ 이하에서 가열한다. 이 때, 용제의 세정 효과를 높이는 관점, 얻어지는 폴리올레핀 미다공막의 TD 방향 및/또는 MD 방향의 물성이 불균일하게 되지 않도록 하는 관점, 폴리올레핀 미다공막의 기계적 물성 및 전기적 물성을 향상시키는 관점으로부터, 겔상 시트가 세정 용제에 침지하고 있는 시간은 길면 길수록 좋다. 상술한 바와 같은 세정은 세정 후의 겔상 시트, 즉 폴리올레핀 미다공막중의 잔류 용제가 1질량% 미만이 될 때까지 행하는 것이 바람직하다.

[0112] 그 후, 건조 공정에서 폴리올레핀 미다공막 중의 용제를 건조시켜 제거한다. 건조 방법으로는 특별하게 한정은 없고, 금속 가열 롤을 사용하는 방법이나 열풍을 사용하는 방법 등을 선택할 수 있다. 건조 온도는 40~100℃인 것이 바람직하고, 40~80℃가 보다 바람직하다. 건조가 불충분하면, 후의 열고정에서 폴리올레핀 미다공막의 공공률이 저하하고, 투과성이 악화한다.

[0113] (e) 열처리/재연신/열고정 공정

- [0114] 건조한 폴리올레핀 미다공막을 적어도 1축 방향으로 연신(재연신)해도 좋다. 재연신은 미다공막을 가열하면서 상술의 연신과 같이 텐터법 등에 의해 행할 수 있다. 재연신은 1축 연신이어도 2축 연신이어도 좋다. 다만 연신의 경우에는 동시 2축 또는/및 축차 연신을 조합함으로써 행한다.
- [0115] 재연신의 온도는 폴리올레핀 조성물의 용점 이하로 하는 것이 바람직하고, (Tcd-20℃)~용점의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는 70~135℃가 바람직하고, 110~132℃가 보다 바람직하다. 가장 바람직하게는 120~130℃이다.
- [0116] 재연신의 배율은 1축 연신의 경우, 1.01~1.6배가 바람직하고, 특히 TD 방향은 1.1~1.6배가 바람직하고, 1.2~1.4배가 보다 바람직하다. 2축 연신의 경우, MD 방향 및 TD 방향으로 각각 1.01~1.6배로 하는 것이 바람직하다. 또한, 재연신의 배율은 MD 방향과 TD 방향에서 달라도 된다. 상술의 범위 내에서 연신함으로써 공공률 및 투과성을 상승시킬 수 있지만, 1.6 이상의 배율로 연신을 행하면, 배향이 진행되고, 필름의 용점이 상승하고, 섯다운 온도가 상승한다.
- [0117] 열수축률의 주름이나 느슨해짐의 관점으로부터 재연신 최대 배율로부터의 완화율은 0.9 이하가 바람직하고, 0.8 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0118] 재연신의 실시 유무에 의하지 않고, 필름의 폭을 일정하게 고정해서 열고정을 실시하는 것이 바람직하다. 열고정을 행함으로써 연신에 의해 생기는 변형 응력을 완화시킬 수 있고, DSC의 피크 반치폭이 샤프하게 된다. 열고정의 온도는 70~135℃가 바람직하고, 110~132℃가 보다 바람직하다. 가장 바람직하게는 115~130℃이다. 열고정의 시간은 특별하게 한정되지 않지만, 1초~15분이다. 이 범위이면, 변형 응력을 충분히 완화시키면서, 폴리올레핀 수지의 용융에 의한 구멍 폐색도 억제할 수 있다.
- [0119] (f) 기타의 공정
