



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0111547  
(43) 공개일자 2016년09월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 2/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 2/16 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7025429(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2010년03월09일  
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2013-7029222  
원출원일자(국제) 2010년03월09일  
심사청구일자 2015년03월09일
- (85) 번역문제출일자 2016년09월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/053899
- (87) 국제공개번호 WO 2010/104077  
국제공개일자 2010년09월16일
- (30) 우선권주장 JP-P-2009-054795 2009년03월09일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)
- (71) 출원인  
아사히 가세이 이-매터리얼즈 가부시키가이샤  
일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
- (72) 발명자  
오하시, 마사히로  
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반지  
아메야마, 게이타로  
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반지  
사카키바라, 유즈루  
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반지
- (74) 대리인  
장수길, 이석재

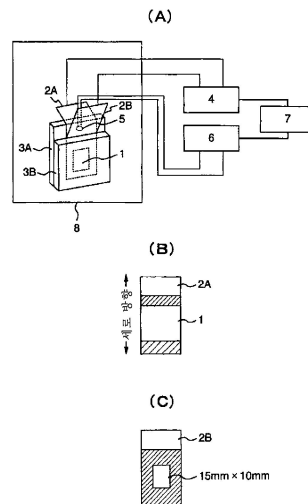
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 적층 세퍼레이터, 폴리올레핀 미다공막 및 축전 디바이스용 세퍼레이터

(57) 요약

폴리올레핀 제1 미다공층과, 상기 제1 미다공층에 적층되면서 상기 제1 미다공층과는 상이한 폴리올레핀 제2 미다공층을 갖고, 상기 제1 미다공층과 상기 제2 미다공층 중 적어도 한쪽이 일차 입경으로서 1nm 이상 80nm 이하인 무기 입자를 함유하는 적층 세퍼레이터에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

JP-P-2009-064533	2009년03월17일	일본(JP)
JP-P-2009-280486	2009년12월10일	일본(JP)
JP-P-2009-280488	2009년12월10일	일본(JP)
JP-P-2010-021859	2010년02월03일	일본(JP)
JP-P-2010-022481	2010년02월03일	일본(JP)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리올레핀 제1 미다공층과, 상기 제1 미다공층에 적층되면서 상기 제1 미다공층과는 상이한 폴리올레핀 제2 미다공층을 갖고,

상기 제1 미다공층과 상기 제2 미다공층 중 적어도 한쪽이 일차 입경으로서 1nm 이상 80nm 이하인 무기 충전재를 함유하며,

상기 폴리올레핀 제1 미다공층이 중간층이고, 상기 폴리올레핀 제2 미다공층이 표면층인 적어도 2층 3층 구조를 가짐과 함께,

상기 폴리올레핀 제1 미다공층은, 상기 제1 미다공층의 구성 성분인 폴리올레핀 수지와 무기 충전재의 총량에 대하여 5 내지 90질량%의 폴리올레핀 수지를 함유하고, 상기 폴리올레핀 제2 미다공층은, 상기 제2 미다공층의 구성 성분인 폴리올레핀 수지와 무기 충전재의 총량에 대하여 60질량% 이상 100질량% 이하의 폴리올레핀 수지를 함유하는 적층 세퍼레이터의 용도(단, 상기 폴리올레핀 제1 미다공층 및 폴리올레핀 제2 미다공층이 동시에, 폴리올레핀 수지 및 무기 충전재의 총량에 대해 60질량% 내지 90질량%의 폴리올레핀 수지를 포함하는 경우를 제외한다).

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 적층 세퍼레이터, 폴리올레핀 미다공막 및 축전 디바이스용 세퍼레이터 등에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 폴리올레핀 수지 미다공막은 전지용 세퍼레이터, 특히 리튬 이온 전지용 세퍼레이터로서 사용되고 있다. 리튬 이온 전지는 휴대 전화, 노트북형 퍼스널 컴퓨터 등의 소형 전자 기기에 이용되고, 나아가 전동 공구, 하이브리드 자동차, 전기 자동차 등으로의 응용도 도모되고 있다.

[0003] 종래, 리튬 이온 전지용 세퍼레이터에는 폴리에틸렌 미다공막이 사용되고 있다. 그 이유는 폴리에틸렌 미다공막이 투과성이 우수함과 함께, 전지의 안전성 확보를 위해 130℃ 내지 150℃에서 중합체를 용융시켜 연통 구멍을 폐색하여, 전류를 섣다운하는 기능을 갖기 때문이다. 「섣다운」이란, 미다공막의 구멍이 용융된 수지에 의해 폐색되어, 막의 전기 저항이 증대함으로써 리튬 이온의 흐름을 차단하는 현상이다.

[0004] 여기서, 세퍼레이터에는 축전 디바이스의 안전성을 보다 향상시키는 관점에서, 반복 충방전의 사이에 막 파괴되지 않는 일정 이상의 기계적 특성 이외에, 이상 가열한 경우에는 신속하게 전지 반응이 정지되는 특성(퓨즈 특성)이나, 고온이 되어도 형상을 유지하여 정극 물질과 부극 물질이 직접 반응하는 위험한 사태를 방지하는 성능(쇼트 특성) 등도 요구된다.

[0005] 퓨즈할 때의 온도로서는 낮을수록 안전성에 대한 효과가 높다고 여겨지고, 쇼트할 때의 온도로서는 구멍 폐색 후에도 필름 형상을 유지하고, 전극간의 절연을 유지하는 관점에서 높은 쪽이 바람직하다.

[0006] 최근, 한층 더 전지의 안전성 향상을 위하여, 세퍼레이터와 전극의 사이에 절연성 무기 충전재를 주성분으로 하는 층을 형성하는 방법이나(예를 들면, 특허문헌 1), 폴리에틸렌 미다공막에 무기물을 함유한 세퍼레이터가 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 2, 3).

[0007] 또한, 세퍼레이터의 내열성을 높이는 시도로서, 폴리에틸렌에 용점이 높은 폴리프로필렌을 블렌드하는 시도나, 폴리에틸렌 미다공막과 폴리프로필렌 미다공막을 적층하는 시도가 행해지고 있다(예를 들면, 특허문헌 4, 5 참조).

### 선행기술문헌

## 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 (평)11-080395호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 특허 제4049416호 공보  
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2001-266828호 공보  
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 (소)63-243146호 공보  
(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 (소)62-010857호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0009] 그러나, 특허문헌 1 내지 3에 기재된 세퍼레이터는 모두 내열성, 섀다운 특성 및 사이클 특성을 고도의 차원에서 양립하는 관점에서는 개량의 여지를 더 갖는 것이다.
- [0010] 상기 사정을 감안하여, 본 발명은 내열성, 섀다운 특성 및 사이클 특성을 고도의 차원에서 양립하는 세퍼레이터를 제공하는 것을 제1 과제로 한다.
- [0011] 또한, 특허문헌 4, 5에 기재된 미다공막은 모두 반복 충방전을 거친 후에 양호하게 전지 용량을 유지하는 특성(사이클 특성)의 관점에서는 개선의 여지를 더 갖는 것이다.
- [0012] 상기 사정을 감안하여, 본 발명은 축전 디바이스의 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 세퍼레이터로서 바람직한 폴리올레핀 미다공막을 제공하는 것을 제2 과제로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자는 상기 사정을 감안하여 예의 검토한 결과, 입경이 특정한 범위 내인 무기 입자를 함유하면서 적층 구조를 갖는 적층 세퍼레이터가 내열성, 섀다운 특성 및 사이클 특성을 고도의 차원에서 양립할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0014] 또한, 특정한 조성을 갖는 폴리프로필렌계 폴리올레핀 미다공막이 상기 제2 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0015] 또한, 폴리프로필렌계의 미다공막에 있어서, 특정한 프로필렌 공중합체를 특정량 배합함으로써 상기 제2 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0016] 또한, 무기 충전재를 함유하는 폴리프로필렌계의 미다공막에 있어서, 특정한 프로필렌 공중합체를 특정량 배합함으로써 상기 제2 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0017] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0018] [1] 폴리올레핀 제1 미다공층과, 상기 제1 미다공층에 적층되면서 상기 제1 미다공층과는 상이한 폴리올레핀 제2 미다공층을 갖고,
- [0019] 상기 제1 미다공층과 상기 제2 미다공층 중 적어도 한쪽이 일차 입경으로서 1nm 이상 80nm 이하인 무기 입자를 함유하는 적층 세퍼레이터.
- [0020] [2] 상기 폴리올레핀 제1 미다공층의 폴리올레핀 수지와 무기 입자의 총량 중에서 차지하는 무기 입자 농도 C1과, 상기 폴리올레핀 제2 미다공층의 폴리올레핀 수지와 무기 입자의 총량 중에서 차지하는 무기 입자 농도 C2의 차가 10질량% 이상 95질량% 이하인 [1]에 기재된 적층 세퍼레이터.
- [0021] [3] 상기 무기 입자가 규소 산화물, 알루미늄 산화물 및 티탄 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 [1] 또는 [2]에 기재된 적층 세퍼레이터.
- [0022] [4] 상기 폴리올레핀 제1 미다공층이 표면층이고, 상기 폴리올레핀 제2 미다공층이 중간층인 적어도 2층 3층 구조를 가짐과 함께,

- [0023] 상기 폴리올레핀 제1 미다공층은, 상기 제1 미다공층의 구성 성분인 폴리올레핀 수지와 무기 입자의 총량에 대하여 5 내지 90질량%의 폴리올레핀 수지를 함유하고, 상기 폴리올레핀 제2 미다공층은, 상기 제2 미다공층의 구성 성분인 폴리올레핀 수지와 무기 입자의 총량에 대하여 60 내지 100질량%의 폴리올레핀 수지를 함유하는 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 적층 세퍼레이터.
- [0024] [5] 상기 표면층에 있어서, 상기 폴리올레핀 수지가 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함함과 함께, 상기 폴리프로필렌이 상기 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 총량 중에서 차지하는 비율이 10질량% 이상 95질량% 이하인 [4]에 기재된 적층 세퍼레이터.
- [0025] [6] 폴리프로필렌을 50 내지 99질량%, 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체를 1 내지 50질량% 포함하는 폴리올레핀 수지를 주성분으로 하여 형성되고,
- [0026] 상기 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체 중의  $\alpha$ -올레핀 함유율이 1질량% 초과 15질량% 이하인 폴리올레핀 미다공막.
- [0027] [7] 상기 폴리프로필렌과 상기 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체의 배합비(폴리프로필렌/프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체)(질량비)가 1.5 이상 60 이하인 [6]에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0028] [8] 상기 폴리올레핀 수지가 고밀도 폴리에틸렌을 더 포함함과 함께, 상기 고밀도 폴리에틸렌이 상기 폴리올레핀 수지 중에서 차지하는 비율이 5 내지 45질량%인 [6] 또는 [7]에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0029] [9] 무기 충전재를 더 포함함과 함께, 상기 무기 충전재의 무기 충전재와 상기 폴리올레핀 수지의 총량 중에서 차지하는 비율이 1 내지 80질량%인 [6] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0030] [10] 상기 무기 충전재가 실리카, 알루미늄 및 티타니아로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상인 [9]에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0031] [11] [6] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막의 적어도 한쪽면에, 상기 폴리올레핀 미다공막과는 상이한 다른 폴리올레핀 미다공막이 적층된 적층 폴리올레핀 미다공막.
- [0032] [12] [6] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막, 또는 [11]에 기재된 적층 폴리올레핀 미다공막으로 이루어지는 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0033] [13] (폴리프로필렌)/(프로필렌 공중합체)(질량비)가 80/20 내지 0/100인 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로서 포함하는 프로필렌계 수지 조성물로 형성되고,
- [0034] 상기 프로필렌 공중합체의 용점이 120℃ 이상 145℃ 이하인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 미다공막.
- [0035] [14] 상기 프로필렌 공중합체가 랜덤 공중합체인 것을 특징으로 하는 [13]에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0036] [15] 상기 프로필렌 공중합체에 포함되는 공단량체 함유량이 1질량% 초과 20질량% 이하인 것을 특징으로 하는 [13] 또는 [14]에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0037] [16] 상기 프로필렌계 수지 조성물이 고밀도 폴리에틸렌을 더 포함함과 함께,
- [0038] 상기 고밀도 폴리에틸렌이 상기 프로필렌계 수지 조성물에서 차지하는 비율이 5 내지 50질량%인 [13] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0039] [17] 상기 프로필렌계 수지 조성물이 무기 충전재를 더 포함함과 함께,
- [0040] 상기 무기 충전재가 상기 프로필렌계 수지 조성물에서 차지하는 비율이 5 내지 60질량%인 [13] 내지 [16] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0041] [18] [13] 내지 [17] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막의 적어도 한면에, 상기 폴리올레핀 미다공막과는 상이한 다른 폴리올레핀 미다공막이 적층된 적층 폴리올레핀 미다공막.
- [0042] [19] [13] 내지 [17] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막, 또는 [18]에 기재된 적층 폴리올레핀 미다공막으로 이루어지는 비수전해액용 세퍼레이터.
- [0043] [20] [13] 내지 [17] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막, 또는 [18]에 기재된 적층 폴리올레핀 미다공막의 제조 방법이며,
- [0044] (1) 원하는 층 구성에 따라 (폴리프로필렌)/(프로필렌 공중합체)(질량비)가 80/20 내지 0/100인 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로서 포함하는 프로필렌계 수지 조성물과 가소제 및 필요에 따라 고밀도 폴리에틸렌, 무기 충전

재를 혼련하여 혼련물을 형성하는 혼련 공정,

- [0045] (2) 상기 혼련 공정 후, 원하는 층 구성에 따라 각 층의 원료를 시트상으로 압출하고, 필요에 따라 적층하여 냉각 고화시켜 시트상 성형체(단층 성형체 또는 적층 성형체)로 가공하는 시트 성형 공정,
- [0046] (3) 상기 성형 공정 후, 상기 시트상 성형체를 면 배율이 20배 이상 200배 이하로 이축 연신하여 연신물을 형성하는 연신 공정,
- [0047] (4) 상기 연신 공정 후, 상기 연신물로부터 가소제를 추출하여 다공체를 형성하는 다공체 형성 공정,
- [0048] (5) 상기 다공체 형성 공정 후, 상기 다공체에 대하여 상기 폴리올레핀 수지의 용점 이하에서 열 처리를 행하여 폭 방향으로 연신을 행하는 열 처리 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 제조 방법.
- [0049] [21] 상기 프로필렌 공중합체의 융해열이 60J/g 이상인 것을 특징으로 하는 [20]에 기재된 제조 방법.
- [0050] [22] (폴리프로필렌)/(프로필렌 공중합체)(질량비)가 90/10 내지 0/100인 폴리프로필렌계 수지 20 내지 95질량%와, 무기 충전재 5 내지 80질량%를 포함하는 폴리프로필렌계 수지 조성물로 형성되고,
- [0051] 상기 프로필렌 공중합체의 융점은 110℃ 내지 150℃이고,
- [0052] (프로필렌 공중합체)/(무기 충전재)(질량비)가 0.1/1 내지 1.5/1인 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 미다공막.
- [0053] [23] 상기 프로필렌 공중합체가 랜덤 공중합체인 것을 특징으로 하는 [22]에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0054] [24] 상기 프로필렌 공중합체에 포함되는 공단량체 함유량이 1질량% 초과 20질량% 이하인 것을 특징으로 하는 [22] 또는 [23]에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0055] [25] 상기 프로필렌계 수지 조성물이 고밀도 폴리에틸렌을 더 포함함과 함께,
- [0056] 상기 고밀도 폴리에틸렌이 상기 프로필렌계 수지 조성물 중에서 차지하는 비율이 5 내지 60질량%인 [22] 내지 [24] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0057] [26] 상기 무기 충전재가 실리카, 알루미늄 또는 티타니아 중 어느 하나인 [22] 내지 [25] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막.
- [0058] [27] [22] 내지 [26] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막의 적어도 한면에, 상기 폴리올레핀 미다공막과는 상이한 다른 폴리올레핀 미다공막이 적층된 적층 폴리올레핀 미다공막.
- [0059] [28] [22] 내지 [26] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막, 또는 [27]에 기재된 적층 폴리올레핀 미다공막으로 이루어지는 비수전해액용 선풍레이터.
- [0060] [29] [22] 내지 [26] 중 어느 하나에 기재된 폴리올레핀 미다공막, 또는 [27]에 기재된 적층 폴리올레핀 미다공막의 제조 방법이며,
- [0061] (1) 원하는 층 구성에 따라 (폴리프로필렌)/(프로필렌 공중합체)(질량비)가 90/10 내지 0/100인 폴리프로필렌계 수지 20 내지 95질량%와, 무기 충전재 5 내지 80질량%를 포함하는 폴리프로필렌계 수지 조성물과 가소제 및 필요에 따라 고밀도 폴리에틸렌을 혼련하여 혼련물을 형성하는 혼련 공정,
- [0062] (2) 상기 혼련 공정 후, 원하는 층 구성에 따라 각 층의 원료를 시트상으로 압출하고, 필요에 따라 적층하여 냉각 고화시켜 시트상 성형체(단층 성형체 또는 적층 성형체)로 가공하는 시트 성형 공정,
- [0063] (3) 상기 성형 공정 후, 상기 시트상 성형체를 면 배율이 20배 이상 200배 이하로 이축 연신하여 연신물을 형성하는 연신 공정,
- [0064] (4) 상기 연신 공정 후, 상기 연신물로부터 가소제를 추출하여 다공체를 형성하는 다공체 형성 공정,
- [0065] (5) 상기 다공체 형성 공정 후, 상기 다공체에 대하여 상기 폴리올레핀 수지의 용점 이하에서 열 처리를 행하여 폭 방향으로 연신을 행하는 열 처리 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 제조 방법.
- [0066] [30] 상기 프로필렌 공중합체의 융해열이 60J/g 이상인 것을 특징으로 하는 [29]에 기재된 제조 방법.

### 발명의 효과

- [0067] 본 발명에 따르면, 내열성, 젖다운 특성 및 사이클 특성을 고도의 차원에서 양립하는 선풍레이터가 제공된다.



[0068] 또한, 본 발명에 따르면, 축전 디바이스의 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 세퍼레이터로서 바람직한 폴리올레핀 미다공막이 제공된다.

### 도면의 간단한 설명

[0069] 도 1은 실시예에서 이용한 셋다운 온도 측정 장치의 개략도를 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 「본 실시 형태」라고 약기함)에 대하여 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시 형태에 한정되는 것이 아니며, 그 요지의 범위 내에서 여러가지 변형하여 실시할 수 있다.

[0071] [제1 실시 형태]

[0072] 본 발명의 제1 실시 형태(이하, 「본 실시 형태 1」이라고 약기함)의 적층 세퍼레이터는, 폴리올레핀 제1 미다공층(이하, 「제1 미다공층」이라고도 함)과, 상기 제1 미다공층에 적층되면서 상기 제1 미다공층과는 상이한 폴리올레핀 제2 미다공층(이하, 「제2 미다공층」이라고도 함)을 갖고, 상기 제1 미다공층과 상기 제2 미다공층 중 적어도 한쪽이 일차 입경으로서 1nm 이상 80nm 이하인 무기 입자(「무기 충전재」라고 기재하기도 함)를 함유한다.

[0073] 본 실시 형태 1에 있어서 이용되는 무기 입자의 일차 입경은 1nm 이상 80nm 이하이다. 일차 입경이 상기 범위인 무기 입자는 폴리올레핀 중에 양호하게 미분산할 수 있기 때문에, 폴리올레핀과 양호하게 용착하고, 세퍼레이터가 갖는 3차원 메시 형상 골격 구조의 피브릴 부분의 용융 장력을 대폭 향상시킬 수 있는 것으로 추찰된다.

[0074] 한편, 본 실시 형태 1의 적층 세퍼레이터는 적층 구조를 갖고, 각 층은 다른 상태로 구성되기 때문에, 각 층간에서 구멍 구조, 용융 거동, 무기 입자의 분산 상태 등이 다른 것으로 추찰된다. 그리고, 상술한 특정 범위의 일차 입경을 갖는 무기 입자 및 적층 구조를 채용함으로써, 내열성, 셋다운 특성 및 사이클 특성이 고도의 차원에서 양립된다고 하는 의외의 효과가 실현된다.

[0075] 그 작용의 상세는 명확하지는 않지만, 전술한 바와 같은 각 층간의 용융 거동 등의 차이의 존재(계면의 존재)가 세퍼레이터 전체로서의 내열성의 향상에 기여할 수 있음과 함께, 특정 범위의 일차 입경을 갖는 무기 입자의 사용과 함께, 각 층의 구멍 구조가 각각 적절히 균일화되어 전해액의 습윤성 향상, 나아가 사이클 특성의 향상에 기여하고, 또한 셋다운 특성의 향상에 기여할 수 있는 것으로 추찰된다.

