

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

H01M 2/16 (2006.01)

C08J 9/36 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0101541

(43) 공개일자 2006년09월25일

(21) 출원번호 10-2006-7012026

(22) 출원일자 2006년06월16일

번역문 제출일자 2006년06월16일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/017061

(87) 국제공개번호 WO 2005/049318

국제출원일자 2004년11월17일

국제공개일자 2005년06월02일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00389841 2003년11월19일 일본(JP)

(71) 출원인 토넨카가쿠 가부시카가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 가이간 1쵸메 16반 1고

(72) 발명자 야마다, 카즈히로
일본국, 토치기-켄, 나스시오바라-시, 잇쿠-쵸, 1480-23
코노, 코이치
일본국, 사이타마-켄, 아사카-시, 미하라 3-쵸메, 29-10,404

(74) 대리인 특허법인세신

심사청구 : 없음

(54) 복합 미다공막 및 그 제조 방법과 용도

요약

폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, (a) 겹화 가능한 불소 수지와, (b) 그 양용제와, (c) 쌍극자 모멘트가 1.8 Debye 이하인 비용제를 포함하는 혼합액을 도포하고 건조하여 상기 불소 수지의 다공질체로 이루어지는 피복층을 형성함에 따라 얻어지는 복합 미다공막은, 상기 피복층에 원주상의 관통공이 형성되어 있어, 투과성, 전극에 대한 접촉성, 기계적 강도, 내열 수축성, 셋 다운 특성 및 델트 다운 특성의 밸런스가 우수하다.

대표도

도 1

색인어

복합 미다공막, 폴리올레핀 미다공막, 전지용 세퍼레이터

명세서

기술분야

본 발명은 복합 미다공막(微多孔膜) 및 그 제조 방법과 용도에 관한 것이고, 특히 투과성, 전극에 대한 접착성, 기계적 강도, 내열 수축성, 섯 다운(shut down) 특성 및 멜트 다운(melt down) 특성의 밸런스가 우수한 복합 미다공막 및 그 제조 방법과 용도에 관한 것이다.

배경기술

폴리올레핀 미다공막은, 리튬 전지용을 비롯한 전지용 세퍼레이터, 각종 콘덴서용 격막, 각종 필터, 투습 방수 의료(衣料), 역 침투 여과막, 한외 여과막, 정밀 여과막 등의 각종 용도로 폭 넓게 이용되고 있다.

리튬 이차 전지용 및 리튬 이온 전지용의 세퍼레이터에는, 외부 회로의 단락, 과충전 등에 의해 발생하는 전지의 발열, 발화, 파열 사고 등을 방지하기 위하여, 이상(異常)시의 발열에 따라 세공(細孔)이 폐색되어 전지 반응을 정지하는 기능과 함께, 고온이 되어도 형상을 유지하여 정극(正極) 물질과 부극(負極) 물질이 직접 반응하는 위험한 사태를 방지하는 기능이 요구된다. 그러나 현재 세퍼레이터로서 널리 사용되고 있는, 제조 시에 연신(延伸)을 수반하는 폴리올레핀 미다공막에는, 고온에서의 형상 유지 특성이 낮다는 문제가 있다.

휴대용 전자 기기나 노트형 퍼스널 컴퓨터의 소형화 및 경량화에 수반하여 리튬 이온 이차 전지는 박형화(薄型化) 및 고용량화가 도모되고 있는데, 그것에 수반하는 전지 용량의 저하, 전극간의 단락, 사이클 성능의 저하 등을 방지하기 위하여, 세퍼레이터에는 전극에 대한 접착성의 향상도 요구되고 있다. 그러나 이 점에 관해서도 종래의 폴리올레핀 미다공막은 불충분하다.

