



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0087644
(43) 공개일자 2024년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/489 (2021.01) C08J 9/26 (2006.01)
H01M 50/417 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/489 (2023.08)
C08J 9/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7006191
(22) 출원일자(국제) 2022년09월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년02월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/035269
(87) 국제공개번호 WO 2023/054139
국제공개일자 2023년04월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-160023 2021년09월29일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌
2조메 1-1
(72) 발명자
시모카와토코 하루카
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도
레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 나이
니시무라 나오야
일본국 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13
도레이 카부시키가이샤 나스 코쵸 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 폴리올레핀 미다공막, 전지용 세퍼레이터, 및 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 시차 주사 열량계에 의해 승온 속도 10℃/분의 조건으로 측정해서 얻어지는 용해 흡열 곡선에 있어서, 145℃ 미만에서 가장 강도가 높은 점에서의 온도를 T_{mB} 라고 하고, 상기 용해 흡열 곡선으로부터 산출되는 미분 용해 흡열 곡선에 있어서, 145℃ 이상 155℃ 미만의 범위 내에서 극소값을 나타내는 온도를 T_{mA} 라고 했을 때, $\Delta T_m (\Delta T_m = T_{mA} - T_{mB})$ 이 8.0℃ 이상 12.0℃ 이하이며, 상기 용해 흡열 곡선에 있어서의, 상기 T_{mA} 에서의 강도(S_A)와 상기 T_{mB} 에서의 강도(S_B)의 비($\Delta S = S_A / S_B$)가 0.1을 초과하고 0.5 미만인 폴리올레핀 미다공막에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 50/417 (2021.01)

C08J 2323/06 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

Y02P 70/50 (2020.08)

(72) 발명자

쿠마 타쿠야

일본국 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13

도레이 카부시키키가이샤 나스 코쇼 나이

오쿠라 마사토시

일본국 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도
레이 카부시키키가이샤 시가 지교쇼 나이

명세서

청구범위

청구항 1

시차 주사 열량계에 의해 승온 속도 10℃/분의 조건으로 측정해서 얻어지는 용해 흡열 곡선에 있어서, 145℃ 미만에서 가장 강도가 높은 점에서의 온도를 T_{mB} 라고 하고, 상기 용해 흡열 곡선으로부터 산출되는 미분 용해 흡열 곡선에 있어서, 145℃ 이상 155℃ 미만의 범위 내에서 극소값을 나타내는 온도를 T_{mA} 라고 했을 때, $\Delta T_m(\Delta T_m = T_{mA} - T_{mB})$ 이 8.0℃ 이상 12.0℃ 이하이며, 상기 용해 흡열 곡선에 있어서의, 상기 T_{mA} 에서의 강도(S_A)와 상기 T_{mB} 에서의 강도(S_B)의 비($\Delta S = S_A/S_B$)가 0.1을 초과하고 0.5 미만인 폴리올레핀 미다공막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

동적 점탄성 측정으로부터 얻어지는, 130℃에 있어서의 $\tan \delta$ 가 0.35 이상인 폴리올레핀 미다공막.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단위 면적당 중량으로 환산한 돌자 강도가 400mN/(g/m²) 이상인 폴리올레핀 미다공막.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단위 면적당 중량으로 환산한 투기도가 50초/100cm³/(g/m²) 이하인 폴리올레핀 미다공막.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

폴리에틸렌을 주성분으로 하는 폴리올레핀 미다공막.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 용해 흡열 곡선에 있어서, 155℃ 이상에 피크를 갖지 않는 폴리올레핀 미다공막.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

GPC법에 의해 측정되는 폴리에틸렌의 분자량 분포에 있어서, 분자량 5만 이하의 폴리에틸렌 성분을 10질량% 이상 포함하고, 또한 분자량 100만 이상의 폴리에틸렌 성분을 15질량% 이상 포함하는 폴리올레핀 미다공막.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 폴리올레핀 미다공막을 사용한 전지용 세퍼레이터.

청구항 9

제 8 항에 기재된 전지용 세퍼레이터를 사용한 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리올레핀 미다공막, 전지용 세퍼레이터, 및 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리올레핀 미다공막은 필터, 연료 전지용 세퍼레이터, 콘텐서용 세퍼레이터 등으로서 사용되고 있다. 폴리올레핀 미다공막은 특히 노트형 퍼스널 컴퓨터나 스마트폰, 전기 자동차 등에 널리 사용되는 리튬 이온 전지용의 세퍼레이터로서 적합하게 사용되고 있다. 그 이유로서, 폴리올레핀 미다공막은 뛰어난 기계 강도나 섀다운 특성을 갖고, 전지의 안전성을 맡는 것에 적합한 특성을 구비하고 있는 것을 예로 들 수 있다. 특히, 리튬 이온 이차 전지에 있어서, 근년은 차량 탑재 용도를 중심으로 전지의 대형화 및 고에너지 밀도화·고용량화·고출력화를 목표로 한 개발이 진행되고 있다. 그것에 따라 세퍼레이터에의 안전성에 대한 요구도 한층 더 높은 것이 되고 있다.

[0003] 전지의 안전성을 맡는 특성으로서, 섀다운 특성과 멜트다운 특성을 예로 들 수 있다. 섀다운 특성이란, 전지 내부가 과충전 상태가 됨으로써 과열되는 등, 전지 내부가 매우 고온화했을 때에 세퍼레이터가 구멍 폐색하는 성능이다. 세퍼레이터가 구멍 폐색함으로써 고저항화하고, 전지 반응을 차단함으로써, 전지의 안전성을 확보할 수 있다. 일반적으로 섀다운 온도가 낮을수록, 안전성의 효과는 높다고 한다. 한편, 전지 내부가 보다 고온화했을 때, 미다공막 중의 폴리머가 용융하고, 수축 등으로 구멍의 폐색을 유지할 수 없게 되어, 저항이 저하하는 현상은 멜트다운이라고 칭해진다. 그리고, 그 저항값이 일정한 값을 밑도는 온도를 멜트다운 온도라고 하고 있다. 멜트다운 특성은 멜트다운 온도나 고온 하의 저항값이 높을수록 뛰어나, 전지 안전성에의 효과가 높다고 한다.

[0004] 특허문헌 1에서는, 폴리에틸렌에 중량 평균 분자량 50만 이상의 폴리프로필렌을 혼합함으로써, 뛰어난 멜트다운 특성을 갖는 미다공막을 제공할 수 있는 것이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 2에는, 폴리프로필렌 함유층을 적층시킴으로써 섀다운 특성과 멜트다운 특성이 양립 가능한 미다공막을 제공할 수 있는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2004-196871호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특허공개 2015-208894호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기 문헌과 같이, 종래는 폴리에틸렌에 폴리프로필렌 등의 내열성이 높은 수지를 조합시킴으로써 섀다운 특성과 멜트다운 특성을 양립시켜 왔다. 그러나, 이러한 방법에서는, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 용점이나 결정화 속도의 차이 등에 의해, 미다공막으로 했을 때에 외관 불균일이 발생하는 등 제막성에 과제가 있었다. 또한, 전지의 고용량화나 고출력화가 진행됨에 따라서, 전지용 세퍼레이터의 박막화(예를 들면, 두께 10 μ m 이하), 고기계 강도화, 고투과성화 등의 필요성이 해마다 증가하고 있는 것을 고려하면, 상기 특허문헌에 기재된 미다공막에서는 두께나 기계 강도의 여러 물성 등에 추가적인 개선이 필요했다.

[0008] 상기를 감안해서, 본 발명은 제막성을 손상시키지 않고, 섀다운 특성이나 멜트다운 특성에 추가해서, 돌자 강도나 투과성을 높은 레벨로 양립시키고, 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 뛰어난 안전성이나 출력 특성을 갖는 폴리올레핀 미다공막을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 예의 검토를 거듭한 결과, 후술하는 ΔT_m 및 ΔS 가 소정의 요건을 만족시키는 폴리올레핀 미다공막에 의하면, 폴리프로필렌과 같은 내열 원료를 다량으로 포함하지 않아도, 미다공막의 제막성을 손상시키지 않고, 멜트다운 특성이나 다른 특성과의 양립이 달성 가능한 것을 발견하고, 본 발명을 완성함에 이르렀다.

[0010] 상술한 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 이하 1~9의 구성을 포함한다.

- [0011] 1. 시차 주사 열량계에 의해 승온 속도 10℃/분의 조건으로 측정해서 얻어지는 용해 흡열 곡선에 있어서, 145℃ 미만에서 가장 강도가 높은 점에서의 온도를 T_{mB} 라고 하고, 상기 용해 흡열 곡선으로부터 산출되는 미분 용해 흡열 곡선에 있어서, 145℃ 이상 155℃ 미만의 범위 내에서 극소값을 나타내는 온도를 T_{mA} 라고 했을 때, $\Delta T_m(\Delta T_m = T_{mA} - T_{mB})$ 이 8.0℃ 이상 12.0℃ 이하이며, 상기 용해 흡열 곡선에 있어서의, 상기 T_{mA} 에서의 강도(S_A)와 상기 T_{mB} 에서의 강도(S_B)의 비($\Delta S = S_A/S_B$)가 0.1을 초과하고 0.5 미만인 폴리올레핀 미다공막.
- [0012] 2. 상기 1에 있어서,
- [0013] 동적 점탄성 측정으로부터 얻어지는, 130℃에 있어서의 $\tan \delta$ 가 0.35 이상인 폴리올레핀 미다공막.
- [0014] 3. 상기 1 또는 2에 있어서,
- [0015] 단위 면적당 중량으로 환산한 돌자 강도가 $400\text{mN}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 이상인 폴리올레핀 미다공막.
- [0016] 4. 상기 1~3 중 어느 한 항에 있어서,
- [0017] 단위 면적당 중량으로 환산한 투기도가 $50\text{초}/100\text{cm}^3/(\text{g}/\text{m}^2)$ 이하인 폴리올레핀 미다공막.
- [0018] 5. 상기 1~4 중 어느 한 항에 있어서,
- [0019] 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 폴리올레핀 미다공막.
- [0020] 6. 상기 1~5 중 어느 한 항에 있어서,
- [0021] 상기 용해 흡열 곡선에 있어서, 155℃ 이상에 피크를 갖지 않는 폴리올레핀 미다공막.
- [0022] 7. 상기 1~6 중 어느 한 항에 있어서,
- [0023] GPC법에 의해 측정되는 폴리에틸렌의 분자량 분포에 있어서, 분자량 5만 이하의 폴리에틸렌 성분을 10질량% 이상 포함하고, 또한 분자량 100만 이상의 폴리에틸렌 성분을 15질량% 이상 포함하는 폴리올레핀 미다공막.
- [0024] 8. 상기 1~7 중 어느 한 항에 기재된 폴리올레핀 미다공막을 사용한 전지용 세퍼레이터.
- [0025] 9. 상기 8에 기재된 전지용 세퍼레이터를 사용한 이차 전지.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 폴리올레핀 미다공막에 의하면, 제막성을 손상시키지 않고, 섀다운 특성이나 멜트다운 특성에 추가해서, 돌자 강도나 투과성을 높은 레벨로 양립시킬 수 있다. 이러한 폴리올레핀 미다공막은 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 안전성이나 출력 특성을 유지하면서 적합하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 설명한다.
- [0028] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 시차 주사 열량계에 의해 승온 속도 10℃/분의 조건으로 측정해서 얻어지는 용해 흡열 곡선에 있어서, 145℃ 미만에서 가장 강도가 높은 점에서의 온도를 T_{mB} 라고 하고, 상기 용해 흡열 곡선으로부터 산출되는 미분 용해 흡열 곡선에 있어서, 145℃ 이상 155℃ 미만의 범위 내에서 극소값을 나타내는 온도를 T_{mA} 라고 했을 때, $\Delta T_m(\Delta T_m = T_{mA} - T_{mB})$ 이 8.0℃ 이상 12.0℃ 이하이며, 상기 용해 흡열 곡선에 있어서의, 상기 T_{mA} 에서의 강도(S_A)와 상기 T_{mB} 에서의 강도(S_B)의 비($\Delta S = S_A/S_B$)가 0.1을 초과하고 0.5 미만이다.
- [0029] ΔT_m 은 상기 T_{mA} 와 상기 T_{mB} 의 차를 의미하고, 구체적으로는 $\Delta T_m = T_{mA} - T_{mB}$ 로 나타내어진다. 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막에 있어서, ΔT_m 은 8.0 이상 12.0 이하이다. ΔT_m 은 8.0 이상이며, 8.5 이상이 바람직하고, 9.0 이상이 더욱 바람직하다. 또한, ΔT_m 은 12.0 이하이며, 11.5 이하가 바람직하고, 11.0 이하가 보다 바람직하다. ΔT_m 이 상기 범위 내인 것은, 폴리올레핀 미다공막에 있어서, 열적 안정성에 관해서 특성이 다른 결정 구조가 형성되어 있는 것을 의미한다. 즉, ΔT_m 이 상기 범위 내임으로써, 기계 강도나 투과성을 악화시키지 않는 범위에서 섀다운 특성과 멜트다운 특성이 양립하기 쉬워 바람직하다.