[0076] 여기서, 상기 폴리올레핀 제1 미다공층과 상기 폴리올레핀 제2 미다공층은 상이한 것이지만, 여기서 말하는 「상이하다」란 원료로서의 상위일 수도 있고, 구조로서의 상위(즉, 기공물이나 구멍 구조의 상위 등)일 수도 있다.

[0077] 상기 폴리올레핀 제1 미다공층 또는 폴리올레핀 제2 미다공층에 이용되는 폴리올레핀 수지로서는, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐 등의 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체(단독중합체나 공중합체, 다단 중합체 등)를 들 수 있다. 이들 중합체는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0078] 또한, 상기 폴리올레핀 수지로서는, 예를 들면 폴리에틸렌(예를 들면, 저밀도 폴리에틸렌, 선상 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌(밀도: 0.942g/cm<sup>3</sup> 이상), 초고분자량 폴리에틸렌), 폴리프로필렌(예를 들면, 이소택틱 폴리프로필렌, 어택틱 폴리프로필렌), 폴리부텐, 에틸렌프로필렌 고무, 프로필렌-에틸렌 공중합체, 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체 등을 들 수 있다. 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체, 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체에 대하여, 에틸렌 및  $\alpha$ -올레핀의 중합체체 중의 위치에 대해서는 특별히 한정은 없고, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 중 어느 것을 사용할 수도 있다. 또한, 이하, 폴리에틸렌을 「PE」, 폴리프로필렌을 「PP」로 약기하는 경우가 있다.

[0079] 상기 폴리올레핀 수지의 점도 평균 분자량으로서는 바람직하게는 5만 이상, 보다 바람직하게는 10만 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 1000만 이하, 보다 바람직하게는 300만 이하이다. 점도 평균 분자량을 5만 이상으로 하는 것은 용융 성형 시의 용융 장력을 크게 하여 성형성의 향상을 기대할 수 있는 데다가, 충분한 분자간의 얽힘을 기대할 수 있어 고강도로 되는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 한편, 점도 평균 분자량을 1000만 이하로 하는 것은 균일한 용융 혼련을 실시하는 관점, 및 시트의 성형성, 특히 두께 안정성을 향상시키는 관점에서 바

람직하다. 특히, 점도 평균 분자량을 300만 이하로 하는 것은 보다 성형성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.

- [0080] 상기 폴리올레핀 수지에는 섰다운 온도를 저하시켜 안전성을 향상시키는 관점에서, 점도 평균 분자량이 바람직하게는 800 이상, 보다 바람직하게는 900 이상, 더욱 바람직하게는 1000 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 1만 이하의 저분자량 수지가 포함될 수도 있다.
- [0081] 저분자량 수지로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체(엘라스토머를 포함함) 등을 들 수 있지만, 제막성이나 균일하게 섰다운을 하게 하는 관점에서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌이 보다 바람직하다.
- [0082] 또한, 이러한 저분자량 수지가 상기 폴리올레핀 수지 중에서 차지하는 비율로서는 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1질량% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 15질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10질량% 이하이다.
- [0083] 또한, 후술하는 무기 입자를 함유하는 층에는 무기 입자를 균일하게 분산시키는 관점에서, PE로서 점도 평균 분자량이 20만 이상 300만 이하인 고밀도 폴리에틸렌, 또는 점도 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌을 단독으로 이용하거나, 또는 양자를 병용하는 것이 바람직하다.
- [0084] 상기 무기 입자로서는, 예를 들면
- [0085] (1) 규소, 알루미늄, 티탄과 같은 원소의 산화물 또는 질화물,
- [0086] (2) 칼슘, 바륨과 같은 원소의 탄산염 또는 황산염
- [0087] 을 들 수 있다. 상기 (1) 또는 (2)의 무기 입자를 이용하는 것은 얻어지는 세퍼레이터의 내열성과 사이클 특성을 보다 고도의 차원에서 양립하는 관점에서 바람직하다.
- [0088] 이러한 무기 입자는 미다공층 중에 단독 분산하여 존재하는 것이 바람직하지만, 응집되어 있는 부분이 존재할 수도 있다.
- [0089] 무기 입자의 입자 입경으로서의 하한으로서 1nm 이상, 바람직하게는 6nm 이상, 보다 바람직하게는 10nm 이상이고, 상한으로서 80nm 이하, 바람직하게는 50nm 이하, 보다 바람직하게는 30nm 이하이다.
- [0090] 상기 폴리올레핀 수지를 포함하는 수지 조성물(이하, 「폴리올레핀 조성물」이라고도 함)에는 필요에 따라 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 이러한 첨가제로서는, 예를 들면 페놀계나 인계나 황계 등의 산화 방지제, 핵제, 스테아르산칼슘이나 스테아르산아연 등의 금속 비누류, 자외선 흡수제, 광 안정제, 대전 방지제, 방담제, 착색 안료 등을 들 수 있다.
- [0091] 이러한 첨가제가 폴리올레핀 조성물 중에서 차지하는 비율로서는 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 2질량% 이하이고, 실질적으로 0질량%일 수도 있다.
- [0092] 상기 폴리올레핀 제1 미다공층의 폴리올레핀 수지와 무기 입자의 총량 중에서 차지하는 무기 입자 농도 C1과, 상기 폴리올레핀 제2 미다공층의 폴리올레핀 수지와 무기 입자의 총량 중에서 차지하는 무기 입자 농도 C2의 농도차로서는 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 20질량% 이상, 더욱 바람직하게는 40질량% 이상, 특히 바람직하게는 60질량% 이상이다. 한편, 상한으로서 바람직하게는 95질량% 이하, 보다 바람직하게는 80질량% 이하이다. 상기 농도차를 10질량% 이상으로 하는 것은 내열성, 사이클 특성의 향상의 관점에서 바람직하다. 한편, 95질량% 이하로 하는 것은 섰다운 특성, 천공 강도 확보의 관점에서 바람직하다.
- [0093] 또한, 본 실시 형태 1에 있어서 「무기 입자 농도」란, 무기 입자가 폴리올레핀 수지와 무기 입자의 총량 중에서 차지하는 비율을 의미한다.
- [0094] 또한, 상기 무기 충전재가 상기 폴리올레핀 제1 미다공층 중에서 차지하는 부피로서의 비율과, 상기 폴리올레핀 제2 미다공층 중에서 차지하는 부피로서의 비율의 차로서는 바람직하게는 10부피% 이상, 보다 바람직하게는 15부피% 이상, 더욱 바람직하게는 20부피% 이상, 특히 바람직하게는 60부피% 이상이다. 한편, 상한으로서 바람직하게는 95부피% 이하, 보다 바람직하게는 80부피% 이하이다.
- [0095] 이하, 본 실시 형태 1의 적층 세퍼레이터를 상기 폴리올레핀 제1 미다공층이 표면층이고, 상기 폴리올레핀 제2 미다공층이 중간층인 2층 3층 구조를 갖는 양태를 중심으로 설명한다.
- [0096] 상기 표면층을 형성하는 제1 미다공층의 폴리올레핀 수지 농도로서는 바람직하게는 5 내지 90질량%, 보다 바람



직하계는 20 내지 80질량%이다.

- [0097] 여기서, 표면층을 형성하는 폴리올레핀 수지로서는 PE와 PP를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 PP가 PE와 PP의 총량 중에서 차지하는 비율로서는 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 20질량% 이상, 더욱 바람직하게는 40질량% 이상이고, 바람직하게는 95질량% 이하, 바람직하게 90질량% 이하, 더욱 바람직하게는 80질량% 이하이다.
- [0098] 이러한 표면층을 형성하는 것은 양호한 내열성을 얻는 관점, 및 연신성을 향상시켜 높은 천공 강도의 다공막을 얻는 관점에서 바람직하다.
- [0099] 또한, 본 실시 형태 1에 있어서, 「폴리올레핀 수지 농도」란, 폴리올레핀 수지가 폴리올레핀 수지와 무기 입자의 총량 중에서 차지하는 비율을 의미한다.
- [0100] 표면층에서의 상기 C1로서는 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 20질량% 이상, 더욱 바람직하게는 40질량% 이상, 특히 바람직하게는 60질량% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 95질량% 이하, 보다 바람직하게는 90질량% 이하, 더욱 바람직하게는 80질량% 이하이다. 상기 비율을 10질량% 이상으로 하는 것은 내열성, 사이클 특성의 향상의 관점에서 바람직하다. 한편, 95질량% 이하로 하는 것은 고연신 배율에서의 성막성을 향상시켜, 폴리올레핀 수지 미다공막의 천공 강도를 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0101] 표면층에 있어서 무기 입자, PE 및 PP를 병용함과 함께, 각 성분의 비율을 상기 범위로 설정하는 것은 폴리올레핀 수지와 무기 입자의 상호 작용을 보다 향상시키고, 나아가 얻어지는 적층 세퍼레이터의 내열성과 사이클 특성을 보다 고도의 차원에서 양립하는 관점에서 바람직하다.
- [0102] 또한, 상기 무기 충전제가 상기 폴리올레핀 제1 미다공층 중에서 차지하는 부피로서의 비율은 바람직하게는 10 부피% 이상, 보다 바람직하게는 15부피%, 더욱 바람직하게는 20부피% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 95부피%이다.
- [0103] 상기 중간층을 형성하는 제2 미다공층의 폴리올레핀 수지 농도로서는 바람직하게는 60질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상이고, 100질량%일 수도 있다.
- [0104] 또한, 중간층에 이용되는 폴리올레핀 수지로서는 PE를 주성분으로 하는 것이 바람직하지만, 섀다운 특성을 손상시키지 않는 범위에서 PP를 병용하는 것도 가능하다. 중간층에 있어서, PE가 PE와 PP의 총량 중에서 차지하는 비율로서는 바람직하게는 60질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상이고, 100질량%일 수도 있다.
- [0105] 중간층에서의 상기 C2로서는 바람직하게는 60질량% 이하, 보다 바람직하게는 40질량% 이하, 더욱 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 10질량% 이하이고, 0질량%일 수도 있다. 상기 비율을 60질량% 이하로 하는 것은 섀다운 특성의 관점에서 바람직하다.
- [0106] 또한, 상기 무기 충전제가 상기 폴리올레핀 제2 미다공층 중에서 차지하는 부피로서의 비율은 바람직하게는 60 부피% 이하, 보다 바람직하게는 40부피% 이하, 더욱 바람직하게는 20부피% 이하이며, 보다 더 바람직하게는 10 부피% 이하이고, 0부피%일 수도 있다.
- [0107] 또한, 상기 무기 충전제의 비중으로서 바람직하게는  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$  이상, 보다 바람직하게는  $1.2\text{g}/\text{cm}^3$  이상, 더욱 바람직하게는  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$  이상이고, 상한으로서 바람직하게는  $10.0\text{g}/\text{cm}^3$  이하이다.
- [0108] 상기 제1 미다공층이 표면층이고, 상기 제2 미다공층이 중간층인 2층 3층 구조를 가짐과 함께, 상기 제1 미다공층은 폴리올레핀 수지와 무기 입자를 함유하고, 상기 제2 미다공층은 무기 입자를 함유하지 않는 구성으로 하는 것은 내열성과 섀다운 특성, 사이클 특성의 관점에서 바람직하다.
- [0109] 한편, 상기 제2 미다공층이 표면층이고, 상기 제1 미다공층이 중간층인 2층 3층 구조를 가짐과 함께, 상기 제1 미다공층은 폴리올레핀 수지와 무기 입자를 함유하고, 상기 제2 미다공층은 무기 입자를 함유하지 않는 구성으로 하는 것은 섀다운 특성과 사이클 특성 및 전지 제작의 생산성의 관점에서 바람직하다.
- [0110] 본 실시 형태 1의 적층 세퍼레이터의 제조 방법으로서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 하기 (1) 내지 (4)의 각 공정,
- [0111] (1) 각 층을 형성하는 원료(폴리올레핀 조성물 및 가소제)를 각각 용융 혼련하는 공정,
- [0112] (2) (1)의 공정 후, 용융 혼련하여 얻어진 혼련물을 공압출하여 적층 시트를 형성하고, 냉각 고화하는 공정,

- [0113] (3) (2)의 공정 후, 면 배율이 20배 이상 200배 미만으로 적어도 일축 방향으로 연신하는 공정,
- [0114] (4) (3)의 공정 전 또는 후에 가소제를 추출하는 공정을 포함하는 제조 방법을 들 수 있다.
- [0115] (1)의 공정에서 이용하는 가소제로서는 폴리올레핀 수지와 혼합하였을 때에 폴리올레핀 수지의 용점 이상에서 균일 용융 수지를 형성할 수 있는 불휘발성 용매인 것이 바람직하고, 상온에서 액체인 것이 바람직하다. 가소제로서는, 예를 들면 유동 파라핀이나 파라핀 왁스 등의 탄화수소류, 프탈산 디옥틸이나 프탈산 디부틸 등의 에스테르류, 올레일알코올이나 스테아릴알코올 등의 고급 알코올 등을 들 수 있다.
- [0116] 폴리올레핀 조성물에 대한 가소제의 배합 비율로서는 균일한 용융 혼련이 가능한 비율이고, 시트상의 미다공막 전구체를 성형할 수 있는 데 충분한 비율이면서, 생산성을 손상시키지 않을 정도인 것이 바람직하다. 구체적으로는 폴리올레핀 조성물과 가소제의 총량 중에서 차지하는 가소제의 함유율(가소제량비)로서 바람직하게는 20질량% 이상 80질량% 이하, 보다 바람직하게는 30질량% 이상 70질량% 이하이다. 가소제의 함유율을 80질량% 이하로 하는 것은 용융 성형 시의 용융 장력을 높게 유지하고, 성형성을 확보하는 관점에서 바람직하다. 한편, 가소제의 함유율을 20질량% 이상으로 하는 것은 성형성을 확보하는 관점 및 폴리올레핀 수지의 결정 영역에서의 라멜라 결정을 효율적으로 늘리는 관점에서 바람직하다. 여기서, 라멜라 결정이 효율적으로 늘려지는 것은 폴리올레핀 수지쇄의 절단이 생기지 않고 폴리올레핀 수지쇄가 효율적으로 늘려지는 것을 의미하며, 균일하면서 미세한 구멍 구조의 형성이나, 미다공막의 강도 향상에 기여할 수 있는 것으로 생각된다.
- [0117] 폴리올레핀 조성물과 가소제를 용융 혼련하는 방법으로서는 복수의 압출기를 이용하여 폴리올레핀 수지와, 필요에 따라 무기 입자 및 각종 첨가제를 투입하고, 폴리올레핀 조성물을 가열 용융시키면서 임의의 비율로 가소제를 도입하고, 또한 조성물을 혼련함으로써 균일 용융 수지를 얻는 방법이 바람직하다. 또한, 폴리올레핀 수지와 무기 입자와 가소제를 용융 혼련하는 바람직한 방법으로서, 미리 폴리올레핀 수지와 무기 입자와 가소제를 헨셀 믹서 등에 의해 소정의 비율로 사전 혼련하는 공정을 거쳐, 상기 혼련물을 압출기에 투입하고, 가열 용융시키면서 임의의 비율로 가소제를 도입하여 더 혼련하는 것을 들 수 있다.
- [0118] (2)의 공정에서의 공압출의 방법으로서 복수의 압출기로부터의 용융물을 하나의 다이 립으로부터 압출하는 다 이 내 접착이 바람직하고, 다수 매니폴드법, 피드 블록법을 이용하는 것이 바람직하다. 여기서, 다이는 T 다이, 코트 행거 다이 등의 플랫 다이를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0119] 또한, (2)의 공정에서의 냉각 고화는 시트상으로 성형한 것을 열전도체에 접촉시켜 수지의 결정화 온도보다 충분히 낮은 온도까지 냉각하는 것 등의 방법에 의해 행하는 것이 바람직하다.
- [0120] (3)의 공정에 있어서 연신 방향은 적어도 일축 연신이다. 이축 방향으로 고배율 연신한 경우, 면 방향으로 분자 배향하기 때문에 터지기 어려워 안정한 구조로 되고, 높은 천공 강도가 얻어지는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 연신 방법은 동시 이축 연신, 순차 이축 연신, 다단 연신, 다수회 연신 등의 어느 방법을 단독 또는 병용하는 것도 상관없지만, 연신 방법이 동시 이축 연신인 것이 천공 강도의 증가나 막 두께 균일화의 관점에서 특히 바람직하다.
- [0121] MD와 TD의 연신 배율비는 0.5 이상 2 이하가 바람직하다. 또한, 연신 배율은 면 배율로 바람직하게는 20배 이상 200배 미만의 범위이고, 20배 이상 100배 이하의 범위가 보다 바람직하고, 25배 이상 50배 이하의 범위가 더욱 바람직하다. 총 면적 배율이 20배 이상인 경우에는 막에 충분한 천공 강도를 부여할 수 있는 경향이 있고, 200배 미만인 경우에는 막 파단을 방지하여 높은 생산성이 얻어지는 경향이 있으므로 바람직하다.
- [0122] 또한, 「MD」란, 세퍼레이터의 길이 방향, 또는 제막 시의 원료 수지 토출 방향을 의미하며, 「TD」란, 세퍼레이터의 폭 방향을 의미한다.
- [0123] 연신 온도는 폴리올레핀의 용점-50℃ 이상인 것이 바람직하고, 용점 미만이 바람직하다. 보다 바람직하게는 폴리올레핀의 용점-30℃ 이상 용점-2℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 폴리올레핀의 용점-15℃ 이상 용점-3℃ 이하이다. 연신 온도를 폴리올레핀의 용점-50℃ 이상으로 하는 것은 높은 천공 강도의 관점에서 바람직하다. 폴리올레핀의 용점 미만으로 하는 것은 연신 불균일 감소의 관점에서 바람직하다.
- [0124] (4)의 공정은 회분식, 연속식 중 어느 하나일 수 있지만, 추출 용매에 적층 시트를 침지함으로써 가소제를 추출하여 충분히 건조시키고, 가소제를 미다공막으로부터 실질적으로 제거하는 것이 바람직하다. 적층 시트의 수축을 억제하기 위하여 침지, 건조의 일련의 공정 중에 적층 시트의 단부를 구속하는 것이 바람직하다. 또한, 추출 후의 적층 시트 중의 가소제 잔존량은 1질량% 미만으로 하는 것이 바람직하다. 첨가제가 포함되어 있는 경우, 첨가제는 가소제의 추출 공정에서 가소제와 함께 추출되는 것이 바람직하고, 막 중의 잔존량으로서는 실질

적으로 0%인 것이 바람직하다.