- [0120] 또한, 기타 용도에 따라, 미다공막에 친수화 처리를 실시할 수도 있다. 친수화 처리는 모노머 그래프트, 계면활성제 처리, 코로나 방전 등에 의해 행할 수 있다. 모노머 그래프트는 가교 처리 후에 행하는 것이 바람직하다. 폴리올레핀 미다공막에 대하여, α선, β선, γ선, 전자선 등의 전리 방사선의 조사에 의해 가교 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 전자선의 조사의 경우, 0.1~100Mrad의 전자선량이 바람직하고, 100~300kV의 가속 전압이 바람직하다. 가교 처리에 의해 폴리올레핀 미다공막의 멜트다운 온도가 상승한다.
- [0121] 계면활성제 처리의 경우, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제 또는 양쪽 이온계 계면활성제의 모두를 사용할 수 있지만, 비이온계 계면활성제가 바람직하다. 계면활성제를 물 또는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 등의 저급 알콜에 용해해서 이루어지는 용액 중에 다층 미다공막을 침지하거나, 다층 미다공막에 닥터 블레이드법에 의해 용액을 도포한다.
- [0122] 폴리올레핀 미다공막은 전지용 세퍼레이터로서 사용한 경우의 멜트다운 특성이나 내열성을 향상하는 목적에서, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오르에틸렌 등의 불소계 수지 다공질체나 폴리이미드, 폴리페닐렌술폰 피드 등의 다공질체 등의 표면 코팅이나 세라믹 등의 무기 코팅 등을 행해도 된다.
- [0123] 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막은 적어도 편면에 코트층을 형성한 적층체인 것도 바람직하다.
- [0124] 이상과 같이 해서 얻어진 폴리올레핀 미다공막은 필터, 연료전지용 세퍼레이터, 콘텐서용 세퍼레이터 등 여러가지 용도에 사용할 수 있지만, 특히 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 저섯다운 특성, 고멜트다운 특성을 가질 뿐만 아니라, 박막임에도 불구하고 고강도라고 하는, 고안전성 기능과 출력 특성을 양립하는 점으로부터 전기 자동차 등의 고에너지 밀도화, 고용량화, 및 고출력화를 필요로 하는 이차 전지용의 전지용 세퍼레이터로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0125] 본 발명은 본 발명의 실시형태에 따른 폴리올레핀 미다공막 또는 적층체를 사용한 전지에도 관한 것이다.
- [0126] **실시예**
- [0127] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명한다. 또한, 특성은 이하의 방법에 의해 측정, 평가를 행했다.
- [0128] 1. 폴리올레핀의 분자량 분포 측정
- [0129] 고온 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리올레핀의 분자량 분포 측정(중량 평균 분자량, 분자량 분포, 소정 성분의 함유량 등의 측정)을 행했다. 측정 조건은 이하와 같았다.
- [0130] 장치: 고온 GPC 장치(기기 No. HT-GPC, Polymer Laboratories 제작, PL-220)