- [0030] ΔS 는 상기 용해 흡열 곡선에 있어서의, 상기 T_{m_A} 에서의 강도(S_A)와 상기 T_{m_B} 에서의 강도(S_B)의 비를 의미하고, 구체적으로는 $\Delta S = S_A/S_B$ 로 나타내어진다. 폴리올레핀 미다공막에 있어서, ΔS 는 0.1을 초과하고 0.5 미만이다. ΔS 는 0.1을 초과하고, 0.15를 초과하는 것이 바람직하고, 0.2를 초과하는 것이 보다 바람직하다. ΔS 는 0.5 미만이며, 0.4 미만이 바람직하고, 0.35 미만이 보다 바람직하고, 0.3 미만이 더욱 바람직하다. 이 ΔS 가 상기 범위 내이면, 섀다운 특성에 기여하는, 비교적 저온에서 용해하는 특성을 갖는 구조와, 멜트다운 특성에 기여하는, 비교적 고온까지 구조를 유지하는 특성을 갖는 구조의 비율이 적절한 것이 되기 쉽고, 섀다운 특성과 멜트다운 특성이 양립하기 쉽다. 상술된 ΔT_m 과 ΔS 를 상기 범위로 하기 위해서는, 폴리올레핀 미다공막의 원료 조성을 후술하는 범위로 하는 것이나, 폴리올레핀 미다공막 제막 시의 연신 조건이나 열고정 조건을 후술의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 상기 ΔT_m 및 ΔS 가 상술된 범위 내임으로써, 섀다운 특성과 멜트다운 특성이 각각 기여하는 구조를 밸런스 좋게 함유하는 것이 시사된다. 본 발명의 폴리올레핀 미다공막을 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때는, 높은 안전성을 갖는 것으로부터, 이차 전지용의 전지용 세퍼레이터로서도 적합하게 사용할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막의 130℃에 있어서의 $\tan \delta$ 는 0.35 이상인 것이 바람직하다. 여기에서, 본 명세서에 있어서, 130℃에 있어서의 $\tan \delta$ 란, 승온 속도 10℃/분, 주파수 10Hz의 조건으로의 동적 점탄성 측정으로부터 얻어지는 값을 말한다. 130℃에 있어서의 $\tan \delta$ 는 0.37 이상이 보다 바람직하고, 0.40 이상이 더욱 바람직하다. 130℃에 있어서의 $\tan \delta$ 의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 폴리올레핀이 주성분인 것을 고려하면 1.0 이하가 바람직하다. 130℃에 있어서의 $\tan \delta$ 가 상기 범위 내이면, 고온 영역에서의 파막을 야기하는 구조 변화가 작고, 멜트다운 특성이 발휘되기 쉬워진다. 130℃에 있어서의 $\tan \delta$ 를 상기 범위 내로 하기 위해서는, 폴리올레핀 미다공막의 원료 조성을 후술과 같이 하는 것이나, 폴리올레핀 미다공막 제막 시의 연신 조건이나 열고정 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막의 단위 면적당 중량으로 환산한 돌자 강도는 400mN/(g/m²) 이상인 것이 바람직하다. 단위 면적당 중량으로 환산한 돌자 강도의 하한은 450mN/(g/m²) 이상이 보다 바람직하고, 500mN/(g/m²) 이상이 더욱 바람직하고, 600mN/(g/m²) 이상이 보다 더 바람직하고, 650mN/(g/m²) 이상이 특히 바람직하고, 700mN/(g/m²) 이상이 특히 더 바람직하다. 단위 면적당 중량으로 환산한 돌자 강도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 폴리올레핀 미다공막의 열수축 등의 여러 물성과의 밸런스를 고려하면, 1800mN/(g/m²) 이하가 바람직하다. 단위 면적당 중량으로 환산한 돌자 강도가 상기 범위 내이면, 전지 세퍼레이터로서 사용했을 때 이물에 대한 파막내성이 높고, 내단락 특성이 향상되기 쉽다. 이것에 의해, 보다 안정성이 높은 전지를 제공하는 것이 가능해진다. 폴리올레핀 미다공막의 단위 면적당 중량으로 환산한 돌자 강도를 상기 범위로 하기 위해서는, 폴리올레핀 미다공막의 원료 조성을 후술과 같이 하는 것이나, 폴리올레핀 미다공막 제막 시의 연신 조건이나 열고정 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 폴리올레핀 미다공막 중의 폴리올레핀 중의 폴리에틸렌 비율이 93질량% 이상인 것이 바람직하다. 폴리올레핀 미다공막 중의 폴리올레핀 중의 폴리에틸렌 비율은 96질량% 이상이 보다 바람직하고, 99질량% 이상이 더욱 바람직하고, 100질량%가 특히 바람직하다. 폴리올레핀 중의 폴리에틸렌 비율은 상기 범위 내이면, 제막성을 향상시키기 쉽고, 돌자 강도나 섀다운 특성이 뛰어난 폴리올레핀 미다공막을 얻기 쉽다.
- [0035] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 시차 주사 열량계에 의해, 승온 속도 10℃/분의 조건으로 측정해서 얻어지는 용해 흡열 곡선에 있어서, 155℃ 이상에 피크를 갖지 않는 것이 바람직하다. 155℃ 이상에 피크를 갖지 않음으로써, 제막성을 향상시키기 쉽고, 돌자 강도나 섀다운 특성이 뛰어난 폴리올레핀 미다공막을 얻기 쉽다. 155℃ 이상에 피크를 갖지 않도록 하기 위해서는, 폴리올레핀 미다공막의 원료 조성을 후술과 같이 하는 것이 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 GPC법에 의해 측정되는 폴리에틸렌의 분자량 분포에 있어서, 분자량 5만 이하의 폴리에틸렌 성분을 10질량% 이상 포함하고, 또한 분자량 100만 이상의 폴리에틸렌 성분을 15질량% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 분자량 5만 이하의 폴리에틸렌 성분은 10질량% 이상인 것이 바람직하고, 13질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 분자량 5만 이하의 폴리에틸렌 성분은 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 25질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20질량% 이하인 것이 더

욱 바람직하다. 분자량 100만 이상의 폴리에틸렌 성분은 15질량% 이상인 것이 바람직하고, 20질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 23질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 분자량 100만 이상의 폴리에틸렌 성분은 35질량% 이하인 것이 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 25질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0037] 또한, 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 GPC법에 의해 측정되는 폴리에틸렌의 분자량 분포에 있어서, 분자량 200만 이상의 폴리에틸렌 성분이 5질량% 이상 20질량% 이하인 것이 바람직하다. 분자량 200만 이상의 폴리에틸렌 성분은 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 7질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 9질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 분자량 200만 이상의 폴리에틸렌 성분은 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0038] 폴리에틸렌의 분자량 분포를 상기 범위로 함으로써, 폴리올레핀 미다공막의 돌자 강도나 섰다운 특성을 유지하면서, 고온에서의 완화 거동을 적절하게 제어하기 쉽다. 이것에 의해, 멜트다운 특성의 향상이 가능하다. 폴리올레핀 미다공막의 GPC법에 의해 측정되는 폴리에틸렌의 분자량 분포를 상기 범위로 하기 위해서는, 폴리올레핀 미다공막의 원료 조성을 후술하는 범위로 하는 것이나, 폴리올레핀 미다공막의 제막 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0039] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막의, 단위 면적당 중량으로 환산한 투기도는 $50\text{초}/100\text{cm}^3/(\text{g}/\text{m}^2)$ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $40\text{초}/100\text{cm}^3/(\text{g}/\text{m}^2)$ 이하, 더욱 바람직하게는 $30\text{초}/100\text{cm}^3/(\text{g}/\text{m}^2)$ 이하이며, 특히 바람직하게는 $25\text{초}/100\text{cm}^3/(\text{g}/\text{m}^2)$ 이하이다. 단위 면적당 중량으로 환산한 투기도가 $50\text{초}/100\text{cm}^3/(\text{g}/\text{m}^2)$ 이하이면, 이온 투과성을 유지하기 쉽고, 전지용 설퍼레이터로서 사용했을 때의 출력 특성의 악화를 억제할 수 있다. 출력 특성의 관점으로부터는, 단위 면적당 중량으로 환산한 투기도는 낮으면 낮을수록 바람직하지만, 강도나 내열성과의 밸런스의 관점으로부터 $10\text{초}/100\text{cm}^3/(\text{g}/\text{m}^2)$ 정도가 하한이다. 단위 면적당 중량으로 환산한 투기도를 상기 범위로 하기 위해서는, 미다공막의 원료 조성이나 적층 구성을 후술하는 범위로 하는 것이나, 폴리올레핀 미다공막 제막 시의 연신 조건이나 열고정 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 공공률이 25% 이상인 것이 바람직하다. 공공률은 보다 바람직하게는 30% 이상, 더욱 바람직하게는 35% 이상이며, 특히 바람직하게는 37% 이상이다. 공공률의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 미다공막의 기계 강도를 고려하면, 60% 이하가 실질적으로 상한이다. 공공률이 상기 범위 내이면, 전지용 설퍼레이터로서 사용했을 때 기계 강도와 이온 투과성을 유지하기 쉽다. 이것에 의해, 전지에 사용했을 때, 출력 특성과 안전성의 유지가 가능하다. 공공률을 상기 범위로 하기 위해서는, 폴리올레핀 미다공막의 원료 조성을 후술하는 범위로 하는 것이나, 폴리올레핀 미다공막 제막 시의 연신 조건이나 열고정 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0041] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막의 막 두께는 용도에 따라 적절히 조정되는 것이며, 특별히 한정되는 되지 않는다. 예를 들면, 막 두께는 $1\mu\text{m}$ 이상 $25\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 상기 범위 내의 막 두께이면, 핸들링성이나 생산성이 좋고, 전지로 했을 때의 안전성이나 출력 특성의 악화를 억제할 수 있다. 막 두께는 $2\mu\text{m}$ 이상 $15\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $2\mu\text{m}$ 이상 $12\mu\text{m}$ 이하인 것이 더욱 바람직하고, $2\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 이하인 것이 특히 바람직하고, $2\mu\text{m}$ 이상 $9\mu\text{m}$ 이하인 것이 가장 바람직하다. 막 두께는 다른 물성을 악화시키지 않는 범위 내에서, 압출기의 스크류 회전수, 미연신 시트의 폭, 제막 속도, 연신 배율 등에 의해 조정 가능하다.

[0042] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막의 단위 면적당 중량은 용도에 따라 적절히 조정되는 것이며 특별히 한정되는 되지 않는다. 예를 들면, 단위 면적당 중량은 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 이상 $10.0\text{g}/\text{m}^2$ 이하인 것이 바람직하다. 상기 범위 내의 단위 면적당 중량이면, 핸들링성이나 생산성이 좋고, 전지로 했을 때의 안전성이나 출력 특성의 악화를 억제할 수 있다. 단위 면적당 중량은 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 이상 $7.0\text{g}/\text{m}^2$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 이상 $6.5\text{g}/\text{m}^2$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 단위 면적당 중량은 다른 물성을 악화시키지 않는 범위 내에서, 압출기의 스크류 회전수, 연신 배율 등에 의해 조정 가능하다.