- [0125] 추출 용제는 폴리올레핀 수지, 무기 입자에 대하여 반응성이면서, 가소제에 대하여 양용매이고, 비점이 폴리올레핀 수지의 용점보다 낮은 것이 바람직하다. 이러한 추출 용제로서는, 예를 들면 n-헥산이나 시클로헥산 등의 탄화수소류, 염화메틸렌이나 1,1,1-트리클로로에탄 등의 할로겐화 탄화수소류, 히드로플루오로에테르나 히드로플루오로카본 등의 비염소계 할로겐화 용제, 에탄올이나 이소프로판올 등의 알코올류, 디에틸에테르나 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 아세톤이나 메틸에틸케톤 등의 케톤류를 들 수 있다.
- [0126] 또한, 열 고정이나 열 완화와 같은 열 처리 공정을 가하는 것은, 얻어지는 적층 세퍼레이터의 수축이 더욱 억제되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.
- [0127] 또한, 후처리 공정을 가하는 것도 가능하다. 후처리 공정으로서는, 예를 들면 계면 활성제 등에 의한 친수화 처리 및 전리성 방사선 등에 의한 가교 처리 등을 들 수 있다.
- [0128] 본 실시 형태 1의 적층 세퍼레이터에 대하여, 전체의 막 두께로서는 바람직하게는  $2\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는  $5\mu\text{m}$  이상이고, 바람직하게는  $30\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는  $25\mu\text{m}$  이하, 더욱 바람직하게는  $20\mu\text{m}$  이하이다. 전체의 막 두께를  $2\mu\text{m}$  이상으로 하는 것은 기계 강도를 향상시키는 관점에서 바람직하다. 한편, 전체의 막 두께를  $30\mu\text{m}$  이하로 하는 것은 세퍼레이터의 점유 부피가 감소하기 때문에, 전지의 고용량화의 관점에 있어서 유리해지는 경향이 있으므로 바람직하다.
- [0129] 표면층의 막 두께는 하한으로서 바람직하게는  $0.5\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는  $1\mu\text{m}$  이상, 더욱 바람직하게는  $2\mu\text{m}$  이상이고, 상한으로서 바람직하게는  $15\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는  $10\mu\text{m}$  이하, 더욱 바람직하게는  $5\mu\text{m}$  이하이다. 표면층의 막 두께를  $0.5\mu\text{m}$  이상으로 하는 것은 내열성의 관점에서 바람직하다. 한편, 표면층의 막 두께를  $15\mu\text{m}$  이하로 하는 것은 기계 강도를 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0130] 적층 세퍼레이터의 기공률로서는 바람직하게는 40% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상이고, 바람직하게는 90% 이하, 보다 바람직하게는 80% 이하이다. 기공률을 40% 이상으로 하는 것은 전지 특성의 관점에서 바람직하다. 한편, 기공률을 90% 이하로 하는 것은 천공 강도를 확보하는 관점에서 바람직하다.
- [0131] 적층 세퍼레이터의 공기 투과도는 바람직하게는 10sec/100cc 이상, 보다 바람직하게는 50sec/100cc 이상이고, 바람직하게는 1000sec/100cc 이하, 보다 바람직하게는 500sec/100cc 이하, 더욱 바람직하게는 300sec/100cc 이하이다. 공기 투과도를 10sec/100cc 이상으로 하는 것은 전지의 자기 방전을 억제하는 관점에서 바람직하다. 한편, 공기 투과도를 1000sec/100cc 이하로 하는 것은 양호한 충방전 특성을 얻는 관점에서 바람직하다.
- [0132] 적층 세퍼레이터의 천공 강도는 바람직하게는  $3.0\text{N}/20\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는  $4\text{N}/20\mu\text{m}$  이상이고, 바람직하게는  $10\text{N}/20\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는  $7\text{N}/20\mu\text{m}$  이하이다. 천공 강도를  $3.0\text{N}/20\mu\text{m}$  이상으로 하는 것은 전지 권회 시의 탈락된 활물질 등에 의한 막 파단을 억제하는 관점에서 바람직하다. 한편, 천공 강도를  $10\text{N}/20\mu\text{m}$  이하로 하는 것은 열 수축을 감소하는 관점에서 바람직하다.
- [0133] 적층 세퍼레이터의 섯다운 특성의 지표인 섯다운 온도는 바람직하게는  $150^{\circ}\text{C}$  이하, 보다 바람직하게는  $145^{\circ}\text{C}$  이하, 더욱 바람직하게는  $140^{\circ}\text{C}$  이하이다. 섯다운 온도를  $150^{\circ}\text{C}$  이하로 하는 것은 전지의 안전성 확보의 관점에서 바람직하다.
- [0134] 적층 세퍼레이터의 내열성의 지표인 뎀납 시험에서의 측정값으로서는  $300^{\circ}\text{C}$ 에서는 바람직하게는  $5.0\text{mm}^2$  이하, 보다 바람직하게는  $4.0\text{mm}^2$  이하,  $400^{\circ}\text{C}$ 에서는 바람직하게는  $8.0\text{mm}^2$  이하, 보다 바람직하게는  $7.0\text{mm}^2$  이하이다. 뎀납 시험에서의 측정값을  $300^{\circ}\text{C}$ 에서  $5.0\text{mm}^2$  이하,  $400^{\circ}\text{C}$ 에서  $8.0\text{mm}^2$  이하로 하는 것은 내열성, 미다공막의 균일한 구멍 구조 형성이라고 하는 관점에서 바람직하다.
- [0135] 적층 세퍼레이터의 사이클 특성의 지표인 용량 유지율은 바람직하게는 80% 이상이고, 보다 바람직하게는 85% 이상이다. 용량 유지율을 80% 이상으로 하는 것은 전지의 수명의 관점에서 바람직하다.
- [0136] 본 실시 형태 1의 적층 세퍼레이터는 전지용, 특히 리튬 이온 전지용 세퍼레이터로서 유용하다. 상기 적층 세퍼레이터를 이용하여 얻어지는 전지는 사이클 특성, 안전성이 우수하기 때문에, 휴대 전화, 노트북형 퍼스널 컴퓨터, 전동 공구, 하이브리드 자동차, 전기 자동차용으로서 유용하다.
- [0137] [제2 실시 형태]
- [0138] 본 발명의 제2 실시 형태(이하, 「본 실시 형태 2」라고 약기함)의 폴리올레핀 미다공막은 폴리프로필렌을 50

내지 99질량%, 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체를 1 내지 50질량% 포함하는 폴리올레핀 수지를 주성분으로 하여 형성되고,

- [0139] 상기 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체 중의  $\alpha$ -올레핀 함유율이 1질량% 초과 15질량% 이하이다.
- [0140] 여기서, 본 실시 형태 2에 있어서, 상기와 같은 구성을 채용함으로써 사이클 특성이 양호한 축전 디바이스용 세퍼레이터를 실현할 수 있는 이유에 대해서는 명확하지는 않지만, 이하와 같이 추찰된다.
- [0141] 즉, 본 실시 형태 2에 있어서는 폴리프로필렌과 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체가 배합되는데, 상기 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체의  $\alpha$ -올레핀 부분은 폴리프로필렌의 결정화도를 저하시키는 작용을 갖는 것으로 추찰된다. 여기서, 상기 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체 중에 특정량의  $\alpha$ -올레핀 부분이 함유되는 경우, 이러한  $\alpha$ -올레핀 부분이 폴리프로필렌 부분에 적절히 작용하여, 폴리프로필렌 부분에 있어서 형성되는 라멜라층을 적절한 얇기로 조정하는 것이라고 생각된다. 그리고, 적절한 얇기의 라멜라층이 다수 발생하면, 미다공막을 형성할 때에 균일한 크기를 갖는 구멍부가 다수 생기게 되는 것으로 생각된다. 그러한 균일한 크기의 구멍부를 다수 갖는 미다공막을 전지 내부에 배치한 경우, 이온의 투과 유로가 조밀하지 않고 균질하게 존재하게 되어, 반복 충방전 시에 클로깅이 발생하기 어렵고 전지로서의 사이클 특성이 향상되는 것으로 추찰된다.
- [0142] 상기 폴리프로필렌으로서는, 예를 들면 이소택틱 폴리프로필렌, 어택틱 폴리프로필렌을 들 수 있다. 이들 폴리프로필렌은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0143] 또한, 폴리프로필렌이 상기 폴리올레핀 수지 중에서 차지하는 비율로서는 50질량% 이상, 바람직하게는 60질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상이고, 상한으로서는 99질량% 이하이다.
- [0144] 한편, 상기 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체(간단히 「프로필렌 공중합체」라고 기재하기도 함)는 단량체로서 프로필렌 및 프로필렌과는 상이한 단량체로서의  $\alpha$ -올레핀을 이용하여 형성된다.
- [0145] 이러한  $\alpha$ -올레핀으로서는, 예를 들면 에틸렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐 등을 들 수 있다. 또한, 상기 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체에 대하여  $\alpha$ -올레핀의 중합체쇄 중의 위치에 대해서는 특별히 한정은 없고, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 중 어느 것을 사용할 수도 있다.
- [0146] 상기 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체 중의  $\alpha$ -올레핀 함유율로서는 1질량% 초과 15질량% 이하, 바람직하게는 2질량% 이상 10질량% 이하이다. 상기 함유율이 1질량%를 초과하는 것은 전지 특성의 향상에 기여할 수 있다. 한편, 15질량% 이하로 하는 것은 얻어지는 미다공막의 내열성을 향상시켜 전지의 안전성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0147] 또한, 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체가 상기 폴리올레핀 수지 중에서 차지하는 비율로서는 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 3질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5질량% 이상이고, 상한으로서는 50질량% 이하이다.
- [0148] 또한, 상기 폴리올레핀 수지에는 상술한 폴리프로필렌이나, 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체 외에 그 밖의 수지 성분이 배합될 수도 있다.
- [0149] 그 밖의 수지 성분으로서는, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐 등의 단량체를 중합하여 얻어지는 중합체(단독중합체나 공중합체, 다단 중합체 등)를 들 수 있다. 이들 중합체는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 단, 폴리프로필렌과 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체는 제외된다.
- [0150] 또한, 그 밖의 수지 성분으로서는, 예를 들면 폴리에틸렌{저밀도 폴리에틸렌( $910\text{kg/m}^3$  이상  $930\text{kg/m}^3$  미만), 선상 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌( $930\text{kg/m}^3$  이상  $942\text{kg/m}^3$  미만), 고밀도 폴리에틸렌( $942\text{kg/m}^3$  이상), 초고분자량 폴리에틸렌}, 폴리부텐 등을 들 수 있다.
- [0151] 상기 폴리올레핀 수지로서는, 얻어지는 폴리올레핀 미다공막의 천공 강도를 향상시키는 관점에서 고밀도 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0152] 고밀도 폴리에틸렌이 상기 폴리올레핀 수지 중에서 차지하는 비율로서는 0질량%일 수도 있지만, 바람직하게는 5질량% 이상, 보다 바람직하게는 10질량% 이상이고, 바람직하게는 45질량% 이하이다. 고밀도 폴리에틸렌의 비율을 45질량% 이하로 하는 것은 내열성을 향상시켜 전지의 안전성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0153] 상술한 각종 폴리올레핀 성분의 점도 평균 분자량(복수의 폴리올레핀 성분이 이용되는 경우에는, 각각의 폴리올레핀 성분에 대하여 측정되는 값을 의미함)으로서는 바람직하게는 10만 이상, 보다 바람직하게는 12만



이상이고, 상한으로서 바람직하게는 1000만 이하, 보다 바람직하게는 300만 이하이다. 상기 점도 평균 분자량을 10만 이상으로 하는 것은 용융 성형 시의 용융 장력을 높게 유지하여 양호한 성형성을 확보하는 관점, 또는 충분한 얹힘을 부여하여 미다공막의 강도를 높이는 관점에서 바람직하다. 한편, 점도 평균 분자량을 1000만 이하로 하는 것은 균일한 용융 혼련을 실현하여 시트의 성형성, 특히 두께 안정성을 향상시키는 관점에서 바람직하다. 점도 평균 분자량을 300만 이하로 하는 것은 보다 성형성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.

[0154] 상기 폴리올레핀 수지에는, 상기 본 실시 형태 1에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 또한, 그의 배합량으로서도 본 실시 형태 1과 동일하다.

[0155] 본 실시 형태 2의 폴리올레핀 미다공막은 폴리프로필렌, 및 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체를 포함하는 폴리올레핀 수지를 주성분으로서 함유한다. 여기서 말하는 「주성분」이란, 폴리올레핀 수지가 폴리올레핀 미다공막에서 차지하는 비율로서 바람직하게는 20질량% 이상, 보다 바람직하게는 30질량% 이상, 더욱 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 70질량% 이상, 특히 바람직하게는 90질량% 이상이고, 100질량%일 수도 있는 것을 의미한다.

[0156] 상기 폴리프로필렌 및 상기 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체의 배합비(폴리프로필렌/프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체)(질량비)로서는 1.5 이상 60 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 이상 55 이하이다. 상기 배합비를 60 이하로 하는 것은 전지 특성의 향상의 관점에서 바람직하고, 1.5 이상으로 하는 것은 내열성을 향상시키는 전지의 안전성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.

[0157] 본 실시 형태 2의 폴리올레핀 미다공막은 무기 충전제를 더 함유할 수도 있다.

[0158] 이러한 무기 충전제로서는, 예를 들면 알루미늄, 실리카(규소 산화물), 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 세리아, 이트리아, 산화아연, 산화철 등의 산화물계 세라믹, 질화규소, 질화티탄, 질화붕소 등의 질화물계 세라믹, 실리콘 카바이드, 탄산칼슘, 황산알루미늄, 수산화알루미늄, 티탄산칼륨, 탈크, 카올린 클레이, 카올리나이트, 할로이사이트, 파이프라이트, 몬모릴로나이트, 세리사이트, 마이커, 에임사이트, 벤토나이트, 아스베스트, 제올라이트, 규산칼슘, 규산마그네슘, 규조토, 규사 등의 세라믹, 유리 섬유 등을 들 수 있다. 이것들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 그 중에서도 전기 화학적 안정성의 관점에서 실리카, 알루미늄, 티타니아가 보다 바람직하고, 특히 실리카가 바람직하다.

[0159] 상기 무기 충전제의 평균 입경으로서는 바람직하게는 1nm 이상, 보다 바람직하게는 6nm 이상, 더욱 바람직하게는 10nm 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 100nm 이하, 바람직하게는 80nm 이하, 더욱 바람직하게는 60nm 이하이다. 평균 입경이 100nm 이하이면, 연신 등을 실시한 경우에도 폴리올레핀과 무기 충전제 간에서의 박리가 발생하기 어려워지는 경향이 있고, 거대 공극의 발생을 억제하는 관점에서 바람직하다. 여기서, 폴리올레핀과 무기 충전제 간에서의 박리가 발생하기 어려운 것은 미다공막을 구성하는 피브릴 자체의 고경도화의 관점에서 바람직하고, 폴리올레핀 미다공막의 국소 영역에서의 내압축 성능이 우수한 경향, 또는 내열성이 우수한 경향이 관찰되기 때문에 바람직하다. 또한, 폴리올레핀과 무기 충전제 간에 밀착되어 있는 것은 충전 디바이스용 세퍼레이터의 비수전해액과의 친화성을 향상시켜, 출력 유지 성능, 사이클 유지 성능 등이 우수한 세퍼레이터를 실현하는 관점에서 바람직하다. 한편, 평균 입경을 1nm 이상으로 하는 것은 무기 충전제의 분산성을 확보하고, 국소 영역에서의 내압축성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.

[0160] 또한, 폴리올레핀 수지가 폴리에틸렌을 포함하는 경우, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 조성물에 대하여 평균 입경이 1nm 이상 100nm 이하인 무기 충전제를 배합하는 것은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 상용성을 향상시켜 양자의 상 분리를 억제하고, 양호한 연신성을 확보하는 관점에서 바람직하다.

[0161] 상기 무기 충전제의 가소제 함유량으로서는 바람직하게는 150ml/100g 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 1000ml/100g 이하, 보다 바람직하게는 500ml/100g 이하이다. 상기 함유량을 150ml/100g 이상으로 하는 것은 폴리올레핀 수지, 무기 충전제, 가소제를 포함하는 혼련물 중에 응집물이 생기는 것을 억제하고, 양호한 성형성을 확보하는 관점에서 바람직하다. 또한, 폴리올레핀 미다공막을 충전 디바이스용 세퍼레이터로서 사용한 경우의 비수전해액의 함침성, 보액성이 우수하여, 충전 디바이스 생산성이나 장기간 사용에 있어서의 성능 유지를 확보하는 관점에서 바람직하다. 한편, 상기 함유량을 1000ml/100g 이하로 하는 것은 폴리올레핀 미다공막을 생산할 때의 무기 충전제의 취급성의 관점에서 바람직하다.

[0162] 상기 무기 충전제가 무기 충전제 및 상기 폴리올레핀 수지의 총량 중에서 차지하는 비율로서는 바람직하게는 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 5질량% 이상, 더욱 바람직하게는 20질량% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 80질량% 이하, 보다 바람직하게는 60질량% 이하, 더욱 바람직하게는 50질량% 이하, 특히 바람직하게는 40질량%

이하이다.

- [0163] 상기 비율을 1질량% 이상으로 하는 것은 폴리올레핀 미다공막을 높은 기공률로 성막하는 관점이나, 폴리올레핀 미다공막의 140℃에서의 가로 방향(폭 방향, TD 방향)의 열 수축률을 향상시키는 관점, 나아가 천공 크리프에서의 막 두께 유지율을 높게, 막 두께 감소율을 작게 조정하는 관점에서 바람직하다. 또한, 상기 비율을 20질량% 이상으로 하는 것은 내열성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0164] 한편, 상기 비율을 80질량% 이하로 하는 것은 고연신 배율에서의 성막성을 향상시켜, 폴리올레핀 미다공막의 천공 강도를 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0165] 또한, 상기 무기 충전재가 상기 폴리올레핀 수지 중에서 차지하는 부피로서의 비율은 바람직하게는 10부피% 이상, 보다 바람직하게는 15부피% 이상, 더욱 바람직하게는 20부피% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 80부피% 이하이다.
- [0166] 또한, 상기 무기 충전재의 비중으로서는 바람직하게는 1.0g/cm<sup>3</sup> 이상, 보다 바람직하게는 1.2g/cm<sup>3</sup> 이상, 더욱 바람직하게는 1.5g/cm<sup>3</sup> 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 10.0g/cm<sup>3</sup> 이하이다.
- [0167] 본 실시 형태 2의 폴리올레핀 미다공막은 각종 첨가제를 더 함유할 수도 있다.
- [0168] 이러한 첨가제로서는 페놀계나 인계나 황계 등의 산화 방지제; 스테아르산 칼슘이나 스테아르산 아연 등의 금속 비누류; 자외선 흡수제, 광 안정제, 대전 방지제, 방담제, 착색 안료 등의 각종 첨가제를 사용할 수 있다. 이들 첨가제의 첨가량은 폴리올레핀 수지를 포함하는 조성물(이하, 「폴리올레핀 조성물」이라고도 함)에 대하여 0.01질량% 이상 1질량% 이하가 바람직하다.
- [0169] 본 실시 형태 2의 적층 폴리올레핀 미다공막은, 상술한 폴리올레핀 미다공막의 적어도 한쪽면에 상기 폴리올레핀 미다공막과는 상이한 다른 폴리올레핀 미다공막이 적층된 것이다. 이러한 적층 폴리올레핀 미다공막으로 하는 것은 저 퓨즈 기능 등의 그 밖의 성능을 부여하는 관점에서 바람직하다. 생산성의 관점에서는 표면층의 2층이 동일한 조성이고, 중간층이 상이한 조성인 2층 3층 구조의 형태가 보다 바람직하다.
- [0170] 또한, 상이한 폴리올레핀 미다공막으로서는 공지된 미다공막을 사용할 수 있다.
- [0171] 상기 폴리올레핀 미다공막, 또는 상기 적층 폴리올레핀 미다공막의 제조 방법으로서는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 하기 (1) 내지 (5)의 각 공정을 포함하는 제조 방법을 이용할 수 있다.
- [0172] (1) 원하는 층 구성에 따라, 각 층의 원료가 되는 폴리올레핀 조성물 및 가소제를 혼련하여 혼련물을 형성하는 혼련 공정.
- [0173] (2) 상기 혼련 공정 후, 원하는 층 구성에 따라 각 층의 원료를 시트상으로 압출하고, 필요에 따라 적층하여 냉각 고화시켜 시트상 성형체(단층 성형체 또는 적층 성형체)로 가공하는 시트 성형 공정.
- [0174] (3) 상기 성형 공정 후, 상기 시트상 성형체를 먼 배율이 20배 이상 200배 이하로 이축 연신하여 연신물을 형성하는 연신 공정.
- [0175] (4) 상기 연신 공정 후, 상기 연신물로부터 가소제를 추출하여 다공체를 형성하는 다공체 형성 공정.
- [0176] (5) 상기 다공체 형성 공정 후, 상기 다공체에 대하여 상기 폴리올레핀 수지의 용점 이하의 온도에서 열 처리를 행하여 폭 방향으로 연신을 행하는 열 처리 공정.
- [0177] 상기 (1)의 공정에서 이용되는 가소제로서는 폴리올레핀 수지와 혼합하였을 때에 폴리올레핀 수지의 용점 이상에서 균일 용액을 형성할 수 있는 불휘발성 용매인 것이 바람직하다. 또한, 상온에서 액체인 것이 바람직하다.
- [0178] 상기 가소제로서는, 예를 들면 유동 파라핀이나 파라핀 왁스 등의 탄화수소류; 프탈산 디에틸헥실이나 프탈산 디부틸 등의 에스테르류; 올레일알코올이나 스테아릴알코올 등의 고급 알코올류; 등을 들 수 있다.
- [0179] 특히 폴리올레핀 수지에 폴리에틸렌이 포함되는 경우, 가소제로서 유동 파라핀을 이용하는 것은 폴리올레핀 수지와 가소제의 계면 박리를 억제하여 균일한 연신을 실시하는 관점, 또는 높은 천공 강도를 실현하는 관점에서 바람직하다. 또한, 프탈산 디에틸헥실을 이용하는 것은 혼련물을 용융 압출할 때의 부하를 상승시켜 무기 충전재의 분산성을 향상시키는(품위가 좋은 막을 실현하는) 관점에서 바람직하다.
- [0180] 상기 가소제가 상기 혼련물 중에서 차지하는 비율로서는 바람직하게는 25질량% 이상, 보다 바람직하게는 30질량%



% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 80질량% 이하, 바람직하게는 75질량% 이하이다. 상기 비율을 80질량% 이하로 하는 것은 용융 성형 시의 용융 장력을 높게 유지하여 성형성을 확보하는 관점에서 바람직하다. 한편, 상기 비율을 25질량% 이상으로 하는 것은 성형성을 확보하는 관점, 및 폴리올레핀의 결정 영역에서의 라멜라 결정을 효율적으로 늘리는 관점에서 바람직하다. 여기서, 라멜라 결정이 효율적으로 늘려지는 것은 폴리올레핀쇄의 절단이 발생하지 않고 폴리올레핀쇄가 효율적으로 늘려지는 것을 의미하며, 균일하면서 미세한 구멍 구조의 형성이나, 폴리올레핀 미다공막의 강도 및 결정화도의 향상에 기여할 수 있다.