이온 전도성 및 전극에 대한 접착성이 양립하는 세퍼레이터로서, 특개 2001-118558호는, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에 $5\mu\text{m}$ 이하의 두께인 이온 전도성 폴리머(polymer)층이 50% 이하의 표면 피복율로 점재(點在)하는 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터를 제안하고 있다. 그러나 이 세퍼레이터의 제조 방법은, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, 단순히 이온 전도성 폴리머의 용액을 도포하고 건조하는 것이므로, 이온 전도성 폴리머층의 공경(孔徑) 제어가 곤란한 경우가 있어, 얻어지는 세퍼레이터의 투과성이 불충분해져 버릴 우려가 있었다.

섯 다운 특성과 전해액 유지성이 양립하는 세퍼레이터로서, 특개 2002-216734호는, 용점이 145°C 이하인 불화비닐리덴 함유 공중합체로 이루어지는 미다공층을 양쪽 표층에 가지고, 용점이 140°C 이하인 폴리올레핀으로 이루어지는 미다공층을 중간층으로서 가지는 삼층 구조 미다공막으로 이루어지는 리튬 전지용 세퍼레이터를 제안하고 있다. 그러나 이 세퍼레이터는, (1) 불화비닐리덴 함유 공중합체로 이루어지는 미다공막과 폴리올레핀 미다공막을 미리 제작하여, 이들을 서로 겹친 후 연신 및 압착하는 방법, 또는 (2) 상기 각 폴리머의 용액을 동시에 압출하고, 냉각에 의해 상분리(相分離) 시켜서 삼층 시트를 형성하고, 성막용(成膜用) 용제를 제거한 후 연신하거나, 연신한 후 성막용 용제를 제거하는 방법에 의해 제조된다. 상기 (1)의 방법에서는 압착에 의해 세공이 폐색하기 쉽고, 상기 (2)의 방법에서는 고무과성의 막을 얻기 위하여 고배율로 연신하지 않으면 안되어, 그 때문에 양호한 내열 수축성을 얻을 수 없다. 또한 상기 (1) 및 (2)의 어느 방법에도, 각 미다공막층의 용점이 가깝지 않으면 박리(剝離)되기 쉽다는 문제점이 있다.

전지 제조 공정에서의 전해액 주입성, 사이클 특성 등이 개선된 미다공막으로서, 본 출원인은 먼저, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에 겹화 가능한 기능성 고분자의 다공질체로 이루어지는 피복층을 형성하여 이루어지고, 다공질체의 평균 공경이 폴리올레핀 미다공막의 최대 공경보다 큰 복합막을 제안했다 [특개 2002-240215호(특허문헌 1)]. 이 복합막은 (1) 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, 양용제(良溶劑, good solvent)에 용해된 고분자 물질을 도포하고, 도포 후의 미다공막을 빈용제(貧溶劑, poor solvent)에 침지함으로써 상분리한 후 건조하는 방법, (2) 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, 양용제와 빈용제의 혼합 용제에 용해된 고분자 물질을 도포하고, 양용제를 섯적으로 증발시킴으로써 상분리한 후, 잔류하는 용제를 제거하는 방법, 또는 (3) 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, 양용제에 용해된 고분자 물질을 도포하고 냉각함으로써 상분리한 후, 건조하는 방법에 의해 제조된다.

그러나 상기 (1)의 방법에서는 빈용제로의 침지를 수반하기 때문에, 얻어지는 복합막의 피복층이 박리되기 쉽고, 얻어지는 세퍼레이터의 전극에 대한 접착성이 불충분하여, 세공의 형성도 불충분함을 알 수 있었다. 상기 (2)의 방법에서는 빈용제의 최적화가 이루어져 있지 않아, 피복층에 충분한 세공을 형성할 수 없는 경우가 있음을 알 수 있었다. 상기 (3)의 방법에서는, 양용제만을 사용하므로, 다공질체 층의 공경 제어가 곤란한 경우가 있어, 얻어지는 세퍼레이터의 투과성이 불충분해질 우려가 있었다.