- [0131] 검출기: 시차 굴절률 검출기 RI
- [0132] 가드 컬럼: Shodex G-HT
- [0133] 컬럼: Shodex HT806M(2개)(ϕ 7.8mm \times 30cm, Showa Denko K.K. 제작)
- [0134] 용매: 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB, Wako Pure Chemicals Co., Ltd. 제작)(0.1% BHT 첨가)
- [0135] 유속: 1.0mL/min
- [0136] 컬럼 온도: 145 $^{\circ}$ C
- [0137] 시료 조제: 시료 5mg에 측정 용매 5mL을 첨가하고, 160~170 $^{\circ}$ C에서 약 30분 가열 교반한 후, 얻어진 용액을 급속 필터(구멍 지름 0.5 μ m)로 여과했다.
- [0138] 주입량: 0.200mL
- [0139] 표준 시료: 단분산 폴리스티렌(TOSOH CORPORATION 제작)(PS)
- [0140] 데이터 처리: TRC 제작 GPC 데이터 처리 시스템
- [0141] 그 후, 얻어진 M_w 및 M_n 을 폴리에틸렌(PE)으로 환산했다. 환산 식은 하기이다.
- [0142] $M_w(\text{PE 환산})=M_w(\text{PS 환산 측정값})\times 0.468$
- [0143] $M_n(\text{PE 환산})=M_n(\text{PS 환산 측정값})\times 0.468$
- [0144] 2. 막두께
- [0145] 폴리올레핀 미다공막의 50mm \times 50mm의 범위 내에 있어서의 5점의 막두께를 접촉 두께계, Mitutoyo Corporation 제작 라이트매틱 VL-50(10.5mm ϕ 초경구면 측정자, 측정 하중 0.01N)에 의해 측정하고, 평균값을 막두께(μ m)로 했다.
- [0146] 3. 투기 저항도
- [0147] 막두께 $T_1(\mu\text{m})$ 의 폴리올레핀 미다공막에 대하여, JIS P-8117에 준거하여 오켄식 투기도계(ASAHI SEIKO CO.,LT D.제품, EGO-1T)로 25 $^{\circ}$ C의 분위기 하, 투기도(초/100cm 3)를 측정했다. 또한, 하기의 식에 의해, 막두께를 10 μ m로 했을 때의 투기도(10 μ m 환산)(초/100cm 3)를 산출했다.
- [0148] 식: 투기도(10 μ m 환산)(초/100cm 3)=투기도(초/100cm 3) \times 10(μ m)/폴리올레핀 미다공막의 막두께(μ m)
- [0149] 4. 돌자 강도
- [0150] 돌자 강도는 시험 속도를 2mm/초로 한 것을 제외하고, JIS Z 1707(2019)에 준거해서 측정했다. 포스 케이지(IMADA Co.,Ltd. 제작 DS2-20N)를 이용하여, 선단이 구면(곡률반경 R:0.5mm)의 직경 1.0mm의 침으로 폴리올레핀 미다공막을 25 $^{\circ}$ C의 분위기 하에서 돌자했을 때의 최대 하중(N)을 측정하고, 하기 식으로부터 막두께 10 μ m로 했을 때의 돌자 강도를 산출했다.
- [0151] 식: 돌자 강도(10 μ m 환산)(N)=최대 하중(N) \times 10(μ m)/폴리올레핀 미다공막의 막두께(μ m)
- [0152] 5. 공공률(%)
- [0153] 폴리올레핀 미다공막으로부터 사방 50mm \times 50mm의 정방형으로 샘플을 잘라내고, 실온 25 $^{\circ}$ C에 있어서의 그 체적(cm 3)과 질량(g)을 측정했다. 그들의 값과 막밀도(g/cm 3)로부터, 폴리올레핀 미다공막의 공공률을 다음식에 의해 산출했다.
- [0154] 공공률(%)=(체적-질량/막밀도)/체적 \times 100
- [0155] 또한, 막밀도는 0.99g/cm 3 의 일정값이라 가정해서 계산했다.
- [0156] 6. 인장 강도, 인장 신도
- [0157] 인장 강도 M_{MD} 및 인장 강도 M_{TD} 및 MD 방향의 인장 신도, TD 방향의 인장 신도에 대해서는 폭 30mm의 단축상 시