- [0181] 폴리올레핀 수지와 무기 충전재와 가소제를 혼련하는 방법으로서, 예를 들면 이하의 (a), (b)의 방법을 들 수 있다.
- [0182] (a) 폴리올레핀 수지와 무기 충전재를 압출기, 혼련기 등의 수지 혼련 장치에 투입하고, 수지를 가열 용융 혼련시키면서 가소제를 더 도입하여 혼련하는 방법.
- [0183] (b) 미리 폴리올레핀 수지와 무기 충전재와 가소제를 헨셀 믹서 등을 이용하여 소정의 비율로 사전 혼련하는 공정을 거쳐, 상기 혼련물을 압출기에 투입하고, 가열 용융시키면서 가소제를 더 도입하여 혼련하는 방법.
- [0184] 상기 (b)의 방법에서의 사전 혼련 시에는, 무기 충전재의 분산성을 향상시키고, 고배율의 연신을 막 과단없이 실시하는 관점에서, 폴리올레핀 수지와 무기 충전재에 대하여 하기 수확식의 범위에서 설정되는 양의 가소제를 배합하여 사전 혼련하는 것이 바람직하다.
- [0185]  $0.6 \leq \text{가소제 중량} / (\text{가소제 흡유량} \times \text{무기 충전재 중량} \times \text{가소제 밀도}) \times 100 \leq 1.2$
- [0186] 상기 (2)의 공정은, 예를 들면 상기 혼련물을 T 다이 등을 통하여 시트상으로 압출하고, 열전도체에 접촉시켜 냉각 고화시켜 겔 시트를 얻는 공정이다. 적층 겔 시트를 성형하는 경우에는, 각각의 압출기로부터 각 층을 구성하는 겔 시트를 일체화시켜 하나의 다이에 의해 공압출하는 방법, 각 층을 구성하는 겔 시트를 중첩시켜 열융착하는 방법의 어느 것에 의해서도 제작할 수 있다. 그 중에서도 공압출하는 방법이 높은 층간 접착 강도를 얻기 쉽고, 또한 층간에 연통 구멍을 형성하기 쉽기 때문에 고투과성을 유지하기 쉽고, 생산성도 우수하기 때문에 보다 바람직하다. 상기 열전도체로서는 금속, 물, 공기 또는 가소제 자체 등을 사용할 수 있다.
- [0187] 또한, 냉각 고화를 물 사이에 끼워 넣음으로써 행하는 것은 시트상 성형체의 막 강도를 증가시키는 관점이나, 시트상 성형체의 표면 평활성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0188] 상기 (3)의 공정에서의 연신 방법으로서, 예를 들면 동시 이축 연신, 순차 이축 연신, 다단 연신, 다수회 연신 등의 방법을 들 수 있다. 그 중에서도 동시 이축 연신 방법을 채용하는 것은 폴리올레핀 미다공막의 천공 강도 증가나 막 두께 균일화의 관점에서 바람직하다.
- [0189] 또한, 상기 (3)의 공정에서의 면 배율로서는 바람직하게는 10배 이상, 바람직하게는 15배 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 200배 이하, 보다 바람직하게는 100배 이하이다. 상기 면 배율을 10배 이상으로 하는 것은 세퍼레이터로서 충분한 강도를 확보하는 관점에서 바람직하다.
- [0190] 상기 (3)의 공정에서의 연신 온도로서는, 폴리올레핀 수지의 용점 온도를 기준 온도로 하여 바람직하게는 용점 온도-50℃ 이상, 보다 바람직하게는 용점 온도-30℃ 이상, 더욱 바람직하게는 용점 온도-20℃ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 용점 온도-2℃ 이하, 보다 바람직하게는 용점 온도-3℃ 이하이다. 연신 온도를 용점 온도-50℃ 이상으로 하는 것은 폴리올레핀 수지와 무기 충전재의 계면, 또는 폴리올레핀 수지와 가소제의 계면을 양호하게 밀착시켜, 폴리올레핀 미다공막의 국소적이면서 미소 영역에서의 내압축 성능을 향상시키는 관점에서 바람직하다. 예를 들면, 폴리올레핀 수지로서 고밀도 폴리에틸렌을 이용한 경우, 연신 온도로서는 115℃ 이상 132℃ 이하가 바람직하다. 복수의 폴리올레핀을 혼합하여 이용한 경우에는, 그의 용해 열량이 큰 쪽의 폴리올레핀의 용점을 기준으로 할 수 있다.
- [0191] 상기 (4)의 공정은 폴리올레핀 미다공막의 천공 강도를 향상시키는 관점에서, 상기 (3)의 공정 후에 행하는 것이 바람직하다. 추출 방법으로서, 상기 가소제의 용제에 대하여 상기 연신물을 침지하는 방법을 들 수 있다. 또한, 추출 후의 미다공막 중의 가소제 잔존량으로서 1질량% 미만으로 하는 것이 바람직하다.
- [0192] 상기 (5)의 공정은 열 고정 및/또는 열 완화를 행하는 공정인 것이 바람직하다.
- [0193] 여기서, (5)의 공정에서의 연신 배율로서, 면 배율로서 바람직하게는 4배 미만, 보다 바람직하게는 3배 미만이다. 면 배율을 4배 미만으로 하는 것은 거대 공극의 발생이나 천공 강도 저하를 억제하는 관점에서 바람직하다.

- [0194] 또한, 열 처리 온도로서는 폴리올레핀 수지의 용점 온도를 기준으로 하여 바람직하게는 100℃ 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 폴리올레핀의 용점 온도 이하이다. 열 처리 온도를 100℃ 이상으로 하는 것은 막의 파단 등의 발생을 억제하는 관점에서 바람직하다. 한편, 폴리올레핀의 용점 온도 이하로 하는 것은 폴리올레핀 수지의 수축을 억제하고, 폴리올레핀 미다공막의 열 수축률을 감소하는 관점에서 바람직하다.
- [0195] 또한, 상기 (5)의 공정 후, 얻어진 폴리올레핀 미다공막에 대하여 후처리를 실시할 수도 있다. 이러한 후처리로서는, 예를 들면 계면 활성제 등에 의한 친수화 처리나, 전리성 방사선 등에 의한 가교 처리 등을 들 수 있다.
- [0196] 본 실시 형태 2의 폴리올레핀 미다공막 또는 적층 폴리올레핀 미다공막(간단히 「미다공막」이라고 약기하기도 함)에 대하여, 그의 천공 강도는 바람직하게는 200g/20 $\mu$ m 이상, 보다 바람직하게는 240g/20 $\mu$ m 이상, 더욱 바람직하게는 300g/20 $\mu$ m 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 2000g/20 $\mu$ m 이하, 보다 바람직하게는 1000g/20 $\mu$ m 이하이다. 천공 강도를 200g/20 $\mu$ m 이상으로 하는 것은 전지 권회 시의 탈락한 활물질 등에 의한 막 파단을 억제하는 관점에서 바람직하다. 또한, 충방전에 따른 전극의 팽창 수축에 의해 단락할 우려를 억제하는 관점에서도 바람직하다. 한편, 2000g/20 $\mu$ m 이하로 하는 것은 가열 시의 배향 완화에 의한 폭 수축을 감소할 수 있는 관점에서 바람직하다.
- [0197] 또한, 상기 천공 강도는 연신 배율, 연신 온도를 조정하는 것 등에 의해 조절 가능하다.
- [0198] 상기 미다공막의 기공률은 바람직하게는 20% 이상, 보다 바람직하게는 35% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 90% 이하, 보다 바람직하게는 80% 이하이다. 기공률을 20% 이상으로 하는 것은 세퍼레이터의 투과성을 확보하는 관점에서 바람직하다. 한편, 90% 이하로 하는 것은 천공 강도를 확보하는 관점에서 바람직하다.
- [0199] 또한, 기공률은 연신 배율을 변경하는 것 등에 의해 조절 가능하다.
- [0200] 상기 미다공막의 평균 공경은 바람직하게는 0.1 $\mu$ m 이하, 보다 바람직하게는 0.8 $\mu$ m 이하이고, 하한으로서 바람직하게는 0.01 $\mu$ m 이상이다. 평균 공경을 0.1 $\mu$ m 이하로 하는 것은 축전 디바이스의 자기 방전을 억제하고, 용량 저하를 억제하는 관점에서 바람직하다.
- [0201] 또한, 상기 평균 공경은 연신 배율을 변경하는 것 등에 의해 조절 가능하다.
- [0202] 상기 미다공막의 막 두께는 바람직하게는 2 $\mu$ m 이상, 보다 바람직하게는 5 $\mu$ m 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 100 $\mu$ m 이하, 보다 바람직하게는 60 $\mu$ m 이하, 더욱 바람직하게는 50 $\mu$ m 이하이다. 막 두께를 2 $\mu$ m 이상으로 하는 것은 기계 강도를 향상시키는 관점에서 바람직하다. 한편, 막 두께를 100 $\mu$ m 이하로 하는 것은 세퍼레이터의 점 유 부피가 감소하기 때문에, 전지의 고용량화의 점에 있어서 유리해지는 경향이 있으므로 바람직하다.
- [0203] 상기 미다공막의 공기 투과도는 바람직하게는 10sec/100cc 이상, 보다 바람직하게는 50sec/100cc 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 1000sec/100cc 이하, 보다 바람직하게는 500sec/100cc 이하이다. 공기 투과도를 10sec/100cc 이상으로 하는 것은 축전 디바이스의 자기 방전을 억제하는 관점에서 바람직하다. 한편, 1000sec/100cc 이하로 하는 것은 양호한 충방전 특성을 얻는 관점에서 바람직하다.
- [0204] 또한, 상기 공기 투과도는 연신 온도, 연신 배율을 변경하는 것 등에 의해 조절 가능하다.
- [0205] 본 실시 형태 2의 폴리올레핀 미다공막은, 특히 비수전해액을 이용하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 유용하다. 축전 디바이스는, 통상 상술한 미다공막을 세퍼레이터에 이용하고, 정극과 부극과 전해액을 포함한다.
- [0206] 상기 축전 디바이스는, 예를 들면 상기 미다공막을 폭 10 내지 500mm(바람직하게는 80 내지 500mm), 길이 200 내지 4000m(바람직하게는 1000 내지 4000m)의 세로로 긴 형상의 세퍼레이터로서 제조하고, 상기 세퍼레이터를 정극-세퍼레이터-부극-세퍼레이터, 또는 부극-세퍼레이터-정극-세퍼레이터의 순으로 중첩하고, 원 또는 편평한 와권상으로 권회하여 권회체를 얻고, 상기 권회체를 전지켄 내에 수납하고, 이어서 전해액을 주입함으로써 제조할 수 있다. 또한, 상기 축전 디바이스는 정극-세퍼레이터-부극-세퍼레이터, 또는 부극-세퍼레이터-정극-세퍼레이터의 순으로 평판상으로 적층하고, 주머니상의 필름으로 라미네이트하고, 전해액을 주입하는 공정을 거쳐 제조할 수도 있다.
- [0207] [제3 실시 형태]
- [0208] 본 발명의 제3 실시 형태(이하, 「본 실시 형태 3」이라고 약기함)의 폴리올레핀 미다공막은 (폴리프로필렌)/ (프로필렌 공중합체)(질량비)가 80/20 내지 0/100인 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로서 포함하는 프로필렌계

수지 조성물로 형성되고,

- [0209] 상기 프로필렌 공중합체의 용점이 120℃ 이상 145℃ 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0210] 여기서, 본 실시 형태에 있어서는 상기와 같은 구성을 채용함으로써, 사이클 특성이 양호한 축전 디바이스용 세퍼레이터를 실현할 수 있는 이유에 대해서는 명확하지는 않지만, 이하와 같이 추찰된다.
- [0211] 즉, 본 실시 형태 3에 있어서는 폴리프로필렌 및 특정한 용점을 갖는 프로필렌 공중합체(프로필렌-에틸렌 공중합체 또는 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체)가 배합되는데, 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체의 에틸렌 부분이나 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체의  $\alpha$ -올레핀 부분은 폴리프로필렌의 결정화도를 저하시키는 작용을 갖는 것으로 추찰된다. 이것은 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체의 에틸렌 부분이나 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체의  $\alpha$ -올레핀 부분이 폴리프로필렌 부분에 적절히 작용하여, 폴리프로필렌 부분에 있어서 형성되는 라멜라층을 적절한 얇기로 조정하는 것이라고 생각된다. 그리고, 적절한 얇기의 라멜라층이 다수 발생하면, 미다공막을 형성할 때에 균일한 크기를 갖는 구멍부가 다수 생기게 되는 것으로 생각된다.
- [0212] 또한, 프로필렌-에틸렌 공중합체 또는 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 랜덤 공중합체의 용점을 120℃ 이상 145℃ 이하라고 하는 특정 범위로 설정함으로써, 조성물 전체의 연신성이 향상되고, 공경이 보다 커진다고 생각된다.
- [0213] 그러한 공경이 크면서 균일한 크기의 구멍부를 다수 갖는 미다공막을 전지 내부에 배치한 경우, 이온의 투과 유로가 조밀하지 않고 균질하게 존재하게 되어, 반복 충방전 시에 클로깅이 발생하기 어렵고 전지로서의 사이클 특성이 향상되는 것으로 추찰된다.
- [0214] 본 실시 형태 3의 폴리올레핀 미다공막은 폴리프로필렌, 및 프로필렌 공중합체를 포함하는 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로서 포함하는 폴리프로필렌계 수지 조성물로 형성된다.
- [0215] 상기 폴리프로필렌으로서, 예를 들면 이소택틱 폴리프로필렌, 어택틱 폴리프로필렌을 들 수 있다. 이들 폴리프로필렌은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0216] 또한, 상기 폴리프로필렌의 용해열은 80J/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85J/g 이상, 더욱 바람직하게는 90J/g 이상이다. 상기 폴리프로필렌의 용해열을 80J/g 이상으로 하는 것은 기공률을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0217] 한편, 상기 프로필렌 공중합체(프로필렌-에틸렌 공중합체 또는 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체)는, 단량체로서 프로필렌 및 프로필렌과는 상이한 단량체로서의 에틸렌 또는  $\alpha$ -올레핀을 이용하여 형성된다.
- [0218] 이러한  $\alpha$ -올레핀으로서, 예를 들면 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐 등을 들 수 있다. 또한, 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체 또는 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체에 대하여, 에틸렌 또는  $\alpha$ -올레핀의 중합체쇄 중의 위치에 대해서는 블록 공중합체일 수도 있고 랜덤 공중합체일 수도 있지만, 연신성을 향상시키고, 공경을 크게 하는 관점에서 랜덤 공중합체가 바람직하다.
- [0219] 프로필렌-에틸렌 공중합체 또는 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체의 용해열은, 폴리올레핀 미다공막의 기공률을 향상시키는 관점에서 60J/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 65J/g 이상, 더욱 바람직하게는 70J/g 이상이다.
- [0220] 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체 또는 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체의 용해열을 60J/g 이상으로 하는 것은 기공률을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0221] 상기 프로필렌 공중합체 중의 에틸렌 또는  $\alpha$ -올레핀 함유율로서는 1질량% 초과 20질량% 이하, 바람직하게는 2질량% 이상 18질량% 이하이다. 상기 함유율이 1질량%를 초과하는 것은 전지 특성의 향상에 기여할 수 있다. 한편, 20질량% 이하로 하는 것은 얻어지는 미다공막의 내열성을 향상시켜 전지의 안전성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0222] 또한, 상기 프로필렌 공중합체가 상기 폴리프로필렌계 수지 중에서 차지하는 비율로서는 20질량% 이상, 보다 바람직하게는 25질량% 이상, 더욱 바람직하게는 30질량% 이상이고, 상한으로서는 100질량% 이하이다.
- [0223] 상기 비율로 20질량% 이상으로 하는 것은 폴리올레핀 미다공막의 구멍을 균일하면서 크게 하는 관점이나 고연신 배율에서의 제막성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0224] 또한, 상기 프로필렌 공중합체의 용점으로서 120℃ 이상, 바람직하게는 122℃ 이상, 더욱 바람직하게는 125℃ 이상이고, 상한으로서는 145℃ 이하, 바람직하게는 143℃ 이하, 더욱 바람직하게는 140℃ 이하이다.

- [0225] 상기 프로필렌 공중합체의 용점을 120℃ 이상으로 하는 것은 연신성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0226] 또한, 상기 폴리프로필렌계 수지 조성물에는 상술한 폴리프로필렌이나 프로필렌 공중합체 외에, 그 밖의 수지 성분이 배합될 수도 있다.
- [0227] 그 밖의 수지 성분으로서는 상기 본 실시 형태 2에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0228] 상기 폴리프로필렌계 수지 조성물로서는, 얻어지는 폴리올레핀 미다공막의 천공 강도를 향상시키는 관점에서 고밀도 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0229] 고밀도 폴리에틸렌이 상기 폴리프로필렌계 수지 조성물 중에서 차지하는 비율로서는 바람직하게는 5질량% 이상, 보다 바람직하게는 10질량% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 50질량% 이하이다. 고밀도 폴리에틸렌의 비율을 50질량% 이하로 하는 것은 내열성을 향상시켜 전지의 안전성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0230] 또한, 상기 폴리프로필렌이 상기 폴리프로필렌계 수지 조성물 중에서 차지하는 비율로서는 바람직하게는 0질량% 이상, 보다 바람직하게는 20질량% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 80질량% 이하이다. 폴리프로필렌의 비율을 80질량% 이하로 하는 것은 연신성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0231] 상술한 각종 성분의 점도 평균 분자량(복수의 성분이 이용되는 경우에는, 각각의 성분에 대하여 측정되는 값을 의미함)으로서는 바람직하게는 10만 이상, 보다 바람직하게는 12만 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 1000만 이하, 보다 바람직하게는 300만 이하이다. 상기 점도 평균 분자량을 10만 이상으로 하는 것은 용융 성형 시의 용융 장력을 높게 유지하여 양호한 성형성을 확보하는 관점, 또는 충분한 얹힘을 부여하여 미다공막의 강도를 높이는 관점에서 바람직하다. 한편, 점도 평균 분자량을 1000만 이하로 하는 것은 균일한 용융 혼련을 실현하고, 시트의 성형성, 특히 두께 안정성을 향상시키는 관점에서 바람직하다. 점도 평균 분자량을 300만 이하로 하는 것은 보다 성형성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0232] 상기 폴리올레핀 수지에는, 상기 본 실시 형태 1에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 또한, 그의 배합량으로서도 본 실시 형태 1과 동일하다.
- [0233] 본 실시 형태 3의 폴리올레핀 미다공막은 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 「주성분」이란, 폴리프로필렌계 수지가 폴리프로필렌계 수지 조성물에서 차지하는 비율로서 바람직하게는 20질량% 이상, 보다 바람직하게는 30질량% 이상, 더욱 바람직하게는 40질량% 이상, 특히 바람직하게는 45질량% 이상인 것을 의미한다. 또한, 상한으로서 바람직하게는 100질량% 이하이다.
- [0234] 본 실시 형태 3의 폴리올레핀 미다공막은 무기 충전재를 더 함유할 수도 있다.
- [0235] 이러한 무기 충전재로서는 상기 본 실시 형태 2에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0236] 상기 무기 충전재의 일차 입경으로서는 바람직하게는 1nm 이상, 보다 바람직하게는 6nm 이상, 더욱 바람직하게는 10nm 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 100nm 이하, 바람직하게는 80nm 이하, 더욱 바람직하게는 60nm 이하이다. 일차 입경을 100nm 이하로 하는 것은 연신 등을 실시한 경우에도 폴리올레핀과 무기 입자간에서의 박리가 발생하기 어려워지는 경향이 있고, 거대 공극의 발생을 억제하는 관점에서 바람직하다. 여기서, 폴리올레핀과 무기 충전재 간에서의 박리가 발생하기 어려운 것은 미다공막을 구성하는 피브릴 자체의 고경도화의 관점에서 바람직하고, 폴리올레핀 미다공막의 국소 영역에서의 내압축 성능이 우수한 경향, 또는 내열성이 우수한 경향이 관찰되기 때문에 바람직하다. 또한, 폴리올레핀과 무기 충전재 간에 밀착되어 있는 것은 축전 디바이스용 세퍼레이터의 비수전해액과의 친화성을 향상시켜, 출력 유지 성능, 사이클 유지 성능 등이 우수한 세퍼레이터를 실현하는 관점에서 바람직하다.
- [0237] 상기 무기 충전재의 가소제 함유량으로서는 바람직하게는 150ml/100g 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 1000ml/100g 이하, 보다 바람직하게는 500ml/100g 이하이다. 상기 함유량을 150ml/100g 이상으로 하는 것은 폴리올레핀 수지, 무기 충전재, 가소제를 포함하는 혼련물 중에 응집물이 생기는 것을 억제하고, 양호한 성형성을 확보하는 관점에서 바람직하다. 또한, 폴리올레핀 미다공막을 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 사용한 경우의 비수전해액의 함침성, 보액성이 우수하고, 축전 디바이스 생산성이나 장기간 사용에 있어서의 성능 유지를 확보하는 관점에서 바람직하다. 한편, 상기 함유량을 1000ml/100g 이하로 하는 것은 폴리올레핀 미다공막을 생산할 때의 무기 충전재의 취급성의 관점에서 바람직하다.
- [0238] 상기 무기 충전재가 상기 프로필렌계 수지 조성물 중에서 차지하는 비율로서는 바람직하게는 5질량% 이상, 보다 바람직하게는 10질량% 이상, 더욱 바람직하게는 20질량% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 60질량% 이하, 보



다 바람직하게는 50질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40질량% 이하이다.