폴리올레핀 미다공막은 또한, 그 특성인 미세공 구조를 활용하여, 분리막으로서 가스-가스 분리, 액(液)-액 분리, 고(固)-액 분리 등의 용도로 사용되고 있다. 분리막에는, 막 전체가 미세공 구조인 균일 구조막, 막의 표면 혹은 내부에 설치된 미세공 구조와 그것을 지지하는 성긴 세공 구조를 가지는 불균일 구조막, 미다공막층과 다공성 지지체 층으로 이루어지는 복합막 등이 있고, 이들 중에서 분리 대상에 따라 적절히 선택된다. 근래 폴리올레핀 미다공막으로 이루어지는 분리막에 대해서는, 분리 성능뿐만 아니라 기계적 강도의 향상도 요구되고 있다.

그래서 특개평 6-198146호는, 2층의 미다공막 층으로 이루어지고, 한쪽의 미다공막층이 다른쪽의 미다공막층보다 얇고, 또한 보다 미세한 공(孔) 구조를 가지는 정밀 여과막을 제안하고 있다. 이 정밀 여과막은, (1) 고분자 조성물의 용액을 미다공막 지지체에 도포하고, 상기 용액의 용제에 대하여 혼화(混和)성이나, 고분자 조성물에 대하여 비혼화성인 액체에, 도포 후의 미다공막 지지체를 침지한 후 고분자 조성물을 응고시키는 방법, 혹은 (2) 고분자 조성물중 또는 농도가 다른 2종의 고분자 조성물 용액을 동시에 압출하여 라미네이트(laminate)를 형성한 후 응고하는 방법에 의해 제조된다. 그러나 상기와 같이, 상기 (1) 및 (2)의 어느 방법으로도 2층의 미다공막층 끼리가 박리되기 쉽다.

특허문헌 1: 특개 2002-240215호 공보

발명의 상세한 설명

발명이 해결하고자 하는 과제

따라서 본 발명의 목적은, 투과성, 전극에 대한 접착성, 기계적 강도, 내열 수축성, 셋 다운 특성 및 멜트 다운 특성의 밸런스가 우수한 복합 미다공막 및 그 제조 방법과 용도를 제공하는 것이다.

과제를 해결하기 위한 수단

상기 과제를 감안하여 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, (a) 겔화 가능한 불소 수지와, (b) 그 양용제와, (c) 쌍극자 모멘트가 1.8 Debye 이하인 비용제를 포함하는 혼합액을 도포하고 건조하여, 상기 불소 수지의 다공질체로 이루어지는 피복층을 형성함으로써 얻어지는 복합 미다공막은, 상기 피복층에 원주상(圓柱狀)의 관통공이 형성되어 있어, 투과성, 전극에 대한 접착성, 기계적 강도, 내열 수축성, 셋 다운 특성 및 멜트 다운의 밸런스가 우수한 것을 발견함으로써, 본 발명에 이르게 되었다.

즉 본 발명의 복합 미다공막은, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, 겔화 가능한 불소 수지의 다공질체로 이루어지는 피복층이 형성되어 있고, 상기 피복층이 원주상의 관통공을 가지는 것을 특징으로 한다.

상기 관통공의 평균 공경은 0.1~50 μm 인 것이 바람직하고, 0.5~10 μm 인 것이 더욱 바람직하다. 상기 불소 수지는 폴리불화비닐리덴 및/또는 불화비닐리덴 공중합체인 것이 바람직하다. 불화비닐리덴 공중합체는 폴리(헥사플루오로프로필렌-불화비닐리덴) 공중합체인 것이 바람직하다. 상기 피복층의 두께는 통상 0.001~50 μm 이다.

본 발명의 바람직한 실시 태양에 의한 복합 미다공막은, 다음의 하기 물성 (1)~(7)을 가진다.

- (1) 불소 수지층의 평균 관통 공경(원주상 관통공의 평균 공경)은 폴리올레핀 미다공막의 최대 공경보다 크다.
- (2) 두께를 20 μm 으로 환산한 경우의 공기투과도(JIS P8117)는 10~1,500 초/100cc이고, 바람직하게는 20~1,500 초/100cc이다.
- (3) 핀 천공(pin puncture, 突刺) 강도는 2,500 mN/20 μm 이상이고, 바람직하게는 3,000 mN/20 μm 이상이다.
- (4) 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1시간 처리한 후의 열수축율은 길이 방향(MD) 및 폭 방향(TD) 모두 35%이고, 바람직하게는 30% 이하이다.
- (5) 셋 다운 특성에 관하여, 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1시간 처리 후의 공기투과도는 10,000 초/100cc 이상이다.
- (6) 멜트 다운 온도는 155 $^{\circ}\text{C}$ 이상이다.