험편을 이용하고, ASTM D882에 준거하여 100mm/min의 속도로 측정했다.

- [0158] 7. 셋다운 온도
- [0159] 폴리올레핀 미다공막을 5°C/min의 온도 상승 속도에서 가열하면서, 투기도계(ASAHI SEIKO CO.,LTD. 제작, EGO-1T)에 의해 투기 저항도를 측정하고, 투기 저항도가 검출 한계인 1×10^5 초/100cm³ Air에 도달한 온도를 구하고, 셋다운 온도(°C)로 했다.
- [0160] 측정 셀은 알루미늄 블록으로 구성되고, 폴리올레핀 미다공막의 바로 아래에 열전대를 갖는 구조로 하고, 샘플을 사방 5cm×5cm로 잘라 내고, 주위를 O 링으로 고정하면서 승온 측정했다.
- [0161] 8. 멜트다운 온도
- [0162] 사방 50mm의 미다공막을 직경 12mm의 구멍을 갖는 1쌍의 금속제의 블록 프레임에 이용하여 끼우고, 텅스텐 카바이드제의 직경 10mm의 구멍을 미다공막 상에 설치한다. 미다공막은 수평 방향으로 평면을 갖도록 설치된다. 30°C부터 시작하고, 5°C/분으로 승온한다. 미다공막이 구에 의해 파괴되었을 때의 온도를 측정하고, 멜트다운 온도(MD 온도)로 했다.
- [0163] 9. DSC 측정
- [0164] 용점 및 반치폭은 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 결정된다. 이 DSC는 TA Instruments의 MDSC2920 또는 Q1000Tzero-DSC를 이용하여 행하여, JIS K7121에 기초하여, 30°C부터 230°C까지 10°C/min의 속도로 승온하고, 얻어진 용해 피크의 극대값에서의 온도(피크 온도)를 평가했다. 150°C 미만의 영역에 있어서의 피크 온도를 P1, 150°C 이상에 있어서의 피크 온도를 P2로 했다.
- [0165] 반치폭은 150°C 미만의 영역에 있어서의 최대 발열량 Q에 대하여, 0.5배의 발열량 $Q_{1/2}$ 이 되는 온도를 각각 T₁, T₂(T₁<T₂)로 한 경우의 T₂-T₁의 값을 산출했다. 또한, 150°C 미만의 영역에 극대값을 2개 이상 갖고 $Q_{1/2}$ 이 되는 온도가 3개 이상 존재하는 경우에 있어서는 해당하는 온도의 최소 온도를 T₁, 최대 온도를 T₂로서 반치폭을 산출한다.
- [0166] 10. 최대 구멍 지름 및 평균 구멍 지름
- [0167] 팜 포로 미터(PMI사 제작, CFP-1500A)를 이용하여, Dry-up, Wet-up의 순서로, 최대 구멍 지름 및 평균 구멍 지름을 측정했다. Wet-up에는 표면 장력이 1.59×10^{-2} N/m의 PMI사 제작 Galwick(상품명)로 충분하게 침지한 다공성 폴리올레핀 필름에 압력을 가하고, 공기가 관통하기 시작하는 압력으로부터 환산되는 구멍 지름을 최대 구멍 지름이라고 했다.
- [0168] 평균 지름에 대해서는 Dry-up 측정에서 압력, 유량 곡선의 1/2의 경사를 나타내는 곡선과, Wet-up 측정의 곡선이 교차하는 점의 압력으로부터 구멍 지름을 환산했다. 압력과 구멍 지름의 환산은 하기의 수식을 사용했다.
- [0169] $d=C \cdot \gamma / P$
- [0170] 상기 식 중, 「d(μm)」은 다공성 폴리올레핀 필름의 구멍 지름, 「γ(mN/m)」은 액체의 표면 장력, 「P(Pa)」는 압력, 「C」는 침액의 젖음 장력, 접촉각 등에 의해 정해지는 정수이다.
- [0171] 이하, 실시예를 나타내서 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 의해 하등 제한되지 않는다.
- [0172] [실시예 1]
- [0173] 분기 고밀도 폴리에틸렌(분기 HDPE)(중량 평균 분자량(Mw) 1.8×10^5 , 용점 133°C) 54.6질량부, 초고분자량 폴리에틸렌(UHPE)(Mw 2.0×10^6 , 용점 133°C)을 23.4질량부, 폴리프로필렌(PP)(Mw 1.1×10^6 , 용점 165°C)을 22.0질량부를 각각 혼합하고, 폴리올레핀 조성물을 얻었다. 상기 폴리올레핀 조성물 28.5질량%에 유동 파라핀 71.5질량%를 가하고, 또한 혼합물 중의 폴리올레핀의 질량을 기준으로 0.5질량%의 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸과 0.7질량%의 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록실페닐)-프로피오네이트]메탄을 산화방지제로서 가하여 혼합하고, 폴리에틸렌 수지 용액을 조제했다.
- [0174] 얻어진 폴리에틸렌 수지 용액을 2축 압출기에 투입해서 압출기 전반을 150°C, 후반을 180°C로 하여 혼련하고, T다이에 공급하고, 시트 형상으로 압출한 후, 압출물을 15°C에 제어된 냉각 물에서 냉각해서 겔상 시트를 형성했

다.