[0043] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 승온 임피던스법에 의한 섰다운 온도가 140°C 이하인 것이 바람직하다. 섰다운 온도는 보다 바람직하게는 139°C 이하, 더욱 바람직하게는 137°C 이하, 특히 바람직하게는 135°C 이하이다. 섰다운 온도가 140°C 이하이면, 전기 자동차 등의 고에너지 밀도화·고용량화·고출력화를 필요로 하는 이차 전지용의 전지용 설퍼레이터로서 사용했을 때, 안전성이 높은 전지를 제공할 수 있다. 섰다운

온도가 100℃ 이하가 되면, 통상의 사용 환경 하나 전지 작성 공정에 있어서도 구멍이 닫혀, 출력 특성이 악화되어 버리는 경우가 있기 때문에, 섯다운 온도는 100℃ 정도가 하한이다. 섯다운 온도를 상기 범위로 하기 위해서는, 폴리올레핀 미다공막을 구성하는 원료 조성을 후술하는 범위로 하는 것이나, 폴리올레핀 미다공막 제막 시의 연신 조건이나 열고정 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0044] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 승온 임피던스법에 의한 160℃에서의 저항값이 $1.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이상인 것이 바람직하고, $1.2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $1.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 승온 임피던스법에 의한 160℃에서의 저항값이 $1.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이상이면, 전기 자동차 등의 고에너지 밀도화·고용량화·고출력화를 필요로 하는 이차 전지용의 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 안전성이 높은 전지를 제공할 수 있다. 승온 임피던스법에 의한 160℃에서의 저항값은 높으면 높을수록 좋다고 하지만, 폴리올레핀 미다공막의 단위 면적당 중량 등을 고려하면, 그 상한은 $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 정도이다. 승온 임피던스법에 의한 160℃에서의 저항값을 상기 범위로 하기 위해서는, 폴리올레핀 미다공막을 구성하는 원료 조성을 후술하는 범위로 하는 것이나, 폴리올레핀 미다공막 제막 시의 연신 조건이나 열고정 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0045] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 승온 임피던스법에 의한 180℃에서의 저항값이 $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이상인 것이 바람직하고, $2.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $4.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이상인 것이 더욱 바람직하고, $6.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이상인 것이 특히 바람직하다. 승온 임피던스법에 의한 180℃에서의 저항값이 $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이상이면, 전기 자동차 등의 고에너지 밀도화·고용량화·고출력화를 필요로 하는 이차 전지용의 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 안전성이 높은 전지를 제공할 수 있다. 승온 임피던스법에 의한 180℃에서의 저항값은 높으면 높을수록 좋다고 하지만, 폴리올레핀 미다공막의 단위 면적당 중량 등을 고려하면, 그 상한은 $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 정도이다. 승온 임피던스법에 의한 180℃에서의 저항값을 상기 범위로 하기 위해서는, 폴리올레핀 미다공막을 구성하는 원료 조성을 후술하는 범위로 하는 것이나, 폴리올레핀 미다공막 제막 시의 연신 조건이나 열고정 조건을 후술하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0046] 다음으로 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막의 구체적인 구성에 대해서 설명하지만, 반드시 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 후술과 같은 고분자량 폴리에틸렌과 저분자량 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하다. 고분자량 폴리에틸렌과 저분자량 폴리에틸렌은 각각 2종류 이상의 혼합물이어도 좋지만, 폴리올레핀 미다공막의 구조 균일성이나 물성 발현의 관점으로부터, 각각 1종류의 폴리에틸렌 원료로 구성되는 것이 보다 바람직하다.

[0048] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막 중의 고분자량 폴리에틸렌의 비율은 60질량% 이상이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하고, 75질량% 이상이 더욱 바람직하다.

[0049] 본 발명의 실시형태에 사용되는 고분자량 폴리에틸렌으로서는, 에틸렌의 단독 중합체가 바람직하지만, 후술과 같이 과도하게 원료의 융점을 저하시키지 않는다면, 다른 α -올레핀을 함유하는 공중합체여도 좋다. 다른 α -올레핀으로서는 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 펜텐-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐, 아세트산 비닐, 메타크릴산 메틸, 스티렌 등을 예로 들 수 있다. 또한, α -올레핀은 C^{13} -NMR로 측정함으로써 확인할 수 있다.

[0050] 본 발명의 실시형태에 사용되는 고분자량 폴리에틸렌으로서는, 고온 GPC 측정 등으로 얻어지는 중량 평균 분자량(이하 Mw라고 한다)이 8.0×10^5 이상인 것이 바람직하고, 9.0×10^5 이상이 보다 바람직하고, 1.0×10^6 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 고분자량 폴리에틸렌의 Mw는 2.0×10^6 이하가 바람직하고, 1.5×10^6 이하가 보다 바람직하고, 1.2×10^6 이하가 더욱 바람직하다. Mw가 상기 범위 내이면, 연신 응력이 효율 좋게 전해지기 쉽다. 이것에 의해, 폴리올레핀 미다공막의 수축력의 증가를 억제하면서, 기계 강도의 향상이 가능해진다.

[0051] 본 발명의 실시형태에 사용되는 고분자량 폴리에틸렌은 시차 주사 열량계(DSC)로부터 얻어지는 융점이 135℃ 이상인 것이 바람직하고, 135.5℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 융점은 138℃ 이하인 것이 바람직하다. 융점이 상기 범위 내이면, 폴리올레핀 미다공막으로 했을 때, 높은 열적 안정성을 갖기 쉽고, 뭉트다운 특성의 향상이

가능해진다.

- [0052] 본 발명의 실시형태에 사용되는 고분자량 폴리에틸렌의, 시차 주사 열량계(DSC)로부터 얻어지는 용해 열량 $\Delta H(J/g)$ 는 160J/g 이상이 바람직하고, 170J/g 이상이 보다 바람직하고, 180J/g 이상이 더욱 바람직하다. ΔH 의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 고분자량 폴리에틸렌의 특성 상, 전형적으로는 250J/g 이하이다. ΔH 가 상기 범위 내이면, 폴리올레핀 미다공막에 사용했을 때, 구조가 안정화되기 쉽고, 투과성의 악화를 억제 가능하기 때문에, 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 실시형태에 사용되는 고분자량 폴리에틸렌은 상기 용점 범위인 것에 추가해서, 멜트다운 특성을 향상시키기 위해서 재결정화 능력이 높은 것이 바람직하다. 이 재결정화 능력은 후술의 고속 냉각 조건의 시차 주사 열량계(DSC)로부터 관측할 수 있다. 구체적으로, 재결정화 능력이 높은 폴리에틸렌은 피크 톱 온도보다 높은 온도에서 재결정화 유래라고 하는 피크 또는 솔더가 관측되는 경우가 있다. 폴리에틸렌계 수지의 재결정화 능력에 대해서는, 상기 고속 냉각 조건으로의 시차 주사 열량계(DSC) 측정 시의, 135℃ 이상의 결정 용해 비율(이하, 고온 결정 용해 비율: H라고도 한다.)을 간접적인 지표로서 활용할 수 있다. 본 발명의 실시형태에 사용되는 고분자량 폴리에틸렌의 고온 결정 용해 비율(H)은 5.0% 이상이 바람직하고, 10.0% 이상이 보다 바람직하고, 13.0% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 이 상한은 특별히 한정되지 않지만, 폴리에틸렌의 특성 상, 전형적으로는 30% 이하이다. 이 고온 결정 용해 비율(H)이 상기 범위 내이면, 연신 시 또는 연신 후의 결정 안정화 시에, 원료의 용점보다 고융점인 결정을 형성하기 쉽다. 이것에 의해, 폴리올레핀 미다공막의 멜트다운 특성에 기여하는 구조를 적절한 범위로 제어가 가능하다. 또한, 고속 냉각 조건으로서, 구체적인 조건의 예는 실시예에 있어서 상술한다.
- [0054] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막 중의 저분자량 폴리에틸렌의 비율은 10질량% 이상인 것이 바람직하고, 15질량% 이상이 보다 바람직하고, 20질량% 이상이 더욱 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0055] 본 발명의 실시형태에 사용되는 저분자량 폴리에틸렌으로서는, 에틸렌의 단독 중합체여도 좋고, 후술과 같이 원료의 용점을 저하시키기 위해서, 다른 α -올레핀을 함유하는 공중합체여도 좋다. 다른 α -올레핀으로서는 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 펜텐-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐, 아세트산 비닐, 메타크릴산 메틸, 스티렌 등을 예로 들 수 있다. 또한, α -올레핀은 C^{13} -NMR로 측정함으로써 확인할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 실시형태에 사용되는 저분자량 폴리에틸렌의, 고온 GPC 측정 등으로 얻어지는 중량 평균 분자량(이하 Mw라고 한다)은 12×10^4 이하가 바람직하고, 9.0×10^4 이하가 보다 바람직하고, 7.0×10^4 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 저분자량 폴리에틸렌의 Mw는 1.0×10^4 이상이 바람직하고, 3.0×10^4 이상이 보다 바람직하고, 5.0×10^4 이상이 더욱 바람직하다. Mw가 상기 범위 내이면, 고분자량 폴리에틸렌이 형성하는 구조를 저해하기 어렵고, 저융점의 결정 형성이나 용융 시 수축력의 저감이 가능해지기 쉽다. 이것에 의해, 기계 강도나 섯다운 특성, 멜트다운 특성의 양립이 가능해진다.
- [0057] 본 발명의 실시형태에 사용되는 저분자량 폴리에틸렌의, 시차 주사 열량계(DSC)로부터 얻어지는 용점(℃)은 134℃ 이하가 바람직하고, 133℃ 이하가 보다 바람직하고, 132℃ 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 저분자량 폴리에틸렌의 용점은 125℃ 이상이 바람직하고, 127℃ 이상이 보다 바람직하고, 130℃ 이상이 더욱 바람직하고, 131℃ 이상이 특히 바람직하다. 저분자량 폴리에틸렌의 용점이 상기 범위 내이면, 연신 전 구조의 용점을 적절한 범위에서 저융점화 가능하고, 폴리올레핀 미다공막으로 했을 때, 고분자량 폴리에틸렌이 형성하는 구조를 저해하기 어렵고, 저융점의 결정 형성이 가능해지기 쉽다. 이것에 의해, 폴리올레핀 미다공막의 섯다운 특성의 향상이 가능해진다.
- [0058] 본 발명의 실시형태에 사용되는 저분자량 폴리에틸렌은 시차 주사 열량계(DSC)로부터 얻어지는 용해 열량 $\Delta H(J/g)$ 가 200J/g 이상인 것이 바람직하고, 210J/g 이상이 보다 바람직하고, 220J/g 이상이 더욱 바람직하다. ΔH 의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 폴리에틸렌의 특성 상, 전형적으로는 260J/g 이하이다. ΔH 가 상기 범위 내이면, 폴리올레핀 미다공막 중의 결정량을 과잉하게 저하시키는 일 없이, 저융점의 결정 형성이 가능해지기 쉽다. 이것에 의해, 섯다운 특성과 투과성의 양립이 가능해진다.
- [0059] 본 발명의 실시형태에 사용되는 저분자량 폴리에틸렌의, 시차 주사 열량계(DSC)로부터 얻어지는 용해 흡열 곡선상의 최대 피크의 반치폭은 6.0℃ 이하가 바람직하고, 5.5℃ 이하가 보다 바람직하고, 5.0℃ 이하가 더욱 바람직하고, 4.5℃ 이하가 더욱 바람직하다. 이 반치폭의 하한은 1.0℃ 이상이 바람직하고, 3.0℃ 이상이 보다 바람

직하다. 이 반치폭이 상기 범위 내이면, 폴리올레핀 미다공막의 과도한 저융점화가 억제 가능해지기 쉽다. 이것에 의해, 섀다운 특성과 투과성의 양립이 가능해진다.