- [0239] 상기 비율을 5질량% 이상으로 하는 것은 폴리올레핀 미다공막을 높은 기공률로 성막하는 관점이나, 폴리올레핀 미다공막의 140℃에서의 가로 방향(폭 방향, TD 방향)의 열 수축률을 향상시키는 관점, 나아가 천공 크리프에서의 막 두께 유지율을 높게, 막 두께 감소율을 작게 조정하는 관점에서 바람직하다. 또한, 상기 비율을 20질량% 이상으로 하는 것은 내열성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0240] 한편, 상기 비율을 60질량% 이하로 하는 것은 고연신 배율에서의 성막성을 향상시켜, 폴리올레핀 미다공막의 천공 강도를 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0241] 또한, 상기 무기 충전제가 상기 프로필렌계 수지 조성물 중에서 차지하는 부피로서의 비율은 바람직하게는 10부피% 이상, 보다 바람직하게는 15부피% 이상, 더욱 바람직하게는 20부피% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 80부피% 이하이다.
- [0242] 또한, 상기 무기 충전제의 비중으로서는 바람직하게는 1.0g/cm<sup>3</sup> 이상, 보다 바람직하게는 1.2g/cm<sup>3</sup> 이상, 더욱 바람직하게는 1.5g/cm<sup>3</sup> 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 10.0g/cm<sup>3</sup> 이하이다.
- [0243] 상기 프로필렌계 수지 조성물은 각종 첨가제를 더 함유할 수도 있다.
- [0244] 이러한 첨가제로서는 상기 본 실시 형태 2에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0245] 본 실시 형태 3의 적층 폴리올레핀 미다공막은, 상술한 폴리올레핀 미다공막의 적어도 한면에, 상기 폴리올레핀 미다공막과는 상이한 다른 폴리올레핀 미다공막이 적층된 것이다. 이러한 적층 폴리올레핀 미다공막으로 하는 것은 저 퓨즈 기능 등 다른 성능을 부여하는 관점에서 바람직하다. 생산성의 관점에서는 표면층의 2층이 동일한 조성이고, 중간층이 상이한 조성의 2중 3층 구조의 형태가 보다 바람직하다.
- [0246] 또한, 상이한 폴리올레핀 미다공막으로서는 공지된 미다공막을 사용할 수 있다.
- [0247] 상기 폴리올레핀 미다공막 또는 상기 적층 폴리올레핀 미다공막의 제조 방법으로서는, 상기 본 실시 형태 2와 동일한 제조 방법을 이용할 수 있다.
- [0248] 본 실시 형태 3의 폴리올레핀 미다공막 또는 적층 폴리올레핀 미다공막(간단히 「미다공막」이라고 약기하기도 함)에 대하여 그의 천공 강도, 기공률, 평균 공경, 막 두께, 공기 투과도에 관한 바람직한 수치 범위는, 상기 본 실시 형태 2와 동일하다.
- [0249] 적층 세퍼레이터의 사이클 특성의 지표인 용량 유지율은 바람직하게는 70% 이상이고, 보다 바람직하게는 75%이다. 용량 유지율을 70% 이상으로 하는 것은 전지의 수명의 관점에서 바람직하다.
- [0250] 적층 세퍼레이터의 고온 보존 특성은 바람직하게는 60% 이상이고, 보다 바람직하게는 65% 이상이다. 고온 보존 특성을 65% 이상으로 하는 것은 전지의 수명의 관점에서 바람직하다.
- [0251] 적층 세퍼레이터의 내열성의 지표인 쇼트 온도는 바람직하게는 160℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 165℃ 이상이다. 쇼트 온도를 160℃ 이상으로 하는 것은 전지의 안전성의 관점에서 바람직하다.
- [0252] 상기 미다공막은, 특히 비수전해액을 이용하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 유용하다. 축전 디바이스는, 통상 상술한 미다공막을 세퍼레이터에 이용하고, 정극과 부극과 전해액을 포함한다.
- [0253] 상기 축전 디바이스는 상기 본 실시 형태 2와 동일한 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0254] [제4 실시 형태]
- [0255] 본 발명의 제4 실시 형태(이하, 「본 실시 형태 4」라고도 약기함)의 폴리올레핀 미다공막은 (폴리프로필렌)/(프로필렌 공중합체)(질량비)가 90/10 내지 0/100인 폴리프로필렌계 수지 20 내지 95질량%와, 무기 충전제 5 내지 80질량%를 포함하는 폴리프로필렌계 수지 조성물로 형성되고, 상기 프로필렌 공중합체의 용점은 110℃ 내지 150℃이고, (프로필렌 공중합체)/(무기 충전제)(질량비)가 0.1/1 내지 1.5/1인 것을 특징으로 한다.
- [0256] 또한, 상기 「프로필렌 공중합」이란, 「프로필렌-에틸렌 공중합체 또는 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체」를 의미한다.
- [0257] 여기서, 본 실시 형태 4에 있어서는 상기와 같은 구성을 채용함으로써, 사이클 특성이 양호한 축전 디바이스용 세퍼레이터를 실현할 수 있는 이유에 대해서는 명확하지는 않지만, 이하와 같이 추찰된다.

- [0258] 즉, 본 실시 형태 4에 있어서는 폴리프로필렌의 존재 하에, 특정한 용점을 갖는 프로필렌 공중합체와 무기 충전제가 배합된다. 그러한 특정한 프로필렌 공중합체가 무기 충전제에 대하여 일정량 배합되는 경우, 폴리프로필렌의 용융 온도 영역 하에 있어서 프로필렌 공중합체가 폴리프로필렌 및 무기 충전제에 대하여 양호하게 상호작용할 수 있어, 그 결과 용융 상태에서의 수지의 전체적인 유동성이 저하할 수 있다. 수지의 전체적인 유동성이 저하하는 것은 원료 중에 저분자량 성분이나 결정화도가 낮은 중합체 성분이 포함되어 있는 경우라도, 그러한 성분이 제막 중에 미다공막의 표면으로 이동하는 것이 억제되어, 스킨층이 형성되기 어려워지는 것으로 연결되는 것으로 추찰된다. 스킨층이 형성되는 것은 미다공막의 표면에 존재하는 구멍 구조가 손상되는(구멍이 폐색되는) 것으로 연결될 수 있다. 즉, 본 실시 형태에 있어서는 스킨층의 형성이 억제되어, 표면층의 구멍이 폐색되어 있지 않고, 균일한 크기를 갖는 구멍부를 다수 구비하는 미다공막을 실현할 수 있다. 그러한 미다공막을 전지 내부에 배치한 경우, 이온의 투과 유로가 조밀하지 않고 균질하게 존재하게 되어, 반복 충방전 시에 클로징이 발생하기 어렵고 전지로서의 사이클 특성이 향상되는 것으로 추찰된다.
- [0259] 본 실시 형태 4의 폴리올레핀 미다공막은 폴리프로필렌, 및 프로필렌 공중합체를 포함하는 폴리프로필렌계 수지와, 무기 충전제를 포함하는 폴리프로필렌계 수지 조성물로 형성된다.
- [0260] 상기 폴리프로필렌으로서, 예를 들면 이소택틱 폴리프로필렌, 어택틱 폴리프로필렌을 들 수 있다. 이들 폴리프로필렌은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0261] 폴리올레핀 미다공막의 고온 보존 특성 및 제막성을 향상시키는 관점에서, 상기 폴리프로필렌의 MFR(「용융 유속」을 의미함, 이하 동일함)로서는 0.1g/10분 이상 10.0g/10분 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8.0g/분 이하, 더욱 바람직하게는 5.0g/분 이하이다.
- [0262] 또한, 상기 폴리프로필렌의 용해열은 80J/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85J/g 이상, 더욱 바람직하게는 90J/g 이상이다. 상기 폴리프로필렌의 용해열을 80J/g 이상으로 하는 것은 기공률을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0263] 한편, 상기 프로필렌 공중합체(프로필렌-에틸렌 공중합체 또는 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체)는, 단량체로서 프로필렌, 및 프로필렌과는 상이한 단량체로서 에틸렌 또는  $\alpha$ -올레핀을 이용하여 형성된다.
- [0264] 이러한  $\alpha$ -올레핀으로서, 예를 들면 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐 등을 들 수 있다. 또한, 상기 프로필렌-에틸렌 공중합체 또는 프로필렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체에 대하여, 에틸렌 또는  $\alpha$ -올레핀의 중합체쇄 중의 위치에 대해서는 블록 공중합체일 수도 있고 랜덤 공중합체일 수도 있지만, 랜덤 공중합체가 바람직하다.
- [0265] 상기 프로필렌 공중합체가 프로필렌계 수지 중에서 차지하는 비율로서는 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 15질량% 이상, 더욱 바람직하게는 20질량% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 100질량% 이하, 보다 바람직하게는 80질량% 이하, 더욱 바람직하게는 60질량% 이하이다.
- [0266] 상기 비율로 10질량% 이상으로 하는 것은 폴리올레핀 미다공막의 구멍을 균일하면서 크게 하는 관점이나 고연신 배율에서의 제막성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0267] 또한, 상기 프로필렌 공중합체의 용점으로서 110℃ 이상, 바람직하게는 115℃ 이상, 더욱 바람직하게는 120℃ 이상이고, 상한으로서 150℃ 이하, 바람직하게는 147℃ 이하, 더욱 바람직하게는 145℃ 이하이다.
- [0268] 상기 프로필렌 공중합체의 용점을 110℃ 이상으로 하는 것은 연신성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0269] 프로필렌 공중합체의 MFR로서는 폴리올레핀 미다공막의 제막성을 향상시키는 관점에서 0.1g/10분 이상 20.0g/10분 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15.0g/10분 이하, 더욱 바람직하게는 10.0g/10분 이하이다.
- [0270] 또한, 프로필렌 공중합체의 용해열은 60J/g 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 65J/g 이상, 더욱 바람직하게는 70J/g 이상이다.
- [0271] 상기 프로필렌 공중합체의 용해열을 60J/g 이상으로 하는 것은 기공률을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0272] 상기 프로필렌 공중합체 중의 공단량체의 함유율(에틸렌 및  $\alpha$ -올레핀 함유율)로서는 1질량% 초과 20질량% 이하, 바람직하게는 2질량% 이상 18질량% 이하이다. 상기 함유율이 1질량%를 초과하는 것은 전지 특성의 향상에 기여할 수 있다. 한편, 20질량% 이하로 하는 것은 얻어지는 미다공막의 내열성을 향상시켜 전지의 안전성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0273] 또한, 상기 폴리프로필렌계 수지 조성물에는 상술한 폴리프로필렌이나 프로필렌 공중합체 외에, 그 밖의 수지



성분이 배합될 수도 있다.

- [0274] 그 밖의 수지 성분으로서 본 실시 형태 2에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0275] 상기 폴리프로필렌계 수지 조성물로서는, 얻어지는 폴리올레핀 미다공막의 천공 강도를 향상시키는 관점에서 고밀도 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0276] 고밀도 폴리에틸렌이 상기 폴리프로필렌계 수지 조성물 중에서 차지하는 비율로서는 바람직하게는 5질량% 이상, 보다 바람직하게는 10질량% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 60질량% 이하이다. 고밀도 폴리에틸렌의 비율을 60질량% 이하로 하는 것은 내열성을 향상시켜 전지의 안전성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0277] 상술한 각종 성분의 점도 평균 분자량(복수의 성분이 이용되는 경우에는, 각각의 성분에 대하여 측정되는 값을 의미함)으로서 바람직하게는 10만 이상, 보다 바람직하게는 12만 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 1000만 이하, 보다 바람직하게는 300만 이하이다. 상기 점도 평균 분자량을 10만 이상으로 하는 것은 용융 성형 시의 용융 장력을 높게 유지하여 양호한 성형성을 확보하는 관점, 또는 충분한 얹힘을 부여하여 미다공막의 강도를 높이는 관점에서 바람직하다. 한편, 점도 평균 분자량을 1000만 이하로 하는 것은 균일한 용융 혼련을 실현하여 시트의 성형성, 특히 두께 안정성을 향상시키는 관점에서 바람직하다. 점도 평균 분자량을 300만 이하로 하는 것은 보다 성형성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0278] 상기 폴리올레핀 수지에는 상기 본 실시 형태 1에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 또한, 그의 배합량으로서는 본 실시 형태 1과 동일하다.
- [0279] 본 실시 형태 4의 폴리올레핀 미다공막은 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 「주성분」이란, 폴리프로필렌계 수지가 폴리프로필렌계 수지 조성물에서 차지하는 비율로서 바람직하게는 20질량% 이상, 보다 바람직하게는 30질량% 이상, 더욱 바람직하게는 40질량% 이상, 특히 바람직하게는 45질량% 이상인 것을 의미한다. 또한, 상한으로서는 바람직하게는 95질량% 이하이다.
- [0280] 본 실시 형태 4의 폴리올레핀 미다공막은 무기 충전제를 더 함유한다.
- [0281] 이러한 무기 충전제로서는 상기 본 실시 형태 2에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0282] 상기 무기 충전제의 평균 입경으로서 바람직하게는 1nm 이상, 보다 바람직하게는 6nm 이상, 더욱 바람직하게는 10nm 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 100nm 이하, 바람직하게는 80nm 이하, 더욱 바람직하게는 60nm 이하이다. 평균 입경을 100nm 이하로 하는 것은 연신 등을 실시한 경우에도 폴리올레핀과 무기 입자간에서의 박리가 발생하기 어려워지는 경향이 있고, 거대 공극의 발생을 억제하는 관점에서 바람직하다. 여기서, 폴리올레핀과 무기 충전제 간에서의 박리가 발생하기 어려운 것은 미다공막을 구성하는 피브릴 자체의 고정도화의 관점에서 바람직하고, 폴리올레핀 미다공막의 국소 영역에서의 내압축 성능이 우수한 경향, 또는 내열성이 우수한 경향이 관찰되기 때문에 바람직하다. 또한, 폴리올레핀과 무기 충전제간이 밀착되어 있는 것은 축전 디바이스용 세퍼레이터의 비수전해액과의 친화성을 향상시켜, 출력 유지 성능, 사이클 유지 성능 등이 우수한 세퍼레이터를 실현하는 관점에서 바람직하다.
- [0283] 한편, 평균 입경을 1nm 이상으로 하는 것은 무기 충전제의 분산성을 확보하고, 국소 영역에서의 내압축성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.
- [0284] 또한, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 조성물에 대하여 입경이 1nm 이상 100nm 이하인 무기 입자를 배합하는 것은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 상용성을 향상시켜 양자의 상 분리를 억제하고, 양호한 연신성을 확보하는 관점에서 바람직하다.
- [0285] 상기 무기 충전제의 가소제 함유량으로서 바람직하게는 150ml/100g 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 1000ml/100g 이하, 보다 바람직하게는 500ml/100g 이하이다. 상기 함유량을 150ml/100g 이상으로 하는 것은 폴리올레핀 수지, 무기 충전제, 가소제를 포함하는 혼련물 중에 응집물이 생기는 것을 억제하고, 양호한 성형성을 확보하는 관점에서 바람직하다. 또한, 폴리올레핀 미다공막을 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 사용한 경우의 비수전해액의 함침성, 보액성이 우수하고, 축전 디바이스 생산성이나 장기간 사용에 있어서의 성능 유지를 확보하는 관점에서 바람직하다. 한편, 상기 함유량을 1000ml/100g 이하로 하는 것은 폴리올레핀 미다공막을 생산할 때의 무기 충전제의 취급성의 관점에서 바람직하다.
- [0286] 상기 무기 충전제가 무기 충전제 및 상기 폴리올레핀 수지의 총량 중에서 차지하는 비율로서는 바람직하게는 5질량% 이상, 보다 바람직하게는 10질량% 이상, 더욱 바람직하게는 20질량% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는

80질량% 이하, 보다 바람직하게는 60질량% 이하, 더욱 바람직하게는 50질량% 이하, 특히 바람직하게는 40질량% 이하이다.

[0287] 상기 비율을 5질량% 이상으로 하는 것은 폴리올레핀 미다공막을 높은 기공률로 성막하는 관점이나, 폴리올레핀 미다공막의 140℃에서의 가로 방향(폭 방향, TD 방향)의 열 수축률을 향상시키는 관점, 나아가 천공 크리프에서의 막 두께 유지율을 높게, 막 두께 감소율을 작게 조정하는 관점에서 바람직하다. 또한, 상기 비율을 20질량% 이상으로 하는 것은 내열성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.

[0288] 한편, 상기 비율을 80질량% 이하로 하는 것은 고연신 배율에서의 성막성을 향상시켜, 폴리올레핀 미다공막의 천공 강도를 향상시키는 관점에서 바람직하다.

[0289] 또한, 상기 무기 충전재가 상기 프로필렌계 수지 조성물 중에서 차지하는 부피로서의 비율은 바람직하게는 10부피% 이상, 보다 바람직하게는 15부피%, 더욱 바람직하게는 20부피% 이상이고, 상한으로서 바람직하게는 80부피% 이다.

[0290] 또한, 상기 무기 충전재의 비중으로서는 바람직하게는  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$  이상, 보다 바람직하게는  $1.2\text{g}/\text{cm}^3$  이상, 더욱 바람직하게는  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$  이상이고, 상한으로서 바람직하게는  $10.0\text{g}/\text{cm}^3$  이하이다.

[0291] 상기 프로필렌 공중합체와 무기 충전재의 배합비로서는 (프로필렌 공중합체)/(무기 충전재)(질량비)로서 0.1/1 내지 1.5/1, 바람직하게는 0.1/1 내지 1.3/1, 더욱 바람직하게는 0.1/1 내지 1.2/1이다. 배합비를 상기 범위로 설정하는 것은 저분자량 중합체나 결정화도가 낮은 중합체에 의한 스킨층의 형성을 억제하는 관점에서 바람직하다.

[0292] 상기 프로필렌계 수지 조성물은 각종 첨가제를 더 함유할 수도 있다.

[0293] 이러한 첨가제로서는 상기 본 실시 형태 2에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0294] 본 실시 형태 4의 적층 폴리올레핀 미다공막은, 상술한 폴리올레핀 미다공막의 적어도 한면에, 상기 폴리올레핀 미다공막과는 상이한 다른 폴리올레핀 미다공막이 적층된 것이다. 이러한 적층 폴리올레핀 미다공막으로 하는 것은 저 퓨즈 기능 등 다른 성능을 부여하는 관점에서 바람직하다. 생산성의 관점에서는 표면층의 2층이 동일한 조성이고, 중간층이 상이한 조성의 2층 3층 구조의 형태가 보다 바람직하다.

[0295] 또한, 상이한 폴리올레핀 미다공막으로서는 공지된 미다공막을 사용할 수 있다.

[0296] 상기 폴리올레핀 미다공막, 또는 상기 적층 폴리올레핀 미다공막의 제조 방법으로서, 상기 본 실시 형태 2와 동일한 제조 방법을 이용할 수 있다.

[0297] 본 실시 형태 4의 폴리올레핀 미다공막 또는 적층 폴리올레핀 미다공막(간단히 「미다공막」이라고 약기하기도 함)에 대하여 그의 천공 강도, 기공률, 평균 공경, 막 두께, 공기 투과도, 용량 유지율, 고온 보존 특성, 쇼트 온도에 관한 바람직한 수치 범위는 상기 본 실시 형태 2 및 3과 동일하다.