(7) 전극에 대한 접착성에 관하여, 전극에 포개어 프레스기로 40℃×5분간 가열 가압하면, 전해액에 침지된 상태에서도 박리되기 어렵다.

본 발명의 복합 미다공막의 제조 방법은, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, (a) 겔화 가능한 불소 수지와, (b) 그 양용제와, (c) 쌍극자 모멘트가 1.8 Debye 이하인 비용제를 포함하는 혼합액을 도포하고 건조하여 상기 불소 수지의 다공질체로 이루어지는 피복층을 형성하는 것을 특징으로 한다.

상기 비용제는 탄소수가 6 이상인 방향족 탄화 수소, 1-부탄올, 터셔리부탄올, 및 탄소수가 5 이상인 지방족 탄화 수소로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 종인 것이 바람직하다. 상기 탄소수가 6 이상인 방향족 탄화 수소는 톨루엔, *o*-크실렌, *m*-크실렌, *p*-크실렌 및 에틸벤젠으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 종인 것이 바람직하다. 상기 양용제로서는 아세톤이 바람직하다.

복합 미다공막이 더욱 우수한 특성을 얻기 위하여, 상기 폴리올레핀 미다공막은 하기 조건 (8)~(14)를 만족시키는 것이 바람직하다.

(8) 공공율(空孔率)은 25~95%이다.

(9) 두께를 20 μ m로 환산한 경우의 공기투과도(JIS P8117)는, 1,500 초/100cc 이하이다.

(10) 평균 관통 공경은 0.005~1 μ m이다.

(11) 인장 파단 강도는 50 MPa 이상이다.

(12) 핀 천공 강도는 2,500 mN/20 μ m 이상이다.

(13) 열 수축율(105℃/8시간)은 MD 방향 및 TD 방향 모두 16% 이하이다.

(14) 두께는 5~200 μ m이다.

복합 미다공막이 더욱 우수한 특성을 얻기 위하여, 상기 폴리올레핀은 하기 조건 (15)~(22)를 만족시키는 것이 바람직하다.

(15) 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌을 포함한다.

(16) 상기 (15)에 기재된 폴리에틸렌은 초고분자량 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌 및 저밀도 폴리에틸렌으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 종이다.

(17) 상기 (15) 또는 (16)에 기재된 폴리에틸렌은 질량 평균 분자량 (Mw)이 5×10^5 이상인 초고분자량 폴리에틸렌이다.

(18) 상기 (17)에 기재된 초고분자량 폴리에틸렌의 Mw은 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ 의 범위 내이다.

(19) 상기 (15)~(18)의 어느 하나에 기재된 폴리올레핀의 질량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비 Mw/Mn(분자량 분포)는 5~300이다.

(20) 상기 (15)~(19)의 어느 하나에 기재된 폴리올레핀은 폴리에틸렌 조성물을 포함한다.

(21) 상기 (20)에 기재된 폴리에틸렌 조성물은 Mw가 5×10^5 이상인 초고분자량 폴리에틸렌과 Mw가 1×10^4 이상 5×10^5 미만인 고밀도 폴리에틸렌으로 이루어진다.

(22) 상기 (15)~(21)의 어느 하나에 기재된 폴리올레핀은 섯 다운 기능(전지 내부의 온도 상승시에 발화 등의 사고를 방지하기 위하여, 미다공막이 용융하여 미다공을 막아 전류를 차단하는 기능)을 부여하는 것을 목적으로 하고, 분기상(分岐狀)

저밀도 폴리에틸렌, 직쇄상(直鎖狀) 저밀도 폴리에틸렌, 싱글 사이트(single site) 촉매를 이용하여 제조된 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 및 분자량이 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ 인 저분자량 폴리에틸렌으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 종이 첨가된 폴리올레핀 조성물이다.