[0060] 본 발명의 실시형태에 사용되는 저분자량 폴리에틸렌은 상기 용점 범위인 것에 추가해서, 섀다운 특성을 향상시키기 위해서 재결정화 능력이 낮은 것이 바람직하다. 폴리에틸렌의 재결정화 능력에 대해서는, 상기 고속 냉각 조건의 시차 주사 열량계(DSC) 측정 시의 135℃ 이상의 결정 용해 비율(이하, 고온 결정 용해 비율: H라고도 한다.)을 간이적인 지표로서 활용할 수 있다. 본 발명의 실시형태에 사용되는 저분자량 폴리에틸렌의 고온 결정 용해 비율(H)은 3.0% 이하가 바람직하고, 1.0% 이하가 보다 바람직하고, 0.5% 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 고온 결정 용해 비율(H)의 하한은 0% 이상이다. 저분자량 폴리에틸렌의 고온 결정 용해 비율(H)이 상기 범위 내이면, 연신 시 또는 연신 후의 결정 안정화 시에, 주로 피크 B로 나타내어지는 섀다운 특성에 기여하는 결정의 과도한 고용점화가 억제 가능하고, 폴리올레핀 미다공막의 섀다운 특성의 향상이 가능하다.

[0061] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 상술된 고분자량 폴리에틸렌과 저분자량 폴리에틸렌을 포함하고 있으면, 멜트다운 특성 향상 등의 목적으로 폴리프로필렌과 같은 다른 폴리올레핀계 수지 원료를 추가로 포함해도 좋다. 그러나, 제막성이나 폴리올레핀 미다공막의 여러 물성을 적합한 범위로 하는 관점으로부터, 고분자량 폴리에틸렌과 저분자량 폴리에틸렌 이외의 다른 폴리올레핀계 수지 원료의 비율은 폴리올레핀 미다공막 중의 7.5질량% 미만이 바람직하고, 5질량% 미만이 보다 바람직하고, 1질량% 미만이 더욱 바람직하고, 0질량%가 특히 바람직하다. 또한, 같은 관점으로부터, 폴리프로필렌의 비율은 폴리올레핀 미다공막 중의 7.5질량% 미만이 바람직하고, 5질량% 미만이 보다 바람직하고, 1질량% 미만이 더욱 바람직하고, 0질량%가 특히 바람직하다.

[0062] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막에 사용되는 폴리올레핀계 수지에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 산화 방지제, 열안정제나 대전 방지제, 자외선 흡수제, 추가적으로는 블록킹 방지제나 충전제 등의 각종 첨가제를 함유시켜도 좋다. 특히, 폴리에틸렌계 수지의 열이력에 의한 산화 열화를 억제할 목적으로, 산화 방지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 산화 방지제로서는, 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-히드록시페닐)벤젠(예를 들면 BASF사제 "Irganox"(등록 상표) 1330: 분자량 775.2), 테트라키스[메틸렌-3(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄(예를 들면 BASF사제 "Irganox"(등록 상표) 1010: 분자량 1177.7) 등으로부터 선택되는 1종류 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 산화 방지제나 열안정제의 종류 및 첨가량을 적절히 선택하는 것은 폴리올레핀 미다공막의 특성의 조정 또는 증강으로서 중요하다.

[0063] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 예를 들면, 상술한 원료를 사용하고, 2축 연신됨으로써 얻어진다. 2축 연신의 방법으로서, 인플레이션법, 동시 2축 연신법, 축차 2축 연신법 중 어느 것이어도 좋지만, 그 중에서도, 제막 안정성, 두께 균일성, 필름의 고강성과 치수 안정성을 제어하는 점에 있어서 동시 2축 연신법 또는 축차 2축 연신법을 채용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면, 폴리올레핀 미다공막은 이하의 (a)~(e)의 공정을 포함하는 방법으로 제조되는 것이 바람직하다. 이하에, 상기 원료를 사용한 폴리올레핀 미다공막의 제막 방법에 대해서 예를 설명하지만, 반드시 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이후 본 명세서에 있어서, 제막 방향을 MD 방향, MD 방향과 수직인 막 폭 방향을 TD 방향이라고 한다.

[0064] (a) 폴리올레핀계 수지 및 가소제(용제)를 포함하는 재료를 용융 혼련해서 폴리올레핀계 수지 용액을 조제하는 공정.

[0065] (b) 상기 폴리올레핀계 수지 용액을 성형해서 냉각 고화함으로써 겔상 시트를 형성하는 공정.

[0066] (c) 상기 겔상 시트를 연신시키는 공정.

[0067] (d) 연신 후의 겔상 시트로부터 가소제를 추출(세정)하고, 건조시키는 공정.

[0068] (e) 필요에 따라서, 열처리 및 재연신 중 적어도 한쪽을 행하는 공정.

[0069] 이하, 각 공정에 대해서 설명한다.

[0070] (a) 폴리올레핀계 수지 용액을 조제하는 공정

[0071] 공정(a)에 있어서, 폴리올레핀계 수지 및 가소제(용제)를 포함하는 재료를 용융 혼련하고, 폴리올레핀계 수지를 가소제에 가열 용해시킨 폴리올레핀계 수지 용액을 조제한다. 가소제로서는, 폴리올레핀계 수지를 충분히 용해할 수 있는 용제이면 특별히 한정되지 않지만, 비교적 고배율의 연신을 가능하게 하기 위해서, 용제는 실온에서 액체인 것이 바람직하다. 용제로서는, 예를 들면 노란, 데칸, 데칼린, 파라크실렌, 운데칸, 도데칸, 유동 파라핀 등의 지방족, 환식 지방족 또는 방향족의 탄화수소, 및 비점이 이것들에 대응하는 광유 유분, 및 디부틸프탈

레이트, 디옥틸프탈레이트 등의 실온에서는 액상인 프탈산 에스테르를 예로 들 수 있다. 액체 용제의 함유량이 안정적인 겔상 시트를 얻기 위해서, 유동 파라핀과 같은 불휘발성의 액체 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 용융 혼련 상태에서는 폴리올레핀계 수지와 혼화하지만, 실온에서는 고체인 용제를 액체 용제에 혼합해도 좋다. 이러한 고체 용제로서, 스테아릴 알콜, 세틸 알콜, 파라핀 왁스 등을 예로 들 수 있다. 단, 고체 용제만을 사용하면, 연신 불균일 등이 발생할 우려가 있다.

[0072] 액체 용제의 점도는 40℃에 있어서 20~200cSt 인 것이 바람직하다. 40℃에 있어서의 점도를 20cSt 이상으로 하면, 다이로부터 폴리올레핀계 수지 용액을 압출한 시트가 불균일해지기 어렵다. 한편, 200cSt 이하로 하면 액체 용제의 제거가 용이하다. 또한, 액체 용제의 점도는 우베로테 점도계를 사용해서 40℃에서 측정한 점도이다.

[0073] 폴리올레핀계 수지와 가소제의 배합 비율은, 폴리올레핀계 수지와 가소제의 합계를 100질량%로 해서, 다음 범위가 바람직하다. 폴리올레핀계 수지의 함유량은 성형 가공성을 손상시키지 않는 범위에서 적절히 선택해도 좋지만, 10~50질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15~30질량%이다. 폴리올레핀계 수지가 10질량% 미만일 경우, 또는, 가소제가 90질량% 이상일 경우, 시트상으로 성형할 때, 구금의 출구에서 스웰이나 네크인이 커지기 쉽고, 시트의 성형성이 악화해서 제막성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 폴리올레핀계 수지가 50질량%를 초과할 경우, 또는, 가소제가 50질량% 이하일 경우, 두께 방향의 수축이 커지기 쉽고, 성형 가공성도 저하되는 경향이 있다.

[0074] 폴리올레핀계 수지 용액을 균일하게 용융 혼련하는 구체적인 방법은 특별히 한정되지 않지만, 고농도의 폴리올레핀계 수지 용액을 조제하고 싶을 경우, 2축 압출기 중에서 행하는 것이 바람직하다. 필요에 따라서, 폴리올레핀계 수지 용액에 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 산화 방지제 등의 각종 첨가제를 첨가해도 좋다. 특히 폴리올레핀계 수지의 산화를 방지하기 위해서 산화 방지제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0075] 특히, 본 발명의 실시형태에 사용되는, 예를 들면 고분자량 폴리에틸렌, 저분자량 폴리에틸렌 및 액체 용제와 같이, 용융 시의 점도가 크게 다른 재료를 용융 혼련할 경우, 2축 압출기 중의 스크류 지름과 스크류 피스의 형상이나 개수를 이하의 (1)~(3)과 같이 하는 것이 바람직하다. 이하의 범위 내로 함으로써, 용융 후의 폴리올레핀계 수지 용액 중의 미용융물을 저감 가능하고, 벤트 구멍으로부터의 유출도 억제하기 쉽고, 토출 정밀도 등의 품위도 향상시킬 수 있다. 또한, 폴리올레핀 미다공막으로 했을 때의 막 두께나 단위 면적당 중량 등의 여러 물성의 불균일화도 억제하고, 품위나 물성의 향상이 가능하다.

[0076] (1) 스크류의 최외경을 D라고 했을 때, 스크류의 선단과 벤트 구멍의 거리가 1.0D~15.0D이다.

[0077] (2) 스크류의 선단과 벤트 구멍의 거리의 사이에 원료 반송 방향의 길이가 0.2D~0.9D인 스크류 피스를 적어도 1개 이상 사용한다.

[0078] (3) 원료 반송 방향의 길이가 1.5D 이상인 스크류 피스를 2개 이상 사용하지 않는다.

[0079] 압출기 중에서는, 폴리올레핀계 수지가 완전히 용융하는 온도에서, 폴리올레핀계 수지 용액을 균일하게 혼합한다. 용융 혼련 온도는 사용하는 폴리올레핀계 수지에 따라 다르지만, (폴리올레핀계 수지의 용점+10℃)~(폴리올레핀계 수지의 용점+120℃)로 하는 것이 바람직하다. 용융 혼련 온도는 더욱 바람직하게는 (폴리올레핀계 수지의 용점+20℃)~(폴리올레핀계 수지의 용점+100℃)이다. 여기에서, 용점이란, JIS K7121(1987)에 기반해서, DSC에 의해 측정한 값을 말한다(이하, 마찬가지로). 예를 들면, 폴리올레핀계 수지가 폴리에틸렌계 수지일 경우의 용융 혼련 온도는 140~250℃의 범위가 바람직하다. 이 경우, 용융 혼련 온도는 더욱 바람직하게는 160~230℃, 가장 바람직하게는 170~200℃이다. 구체적으로는, 폴리에틸렌 조성물은 약 130~140℃의 용점을 가지므로, 용융 혼련 온도는 140~250℃가 바람직하고, 150~210℃가 더욱 바람직하다.

[0080] 수지의 열화를 억제하는 관점으로부터 용융 혼련 온도는 낮은 편이 바람직하지만, 상술된 온도보다 낮으면 다이로부터 압출된 압출물에 미용융물이 발생하여, 후의 연신 공정에서 과막 등을 야기하는 원인이 되는 경우가 있다. 또한, 용융 혼련 온도가 상술된 온도보다 높으면, 폴리올레핀의 열분해가 심해져서, 얻어지는 미다공막의 물성, 예를 들면, 강도나 공공률 등이 뒤떨어지는 경우가 있다. 또한, 분해물이 칠 롤이나 연신 공정 상의 롤 등에 석출되어, 시트에 부착됨으로써 외관 악화로 연결되는 경우가 있다. 그 때문에, 용융 혼련 온도를 상기 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 그리고, 바람직하게는 그 후, 필터로 이물이나 변성된 폴리머를 제거한다.