[0298] 상기 미다공막은, 특히 비수전해액을 이용하는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 유용하다. 축전 디바이스는, 통상 상술한 미다공막을 세퍼레이터에 이용하고, 정극과 부극과 전해액을 포함한다.

[0299] 상기 축전 디바이스는 상기 본 실시 형태 2와 동일한 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0300] 또한, 본 실시 형태 1 내지 4에서의 상술한 각종 파라미터의 측정값에 대해서는 특별히 언급하지 않는 한, 후술하는 각 실시 형태에 대응하는 실시예에서의 측정법에 준하여 측정되는 값이다.

[0301] <실시예>

[0302] [본 실시 형태 1]

[0303] 다음에, 실시예 및 비교예를 들어 본 실시 형태 1을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 실시 형태 1은 그 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다. 또한, 실시예 중의 물성은 이하의 방법에 의해 측정하였다.

[0304] (1) 점도 평균 분자량(Mv)

[0305] ASTM-D4020에 기초하여 데칼린 용매에서의 135℃에서의 극한 점도[ $\eta$ ]를 구하였다.

- [0306] 폴리에틸렌의  $M_v$ 는 다음 식에 의해 산출하였다.
- [0307]  $[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$
- [0308] 폴리프로필렌의  $M_v$ 는 다음 식에 의해 산출하였다.
- [0309]  $[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} M_v^{0.80}$
- [0310] (2) 전체 막 두께( $\mu\text{m}$ )
- [0311] 미소 막 두께 측정기(도요세끼제 타입 KBM)를 이용하여 실온  $23^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다.
- [0312] (3) 표면층 막 두께( $\mu\text{m}$ )
- [0313] 주사형 전자 현미경 등의 단면 관찰 방법에 의해 단면을 관찰함으로써 측정하였다.
- [0314] (4) 무기 입자의 일차 입경(nm)
- [0315] 적층 세퍼레이터로부터 측정 대상을 채취하고, 주사형 전자 현미경을 이용하여 30000배로 관찰하여 세로  $3.0\mu\text{m}$ , 가로  $3.0\mu\text{m}$ 의 시야상 중에서 무기 입경을 확인하였다. 또한, 「일차 입경」이란, 개개의 입자가 단독으로 매트릭스 중에 분산되어 있는 상태에서의 입경, 또는 응집되어 있어도 그 안에서 구성되어 있는 최소의 입경을 의미한다. 또한, 측정값은 10점의 관찰값의 평균값으로 하였다.
- [0316] (5) 기공률(%)
- [0317]  $10\text{cm} \times 10\text{cm}$  각(角)의 시료를 미다공막으로부터 절취하여 그의 부피( $\text{cm}^3$ )와 질량(g)을 구하고, 그것들과 막 밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ )로부터 다음 식을 이용하여 계산하였다.
- [0318]  $\text{기공률}(\%) = (\text{부피} - \text{질량} / \text{혼합 조성물의 밀도}) / \text{부피} \times 100$
- [0319] 또한, 혼합 조성물의 밀도는 이용한 폴리올레핀 수지와 무기 입자의 각각의 밀도와 혼합비로부터 계산에 의해 구해지는 값을 이용하였다.
- [0320] (6) 공기 투과도( $\text{sec}/100\text{cc}$ )
- [0321] JIS P-8117 준거의 절리식 공기 투과도계(도요 세끼제)로 측정하였다.
- [0322] (7) 천공 강도( $\text{N}/20\mu\text{m}$ )
- [0323] 가토 테크제, 상표 KES-G5 핸디 압축 시험기를 이용하여 바늘 선단의 곡률 반경  $0.5\text{mm}$ , 천공 속도  $2\text{mm}/\text{sec}$ 의 조건에서 천공 시험을 행하여 최대 천공 하중을 천공 강도(N)로 하였다. 이것에  $20(\mu\text{m})$ /막 두께( $\mu\text{m}$ )를 곱함으로써  $20\mu\text{m}$  막 두께 환산의 천공 강도( $\text{N}/20\mu\text{m}$ )를 산출하였다.
- [0324] (8) 셋다운 온도( $^\circ\text{C}$ )
- [0325] 도 1의 (A)에 셋다운 온도의 측정 장치의 개략도를 도시한다. 도면 부호 1은 미다공막(측정 대상으로서의 적층 세퍼레이터)이고, 2A 및 2B는 두께  $10\mu\text{m}$ 의 니켈박이고, 3A 및 3B는 유리판이다. 도면 부호 4는 전기 저항 측정 장치(안도 덴끼제 LCR 미터 「AG-4311」(상표))이고 니켈박(2A, 2B)과 접속되어 있다. 도면 부호 5는 열전대이고 온도계(6)와 접속되어 있다. 도면 부호 7은 데이터 콜렉터이고, 전기 저항 장치(4) 및 온도계(6)와 접속되어 있다. 도면 부호 8은 오븐이고, 미다공막을 가열한다.
- [0326] 더 상세하게 설명하면, 도 1의 (B)에 도시한 바와 같이 니켈박(2A) 상에 미다공막(1)을 겹쳐 세로 방향으로 「테플론(등록 상표)」 테이프(도면의 사선부)로 니켈박(2A)에 고정한다. 미다공막(1)에는 전해액으로서  $1\text{mol}/\text{리터}$ 의 붕불화리튬 용액(용매: 프로필렌카보네이트/에틸렌카보네이트/ $\gamma$ -부틸락톤=1/1/2)이 함유되어 있다. 니켈박(2B) 상에는 도 1의 (C)에 도시한 바와 같이 「테플론(등록 상표)」 테이프(도면의 사선부)를 접합시켜 박(2B)의 중앙 부분에  $15\text{mm} \times 10\text{mm}$ 의 창 부분을 남기고 마스크하였다.
- [0327] 니켈박(2A)과 니켈박(2B)을 미다공막(1)을 사이에 끼우는 형태로 중첩시키고, 또한 그의 양측으로부터 유리판(3A, 3B)에 의해 2매의 니켈박을 끼워 넣었다. 이 때, 박(2B)의 창 부분과 미다공막(1)이 상대하는 위치로 오도록 하였다.
- [0328] 2매의 유리판은 시판 중인 더블 클립 사이에 끼움으로써 고정하였다. 열전대(5)는 「테플론(등록 상표)」 테이

프로 유리판에 고정하였다.

[0329] 이러한 장치로 연속적으로 온도와 전기 저항을 측정하였다. 또한, 온도는 25℃부터 200℃까지 2℃/min의 속도로 승온시키고, 전기 저항값은 1V, 1kHz의 교류로 측정하였다. 섰다운 온도란, 미다공막의 전기 저항값이 10<sup>3</sup> Ω에 도달할 때의 온도로 정의하였다.

[0330] (9) 땀납 시험(mm<sup>2</sup>)

[0331] 직경 1mm의 땀납 인두를 프레임 고정한 미다공막에 수직이 되도록 설치하였다. 땀납 인두의 온도를 300℃ 또는 400℃로 설정하였다. 온도가 안정되고 나서 땀납 인두를 10mm/sec로 하강시켜 미다공막에 3초간 천공시킨 후 상승시켰다. 구멍의 면적을 광학 현미경으로 관찰하고, 화상 처리에 의해 면적을 구하였다.

[0332] (10) 용량 유지율(%)

[0333] a. 정극의 제조

[0334] 정극 활물질로서 리튬 코발트 복합 산화물(LiCoO<sub>2</sub>) 92.2질량%, 도전체로서 인편상 흑연과 아세틸렌 블랙을 각각 2.3질량%, 결합제로서 폴리불화비닐리덴(PVDF) 3.2질량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 중에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 정극 집전체가 되는 두께 20μm의 알루미늄박의 한쪽면에 다이 코터로 도포하고, 130℃에서 3분간 건조한 후, 롤 프레스기로 압축 성형하였다. 이 때, 정극의 활물질 도포량은 250g/m<sup>2</sup>, 활물질 벌크 밀도는 3.00g/cm<sup>3</sup>가 되도록 하였다.

[0335] b. 부극의 제조

[0336] 부극 활물질로서 인조 흑연 96.9질량%, 결합제로서 카르복시메틸셀룰로오스의 암모늄염 1.4질량%와 스티렌-부타디엔 공중합체 라텍스 1.7질량%를 정제수 중에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 부극 집전체가 되는 두께 12μm의 동박의 한쪽면에 다이 코터로 도포하고, 120℃에서 3분간 건조한 후, 롤 프레스기로 압축 성형하였다. 이 때, 부극의 활물질 도포량은 106g/m<sup>2</sup>, 활물질 벌크 밀도는 1.35g/cm<sup>3</sup>가 되도록 하였다.

[0337] c. 비수전해액의 제조

[0338] 에틸렌카보네이트:에틸메틸카보네이트=1:2(부피비)의 혼합 용매에 용질로서 LiPF<sub>6</sub>을 농도 1.0mol/L가 되도록 용해시켜 제조하였다.

[0339] d. 전지 조립

[0340] 세퍼레이터를 30mmφ, 정극 및 부극을 16mmφ의 원형으로 잘라내고, 정극과 부극의 활물질면이 대향하도록 부극, 세퍼레이터, 정극의 순으로 중첩하고, 덮개를 갖는 스테인리스 금속제 용기에 수납하였다. 용기와 덮개는 절연되어 있고, 용기는 부극의 동박과, 덮개는 정극의 알루미늄박과 접해 있었다. 이 용기 내에 상기한 비수전해액을 주입하여 밀폐하였다. 실온에서 하루 방치한 후, 25℃ 분위기 하에 2.0mA(0.33C)의 전류값으로 전지 전압 4.2V까지 충전하고, 도달 후 4.2V를 유지하도록 하여 전류값을 2.0mA로부터 줄이기 시작한다고 하는 방법으로 함께 8시간 전지 제조 후의 최초의 충전을 행하였다. 계속해서 2.0mA(0.33C)의 전류값으로 전지 전압 3.0V까지 방전하였다.

[0341] e. 용량 유지율(%)

[0342] 충방전은 60℃ 분위기 하에서 100사이클 실시하였다. 충전은 6.0mA(1.0C)의 전류값으로 전지 전압 4.2V까지 충전하고, 도달 후 4.2V를 유지하도록 하여 전류값을 6.0mA로부터 줄이기 시작한다고 하는 방법으로 함께 3시간 충전하였다. 방전은 6.0mA(1.0C)의 전류값으로 전지 전압 3.0V까지 방전하였다. 100사이클째의 방전 용량과 1사이클째의 방전 용량으로부터 용량 유지율을 산출하였다. 용량 유지율이 높은 경우, 양호한 사이클 특성을 갖는 것으로 평가하였다.

[0343] [실시예 1-1]

[0344] 폴리올레핀 제1 미다공층의 원료를, 일차 입경이 15nm인 SiO<sub>2</sub> 「DM10C」(상표, 도꾸야마사제 디메틸디클로로실란으로 소수 처리 실시) 24.0질량부(무기 입자 농도로서 60질량%), 점도 평균 분자량(Mv) 200만의 초고분자량 폴리에틸렌 「UH850」(상표, 아사히 가세이 케미컬즈사제) 6.4질량부(폴리올레핀 수지와 무기 입자의 총량 중의

비율로서 16질량%), Mv 40만의 호모폴리프로필렌 「H-100M」(프라임 폴리머사제) 9.6질량부(폴리올레핀 수지와 무기 입자의 총량 중의 비율로서 24질량%), 가소제로서 유동 파라핀 「스모일 P-350P」(상표, 마쯔무라 세끼유 갱규쇼제) 28.8질량부, 산화 방지제로서 펜타에리트리틸-테트라키스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 0.3질량부를 첨가한 것을 슈퍼 믹서로 예비 혼합함으로써 제조하였다.

[0345] 폴리올레핀 제2 미다공층의 원료를, Mv 70만의 고밀도 폴리에틸렌 「UH650」(상표, 아사히 가세이 케미컬즈사제) 20질량부(폴리올레핀 수지 총량 중 50질량%), Mv 27만의 고밀도 폴리에틸렌 「SH800」(상표, 아사히 가세이 케미컬즈사제) 20질량부(폴리올레핀 수지 총량 중 50질량%)에 산화 방지제로서 펜타에리트리틸-테트라키스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 0.3질량부를 첨가하여 제조하였다.

[0346] 각 원료를 피더에 의해 2대의 이축 동방향 스크류식 압출기 피드구에 공급하였다. 또한, 각 원료 모두에 용융 혼련하여 압출되는 전체 혼합물 중에서 차지하는 가소제량비가 60질량%가 되도록 유동 파라핀을 이축 압출기 실린더에 사이드 피드하였다. 압출기에서의 용융 혼련 조건은, 제1 미다공층의 원료는 설정 온도 200℃, 스크류 회전수 100rpm, 토출량 5kg/h로 행하고, 제2 미다공층의 원료는 설정 온도 200℃, 스크류 회전수 120rpm, 토출량 16kg/h로 행하였다.

[0347] 계속해서, 용융 혼련물을 각각 220℃로 온도 설정된 기어 펌프, 도관, 2중 3층의 공압출이 가능한 T 다이를 거쳐 표면 온도 30℃로 제어된 물에 압출하고, 표면 온도 25℃의 물로 냉각시켜, 상기 제1 미다공층의 원료를 포함하는 제1 층이 표층으로 되어 있는, 두께 1200 $\mu$ m의 시트상의 조성물을 얻었다. 다음에 연속해서 동시 이축 텐터로 유도하고, 세로 방향으로 7배, 가로 방향으로 7배로 동시 이축 연신을 행하였다. 이 때 동시 이축 텐터의 설정 온도는 123℃이었다. 다음에 추출조로 유도하고, 충분히 염화메틸렌에 침지하여 유동 파라핀을 추출 제거하였다. 그 후 염화메틸렌의 건조를 행하였다. 또한, 가로 텐터로 유도하여 TD로 1.4배 연신한 후 최종 출구는 TD로 1.2배가 되도록 완화하여 권취를 행하였다(표 중, 「1.4-1.2」로 표기되어 있음). TD 연신부의 설정 온도는 120℃이고, 완화부의 설정 온도는 125℃이었다(표 중, 「120-125」로 표기되어 있음). 얻어진 적층 세퍼레이터의 특성을 표 1에 나타낸다.

[0348] [실시에 1-2 내지 1-17, 비교예 1-2]

[0349] 표 1 및 2에 기재된 조건 이외에는 실시예 1-1과 동일하게 하여 적층 세퍼레이터를 얻었다. 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.

[0350] [실시에 1-18]

[0351] 폴리올레핀 제1 미다공층의 원료를 일차 입경이 15nm인 SiO<sub>2</sub>를 24.0질량부, 점도 평균 분자량(Mv) 27만의 초고 분자량 폴리에틸렌을 5.1질량부, 점도 평균 분자량(Mv) 1000의 폴리에틸렌을 1.3질량부, Mv 40만의 호모폴리프로필렌을 9.6질량부로 한 것 이외에는 실시예 1-1과 동일하게 하여 적층 세퍼레이터를 얻었다.

[0352] 얻어진 적층 세퍼레이터는 섀다운 특성이 우수하였다.

[0353] 또한, 각 원료의 소성(素性)은 이하와 같다.

[0354] [무기 입자]

[0355] SiO<sub>2</sub>: 평균 일차 입경이 15nm인 실리카 「DM10C」(상표, 도꾸야마사제, 디메틸디클로로실란으로 소수 처리 실시).

[0356] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 평균 일차 입경이 13nm 내지 100nm인 각종 시판 중인 알루미늄.

[0357] [PP]

[0358] Mv 40만: Mv가 40만인 호모폴리프로필렌 「H-100M」(프라임 폴리머사제).

[0359] [PE]

[0360] Mv 200만: Mv가 200만인 초고분자량 폴리에틸렌 「UH850」(상표, 아사히 가세이 케미컬즈사제).

[0361] Mv 70만: Mv가 70만인 고밀도 폴리에틸렌 「UH650」(상표, 아사히 가세이 케미컬즈사제).

[0362] Mv 27만: Mv가 27만인 고밀도 폴리에틸렌 「SH800」(상표, 아사히 가세이 케미컬즈사제).

[0363] [비교예 1-1]



평균 입차 입경이 15nm인 실리카 「DM10C」(상표, 도꾸야마사제, 디메틸디클로로실란으로 소수 처리 실시) 24.0  
질량부, 점도 평균 분자량(Mv) 200만의 초고분자량 폴리에틸렌 「UH850」(상표, 아사히 가세이 케미컬즈사제)  
6.4질량부, Mv 40만의 호모폴리프로필렌 「H-100M」(프라임 폴리머사제) 9.6질량부, 가스제로서 유동 파라핀 「  
스모일 P-350P」(상표, 마쯔무라 세끼유 갱꾸쇼제) 28.8질량부, 산화 방지제로서 펜타에리트리톨-테트라키스-  
[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 0.3질량부를 첨가한 것을 슈퍼 믹서로 예비 혼합함으로써  
원료를 제조하였다.

[0365]

원료를 피더에 의해 1대의 이축 동일 방향 스크류식 압출기 피드구에 공급하였다. 용융 혼련하여 압출되는 전체 혼합물 중에서 차지하는 가스제량비가 60질량%가 되도록 유동 파라핀을 이축 압출기 실린더에 사이드 피드하였다. 압출기에서의 용융 혼련 조건은 설정 온도 200℃, 스크류 회전수 150rpm, 토출량 20kg/h로 행하였다. 계속해서, 용융 혼련물을 각각 220℃로 온도 설정된 기어 펌프, 도관, 단층의 T 다이를 거쳐 표면 온도 30℃로 제어된 물에 압출하고, 또한 표면 온도 25℃로 제어된 물로 냉각시켜 두께 1200 $\mu$ m의 시트상의 조성물을 얻었다. 다음에 연속해서 동시 이축 텐터로 유도하고, 세로 방향으로 7배, 가로 방향으로 7배 동시 이축 연신을 행하였다. 이 때 동시 이축 텐터의 설정 온도는 123℃이었다. 다음에 추출조로 유도하고, 충분히 염화메틸렌에 침지하여 유동 파라핀을 추출 제거하였다. 그 후 염화메틸렌의 건조를 행하였다. 또한, 가로 텐터로 유도하여 가로 방향으로 1.4배 연신한 후 최종 줄기는 1.2배가 되도록 완화하여 권취를 행하였다. 가로 연신부의 설정 온도는 120℃이고 완화부의 설정 온도는 125℃이었다. 얻어진 미다공막의 특성을 표 2에 나타낸다.

丑 1

[illegible]

[0366]



II 2

[illegible]

상기 표 1 및 2의 결과로부터 이하의 내용을 판독할 수 있다.

(1) 실시예 1-1 내지 1-4와 비교예 1-1, 1-2의 대비로부터 일차 입경이 특정한 범위 내인 무기 입자를 함유하고, 또한 적층 구조를 갖는 본 실시 형태 1의 적층 세퍼레이터는 일차 입경이 상기 특정한 범위를 일탈하는 실시 양태, 또는 적층 구조를 갖지 않는 실시 양태에 비하여 내열성, 사이클 특성 및 섀다운 특성을 균형있게 양립하고 있다.

(2) 실시예 1-1 및 실시예 1-5 내지 1-7의 결과로부터 내열성, 사이클 특성 및 셋다운 특성을 양립한다고 하는 효과에 대해서는 광범위한 무기 입자 함유량에 있어서 실현되고 있다.

(3) 실시예 1-1 및 실시예 1-8, 1-9의 결과로부터 내열성, 사이클 특성 및 셋다운 특성을 양립한다고 하는 효과에 대해서는 광범위한 PP 함유량에 있어서 실현되고 있다.

(4) 실시예 1-1 및 실시예 1-10 내지 1-13의 결과로부터 내열성, 사이클 특성 및 셋다운 특성을 양립한다고 하는 효과에 대해서는 여러가지의 표층의 두께, 여러가지의 층 구성에 있어서 실현되고 있다.

[본 실시 형태 2]

다음에, 실시예 및 비교예를 들어 본 실시 형태 2를 보다 구체적으로 설명하지만, 본 실시 형태 2는 그 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다. 또한, 실시예 중의 물성은 이하의 방법에 의해 측정하였다.

(1) 점도 평균 분자량(Mv)

ASRM-D4020에 기초하여 테칼린 용제에서의 135℃에서의 극한 점도 $[\eta]$ 를 구하였다.