- [0175] 얻어진 겔상 시트를, 필름 스트레처(stretcher)에 의해 4변을 클립으로 과지하여 115℃에서 길이 방향으로 7배 연신 후, 폭 방향으로 7배 연신(축차 연신(면배율 49배))하고, 그대로 필름 스트레처 내에서 시트 폭을 고정하여 115℃의 온도에서 10초간 유지해서 인출했다.
- [0176] 이어서 연신한 겔상 시트를 금프레임에 고정하고, 세정 조에서 염화 메틸렌욕 중에 침지하고, 유동 파라핀 제거 후 건조를 행하여 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0177] 최후에 금프레임에 고정된 폴리올레핀 미다공막을 열풍 오븐에 도입하고, 120℃에서 10분 열고정 처리를 행했다.
- [0178] 폴리올레핀 미다공막의 원료 특성, 제막 조건 및 미다공막에 관한 평가 결과를 표 1에 기재한다.
- [0179] [실시예 2]
- [0180] 분기 HDPE를 59.5질량부, UHPE를 25.5질량부, PP를 15.0질량부로 한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0181] [실시예 3]
- [0182] UHPE를 사용하지 않고, 분기 HDPE 80.0질량부와 PP 20.0질량부로 이루어지는 폴리올레핀 조성물 40질량%에 유동 파라핀을 60질량% 첨가하고, 동시 2축 연신, 열고정 온도를 125℃로 한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0183] [실시예 4]
- [0184] 연신 배율을 길이 방향으로 10배, 폭 방향으로 10배로 한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0185] [실시예 5]
- [0186] 연신 방법을 동시 2축 연신으로 하고, 배율을 길이 방향으로 5배, 폭 방향으로 5배로 한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0187] [실시예 6]
- [0188] 분기 HDPE를 62.5질량부, UHPE를 30.0질량부, PP를 7.5질량부로 한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0189] [실시예 7]
- [0190] 분기 고밀도 폴리에틸렌(분기 HDPE)(중량 평균 분자량(Mw) 9.0×10^4 , 융점 131℃) 20.0질량부, 초고분자량 폴리에틸렌(UHPE)(Mw 1.0×10^6 , 융점 136℃)을 70.0질량부, 폴리프로필렌(PP)(Mw 1.1×10^6 , 융점 165℃)을 10.0질량부를 각각 혼합하여 폴리올레핀 조성물을 얻었다. 상기 폴리올레핀 조성물 23질량%에 유동 파라핀 77질량%를 가하고, 또한, 혼합물 중의 폴리올레핀의 질량을 기준으로서 0.5질량%의 2,6-디-t-부틸-p-크레졸과 0.7질량%의 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록실페닐)-프로피오네이트]메탄을 산화방지제로서 가하여 혼합하고, 폴리에틸렌 수지 용액을 조제했다.
- [0191] 얻어진 폴리에틸렌 수지 용액을 2축 압출기에 투입해서 180℃로 혼련하고, T다이에 공급하고, 시트상으로 압출한 후, 압출물을 15℃에 제어된 냉각 물에서 냉각해서 겔상 시트를 형성했다.
- [0192] 얻어진 겔상 시트를, 필름 스트레처에 의해 4변을 클립으로 과지해서 115℃에서 길이 방향으로 5배 연신 후, 폭 방향으로 5배 연신(동시 연신(면배율 25배))하고, 그대로 필름 스트레처 내에서 시트 폭을 고정해서 115℃의 온도에서 10초간 유지하여 인출했다.
- [0193] 이어서 연신한 겔상 시트를 금프레임에 고정하고, 세정 조에서 염화 메틸렌욕 중에 침지하고, 유동 파라핀 제거 후 건조를 행하고, 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0194] 최후에 금프레임에 고정된 폴리올레핀 미다공막을 열풍 오븐에 도입하고, 130℃에서 10분 열고정 처리를 행했다.