본 발명의 복합 미다공막은 전지용 세퍼레이터로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[1] 폴리올레핀 미다공막

(1) 폴리올레핀

폴리올레핀은 단일물 또는 2종 이상의 폴리올레핀으로 이루어지는 조성물 중 어느 쪽이라도 무방하다. 폴리올레핀은 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌을 포함하는 것이 바람직하다. 폴리올레핀의 질량 평균 분자량(Mw)은 특별히 제한되지 않으나, 통상 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ 이고, 바람직하게는 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ 이고, 보다 바람직하게는 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ 이다.

폴리에틸렌으로서는, 초고분자량 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌 및 저밀도 폴리에틸렌을 들 수 있다. 이들 폴리에틸렌은 에틸렌의 단독 중합체 뿐만 아니라, 다른 α -올레핀을 소량 함유하는 공중합체라도 무방하다. 에틸렌 이외의 다른 α -올레핀으로는, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 펜텐-1, 4-메틸 펜텐-1, 옥텐, 초산 비닐, 메타크릴산 메틸, 스티렌 등이 적합하다. 그 중에서도 폴리에틸렌으로서는 초고분자량 폴리에틸렌이 바람직하다. 초고분자량 폴리에틸렌의 Mw는 5×10^5 이상인 것이 바람직하고, $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ 의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ 의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 초고분자량 폴리에틸렌의 Mw를 15×10^6 이하로 함으로써 용융 압출을 용이하게 할 수 있다.

폴리올레핀은 폴리에틸렌 조성물을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 폴리에틸렌 조성물로서는, Mw가 다른 2종 이상의 초고분자량 폴리에틸렌끼리의 조성물, 동일한 고밀도 폴리에틸렌끼리의 조성물, 동일한 중밀도 폴리에틸렌끼리의 조성물, 또는 동일한 저밀도 폴리에틸렌끼리의 조성물을 이용해도 무방하고, 초고분자량 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌 및 저밀도 폴리에틸렌으로 이루어지는 그룹으로부터 2종 이상 선택된 폴리에틸렌의 혼합 조성물을 이용해도 전혀 지장이 없다. 그 중에서도 폴리에틸렌 조성물로서는, Mw가 5×10^5 이상인 초고분자량 폴리에틸렌과, Mw가 1×10^4 이상 $\sim 5 \times 10^5$ 미만인 폴리에틸렌으로 이루어지는 폴리에틸렌 조성물이 바람직하다. Mw가 1×10^4 이상 $\sim 5 \times 10^5$ 미만인 폴리에틸렌으로서는, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌 및 저밀도 폴리에틸렌 모두 이용할 수 있는데, 특히 고밀도 폴리에틸렌을 이용하는 것이 바람직하다. Mw가 1×10^4 이상 $\sim 5 \times 10^5$ 미만인 폴리에틸렌은 Mw가 다른 것을 2종 이상 이용해도 무방하고, 밀도가 다른 것을 2종 이상 이용해도 무방하다. 폴리에틸렌 조성물의 Mw의 상한을 15×10^6 이하로 함으로써 용융 압출을 용이하게 할 수 있다. 폴리에틸렌 조성물 중의 Mw가 5×10^5 이상인 초고분자량 폴리에틸렌의 함유량은, 폴리에틸렌 조성물 전체를 100 질량%로 하여 21 질량% 이상인 것이 바람직하고, 21~50 질량%인 것이 보다 바람직하다.