폴리에틸렌의  $M_v$ 는 다음 식에 의해 산출하였다.

$$[\eta] = 0.00068 \times M_v^{0.67}$$

- [0379] 폴리프로필렌의  $M_v$ 는 다음 식에 의해 산출하였다.
- [0380]  $[\eta] = 1.10 \times M_v^{0.80}$
- [0381] 층의  $M_v$ 는 폴리에틸렌의 식을 이용하여 산출하였다.
- [0382] (2) 막 두께( $\mu\text{m}$ )
- [0383] 미소 막 두께 측정기(도요 세끼 세이사꾸쇼(주) 타입 KBM)를 이용하여 실온  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다.
- [0384] (3) 기공률(%)
- [0385]  $10\text{cm} \times 10\text{cm}$  각의 시료를 미다공막으로부터 절취하여 그의 부피( $\text{cm}^3$ )와 질량( $\text{g}$ )을 구하고, 이것들과 막 밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ )로부터 다음 식을 이용하여 계산하였다.
- [0386]  $\text{기공률}(\%) = (\text{부피} - \text{질량} / \text{혼합 조성물의 밀도}) / \text{부피} \times 100$
- [0387] 또한, 혼합 조성물의 밀도는 이용한 폴리올레핀 수지와 무기 충전재의 각각의 밀도와 혼합비로부터 계산에 의해 구해지는 값을 이용하였다.
- [0388] (4) 공기 투과도( $\text{sec}/100\text{cc}$ )
- [0389] JIS P-8117 준거의 걸리식 공기 투과도계(도요 세끼제)로 측정하였다.
- [0390] (5) 천공 강도( $\text{g}$ )
- [0391] 가토 테크제, 상표 KES-G5 핸디 압축 시험기를 이용하여 바늘 선단의 곡률 반경  $0.5\text{mm}$ , 천공 속도  $2\text{mm}/\text{sec}$ 의 조건에서 천공 시험을 행하여 최대 천공 하중을 천공 강도( $\text{g}$ )로 하였다.
- [0392] (6) 전해액 함침성
- [0393] 전해액으로서  $1\text{mol}/\text{L}$ 의 6불화인산리튬 용액(용매: 프로필렌카보네이트)을 사용하고, 글로브 박스 내에서 상기 전해액을 미다공막에 적하하였다. 30초 후에 전해액과 액적과 미다공막이 접해 있는 면의 80% 이상이 투명하였던 경우를 함침성이 양호(○)하다고 판정하고, 80% 미만이었던 경우를 함침성이 충분하지 않다(×)고 판정하였다.
- [0394] (7) 사이클 특성( $\%/100\text{회}$ )
- [0395] 에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(MEC)=1:2(중량비)로 이루어지는 용매에  $\text{LiPF}_6$  1M을 첨가한 전해액을 제조하고, 부극에 탄소 전극 및 정극에  $\text{LiCoO}_2$ 를 이용하고, 세퍼레이터로서 측정 시료의 미다공막을 이용한 리튬 이온 전지를 제작하였다. 이 전지를 4.2V로 충전하고, 그 후 방전시키는 조작을  $25^\circ\text{C}$ 에서 100회 반복하는 사이클 시험을 행하여 사이클 시험 후의 전지 용량 변화를 조사하였다.
- [0396] (8) 섯다운 온도( $^\circ\text{C}$ ), 쇼트 온도( $^\circ\text{C}$ )
- [0397] 도 1의 (A)에 섯다운 온도의 측정 장치의 개략도를 도시한다. 도면 부호 1은 미다공막(측정 대상으로서의 적층 세퍼레이터)이고, 2A 및 2B는 두께  $10\mu\text{m}$ 의 니켈박이고, 3A 및 3B는 유리판이다. 도면 부호 4는 전기 저항 측정 장치(안도 덴끼제 LCR 미터 「AG-4311」(상표))이고 니켈박(2A, 2B)과 접속되어 있다. 도면 부호 5는 열전대이고 온도계(6)와 접속되어 있다. 도면 부호 7은 데이터 콜렉터이고, 전기 저항 장치(4) 및 온도계(6)와 접속되어 있다. 도면 부호 8은 오븐이고, 미다공막을 가열한다.
- [0398] 더 상세하게 설명하면, 도 1의 (B)에 도시한 바와 같이 니켈박(2A) 상에 미다공막(1)을 겹쳐 세로 방향으로 「테플론(등록 상표)」 테이프(도면의 사선부)로 니켈박(2A)에 고정한다. 미다공막(1)에는 전해액으로서  $1\text{mol}/\text{리터}$ 의 불화리튬 용액(용매: 프로필렌카보네이트/에틸렌카보네이트/ $\gamma$ -부틸락톤=1/1/2)이 함침되어 있다. 니켈박(2B) 상에는 도 1의 (C)에 도시한 바와 같이 「테플론(등록 상표)」 테이프(도면의 사선부)를 접합시켜 박(2B)의 중앙 부분에  $15\text{mm} \times 10\text{mm}$ 의 창 부분을 남기고 마스킹하였다.
- [0399] 니켈박(2A)과 니켈박(2B)을 미다공막(1)을 사이에 끼우는 형태로 중첩시키고, 또한 그의 양측으로부터 유리판(3A, 3B)에 의해 2매의 니켈박을 끼워 넣었다. 이 때, 박(2B)의 창 부분과 미다공막(1)이 상대하는 위치로 오도록 하였다.

- [0400] 2매의 유리판은 시판 중인 더블 클립 사이에 끼움으로써 고정하였다. 열전대(5)는 「테플론(등록 상표)」 테이프로 유리판에 고정하였다.
- [0401] 이러한 장치로 연속적으로 온도와 전기 저항을 측정하였다. 또한, 온도는 25℃부터 200℃까지 2℃/min의 속도로 승온시키고, 전기 저항값은 1V, 1kHz의 교류로 측정하였다. 섰다운 온도란, 미다공막의 전기 저항값이  $10^3 \Omega$ 에 도달할 때의 온도에서 막이 섰다운하고, 구멍이 폐색 상태에 도달한 후, 다시 임피던스가  $10^3 \Omega$ 을 하회한 시점의 온도를 쇼트 온도로 하였다.
- [0402] (9) 폴리프로필렌-에틸렌 공중합체 중의 에틸렌 함유율
- [0403] 하기의 조건에서 측정하는  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼으로부터 가꾸고(Kakugo) 등의 보고(Macromolecules 1982, 15, 1150-1152)에 기초하여 구하였다. 10mmΦ의 시험관 중에서 약 200mg의 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체를 3ml의 오르토디클로로벤젠에 균일하게 용해시켜 시료를 제조하고, 이하의 조건에서 측정을 행하였다.
- [0404] 측정 온도: 135℃
- [0405] 펄스 반복 시간: 10초
- [0406] 펄스폭: 45°
- [0407] 적산 횟수: 2500회
- [0408] (10) 무기 충전재의 가소제 함유량
- [0409] FRONTEx S410 가소제 함유량 측정기를 이용하여 다음과 같이 측정하였다. 무기 충전재 5g을 투입하고, 혼련하면서 가소제(파라핀유)를 적하하였다. 혼련 시의 토크가 상승하고, 최대 토크의 70%로 감소할 때의 가소제 첨가량(ml)을 구하여, 그것과 무기 충전재 중량(g)으로부터 다음 식을 이용하여 계산하였다.
- [0410] 가소제 함유량(ml/100g)=가소제 첨가량/무기 충전재 중량×100
- [0411] [실시예 2-1]
- [0412] 점도 평균 분자량 40만의 폴리프로필렌(융점 163℃) 21.2질량부(78질량%), 점도 평균 분자량 25만, 에틸렌 함유량 3질량%의 프로필렌-에틸렌 공중합체(융점 160℃) 0.4질량부(2질량%), 점도 평균 분자량 25만의 고밀도 폴리에틸렌(융점 137℃) 5.4질량부(20질량%), 액체로서 비스(p-에틸벤질리덴)소르비톨 0.3질량부, 산화 방지제로서 테트라키스-[메틸렌-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 0.2질량부, 파라핀유(마쯔무라 세끼유 갱쑤소재: P350P) 63질량부(70질량%)를 배합하여 원료를 제조하였다. 배합물을 회분식 용융 혼련기(도요 세끼사제: 라보플라스트 밀)를 이용하여 200℃·50rpm으로 10분간 혼련하였다. 얻어진 혼련물을 200℃의 가열 프레스에서 5MPa로 성형하여 3분간 그대로 열 처리를 한 후, 25℃로 제어된 수냉 프레스에서 5MPa로 냉각하여 두께 500 $\mu\text{m}$ 의 시트로 하였다. 이것을 동시 이축 연신기(도요 세끼사제)를 이용하여 4×4배로 120℃에서 연신하고, 그 후 염화메틸렌으로 파라핀유를 추출 제거하여 건조시켰다. 얻어진 폴리에틸렌 미다공막의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0413] [실시예 2-2 내지 2-5, 비교예 2-1 내지 2-3]
- [0414] 표 3에 나타내는 조건 이외에는 실시예 2-1과 동일하게 하여 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 얻어진 폴리에틸렌 미다공막의 물성을 표 3에 나타낸다.
- [0415] 또한, 무기 충전재로서 사용되는 실리카의 함유량은 200mL/100g이었다.
- [0416] [실시예 2-6]
- [0417] 점도 평균 분자량 40만의 폴리프로필렌(융점 163℃) 31.4질량부, 점도 평균 분자량 25만, 에틸렌 함유량 3질량%의 프로필렌-에틸렌 공중합체(융점 160℃) 0.6질량부, 점도 평균 분자량 25만의 고밀도 폴리에틸렌(융점 137℃) 8.0질량부, 액체로서 비스(p-에틸벤질리덴)소르비톨 0.3질량부, 산화 방지제로서 테트라키스-[메틸렌-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 0.2질량부, 가소제로서 유동 파라핀(마쯔무라 세끼유 갱쑤소재: P350P) 9.6질량부를 믹서로 교반하여 표면층의 원료를 제조하였다.
- [0418] 점도 평균 분자량 25만의 고밀도 폴리에틸렌 14.25질량부, 점도 평균 분자량 70만의 고밀도 폴리에틸렌 14.25질량부, 점도 평균 분자량 40만의 폴리프로필렌 1.5질량부, 산화 방지제로서 테트라키스-[메틸렌-(3',5'-디-t-부

틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 0.2질량부를 배합하여 중간층의 원료를 제조하였다.

각 배합물은 2대의 구경 25mm, L/D=48의 이축 압출기 피더를 통하여 투입하였다. 또한, 표면층의 원료에는 유동 파라핀 65질량부, 중간층의 원료에는 유동 파라핀 70질량부를 사이드 피드로 각각의 압출기에 주입하고, 양쪽 표면층, 중간층의 압출량이 각각 1시간당 4kg, 16kg이 되도록 조정하고, 200℃, 200rpm의 조건에서 혼련한 후, 압출기 선단에 부착된 공압출(2중 3층)이 가능한 T 다이로부터 220℃의 조건에서 압출하였다. 즉시, 표면 온도 70℃로 제어된 물에 압출하고, 또한 표면 온도 25℃로 제어된 물로 냉각시켜 두께 1.4mm의 시트를 성형하였다. 이 시트를 동시 이축 연신기로 123℃의 조건에서 7×7배로 연신한 후, 염화메틸렌에 침지하여 유동 파라핀을 추출 제거한 후 건조하고, 텐터 연신기에 의해 119℃의 조건에서 가로 방향으로 1.4배 연신하였다. 그 후, 이 연신 시트를 124℃에서 21% 폭 방향으로 완화하여 열 처리를 행하여 표면층의 2층이 동일한 조성이고, 중간층이 상이한 조성의 2중 3층 구조를 갖는 미다공막을 얻었다. 얻어진 미다공막의 물성을 표 4에 나타낸다.

[실시예 2-7 내지 2-15, 비교예 2-4 내지 2-5]

표 4에 나타내는 조건 이외에는 실시예 2-6과 동일하게 하여 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 얻어진 폴리에틸렌 미다공막의 물성을 표 4에 나타낸다.

[실시예 2-16]

폴리올레핀 제1 미다공층의 원료를 점도 평균 분자량 40만의 폴리프로필렌(융점 163℃)을 24.4질량부, 점도 평균 분자량 25만, 에틸렌 함유량 3질량%의 프로필렌-에틸렌 공중합체(융점 160℃)를 1.2질량부, 점도 평균 분자량 25만의 고밀도 폴리에틸렌(융점 137℃)을 5.9질량부, 점도 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌(융점 120℃)을 0.5질량부, 평균 일차 입경이 15nm인 실리카를 8질량부로 한 것 이외에는 실시예 2-6과 동일하게 하여 2층 3층 구조를 갖는 미다공막을 얻었다.

얻어진 적층 세퍼레이터는 섯다운 특성이 우수하였다.

또한, 무기 충전재로서 사용되는 실리카의 흡유량은 200mL/100g이었다.

Д 3

제1종 (A)	플라스틱용기	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40</
---------	--------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	------

丑 4

[illegible]

\* 폴리올레핀 수지가 폴리올레핀 수지, 무기 충전제 및 가소제의 총량에서 차지하는 비율

[0427]

[0428]

표 3 및 4의 결과로부터 명확한 바와 같이, 본 실시 형태 2의 미다공막은 축전 디바이스의 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 세퍼레이터로서 바람직하다.

[0429]

[본 실시 형태 3]

[0430]

다음에, 실시예 및 비교예를 들어 본 실시 형태 3을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 실시 형태 3은 그 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다. 또한, 실시예 중의 물성은 이하의 방법에 의해 측정하였다.

[0431]

점도 평균 분자량(Mv), 막 두께, 기공률, 공기 투과도, 천공 강도, 무기 충전재의 가소제 함유량은, 상기 본 실시 형태 2의 실시예와 동일한 방법에 의해 측정하였다.

[0432]

(1) 융점(°C)

[0433]

시마즈 세이사꾸쇼제 DSC60을 사용하여 측정하였다. 시료를 3mg 채취하여 측정 샘플로서 이용하였다. 이것을 직경 5mm의 알루미늄제 오픈 샘플 팬에 갈아 채우고, 클램핑 커버를 태워 샘플 실러에 의해 알루미늄 팬 내에 고정하였다. 질소 분위기 하에 승온 속도 10℃/min으로 30℃부터 200℃까지를 측정하여 용해 흡열 곡선을 얻었다. 얻어진 용해 흡열 곡선에 대하여 85℃ 내지 175℃의 범위에 직선 베이스 라인을 설정하고, 이러한 직선 베이스 라인과 흡열 용해 곡선으로 둘러싸여지는 부분의 면적으로부터 열량을 산출하고, 이것을 시료 질량당으로 환산하여 용해열을 산출하였다. 또한, 동일하게 하여 용해열  $\Delta H$ 와 흡열 용해 곡선에서의 극소값의 온도를 용점으로 하여 측정하였다.

[0434]

(2) 무기 입자의 일차 입경(nm)

[0435]

적층 세퍼레이터로부터 측정 대상을 채취하고, 주사형 전자 현미경을 이용하여 30000배로 관찰하여 세로  $3.0\mu\text{m}$ .



가로 3.0 $\mu$ m의 시야상 중에서 무기 입경을 확인하였다. 또한, 「일차 입경」이란, 개개의 입자가 단독으로 매트릭스 중에 분산되어 있는 상태에서의 입경, 또는 응집되어 있어도 그 안에서 구성되어 있는 최소의 입경을 의미한다. 또한, 측정값은 10점의 관찰값의 평균값으로 하였다.

[0436] (3) 사이클 특성(%/100회)

[0437] a. 정극의 제조

[0438] 정극 활물질로서 리튬 코발트 복합 산화물(LiCoO<sub>2</sub>) 92.2질량%, 도전체로서 인편상 흑연과 아세틸렌 블랙을 각각 2.3질량%, 결합제로서 폴리불화비닐리덴(PVDF) 3.2질량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 중에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 정극 집전체가 되는 두께 20 $\mu$ m의 알루미늄박의 한쪽면에 다이 코터로 도포하고, 130℃에서 3분간 건조한 후, 롤 프레스기로 압축 성형하였다. 이 때, 정극의 활물질 도포량은 250g/m<sup>2</sup>, 활물질 벌크 밀도는 3.00g/cm<sup>3</sup>가 되도록 하였다.

[0439] b. 부극의 제조

[0440] 부극 활물질로서 인조 흑연 96.9질량%, 결합제로서 카르복시메틸셀룰로오스의 암모늄염 1.4질량%와 스티렌-부타디엔 공중합체 라텍스 1.7질량%를 정제수 중에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 부극 집전체가 되는 두께 12 $\mu$ m의 동박의 한쪽면에 다이 코터로 도포하고, 120℃에서 3분간 건조한 후, 롤 프레스기로 압축 성형하였다. 이 때, 부극의 활물질 도포량은 106g/m<sup>2</sup>, 활물질 벌크 밀도는 1.35g/cm<sup>3</sup>가 되도록 하였다.

[0441] c. 비수전해액의 제조

[0442] 에틸렌카보네이트:에틸메틸카보네이트=1:2(부피비)의 혼합 용매에 용질로서 LiPF<sub>6</sub>을 농도 1.0mol/L가 되도록 용해시켜 제조하였다.

[0443] d. 전지 조립

[0444] 세퍼레이터를 30mm $\phi$ , 정극 및 부극을 16mm $\phi$ 의 원형으로 잘라내고, 정극과 부극의 활물질면이 대향하도록 부극, 세퍼레이터, 정극의 순으로 중첩하고, 덮개를 갖는 스테인리스 금속제 용기에 수납하였다. 용기와 덮개는 절연되어 있고, 용기는 부극의 동박과, 덮개는 정극의 알루미늄박과 접해 있었다. 이 용기 내에 상기한 비수전해액을 주입하여 밀폐하였다. 실온에서 하루 방치한 후, 25℃ 분위기 하에 2.0mA(0.33C)의 전류값으로 전지 전압 4.2V까지 충전하고, 도달 후 4.2V를 유지하도록 하여 전류값을 2.0mA로부터 줄이기 시작한다고 하는 방법으로 함께 8시간 전지 제조 후의 최초의 충전을 행하였다. 계속해서 2.0mA(0.33C)의 전류값으로 전지 전압 3.0V까지 방전하였다.

[0445] e. 용량 유지율(%)

[0446] 충방전은 60℃ 분위기 하에서 100사이클 실시하였다. 충전은 6.0mA(1.0C)의 전류값으로 전지 전압 4.2V까지 충전하고, 도달 후 4.2V를 유지하도록 하여 전류값을 6.0mA로부터 줄이기 시작한다고 하는 방법으로 함께 3시간 충전하였다. 방전은 6.0mA(1.0C)의 전류값으로 전지 전압 3.0V까지 방전하였다. 100사이클째의 방전 용량과 1사이클째의 방전 용량으로부터 용량 유지율을 산출하였다. 용량 유지율이 높은 경우, 양호한 사이클 특성을 갖는 것으로 평가하였다.

[0447] (4) 고온 보존 특성 평가(%)

[0448] 상기 a 내지 d와 같이 조립한 간이 전지를 25℃ 분위기 하에 3mA(약 0.5C)의 전류값으로 전지 전압 4.2V까지 충전하고, 도달 후 4.2V를 유지하도록 하여 전류값을 3mA로부터 줄이기 시작한다고 하는 방법으로 함께 6시간의 충전을 행하였다. 그리고, 3mA의 전류값으로 전지 전압 3.0V까지 방전하였다.

[0449] 다음에 25℃ 분위기 하에 6mA(약 1.0C)의 전류값으로 전지 전압 4.2V까지 충전하고, 도달 후 4.2V를 유지하도록 하여 전류값을 6mA로부터 줄이기 시작한다고 하는 방법으로 함께 3시간 충전을 행하였다. 그리고, 6mA의 전류값으로 전지 전압 3.0V까지 방전한다. 이 때의 방전 용량을 A(mAh)로 하였다.

[0450] 다음에 25℃ 분위기 하에 6mA(약 1.0C)의 전류값으로 전지 전압 4.2V까지 충전하고, 도달 후 4.2V를 유지하도록 하여 전류값을 6mA로부터 줄이기 시작한다고 하는 방법으로 함께 3시간 충전을 행하였다. 충전 상태로 유지한 셀을 60℃ 분위기 하에서 7일간 유지하였다. 그 후 셀을 취출하고 25℃ 분위기 하에 6mA의 전류값으로 전지 전압 3.0V까지 방전하였다. 다음에 25℃ 분위기 하에 6mA(약 1.0C)의 전류값으로 전지 전압 4.2V까지 충전하고,



도달 후 4.2V를 유지하도록 하여 전류값을 6mA로부터 줄이기 시작한다고 하는 방법으로 함께 3시간 충전을 행하였다. 그리고, 6mA의 전류값으로 전지 전압 3.0V까지 방전하였다. 이 때의 방전 용량을 B(mAh)로 하였다. B의 A에 대한 비율로부터 용량 유지율을 고온 보존 특성으로서 산출하였다.