- [0195] [실시예 8]
- [0196] 분기 HDPE를 20.0질량부, UHPE를 75.0질량부, PP를 5.0질량부로 한 것 이외는 실시예 7과 동일하게 하여 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0197] [비교예 1]
- [0198] 분기 HDPE 대신에, 직쇄 HDPE(Mw 3.0×10^5 , 융점 136°C)을 사용하고, 2축 압출기의 온도를 180°C로 일정하게 한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0199] [비교예 2]
- [0200] 연신 방법을 동시 2축 연신으로 하고, 배율을 길이 방향으로 5배, 폭 방향으로 5배로 한 것 이외는 비교예 1과 동일하게 하여 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0201] [비교예 3]
- [0202] PP를 사용하지 않고, 분기 HDPE 40.0질량부와 UHPE 60.0질량부로 이루어지는 폴리올레핀 조성물 25질량%에 유동 파라핀을 75.0질량% 첨가하고, 연신 온도를 110°C, 열고정 온도를 115°C로 한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0203] [비교예 4]
- [0204] 분기 HDPE의 대신에, 직쇄 HDPE(Mw 3.0×10^5 , 융점 136°C)를 사용하고, 2축 압출기의 온도를 180°C 일정, 열고정 온도 120°C로 한 것 이외는 실시예 6과 동일하게 하여 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0205] [비교예 5]
- [0206] 직쇄 HDPE를 80.0질량부, PP를 20.0질량부로 이루어지는 폴리올레핀 조성물 30.0질량%에 유동 파라핀을 70질량% 첨가하고, 연신 배율을 길이 방향으로 8배, 폭 방향으로 8배로 하고, 열고정 온도를 125°C로 한 것 이외는 비교예 2과 동일하게 하여 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0207] 얻어진 폴리올레핀 미다공막에 관한 평가 결과는 표 1, 표 2에 기재된 바와 같다.
- [0208] 또한, 표 1, 표 2에 기재된 「직쇄 HDPE」는 직쇄 고밀도 폴리에틸렌을 나타낸다.

표 1

제 목	시험예 1	시험예 2	시험예 3	시험예 4	시험예 5	시험예 6	시험예 7	시험예 8
분기HDPE	Mw	18만	18만	18만	18만	18만	18만	9만
	질량부	54.6	59.5	80.0	80.0	54.6	62.5	20.0
	중점 °C	133	133	133	133	133	133	131
직쇄HDPE	Mw	-	-	-	-	-	-	-
	중점 °C	-	-	-	-	-	-	-
UHPE	Mw	200만	200만	-	-	200만	200만	100만
	질량부	23.4	23.5	-	-	23.4	30.0	70.0
	중점 °C	133	133	-	-	133	133	136
	Mw	110만	110만	110만	110만	110만	110만	110만
	Mw	110만	110만	110만	110만	110만	110만	110만
PP	중점 °C	220	15	200	200	220	7.5	10.0
	중점 °C	220	15	200	200	220	5.0	5.0
	중점 °C	165	165	165	165	165	165	165
	중점 °C	28.5	28.5	40	40	28.5	23	23
	중점 °C	115	115	115	115	115	115	115
열안정성	열안정성	축차	축차	동시	동시	동시	축차	동시
	열안정성	7x7	7x7	7x7	10x10	5x5	7x7	5x5
열안정성	열안정성	120	120	125	125	120	120	130
	열안정성	10	10	10	10	10	10	10
열안정성	열안정성	5	5.3	9.9	5.8	8.8	5.9	19.5
	열안정성	33	34.8	22.2	25.8	25.0	42.2	28.4
열안정성	열안정성	4.4	4.1	2.9	3.8	3.2	3.7	3
	열안정성	484	353.5	1010	1076	1270	199	542
열안정성	열안정성	183	184	132	174	148	164	158
	열안정성	160	167	119	176	115	160	148
열안정성	열안정성	56	71	92	75	112	62	165
	열안정성	68	79	91	72	154	85	200
열안정성	열안정성	129.8	130.9	130.9	132.0	125.8	132.1	132.3
	열안정성	169.2	169.1	168.0	163.0	171.9	151.1	176.7
열안정성	열안정성	133.7	134.0	133.5	136.5	132.3	134.3	137.4
	열안정성	166.0	165.2	166.0	168.0	165.3	163.9	163.4
열안정성	열안정성	9.0	9.0	8.6	7.2	9.4	9.3	9.1
	열안정성	15.1	17.8	17.5	18.0	14.5	22.0	28.4
열안정성	열안정성	24.3	27.0	25.6	26.0	23.5	30.7	52
	열안정성							