[0081] (b) 겔상 시트를 형성하는 공정

[0082] 다음으로, 공정(b)에 있어서, 폴리올레핀계 수지 용액을 성형해서 냉각 고화함으로써 겔상 시트를 형성한다. 전형적으로는, 폴리올레핀계 수지 용액을 압출해서 압출물을 형성하고, 얻어진 압출물을 냉각함으로써 겔상 시트

를 얻을 수 있다. 냉각에 의해, 용제에 의해 분리된 폴리에틸렌계 수지의 마이크로상을 고정화할 수 있다. 냉각 공정에 있어서 10~50℃까지 냉각하는 것이 바람직하다. 이것은 최종 냉각 온도를 결정화 종료 온도 이하로 하는 것이 바람직하기 때문이다. 즉, 고차 구조를 미세하게 함으로써, 그 후의 연신에 있어서 균일 연신이 행하기 쉬워진다. 이 관점으로부터, 냉각은 적어도 결정화 온도 이하까지는 30℃/분 이상의 속도로 행하는 것이 바람직하다. 냉각 속도가 30℃/분 미만에서는, 결정화도가 상승하기 쉽고, 연신에 적합한 겔상 시트가 되기 어렵다. 일반적으로 냉각 속도가 느리면, 비교적 큰 결정이 형성되므로, 겔상 시트의 고차 구조가 형성해져, 그것을 형성하는 겔 구조도 큰 것이 된다. 그에 비해서 냉각 속도가 빠르면, 비교적 작은 결정이 형성되므로, 겔상 시트의 고차 구조가 치밀해져, 균일 연신에 추가해서, 필름의 강도 및 신도의 향상으로 연결된다. 또한, 시차 주사 열량계(DSC)로 관측되는 겔상 시트의 융점은 128℃ 이하가 바람직하고, 127℃ 이하가 보다 바람직하다. 융점의 하한은 연신 후의 열고정에의 영향을 고려하면, 115℃ 이상이 바람직하다. 겔상 시트의 융점이 상기 범위 내이면, 섀다운 온도가 저온화 방향으로 제어하기 쉽다. 상술된 겔상 시트의 융점은 상술된 폴리에틸렌계 수지의 융점이나 가소제의 비율, 냉각 조건 등으로 조절이 가능하다.

[0083] 냉각 방법으로서, 냉풍, 냉각수, 그 밖의 냉각 매체에 직접 접촉시키는 방법, 냉매로 냉각한 물에 접촉시키는 방법, 캐스팅 드럼 등을 사용하는 방법 등이 있다.

[0084] (c) 겔상 시트를 연신하는 공정

[0085] 공정(c)에서는, 공정(b)에서 얻어진 겔상 시트를 연신시킨다. 사용되는 연신 방법으로서, 롤 연신기에 의한 MD 1축 연신, 텐터에 의한 TD 1축 연신, 롤 연신기와 텐터, 혹은 텐터와 텐터의 조합에 의한 축차 2축 연신, 동시 2축 텐터에 의한 동시 2축 연신 등을 예로 들 수 있다. 연신 배율은 겔상 시트의 두께에 따라 다르지만, 막 두께의 균일성의 관점으로부터, 어느 쪽의 방향에서도 5배 이상으로 연신시키는 것이 바람직하다. 면적 배율로는, 25배 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 49배 이상, 보다 더 바람직하게는 64배 이상이다. 면적 배율이 25배 이상임으로써, 연신이 충분해지기 쉽다. 이것에 의해, 막의 균일성이 향상되기 쉽고, 미연신 부분도 남기 어렵다. 그 때문에, 강도, 저항의 관점으로부터도 뛰어난 미다공막을 얻기 쉽다. 또한, 면적 배율은 150배 이하가 바람직하다. 면적 배율이 150배 이하임으로써, 미다공막의 제조 중의 찢어짐을 억제하기 쉽고, 생산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 면적 배율이 150배 이하임으로써, 배향이 과잉하게 진행되어서 미다공막의 융점이 상승하고, 섀다운 온도가 상승해 버리는 것을 억제할 수 있다.

[0086] 연신 온도는 겔상 시트의 융점+10℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, (폴리에틸렌계 수지의 결정 분산 온도 Tcd) ~ (겔상 시트의 융점+5℃)의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 폴리에틸렌 조성물의 경우는 약 90~100℃의 결정 분산 온도를 가지므로, 연신 온도는 바람직하게는 90~125℃이며, 보다 바람직하게는 90~120℃이다. 결정 분산 온도 Tcd는 ASTM D 4065에 따라서 측정한 동적 점탄성의 온도 특성으로부터 구해진다. 또는, 결정 분산 온도 Tcd는 NMR로부터 구하는 경우도 있다. 연신 온도가 90℃ 이상임으로써, 개공이 충분해지기 쉽다. 이것에 의해, 막 두께의 균일성이 얻기 쉽고, 공공률도 적절히 크게 할 수 있다. 연신 온도가 125℃ 이하임으로써, 시트의 융해가 일어나기 어렵고, 구멍의 폐색을 억제할 수 있다.

[0087] 연신 응력이 과도하게 높을 경우, 잔류 변형이 남기 쉽고, 미다공막으로 했을 때 용융 시의 수축력이 높고, 펠트다운 특성이 발휘되기 어렵다. 그래서, 잔류 변형을 억제하면서, 연신에 의한 구조 변화를 촉진하기 위해서, 특히 각 방향에서의 1배로부터 5배의 영역의 연신 응력 증가율이 0.05MPa/배를 초과하고 0.1MPa/배 미만인 것이 바람직하다. 또한, 연신 응력 증가율이란, 연신 시에 하중 검출기 검출 등에 의해 측정된 각 방향에서의 각 배율에서의 하중에 대해서, 초기 단면적을 사용해서 연신 응력(MPa)을 구하고, 다음 식에서 구해지는 값을 말한다.

[0088] (연신 응력 증가율)=(5배에서의 연신 응력)/(1배에서의 연신 응력)

[0089] 이상과 같은 연신에 의하면, 겔상 시트에 형성된 고차 구조에 개열이 일어나고, 결정상이 미세화되고, 다수의 피브릴이 형성된다. 피브릴은 삼차원적으로 불규칙하게 연결된 그물코 구조를 형성한다. 이러한 연신에 의해 기계적 강도가 향상됨과 아울러, 세공이 확대되므로, 전지용 세퍼레이터에 적합해진다. 또한, 가소제를 제거하기 전에 연신시킴으로써, 폴리에틸렌계 수지가 충분히 가소화되어 연화된 상태이기 때문에, 고차 구조의 개열이 스무즈해져, 결정상의 미세화를 균일하게 행할 수 있다. 또한, 개열이 용이하기 때문에, 연신 시의 변형이 남기 어렵고, 가소제를 제거한 후에 연신할 경우에 비교해서 열수축률을 낮게 할 수 있다.

[0090] (d) 가소제를 추출(세정)하고, 건조시키는 공정

[0091] 다음으로, 공정(d)에 있어서, 공정(c)에서 연신된 연신 후의 겔상 시트로부터 가소제를 추출(세정)하고, 건조시

킨다. 우선, 겔상 시트 중에 잔류하는 가소제(용제)를 세정 용제를 사용해서 제거한다. 폴리올레핀계 수지상과 용제상은 분리되어 있으므로, 용제의 제거에 의해 미다공막이 얻어진다. 세정 용제로서는 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 포화 탄화수소, 염화메틸렌, 사염화탄소 등의 염소화탄화수소, 디에틸에테르, 디옥산 등의 에테르류, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 3불화에탄 등의 쇠상 플루오로카본 등을 예로 들 수 있다. 이것들의 세정 용제는 비교적 낮은 표면 장력(예를 들면, 25℃에서 24mN/m 이하)을 갖는다. 비교적 낮은 표면 장력의 세정 용제를 사용함으로써, 세정 후의 건조 시에, 기-액계면의 표면 장력에 의해 미다공을 형성하는 망상 구조가 수축하는 것이 억제되어, 적합한 공공률 및 투과성을 갖는 미다공막을 얻을 수 있다. 이것들의 세정 용제는 가소제에 따라서 적절히 선택할 수 있고, 단독으로, 또는 혼합해서 사용된다.

[0092] 세정 방법으로서, 겔상 시트를 세정 용제에 침지해 추출하는 방법, 겔상 시트에 세정 용제를 샤워하는 방법, 또는 이것들의 조합에 의한 방법 등을 예로 들 수 있다. 세정 용제의 사용량은 세정 방법에 따라 다르지만, 일반적으로 겔상 시트 100질량부에 대해서 300질량부 이상인 것이 바람직하다. 세정 온도는 예를 들면 15~30℃로 좋고, 필요에 따라서 80℃ 이하로 가열한다. 이 때, 용제의 세정 효과를 높이는 관점, 얻어지는 폴리올레핀 미다공막의 물성의 TD 방향 및/또는 MD 방향의 미다공막 물성이 불균일해지지 않도록 하는 관점, 폴리올레핀 미다공막의 기계적 물성 및 전기적 물성을 향상시키는 관점으로부터, 겔상 시트가 세정 용제에 침지되어 있는 시간은 길면 긴 편이 좋다. 상술과 같은 세정은 세정 후의 겔상 시트, 즉 폴리올레핀 미다공막 중의 잔류 용제가 1질량% 미만이 될 때까지 행하는 것이 바람직하다.

[0093] 그 후, 건조 공정에서 폴리올레핀 미다공막 중의 용제를 건조시켜 제거한다. 건조 방법으로서, 특별히 한정은 없고, 금속 가열 물을 사용하는 방법이나 열풍을 사용하는 방법 등을 선택할 수 있다. 건조가 불충분하면, 후의 열처리에서 폴리올레핀 미다공막의 공공률이 저하되어, 투과성이 악화되는 경우가 있다.

[0094] (e) 열처리 및 재연신 중 적어도 한쪽을 행하는 공정

[0095] 공정(e)에서는, 필요에 따라서, 열처리 및 재연신 중 적어도 한쪽을 행한다. 예를 들면, 건조한 폴리올레핀 미다공막을 적어도 1축 방향으로 연신(재연신)시켜도 좋다. 재연신은 폴리올레핀 미다공막을 가열하면서 상술된 연신과 마찬가지로 텐터법 등에 의해 행할 수 있다. 재연신은 1축 연신이어도 2축 연신이어도 좋다. 다만 연신의 경우는, 동시 2축 또는/및 축차 연신을 조합시킴으로써 행한다.

[0096] 재연신의 온도는 폴리에틸렌 조성물의 용점 이하로 하는 것이 바람직하고, (Tcd-20℃)~용점의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 70~140℃가 바람직하고, 110~138℃가 보다 바람직하다. 가장 바람직하게는, 120~135℃이다.

[0097] 재연신의 배율은 1축 연신의 경우, 1.01~3.0배가 바람직하고, 특히 TD 방향은 1.01~2.0배가 바람직하고, 1.2~1.8배가 보다 바람직하고, 1.3~1.6배가 특히 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 좋다. 상술된 범위 내에서 연신시킴으로써, 기계 강도와 저항을 향상시킬 수 있다. 한편, 상기 범위 이상의 배율로 연신을 행하면, 결정 배향이 진행되고, 미다공막의 융점이 상승하고, 섯다운 온도가 상승하기 쉬워진다.

[0098] 열수축률 및 주름이나 늘어짐의 관점으로부터, 재연신 최대 배율로부터의 완화율은 0.9 이하가 바람직하고, 0.85 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 완화율이 지나치게 낮으면, 주름의 발생이나 투과성 악화에 영향을 주는 경우가 있기 때문에, 완화율은 0.7 이상이 바람직하다.

[0099] 또한, 재연신 후의 폴리올레핀 미다공막에 대해서 열수축률이나 수축 응력을 조정하기 위해서 열처리(열고정 처리)를 행해도 좋다. 혹은, 재연신을 행하지 않을 경우, 건조 후의 폴리올레핀 미다공막에 대해서 열고정 처리를 행해도 좋다. 열고정 온도는 폴리에틸렌계 수지를 주성분으로 한 구성의 경우, 예를 들면 125~140℃가 바람직하다. 또한, 1번째의 열고정 처리에 있어서 완화 조정을 행한 것과는 별개의 방향에 대해서 추가로 2번째의 열고정 처리를 행해도 좋다.