[0451] (5) 섯다운 온도(℃), 쇼트 온도(℃)

[0452] 도 1의 (A)에 섯다운 온도의 측정 장치의 개략도를 도시한다. 도면 부호 1은 미다공막(측정 대상으로서의 적층 세퍼레이터)이고, 2A 및 2B는 두께 10 $\mu$ m의 니켈박이고, 3A 및 3B는 유리판이다. 도면 부호 4는 전기 저항 측정 장치(안도 덴끼제 LCR 미터 「AG-4311」(상표))이고 니켈박(2A, 2B)과 접속되어 있다. 도면 부호 5는 열전대이고 온도계(6)와 접속되어 있다. 도면 부호 7은 데이터 콜렉터이고, 전기 저항 장치(4) 및 온도계(6)와 접속되어 있다. 도면 부호 8은 오븐이고, 미다공막을 가열한다.

[0453] 더 상세하게 설명하면, 도 1의 (B)에 도시한 바와 같이 니켈박(2A) 상에 미다공막(1)을 겹쳐 세로 방향으로 「테플론(등록 상표)」 테이프(도면의 사선부)로 니켈박(2A)에 고정한다. 미다공막(1)에는 전해액으로서 1mol/리터의 붕불화리튬 용액(용매: 프로필렌카보네이트/에틸렌카보네이트/ $\gamma$ -부틸락톤=1/1/2)이 함침되어 있다. 니켈박(2B) 상에는 도 1의 (C)에 도시한 바와 같이 「테플론(등록 상표)」 테이프(도면의 사선부)를 접합시켜 박(2B)의 중앙 부분에 15mm $\times$ 10mm의 창 부분을 남기고 마스킹하였다.

[0454] 니켈박(2A)과 니켈박(2B)을 미다공막(1)을 사이에 끼우는 형태로 중첩시키고, 또한 그의 양측으로부터 유리판(3A, 3B)에 의해 2매의 니켈박을 끼워 넣었다. 이 때, 박(2B)의 창 부분과 미다공막(1)이 상대하는 위치로 오도록 하였다.

[0455] 2매의 유리판은 시판 중인 더블 클립 사이에 끼움으로써 고정하였다. 열전대(5)는 「테플론(등록 상표)」 테이프 유리판에 고정하였다.

[0456] 이러한 장치로 연속적으로 온도와 전기 저항을 측정하였다. 또한, 온도는 25℃부터 200℃까지 2℃/min의 속도로 승온시키고, 전기 저항값은 1V, 1kHz의 교류로 측정하였다. 섯다운 온도란, 미다공막의 전기 저항값이 10<sup>3</sup>Ω에 도달할 때의 온도에서 막이 섯다운하고, 구멍이 폐색 상태에 도달한 후, 다시 임피던스가 10<sup>3</sup>Ω을 하회한 시점의 온도를 쇼트 온도로 하였다.

[0457] (6) 공중합된 단량체의 함유율

[0458] 프로필렌 공중합체 중의 공단량체(에틸렌 및  $\alpha$ -올레핀)의 동정, 및 그 함유율의 측정은 카르만(C. J. Carman) 등에 의해 보고되어 있는 13C-NMR법에 의한 방법(Macromolecules, 10, 537(1977)을 바탕으로 행하였다.

[0459] (7) 평균 공경

[0460] 모세관 내부의 유체는, 유체의 평균 자유 공경이 모세관의 공경보다 작을 때에는 포이쉴리의 흐름, 클 때에는 크누센의 흐름에 따르는 것이 알려져 있다. 여기서, 공기 투과도 측정에서의 공기의 흐름이 크누센의 흐름, 상온에서의 물 투과도 측정에서의 물의 흐름이 포이쉴리의 흐름에 따른다고 가정하면, 평균 공경 d(m) 및 구멍 굴곡률  $\tau$ (무차원)는 공기의 투과 속도 상수 R<sub>gas</sub>, 물의 투과 속도 상수 R<sub>liq</sub>, 물의 점도  $\eta$ (Pa·sec), 표준 압력 Ps(101325Pa), 기공률  $\epsilon$ (무차원), 막 두께 L(m), 기체의 분자 속도 v(m/sec)로부터 다음 식을 이용하여 구할 수 있다;

$$d=2v(R_{liq}/R_{gas})(16\eta/3)(1/Ps)$$

[0462] 여기서, R<sub>gas</sub>는 공기 투과도(sec)로부터 다음 식을 이용하여 구해진다;

$$R_{gas}(m^3/(m^2 \cdot sec \cdot Pa))=0.0001/\text{공기 투과도}/0.0006424/(0.01276 \times 101325)$$

[0464] 또한, R<sub>liq</sub>는 물 투과도(cm<sup>3</sup>/(cm<sup>2</sup>·sec·Pa))로부터 다음 식을 이용하여 구해진다.

$$R_{liq}(m^3/m^2 \cdot sec \cdot Pa)=\text{물 투과도}/1000000/0.0001$$

[0466] 상기 수식식 중의 물 투과도는 이하와 같이 하여 측정한다;

[0467] 직경 42mm의 스테인리스제의 투액 셀에, 미리 에탄올에 침지해 둔 미다공막을 세트하고, 상기 막의 에탄올을 물로 세정한 후, 약 50000Pa의 압력차로 물을 투과시켜 120초간 경과하였을 때의 물 투과량(cm<sup>3</sup>)으로부터 단위 시

간, 단위 압력, 단위 면적당의 물 투과량을 계산하여, 이것을 물 투과도( $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ )로 한다.

[0468] 또한,  $v$ 는 기체 상수  $R(8.314\text{J/mol} \cdot \text{K})$ , 절대 온도  $T(\text{K})$ , 원주율  $\pi$ , 기체의 평균 분자량  $M(=2.896 \times 10^{-2})(\text{kg/mol})$ 으로부터 다음 식을 이용하여 구해진다;

[0469]  $v^2 = 8RT / \pi M$

[0470] [실시예 3-1]

[0471] 점도 평균 분자량 40만의 폴리프로필렌(융점  $163^\circ\text{C}$ ) 50.4질량부, 점도 평균 분자량 25만, 에틸렌 함유량 5질량%, 융해열  $70\text{J/g}$ 의 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체(융점  $140^\circ\text{C}$ ) 12.6질량부, 핵제로서 비스(p-에틸벤질리덴)소르비톨 0.3질량부, 산화 방지제로서 테트라키스-[메틸렌-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 0.2질량부, 파라핀유(마쯔무라 세끼유 갱쥬소재: P350P, 가소제 밀도  $0.868\text{g/cm}^3$ ) 63질량부를 배합하여 원료를 제조하였다. 배합물을 회분식 용융 혼련기(도요 세끼사제: 라보플라스트 밀)를 이용하여  $200^\circ\text{C} \cdot 50\text{rpm}$ 으로 10분간 혼련하였다. 얻어진 혼련물을  $200^\circ\text{C}$ 의 가열 프레스에서 5MPa로 성형하여 3분간 그대로 열 처리한 후,  $25^\circ\text{C}$ 로 제어된 수냉 프레스에서 5MPa로 냉각하여 두께  $500\mu\text{m}$ 의 시트로 하였다. 이것을 동시 이축 연신기(도요 세끼사제)를 이용하여 5×5배로  $125^\circ\text{C}$ 에서 연신하고, 그 후 염화메틸렌으로 파라핀유를 추출 제거하여 건조시켰다. 얻어진 폴리에틸렌 미다공막의 물성을 표 5에 나타낸다.

[0472] [실시예 3-2 내지 3-8, 비교예 3-1 내지 3-4]

[0473] 표 5에 나타내는 조건 이외에는 실시예 3-1과 동일하게 하여 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 얻어진 폴리에틸렌 미다공막의 물성을 표 5에 나타낸다.

[0474] 또한, 무기 충전제로서 사용되는 실리카의 함유량은  $200\text{mL}/100\text{g}$ 이다.

[0475] 또한, 사용되는 고밀도 폴리에틸렌의 점도 평균 분자량은 25만, 융점은  $137^\circ\text{C}$ 이다.

[0476] [실시예 3-9]

[0477] 표면층의 원료로서 점도 평균 분자량 40만의 폴리프로필렌(융점  $163^\circ\text{C}$ ) 50.4질량부, 점도 평균 분자량 25만, 에틸렌 함유량 5질량%의 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체(융점  $140^\circ\text{C}$ , 융해열  $70\text{J/g}$ ) 12.6질량부, 핵제로서 비스(p-에틸벤질리덴)소르비톨 0.3질량부, 산화 방지제로서 테트라키스-[메틸렌-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 0.2질량부를 배합하여 원료를 제조하였다.

[0478] 중간층의 원료로서 점도 평균 분자량 25만, 융점  $137^\circ\text{C}$ 의 고밀도 폴리에틸렌 1을 14.25질량부, 점도 평균 분자량 70만, 융점  $137^\circ\text{C}$ 의 고밀도 폴리에틸렌 2를 14.25질량부, 점도 평균 분자량 40만, 융점  $163^\circ\text{C}$ 의 폴리프로필렌 1.5질량부, 산화 방지제로서 테트라키스-[메틸렌-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 0.2질량부를 배합하여 원료를 제조하였다.

[0479] 각 배합물은 2대의 구경 25mm, L/D=48의 이축 압출기 피더를 통하여 투입하였다. 또한, 표면층에는 유동 파라핀 63질량부, 중간층에는 68질량부를 사이드 피드로 각각의 압출기에 주입하고, 양쪽 표면층, 중간층의 압출량이 각각 1시간당 4kg, 16kg이 되도록 조정하여  $200^\circ\text{C}$ , 200rpm의 조건에서 혼련한 후, 압출기 선단에 부착된 공압출(2층 3층)이 가능한 T 다이로부터  $200^\circ\text{C}$ 의 조건에서 압출하였다. 즉시, 표면 온도  $90^\circ\text{C}$ 로 제어된 물에 압출하고, 또한 표면 온도  $25^\circ\text{C}$ 로 제어된 물로 냉각시켜 두께 1.4mm의 시트를 성형하였다. 이 시트를 동시 이축 연신기로  $125^\circ\text{C}$ 의 조건에서 7×7배로 연신한 후, 염화메틸렌에 침지하여 유동 파라핀을 추출 제거한 후 건조하고, 텐터 연신기에 의해  $120^\circ\text{C}$ 의 조건에서 가로 방향으로 1.5배 연신하였다. 그 후, 이 연신 시트를  $125^\circ\text{C}$ 에서 13% 폭 방향으로 완화하여 열 처리를 행하여 표면층의 2층이 동일한 조성이고, 중간층이 상이한 조성의 2층 3층 구조를 갖는 미다공막을 얻었다. 얻어진 미다공막의 물성을 표 6에 나타낸다.

[0480] [실시예 3-10 내지 3-21, 비교예 3-5 내지 3-8]

[0481] 표 6에 나타내는 조건 이외에는 실시예 3-9와 동일하게 하여 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 얻어진 폴리에틸렌 미다공막의 물성을 표 6에 나타낸다.

[0482] [실시예 3-22]

[0483] 폴리올레핀 제1 미다공층의 원료를 점도 평균 분자량 40만의 폴리프로필렌(융점  $163^\circ\text{C}$ )을 24.4질량부, 점도 평균 분자량 25만, 에틸렌 함유량 5질량%의 프로필렌-에틸렌 공중합체(융점  $160^\circ\text{C}$ )를 1.2질량부, 점도 평균 분자

량 25만의 고밀도 폴리에틸렌(융점 137℃)을 5.9질량부, 점도 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌(융점 120℃)을 0.5질량부, 평균 일차 입경이 15nm인 실리카를 8질량부로 한 것 이외에는 실시예 3-9와 동일하게 하여 2층 3층 구조를 갖는 미다공막을 얻었다.

[0484] 얻어진 적층 세퍼레이터는 첫다운 특성이 우수하였다.

[0485] 또한, 무기 충전재로서 사용되는 실리카의 함유량은 200mL/100g이다.

표 5

검출	검출															
	검출	검출	검출	검출	검출	검출	검출	검출	검출	검출	검출	검출	검출	검출	검출	검출
필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터
	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터	필터

\*1) 필터용량 수치가 필터용량 수치가, 무기 충전재 및 기공체의 총합에서 차지하는 비율

[0486]

표 6

시험 항목	시험 방법	시험 결과 (단위: mm, g, ml, %, °C, s, min, sec, ms, μm																			
-------	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

\* 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 무기 충전제 및 가소제 함유 복합 수지, 무기 충전제 및 가소제 함유 복합 수지

[0487]

[0488]

[0489]

[0490]

[0491]

[0492]

[0493]

표 5, 6의 결과로부터 명확한 바와 같이, 본 실시 형태 3의 미다공막은 축전 디바이스의 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 세퍼레이터로서 바람직하다.

[본 실시 형태 4]

다음에, 실시예 및 비교예를 들어 본 실시 형태 4를 보다 구체적으로 설명하지만, 본 실시 형태 4는 그 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다. 또한, 실시예 중의 물성은 이하의 방법에 의해 측정하였다.

점도 평균 분자량(Mv), 융점, 무기 입자의 일차 입경, 막 두께, 기공률, 공기 투과도, 천공 강도, 사이클 특성, 고온 보존 특성 평가, 섯다운 온도, 쇼트 온도, 공중합된 단량체의 함유율, 무기 충전제의 가소제 함유량은 상기 본 실시 형태 2 및 3의 실시예와 동일한 방법에 의해 측정하였다.

[실시예 4-1]

점도 평균 분자량 40만의 폴리프로필렌(융점 163°C) 12.9질량부, 점도 평균 분자량 25만, 에틸렌 함유량 5질량%의 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체(융점 140°C) 5.7질량부, 점도 평균 분자량 25만의 고밀도 폴리에틸렌(융점 137°C) 8.0질량부, 실리카(흡유량 200ml/100g) 8질량부, 핵제로서 비스(p-에틸벤질리덴)소르비톨 0.3질량부, 산화 방지제로서 테트라키스-[메틸렌-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 0.2질량부, 과라핀 유(마쯔무라 세키유 갱규소재: P350P, 가소제 밀도 0.868g/cm<sup>3</sup>) 62질량부를 배합하여 원료를 제조하였다. 배합물을 회분식 용융 혼련기(도요 세키사제: 라보플라스트 밀)를 이용하여 200°C·50rpm으로 10분간 혼련하였다. 얻어진 혼련물을 200°C의 가열 프레스에서 5MPa로 성형하여 3분간 그대로 열 처리를 한 후, 25°C로 제어된 수냉

프레스에서 5MPa로 냉각하여 두께 500 $\mu$ m의 시트로 하였다. 이것을 동시 이축 연신기(도요 세끼사제)를 이용하여 5×5배로 125℃에서 연신하고, 그 후 염화메틸렌으로 파라핀유를 추출 제거하여 건조시켰다. 얻어진 폴리에틸렌 미다공막의 물성을 표 7에 나타낸다.

[0494] [실시예 4-2 내지 4-6, 비교예 4-1 내지 4-3]

[0495] 표 7에 나타내는 조건 이외에는 실시예 4-1과 동일하게 하여 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 얻어진 폴리에틸렌 미다공막의 물성을 표 7에 나타낸다.

[0496] [실시예 4-7]

[0497] 표면층의 원료로서 점도 평균 분자량 40만의 폴리프로필렌(융점 163℃) 16.3질량부, 점도 평균 분자량 25만, 에틸렌 함유량 5질량%의 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체(융점 140℃, 용해열 70J/g) 7.2질량부, 점도 평균 분자량 25만의 고밀도 폴리에틸렌(융점 137℃) 10.1질량부, 실리카(흡유량 200ml/100g) 14.4질량부, 액체로서 비스(p-에틸벤질리덴)소르비톨 0.3질량부, 산화 방지제로서 테트라키스-[메틸렌-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 0.2질량부, 가소제로서 유동 파라핀(마쯔무라 세끼유 경유쇼제: P350P) 17.3질량부를 믹서로 교반하여 원료를 제조하였다.

[0498] 중간층의 원료로서 점도 평균 분자량 25만, 융점 137℃의 고밀도 폴리에틸렌 1을 14.25질량부, 점도 평균 분자량 70만, 융점 137℃의 고밀도 폴리에틸렌 2를 14.25질량부, 점도 평균 분자량 40만, 융점 163℃의 폴리프로필렌 1.5질량부, 산화 방지제로서 테트라키스-[메틸렌-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 0.2질량부를 배합하여 원료를 제조하였다.

[0499] 각 배합물은 2대의 구경 25mm, L/D=48의 이축 압출기 피더를 통하여 투입하였다. 또한, 표면층에는 유동 파라핀 60질량부, 중간층에는 70질량부를 사이드 피드로 각각의 압출기에 주입하고, 양쪽 표면층, 중간층의 압출량이 각각 1시간당 4kg, 16kg이 되도록 조정하여 200℃, 200rpm의 조건에서 혼련한 후, 압출기 선단에 부착된 공압출(2종 3층)이 가능한 T 다이로부터 220℃의 조건에서 압출하였다. 즉시, 표면 온도 70℃로 제어된 물에 압출하고, 또한 표면 온도 25℃로 제어된 물로 냉각시켜 두께 1.4mm의 시트를 성형하였다. 이 시트를 동시 이축 연신기로 125℃의 조건에서 7×7배로 연신한 후, 염화메틸렌에 침지하여 유동 파라핀을 추출 제거한 후 건조하고, 텐터 연신기에 의해 125℃의 조건에서 가로 방향으로 1.5배 연신하였다. 그 후, 이 연신 시트를 132℃에서 21% 폭 방향으로 완화하여 열 처리를 행하여 표면층의 2층이 동일한 조성이고, 중간층이 상이한 조성의 2종 3층 구조를 갖는 미다공막을 얻었다. 얻어진 미다공막의 물성을 표 8에 나타낸다.

[0500] [실시예 4-8 내지 4-17, 비교예 4-4 내지 4-6]

[0501] 표 8에 나타내는 조건 이외에는 실시예 4-7과 동일하게 하여 폴리에틸렌 미다공막을 얻었다. 얻어진 폴리에틸렌 미다공막의 물성을 표 8에 나타낸다.

[0502] [실시예 4-18]

[0503] 폴리올레핀 제1 미다공층의 원료를 점도 평균 분자량 40만의 폴리프로필렌(융점 163℃)을 24.4질량부, 점도 평균 분자량 25만, 에틸렌 함유량 5질량%의 프로필렌-에틸렌 공중합체(융점 160℃)를 1.2질량부, 점도 평균 분자량 25만의 고밀도 폴리에틸렌(융점 137℃)을 5.9질량부, 점도 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌(융점 120℃)을 0.5질량부, 평균 일차 입경이 15nm인 실리카를 8질량부로 한 것 이외에는 실시예 4-7과 동일하게 하여 2종 3층 구조를 갖는 미다공막을 얻었다.

[0504] 얻어진 적층 세퍼레이터는 섀다운 특성이 우수하였다.



丑 7

[illegible][illegible]

Ⅴ 8

[illegible]

- 물리올림 수치가 물리올림 수치, 무기 총전차 및 가소제의 총량에서 차지하는 비율

- [0507] 표 7, 8의 결과로부터 명확한 바와 같이, 본 실시 형태 4의 미다공막은 축전 디바이스의 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 세퍼레이터로서 바람직하다.
- [0508] 본 출원은 2009년 3월 9일에 일본국 특허청에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2009-054795), 2009년 3월 17일에 일본국 특허청에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2009-064533), 2009년 12월 10일에 일본국 특허청에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2009-280486), 2009년 12월 10일에 일본국 특허청에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2009-280488), 2010년 2월 3일에 일본국 특허청에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2010-021859) 및 2010년 2월 3일에 일본국 특허청에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2010-022481)에 기초하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 인용된다.
- [0509] <산업상 이용가능성>
- [0510] 본 발명에 따르면, 내열성, 사이클 특성 및 젃다운 특성을 고도의 차원에서 양립하는 세퍼레이터가 제공된다. 이러한 세퍼레이터는, 특히 리튬 이온 전지용 세퍼레이터로서의 산업상 이용 가능성을 갖는다.
- [0511] 또한, 본 발명에 따르면, 축전 디바이스의 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 세퍼레이터로서 바람직한 폴리올레핀 미다공막이 제공된다.

### 부호의 설명

- [0512] 1: 미다공막
- 2A, 2B: 두께 10 $\mu$ m의 니켈박
- 3A, 3B: 유리판
- 4: 전기 저항 측정 장치
- 5: 열전대
- 6: 온도계
- 7: 데이터 콜렉터
- 8: 오븐

도면

도면1