표 2

제막 조건	평가 항목	비교예						
		1	2	3	4	5		
본 발명	분기 HDPE	Mw	-	-	18만	-	-	
		질량부 용점 °C	-	-	40.0	-	-	
	적외 HDPE	Mw	30만	30만	-	30만	30만	
		질량부 용점 °C	54.6	54.6	-	62.5	80.0	
		Mw	200만	200만	200만	200만	-	
		질량부 용점 °C	23.4	23.4	60.0	30.0	-	
		Mw	133	133	133	133	-	
	UHPE	Mw	110만	110만	-	110만	110만	
		질량부 용점 °C	22.0	22.0	-	7.5	20.0	
		Mw	165	165	-	165	165.0	
용점 °C		28.5	28.5	25	28.5	30		
질량 %		115	115	110	115	115		
PP	수지농도	°C	115	115	110	115	115	
		°C	28.5	28.5	25	28.5	30	
	연신율	%	115	115	110	115	115	
		축척	축척	동시	동시	축척	동시	
	열고정 온도	°C	7x7	5x5	7x7	7x7	8x8	
		°C	120	120	115	120	125	
	열고정 시간	분	10	10	10	10	10	
		μm	6.1	10.6	11.9	6.6	9.5	
	본 발명	평균물	%	44.9	35.5	44	45.4	41.3
			N	3.9	2.8	3.6	4.1	6.2
10 μm 환산 투자강도		sec/100cm ³	231	393	192	164	226	
		MPa	165	151	170	180	220	
인장강도 M ₁₀		MPa	149	94	162	178	210	
		%	47	141	97	65	50	
인장신도 MD		%	88	134	105	85	46	
		°C	135.7	133.5	130.7	137.3	136.9	
SD 온도		°C	178.7	173.9	149.2	151.0	174.2	
		°C	137.3	135.7	134.0	137.3	136.8	
150°C 미만의 DSC	°C	166.0	164.8	-	163.3	165.9		
	°C	12.1	10.1	11.2	11.6	10.7		
평균 투명 지름	nm	23.6	15.8	17.0	23.8	18.0		
	최대 투명 지름	34.4	33.1	41.7	34.1	35.2		

[0210]

[0211] 산업상 이용 가능성

[0212] 본 발명의 폴리올레핀 미다공막은 고강도이면서도 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때 저젓다운 특성과 고벨트 다운 특성을 갖는 높은 안전성 및 뛰어난 출력 특성을 갖는다. 그 때문에 전기 자동차 등의 고에너지 밀도화, 고용량화 및 고효율화를 필요로 하는 전지, 및 이차전지용의 전지용 세퍼레이터나 적용체로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0213] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시형태를 참조해서 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈함이 없이 여러가지 변형이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 명확하다.

[0214] 본 출원은 2019년 8월 22일 출원의 일본특허출원(특원2019-152105)에 기초하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 포함된다.