[0100] (f) 그 밖의 공정

[0101] 또한, 기타 용도에 따라서, 폴리올레핀 미다공막에 각종 처리를 실시하는 공정 등, 그 밖의 공정을 포함해도 좋다. 예를 들면, 용도에 따라서, 폴리올레핀 미다공막에 친수화 처리를 실시할 수도 있다. 친수화 처리는 모노머 그래프트, 계면 활성제 처리, 코로나 방전 등에 의해 행할 수 있다. 모노머 그래프트는 가교 처리 후에 행하는 것이 바람직하다. 폴리올레핀 미다공막에 대해서, 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.

- [0102] 계면 활성제 처리의 경우, 비이온계 계면 활성제, 양이온계 계면 활성제, 음이온계 계면 활성제 또는 양쪽성 이온계 계면 활성제 중 어느 것이든 사용할 수 있지만, 비이온계 계면 활성제가 바람직하다. 계면 활성제를 물 또는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 등의 저급 알콜이 용해해서 이루어지는 용액 중에 폴리올레핀 미다공막을 침지하거나, 폴리올레핀 미다공막에 닥터 블레이드법에 의해 용액을 도포한다.
- [0103] 본 발명의 실시형태에 의한 폴리올레핀 미다공막은 멜트다운 특성이나 내열성, 접착성 등의 기능을 부여할 목적으로, 폴리올레핀계 수지 이외의 다른 수지를 포함하는 다공질층이 코팅이나 증착 등에 의해 적층되어서, 다층 폴리올레핀 다공질막으로 되어도 좋다. 다른 다공질층으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 바인더와 무기 입자를 포함하는 무기 입자층 등의 다공질층을 예로 들 수 있다. 무기 입자층을 구성하는 바인더 성분으로서, 특별히 한정되지 않고, 공지의 성분을 사용할 수 있고, 예를 들면, 아크릴 수지, 폴리불화비닐리덴 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리아미드 수지, 방향족 폴리아미드 수지, 폴리아미드 수지 등을 사용할 수 있다. 무기 입자층을 구성하는 무기 입자로서는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 재료를 사용할 수 있고, 예를 들면, 알루미늄, 베마이트, 황산 바륨, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 탄산 마그네슘, 규소 등을 사용할 수 있다. 또한, 다층 폴리올레핀 다공질막으로서, 다공질화한 상기 바인더 수지가 폴리올레핀 미다공막의 적어도 한쪽의 표면에 적층된 것이어도 좋다.
- [0104] 이상과 같이 해서 얻어진 폴리올레핀 미다공막은 필터, 연료 전지용 세퍼레이터, 콘덴서용 세퍼레이터 등 여러 가지 용도로 사용할 수 있다. 특히 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때 안전성 및 출력 특성이 뛰어난 것으로부터, 전기 자동차 등의 고에너지 밀도화, 고용량화, 및 고출력화를 필요로 하는 이차 전지용의 전지용 세퍼레이터로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0105] 실시예
- [0106] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은 이것들의 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0107] 처음으로, 측정 방법과 평가 방법에 대해서 설명한다. 또한, 특별히 기재가 없는 한은 온도: $25 \pm 2^\circ\text{C}$ (실온), 습도: $50 \pm 10\%$ 에서 실시했다.
- [0108] [막 두께]
- [0109] 폴리올레핀 미다공막의 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 의 범위 내에 있어서의 5점의 막 두께를 접촉 두께계(가부시킴이샤 미츠토요제 라이트마틱 VL-50, $10.5\text{mm} \phi$ 초경구면 측정자, 측정 하중 0.01N)에 의해 측정하고, 평균값을 막 두께(μm)로 했다.
- [0110] [단위 면적당 중량]
- [0111] 폴리올레핀 미다공막으로부터 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 정방형을 잘라 내서 샘플을 얻고, 실온 25°C 에서의 질량(g)을 측정했다. 그 값으로부터, 폴리올레핀 미다공막의 단위 면적당 중량을 다음 식에 의해 산출했다.
- [0112] 단위 면적당 중량(g/m^2) = 질량($\text{g}/0.0025\text{m}^2$) $\times$ 400
- [0113] [공공률]
- [0114] 폴리올레핀 미다공막으로부터 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 정방형을 잘라 내서 샘플을 얻고, 실온 25°C 에 있어서의 그 체적(cm^3)과 질량(g)을 측정했다. 그것들의 값과 막 밀도(g/cm^3)로부터, 폴리올레핀 미다공막의 공공률을 다음 식에 의해 산출했다.
- [0115] 또한, 막 밀도는 $0.99\text{g}/\text{cm}^3$ 의 일정값으로 가정해서 계산했다.
- [0116] 공공률(%) = {(체적-질량/막 밀도)/체적} $\times$ 100
- [0117] [단위 면적당 중량으로 환산한 돌자 강도]
- [0118] 시험 속도를 $2\text{mm}/\text{초}$ 로 한 것을 제외하고, JIS Z 1707(2019)에 준거해서 측정했다. 포스 게이지(가부시킴이샤 이마다제 DS2-20N)를 사용해서, 선단이 구면(곡률 반경 R: 0.5mm)인 직경 1.0mm 의 바늘로 폴리올레핀 미다공막을 25°C 의 분위기 하, 돌자했을 때의 최대 하중(mN)을 측정하고, 하기 식으로부터 단위 단위 면적당 중량당의

돌자 강도($\text{mN}/(\text{g}/\text{m}^2)$)를 산출했다.

[0119] 식: 단위 면적당 중량 환산 돌자 강도=최대 하중(mN)/폴리올레핀 미다공막의 단위 면적당 중량(g/m^2)

[0120] [단위 면적당 중량으로 환산한 투기도]

[0121] 단위 면적당 중량 $T(\text{g}/\text{m}^2)$ 의 폴리올레핀 미다공막에 대해서, JIS P-8117(2009)에 준거해서, 오펜식 투기 저항도 계(아사히 세이코 가부시키키가이샤제, EGO-1T)로 투기도 $P_1(\text{초}/100\text{cm}^3)$ 을 측정했다. 또한, 식: $P_2=P_1/T$ 에 의해, 단위 면적당 중량 환산 투기도 $P_2(\text{초}/100\text{cm}^3/(\text{g}/\text{m}^2))$ 를 산출했다.

[0122] [폴리올레핀계 수지 원료의 분자량]

[0123] 폴리올레핀계 수지의 분자량은 이하의 조건으로 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)법에 의해 구했다.

[0124] · 측정 장치: Waters Corporation제 GPC-150C

[0125] · 컬럼: 쇼와 덴코 가부시키키가이샤제 Shodex UT806M

[0126] · 컬럼 온도: 160°C

[0127] · 용매(이동상): 1,2,4-트리클로로클로로벤젠

[0128] · 용매 유속: $1.0\text{mL}/\text{분}$

[0129] · 시료 농도: $0.1\text{wt}\%$ (용해 조건: $160^\circ\text{C}/1\text{h}$)

[0130] · 인젝션량: $500\mu\text{L}$

[0131] · 검출기: Waters Corporation제 디퍼렌셜 리플렉토미터(RI 검출기)

[0132] · 검량선: 단분산 폴리스티렌 표준 시료를 사용해서 얻어진 검량선으로부터, 폴리에틸렌 환산 계수(0.46)를 사용해서 작성했다.

[0133] [겔상 시트(연신 전)의 용점]

[0134] 폴리올레핀 미다공막의 연신 전의 겔상 시트의 용점($^\circ\text{C}$)은 JIS K7121에 기반해서, 시차 주사 열량 분석(DSC)법에 의해 측정했다. 알루미늄 팬에 20mg 의 시료를 봉입하고, Parking Elmer제 PYRIS Diamond DSC를 사용하여, 30°C 로부터 230°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 승온해서, 용해 흡열 곡선을 얻었다. 얻어진 용해 흡열 곡선 상의 피크 톱의 온도를 겔상 시트(연신 전)의 용점($^\circ\text{C}$)으로 했다.

[0135] [폴리올레핀 미다공막 중의 분자량 5만 이하의 폴리에틸렌 성분의 비율]

[0136] 폴리올레핀 미다공막 중의 분자량 5만 이하의 폴리에틸렌 성분의 비율은 이하의 조건으로 측정한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)법에 의해 얻어진 분자량 분포를 사용해서 산출했다. 구체적으로는, 이하의 식대로이다.

[0137] 폴리올레핀 미다공막 중의 분자량 5만 이하의 폴리에틸렌 성분의 비율(질량%)=(분자량 5만 이하의 폴리에틸렌의 성분량) $\div$ (전 분자량의 폴리에틸렌의 성분량) $\times 100$

[0138] · 측정 장치: Waters Corporation제 GPC-150C

[0139] · 컬럼: 쇼와 덴코 가부시키키가이샤제 Shodex UT806M

[0140] · 컬럼 온도: 160°C

[0141] · 용매(이동상): 1,2,4-트리클로로클로로벤젠

[0142] · 용매 유속: $1.0\text{mL}/\text{분}$

[0143] · 시료 농도: $0.1\text{wt}\%$ (용해 조건: $160^\circ\text{C}/1\text{h}$)

[0144] · 인젝션량: $500\mu\text{L}$

[0145] · 검출기: Waters Corporation제 디퍼렌셜 리플렉토미터(RI 검출기)

[0146] · 검량선: 단분산 폴리스티렌 표준 시료를 사용해서 얻어진 검량선으로부터, 폴리에틸렌 환산 계수(0.46)를 사

용해서 작성했다.

- [0147] [폴리올레핀 미다공막 중의 분자량 100만 이상의 폴리에틸렌의 비율, 분자량 200만 이상의 폴리에틸렌 성분의 비율]
- [0148] 폴리올레핀 미다공막 중의 분자량 100만 이상의 폴리에틸렌의 비율, 및 분자량 200만 이상의 폴리에틸렌의 비율은 상술된 GPC법과 같은 조건으로 측정된 얻어진 분자량 분포를 사용해서 산출했다. 구체적으로는, 이하의 식대로이다.
- [0149] 폴리올레핀 미다공막 중의 분자량 100만 이상의 폴리에틸렌의 비율(질량%)=(분자량 100만 이상의 폴리에틸렌의 성분량)÷(전 분자량의 폴리에틸렌의 성분량)×100
- [0150] 폴리올레핀 미다공막 중의 분자량 200만 이상의 폴리에틸렌의 비율(질량%)=(분자량 200만 이상의 폴리에틸렌의 성분량)÷(전 분자량의 폴리에틸렌의 성분량)×100
- [0151] [폴리올레핀 미다공막의 피크 온도 차(ΔT_m) 및 피크 강도 차(ΔS)]
- [0152] JIS K7121에 기반한 시차 주사 열량 분석(DSC)법에 의해, 승온 속도 10℃/분의 조건으로 폴리올레핀 미다공막의 용해 흡열 곡선을 취득하고, 피크 온도 차(ΔT_m) 및 피크 강도 차(ΔS)를 산출했다. 본 명세서 중에서의 시차 주사 열량 분석(DSC)법으로 얻어진 강도란, 후술의 용해 흡열 곡선 상의 피크 온도에 있어서의 열유량(mW)을 가리킨다. 우선, 폴리올레핀 미다공막을 알루미늄 팬에 6.0mg 봉입하고, 시차 주사 열량계로서 Parking Elmer제 PYRIS Diamond DSC를 사용하여, 30℃로부터 230℃까지 10℃/분(데이터 개수: 30개/℃)으로 승온해서, 용해 흡열 곡선을 얻었다. 또한 용해 흡열 곡선에 대해서, 60℃~160℃의 범위에 직선 베이스라인을 설정하고, 보정했다. 또한, 얻어진 용해 흡열 곡선을 온도로 미분한 값을 2승 후, 연속된 온도의 5점분의 데이터를 평균화(스무징)해서, 미분 용해 흡열 곡선을 얻었다. 얻어진 온도 미분 용해 흡열 곡선에 있어서, 온도 145℃ 이상 155℃ 미만의 범위 내에서 극소값이 되는 온도를 피크 온도 A(T_{m_A})라고 했다. 또한, 상술된 미분 용해 흡열 곡선에서 온도 145℃ 이상 155℃ 미만의 범위 내에 극소값을 가질 경우에 있어서도, 상기 극소값을 나타낸 온도를 초과하고 155℃ 미만인 범위에, 극소값보다 10% 이상 높은 값이 존재하지 않을 경우에는, T_{m_A} 는 무로 했다. 또한, 상기한 T_{m_A} 의 조건에 해당하는 것이 2개 이상 있을 경우는 온도가 낮은 쪽을 T_{m_A} 로 했다. 베이스라인에서 보정한 용해 흡열 곡선에 있어서 145℃ 미만에서 가장 강도가 높은 점을 피크 B라고 했을 때, 그 온도를 T_{m_B} 라고 하고, T_{m_A} 로부터 T_{m_B} 를 뺀으로써 $\Delta T_m(℃, T_{m_A}-T_{m_B})$ 을 얻었다. 또한 베이스라인에서 보정한 용해 흡열 곡선에 있어서 T_{m_A} 에서의 강도를 S_A , T_{m_B} 에서의 강도를 S_B 라고 했을 때의, 그 강도비(S_A/S_B)를 ΔS 라고 했다. 또한, 얻어진 용해 흡열 곡선에 있어서의 155℃ 이상에서의 피크의 유무도 확인했다.
- [0153] [폴리올레핀 미다공막의 130℃에서의 $\tan \delta$]
- [0154] 동적 점탄성 측정기(TA 인스트루먼트 RSA-G2)를 사용해서 동적 점탄성 측정을 행하고, 130℃에서의 손실 탄성률, 저장 탄성률을 사용해서, 130℃에서의 $\tan \delta$ (손실 탄성률÷저장 탄성률)를 구했다. 측정 조건은 샘플 형상; 폭 10mm×길이 50mm, 초기 척 간 거리; 20mm, 초기 변형; 0.1%, 주파수; 10Hz, 온도 주사 범위; 30~180℃, 승온 속도; 5℃/분, 초기 장력; 50gf, 변형 자동 조정 프로그램으로서 최소 변형; 0.1%, 최대 변형; 1.5%, 최소 장력; 1.0g, 최대 장력; 300.0g으로 했다. 이상의 측정을 TD 방향에 대해서 같은 필름 중의 다른 개소에서, 각 3점씩 측정하고, 그 평균값을 130℃에서의 $\tan \delta$ 로 했다.
- [0155] [폴리올레핀계 수지 원료의 용점]
- [0156] 원료의 폴리올레핀계 수지의 용점은 JIS K7121에 기반해서, 시차 주사 열량 분석(DSC)법에 의해 측정했다. 알루미늄 팬에 6.0mg의 시료를 봉입하고, Parking Elmer제 PYRIS Diamond DSC를 사용해서, 질소 분위기 하, 30℃로부터 230℃까지 10℃/분으로 승온하고(1회째의 승온), 그 후, 230℃에서 5분간 유지하고, 10℃/분의 속도로 냉각하고, 다시 10℃/분의 승온 속도로 30℃로부터 230℃까지 승온해서(2회째의 승온), 각 용해 흡열 곡선을 얻었다. 2회째의 승온에서 얻어진 용해 흡열 곡선 상의 피크 톱의 온도를 폴리올레핀계 수지 원료의 용점으로 했다.
- [0157] [폴리올레핀계 수지 원료의 ΔH]
- [0158] 원료의 폴리올레핀계 수지의 용점은 JIS K7121에 기반해서, 시차 주사 열량 분석(DSC)법에 의해 측정했다. 알루미늄 팬에 6.0mg의 시료를 봉입하고, Parking Elmer제 PYRIS Diamond DSC를 사용해서, 질소 분위기 하, 30℃로부터 230℃까지 10℃/분으로 승온하고(1회째의 승온), 그 후, 230℃에서 5분간 유지하고, 10℃/분의 속도로 냉

각하고, 다시 10℃/분의 승온 속도로 30℃로부터 230℃까지 승온해서(2회째의 승온), 각 용해 흡열 곡선을 얻었다. 2회째의 승온에서 얻어진 용해 흡열 곡선 상의 용해 열량을 60℃~160℃까지 적분하고, 폴리올레핀계 수지 원료의 $\Delta H(J/g)$ 를 얻었다.

[0159] [폴리올레핀계 수지 원료의 용해 피크 반치폭]

[0160] 원료의 폴리올레핀계 수지의 용점은 JIS K7121에 기반해서, 시차 주사 열량 분석(DSC)법에 의해 측정했다. 알루미늄 팬에 6.0mg의 시료를 봉입하고, Parking Elmer제 PYRIS Diamond DSC를 사용해서, 질소 분위기 하, 30℃로부터 230℃까지 10℃/분으로 승온하고(1회째의 승온), 그 후, 230℃에서 5분간 유지하고, 10℃/분의 속도로 냉각하고, 다시 10℃/분의 승온 속도로 30℃로부터 230℃까지 승온해서(2회째의 승온), 각 용해 흡열 곡선을 얻었다. 2회째의 승온에서 얻어진 용해 흡열 곡선 상의 피크 톱의 50% 강도를 나타내는 2개의 온도의 차의 절대값을 폴리올레핀계 수지 원료의 용해 피크 반치폭(℃)으로 했다.

[0161] [폴리올레핀계 수지의 고온 결정 용해 비율: H]

[0162] 폴리올레핀계 수지의 고온 결정 용해 비율(H)은 이하의 고속 냉각 조건으로 시차 주사 열량 분석(DSC)법에 의해 측정했다. 알루미늄 팬에 6.0mg의 시료를 봉입하고, Parking Elmer제 PYRIS Diamond DSC를 사용해서, 질소 분위기 하, 30℃로부터 230℃까지 10℃/분으로 승온하고(1회째의 승온), 그 후, 230℃에서 5분간 유지하고, 300℃/분의 속도로 냉각하고, 다시 10℃/분의 승온 속도로 30℃로부터 230℃까지 승온해서(2회째의 승온), 각 용해 흡열 곡선을 얻었다. 2회째의 승온에서 얻어진 용해 시의 용해 흡열 곡선에 대해서, 60℃~160℃의 범위에 직선 베이스라인을 설정하고, 이러한 직선 베이스라인과 용해 흡열 곡선으로 둘러싸여지는 부분의 면적으로부터 열량을 산출하고, 이것을 시료 질량당으로 환산해서 전체 용해 열량 H_{all} 을 산출했다. 또한, 135℃ 이후에서 이러한 직선 베이스라인과 용해 흡열 곡선으로 둘러싸이는 부분의 면적으로부터 열량을 산출하고, 이것을 시료 질량당으로 환산해서 고온 결정 용해 열량 $H_{135Cover}$ 를 산출했다. 얻어진 전체 용해 열량 H_{all} 과 고온 결정 용해 열량 H_{ht} 를 이하의 식에 적용시켜, 폴리올레핀계 수지의 고온 결정 용해 비율(H)을 구했다.

[0163] $H(\%) = (H_{135Cover} / H_{all}) \times 100$

[0164] [첫다운 온도 및 160℃ 및 180℃ 저항값]

[0165] 습도 30%±10%의 분위기 하에서, 폴리올레핀 미다공막을 $\phi 19mm$ 로 커트 후, 코인 전지(CR2032 규격)에 넣어, 전해액을 주입하고, 진공 건조기로 압력 -50kPa에서 1분간 진공 함침시켰다. 그 후, 코인 전지 코깅기로 밀봉하고, 승온 속도 5℃/분의 속도로 가열하고, 저항을 측정했다. 전해액에는 $LiPF_6(EC:EMC=4:6V\%)$ 의 1mol/L 용액을 사용했다($LiPF_6$: 6불화인산 리튬, EC: 탄산 에틸렌, EMC: 탄산 에틸메틸). 측정 조건은 실온(25℃)으로부터 180℃까지 30분으로 항온조를 사용해서 승온했다. 주파수 200kHz에 있어서, 임피던스 아날라이저에 의해, 각 온도의 저항값을 관측하고, $1000\Omega \cdot cm^2$ 에 도달한 최초의 온도를 첫다운 온도로 했다.

[0166] 실시예에 사용한 원료를 표 1, 2에, 사용한 2축 압출기의 스크류 사양을 표 3에 나타냈다.

[0167] (실시예 1)

[0168] 고분자량 폴리에틸렌으로서 PEa를 80질량%, 저분자량 폴리에틸렌으로서, PEd를 20질량% 포함해서 이루어지는 폴리올레핀계 수지 100질량부에, 산화 방지제 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디터서리부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트]메탄 0.5질량부를 배합해서, 혼합물을 조제했다. 얻어진 혼합물 20질량부를 2축 압출기(내경 58mm, 스크류 사양 A)에 투입하고, 2축 압출기의 사이드 피더로부터 유동 파라핀 [35cst(40℃)] 80질량부를 공급하고, 180℃ 및 200rpm의 조건으로 용융 혼련해서, 폴리올레핀계 수지 용액을 조제했다.

[0169] 폴리올레핀계 수지 용액을 각 2축 압출기로부터 필터를 통해서 이물을 제거 후, T 다이에 공급하고, 압출 성형체를 15℃로 온도 조절한 냉각 물로, 인취 속도 5m/분으로 인취하면서 냉각하여, 겔상 시트를 형성했다.

[0170] 겔상 시트를 텐터 연신기에 의해 115℃에서 MD 방향 및 TD 방향 모두 8배가 되도록 동시 2축 연신시켰다. 이 연신 시의 MD 방향 및 TD 방향의 1~5배 영역에서의 연신 응력 증가율은 각각 0.080MPa/배, 0.075MPa/배였다. 연신 후의 겔상 시트를 30cm×30cm의 알루미늄 프레임판에 고정하고, 25℃로 온도 조절한 염화 메틸렌옥 중에 침지시키고, 100rpm으로 10분간 요동하면서 유동 파라핀을 제거하고, 실온에서 풍건했다.

[0171] 얻어진 건조막을 125℃, 10분으로 열고정 처리를 행했다. 얻어진 폴리올레핀 미다공막의 두께는 8.4 μm 이며, 구

성하는 각 성분의 배합 비율, 제조 조건, 평가 결과 등을 표 4에 나타낸다.

- [0172] (실시에 2~6)
- [0173] 표 4에서 나타낸 원료 배합이나 공정 조건으로 변경한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 제막해서, 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0174] (비교예 1~4)
- [0175] 표 5에서 나타낸 원료 배합이나 공정 조건으로 변경한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 제막해서, 폴리올레핀 미다공막을 얻었다.
- [0176] (비교예 5)
- [0177] 고분자량 폴리에틸렌으로서 PEc를 30질량부, 저분자량 폴리에틸렌으로서 PEE를 62.5질량부, 추가로 그 밖의 폴리올레핀으로서 PP를 7.5질량부 포함해서 이루어지는 폴리올레핀계 수지 100질량부에, 산화 방지제 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디터셔리부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트]메탄 0.5질량부를 배합해서, 혼합물을 조제했다. 얻어진 혼합물 25질량부를 2축 압출기(내경 58mm, 스크류 사양 A)에 투입하고, 2축 압출기의 사이드 피더로부터 유동 파라핀[35cst(40℃)] 75질량부를 공급하고, 180℃ 및 200rpm의 조건으로 용융 혼련해서, 폴리올레핀계 수지 용액을 조제했다.
- [0178] 폴리올레핀계 수지 용액을 각 2축 압출기로부터 필터를 통해서 이물을 제거 후, T 다이에 공급하고, 압출 성형체를 15℃로 온도 조절한 냉각 물로, 인취 속도 5m/분으로 인취하면서 냉각하여, 겔상 시트를 형성했다.
- [0179] 겔상 시트를 텐터 연신기에 의해 115℃에서 MD 방향 및 TD 방향 모두 7배가 되도록 동시 2축 연신시켰다. 이 연신 시의 MD 방향 및 TD 방향의 1~5배 영역에서의 연신 응력 증가율은 각각 0.150MPa/배, 0.080MPa/배였다. 연신 후의 겔상 시트를 30cm×30cm의 알루미늄 프레임판에 고정하고, 25℃로 온도 조절한 염화 메틸렌욕 중에 침지시키고, 100rpm으로 10분간 요동하면서 유동 파라핀을 제거하고, 실온에서 풍건했다.
- [0180] 얻어진 건조막을 125℃, 10분으로 열고정 처리를 행했다. 얻어진 폴리올레핀 미다공막의 두께는 8.6 μ m이며, 열록이 산견되어, 실시예 1~4 및 비교예 1~4와 비교하면 외관이 악화되어 있었다. 구성하는 각 성분의 배합 비율, 제조 조건, 평가 결과 등을 표 5에 나타낸다. 또한, 표 중, 제막성의 항목에 대해서는, 제막성에 문제가 없었을 경우 「○」로 하고, 제막성에 문제가 있었던 것을 「△」, 제막성에 현저한 문제가 있었거나, 제막 곤란이었던 것을 「×」로 했다.
- [0181] (비교예 6)
- [0182] 고분자량 폴리에틸렌으로서 PEc를 23질량부, 저분자량 폴리에틸렌으로서 PEE를 55질량부, 추가로 그 밖의 폴리올레핀으로서 PP를 22질량부로 한 이외는 비교예 1과 마찬가지로 제막했다. 얻어진 폴리올레핀 미다공막의 두께는 8.7 μ m이며, 열록이 많이 산견되어, 실시예 1~4 및 비교예 1~4와 비교하면 현저하게 외관이 악화되어 있었다. 구성하는 각 성분의 배합 비율, 제조 조건, 평가 결과 등을 표 4에 기재했다.
- [0183] (비교예 7)
- [0184] 2축 압출기의 스크류 사양을 C로 한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 제막했지만, 압출 시의 벤트 업이 심하고, 균일한 겔상 시트를 얻을 수 없었기 때문에, 연신 이후의 평가를 단념했다.
- [0185] (비교예 8)
- [0186] 2축 압출기의 스크류 사양을 D로 한 이외는 실시예 3과 마찬가지로 제막했지만, 압출 시의 벤트 업이 심하고, 균일한 겔상 시트를 얻을 수 없었기 때문에, 연신 이후의 평가를 단념했다.

표 1

표 1

	단위	P E a	P E b	P E c
M w	(× 1 0 ⁴)	100	150	250
융점	°C	136.0	136.0	133.5
반치폭	°C	6.4	6.5	8.2
Δ H	J / g	190	178	159
고온 결정 용해 비율	%	14.5	15.0	3.1

[0187]

표 2

표 2

	단위	P E d	P E e	P E f	P P
M w	(× 1 0 ⁴)	8	35	4	100
융점	°C	131.5	135.2	126.0	163.0
반치폭	°C	4.3	5.8	3.3	-
Δ H	J / g	225	200	192	-
고온 결정 용해 비율	%	0.5	13	0.8	-

[0188]

표 3

표 3

		A	B	C	D
스크류 선단-벤트 구멍의 거리		10.75D	13.0D	10.0D	11.5D
스크류 피스의 원료 반송 방향의 길이와 개수	0.5D	0.0	2	0	1
	0.75D	1	0	0	0
	1.0D	10	12	10	8
	1.5D	0	0	0	2

[0189]

표 4

표 4										
원료 종류/참가량	고분자량 폴리에틸렌 저분자량 폴리에틸렌 그 밖의 폴리에틸렌	종류	실시예 1		실시예 2		실시예 3		실시예 4	
			PE a	PE a	PE a	PE b	PE b	PE a	PE a	PE a
		질량%	80	70	70	75	78	70	70	70
공정 조건	폴리올레핀/액체 용제 스크류 사양 겔상 시트 용점 연신 온도 연신 배율 MD 연신 응력 증가율 TD 연신 응력 증가율 제막성	중류	PE d	PE d	PE d	PE f	PE d	PE d	PE d	PE d
		질량%	20	30	30	25	20	25	20	25
		중류	—	—	—	—	PP	—	—	5
		질량%	—	—	—	—	2	—	—	—
		질량%	2 0 / 8 0	2 5 / 7 5	2 1 / 7 9	2 0 / 7 5	2 0 / 8 0	3 0 / 7 0	3 0 / 7 0	3 0 / 7 0
		A/B/C/D	A	B	A	A	A	A	A	A
		°C	126.4	126.1	126.1	125.2	126.2	130.5	130.5	130.5
		°C	115	115	115	115	115	115	115	115
		MD × TD	8x8	7x7	7x7	7x7	8x8	7x7	7x7	7x7
		MP a / 배	0.080	0.075	0.078	0.070	0.072	0.072	0.230	0.230
미다공막 특성	분자량 5만 이하의 폴리에틸렌 성분 분자량 100만 이상의 폴리에틸렌 성분 분자량 200만 이상의 폴리에틸렌 성분 단위 면적당 중량 막 두께 공공률 tan δ @ 1 3 0 °C T m a T m g Δ T m S a S g Δ S 155°C 이상 용해 피크 단위 면적당 중량 환산 열차 강도 단위 면적당 중량 환산 투기도 첫다음 온도 160°C의 저항 180°C의 저항	MP a / 배	0.075	0.075	0.075	0.070	0.068	0.170	0.170	0.170
		○/△/×	○	○	○	○	○	○	○	○
		질량%	15	22	13	26	15	17	17	17
		질량%	21	18	23	24	20	17	17	17
		질량%	9	7	10	10	8	8	8	8
		g / m ²	5.0	5.1	5.0	5.3	5.0	5.1	5.1	5.1
		μ m	8.4	7.6	8.1	7.6	8.0	9.2	9.2	9.2
		%	40	32	38	30	38	40	40	40
		—	0.41	0.42	0.37	0.35	0.36	0.33	0.33	0.33
		°C	146.7	146.1	146.9	146.2	147.3	147.5	147.5	147.5
		°C	137.6	136.5	136.8	135.1	136.4	136.1	136.1	136.1
		°C	9.2	10.7	10.1	11.1	10.9	11.4	11.4	11.4
		mW	3.9	2.7	4.3	2.2	4.2	4.0	4.0	4.0
		mW	18.0	19.2	18.1	19.6	17.6	16.1	16.1	16.1
		—	0.22	0.14	0.24	0.11	0.24	0.25	0.25	0.25
		유무	무	무	무	무	유	유	유	유
		mN/(g/m ²)	780	580	700	680	680	420	420	420
		초/1 0 0 cm ³ /(g/m ²)	20	38	26	45	30	45	45	45
		°C	138.7	132.8	136.2	133.5	139.2	134.5	134.5	134.5
		Ω · cm ²	1385	1070	1556	900	1250	880	880	880
		Ω · cm ²	657	486	252	180	240	70	70	70

표 5

원료		종류	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
		질량%	PE c	PE a	PE a	PE b	PE c	PE c	PE a	PE b
종류/첨가량	고분자량 폴리에틸렌	60	60	100	70	70	30	23	80	70
	저분자량 폴리에틸렌	PE e	—	—	PE d	PE e	PE e	PE e	PE d	PE d
	질량%	40	40	—	30	30	62.5	55	20	30
	그 밖의 폴리에틸렌	—	—	—	—	—	PP	PP	—	—
공정 조건	폴리올레핀/악제 용제	질량%	—	—	—	—	7.5	22	—	—
	스크류 사양	A/B/C/D	2.5 / 7.5	2.5 / 7.5	2.5 / 7.5	2.3 / 7.7	2.5 / 7.5	2.5 / 7.5	2.0 / 8.0	2.1 / 7.9
	결상 시트 온도	°C	A	A	B	B	A	A	C	D
	연신 온도	°C	126.1	130.7	126.1	129.7	—	—	—	—
	연신 배율	MD × TD	115	115	118	115	115	115	—	—
	MD 연신 응력 증가율	MP a / 배	7x7	8x8	7x7	8x8	7x7	7x7	—	—
	TD 연신 응력 증가율	MP a / 배	0.210	0.209	0.038	0.190	0.180	0.140	—	—
	제막성	○/△/×	0.100	0.110	0.035	0.130	0.080	0.075	—	—
	본지름 5만 이하의 폴리에틸렌 성분	질량%	○	○	○	○	△ (일부)	× (일부)	× (배출 변동)	× (배출 변동)
	본지름 100만 이상의 폴리에틸렌 성분	질량%	9	8	22	8	—	—	—	—
	본지름 200만 이상의 폴리에틸렌 성분	질량%	28	25	18	24	—	—	—	—
	단위 면적당 중량	g / m ²	16	11	7	12	—	—	—	—
미다공막 특성	막 두께	μ m	5	4.6	5.4	5.5	4.5	4.9	—	—
	공공률	%	9.2	9.1	7.2	9.3	8.6	8.7	43	—
	tan δ @ 130 °C	—	45	24	40	40	47	—	—	—
	T m a	°C	0.31	0.33	0.38	0.39	—	—	—	—
	T m s	°C	—	146.2	145.4	146.2	—	—	—	—
	Δ T m	°C	137.8	139.2	135.3	141.4	136.8	136.5	—	—
	S A	mW	—	6.94	10.1	4.8	—	—	—	—
	S b	mW	—	7.3	2.0	10.1	—	—	—	—
	Δ S	—	15.3	14.2	22.0	11.4	14.3	13.4	—	—
	155°C 이상 용해 피크	유무	—	0.52	0.09	0.88	—	—	—	—
	단위 면적당 중량 환산 투과도	mn/(g·m ²)	무	무	무	무	유	유	—	—
	단위 면적당 중량 환산 투과도	조/100cm ³ (g·m ²)	650	875	480	860	68	69	—	—
180°C의 저항	첫다운 온도	°C	27	20	95	23	30	42	—	—
	180°C의 저항	Ω · cm ²	140.3	142.2	131.4	145.7	138.7	137.9	—	—
	180°C의 저항	Ω · cm ²	9	11	76	12	1120	13000	—	—

[0191]

[0192] (평가)

[0193] 실시예 1~6의 폴리에틸렌 미다공막은 외관의 악화 등의 제막성을 손상시키지 않고 낮은 첫다운 온도나 고온 고저항화를 달성하고 있는 것이 시사되었다. 그 중에서도, 실시예 1~4는 실시예 5나 6에 비해서 외관이 보다 뛰어나고, 돌자 강도나 투과성 등의 다른 물성도 높은 레벨로 유지하고 있는 것을 확인했다. 한편, 비교예 1~4는 고온 시 저항이 현저하게 악화되어 있었다. 또한, 비교예 5, 6은 폴리프로필렌 첨가에 의해, 고온 시 저항이 비교예 1~4와 비교해서 개선되어 있었지만, 얼룩에 의한 외관 불량도 확인되어, 제막성이 악화되어 있었다.

산업상 이용가능성

[0194] 산업상 이용 가능성

[0195] 본 발명의 폴리에틸렌 미다공막은 제막성을 손상시키지 않고, 첫다운 특성이나 멜트다운 특성이 뛰어나고, 전지

용 세퍼레이터로서 사용했을 때, 안전성이 뛰어나다. 따라서, 전지 고용량화 및 박막화가 요구되는 이차 전지용 세퍼레이터에 적합하게 사용할 수 있다.

[0196] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시양태를 참조해서 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하는 일 없이 여러가지 변경이나 수정을 추가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 명확하다. 본 출원은 2021년 9월 29일 출원의 일본 특허출원(특원2021-160023)에 기반하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 취입된다.