폴리올레핀의 질량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비 Mw/Mn(분자량 분포)는 한정적이지 않으나, 5~300의 범위 내인 것이 바람직하고, 10~100의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. Mw/Mn이 5 미만에서는 고분자량 성분이 너무 많으므로 폴리올레핀 용액의 압출이 곤란하고, Mw/Mn이 300 이상에서는 저분자량 성분이 너무 많으므로 얻어지는 미다공막의 강도가 낮다. Mw/Mn은 분자량 분포의 척도로서 이용되는 것으로서, 이 값이 클수록 분자량 분포의 폭이 크다. 즉 단일물로 이루어지는 폴리올레핀의 경우, Mw/Mn은 그 분자량 분포의 퍼짐을 나타내고, 그 값이 클수록 분자량 분포는 퍼지고(넓어지고) 있다. 단일물로 이루어지는 폴리올레핀의 Mw/Mn은 폴리올레핀을 다단 중합에 의해 제조함으로써 적절히 조정할 수 있다. 다단 중합법으로서는, 일단계에서 고분자량 성분을 중합하고, 이단계에서 저분자량 성분을 중합하는 이단 중합이 바람직하다. 폴리올레핀이 조성물인 경우, Mw/Mn이 클수록 배합하는 각 성분의 Mw의 차가 크고, 또한 작을수록 Mw의 차가 작다. 폴리올레핀 조성물의 Mw/Mn은 각 성분의 분자량이나 혼합 비율을 조정함으로써 적절히 조정할 수 있다.

본 발명의 복합 미다공막을 전지용 세퍼레이터로서 이용하는 경우, 멜트 다운 온도를 향상시키고, 또한 전지의 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여, 폴리올레핀 조성물은 폴리프로필렌을 포함하는 것이 바람직하다. 폴리프로필렌의 Mw는 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ 의 범위 내인 것이 바람직하다. 폴리프로필렌으로서는, 단독 중합체 외에, 다른 α -올레핀을 포함하는 블

록 공중합체 및/또는 랜덤 공중합체도 사용할 수 있다. 블록 공중합체 및 랜덤 공중합체가 포함하는 다른 α -올레핀으로서 는 에틸렌이 바람직하다. 폴리프로필렌의 첨가량은 폴리올레핀 조성물 전체를 100 질량부로 하여 80 질량부 이하로 하는 것이 바람직하다.

전지용 세퍼레이터 용도로서의 특성을 향상시키기 위하여, 폴리올레핀 조성물은 셋 다운 기능을 부여하는 폴리올레핀을 포함하는 것이 바람직하다. 셋 다운 기능을 부여하는 폴리올레핀으로서, 예를 들면 저밀도 폴리에틸렌을 이용할 수 있다. 저밀도 폴리에틸렌으로서, 분기상의 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선상(線狀) 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 싱글 사이트 촉매에 의해 제조된 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 및 Mw가 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3$ 의 범위 내인 저분자량 폴리에틸렌으로 이루어 지는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 종이 바람직하다. 단 그 첨가량은 폴리올레핀 전체를 100 질량부로 하여 20 질량부 이하인 것이 바람직하다. 그 첨가량이 많으면 연신하는 경우에 파단(破斷)이 일어나기 쉽다.

초고분자량 폴리에틸렌을 포함하는 폴리올레핀 조성물로서, 상기의 Mw가 1×10^4 이상 $\sim 5 \times 10^5$ 미만인 폴리에틸렌, 상 기의 멜트 다운 온도 향상용 폴리프로필렌, 및 상기의 셋 다운 기능을 부여하는 폴리올레핀 외에, Mw가 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ 인 폴리부텐-1, Mw가 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ 인 폴리에틸렌 왁스, 및 Mw가 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ 인 에틸렌- α -올레핀 공중합체로 이 루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 종을 첨가한 것을 이용해도 무방하다. 초고분자량 폴리에틸렌에 다른 폴리올레 핀을 첨가한 폴리올레핀 조성물로 하는 경우, 다른 폴리올레핀의 첨가량은 폴리올레핀 조성물 전체를 100 질량부로 하여 80 질량부 이하인 것이 바람직하다.

(2) 제조 방법

폴리올레핀 미다공막을 제조하는 데에는, 예를 들면 특공평 6-104736호에 개시된 방법을 채용할 수 있다. 단 이 방법에 한정하는 취지는 아니다. 특공평 6-104736호에 개시된 방법을 이용하면, (i) 상기 폴리올레핀에 성막용 용제를 첨가한 후, 용융 혼련(混練)하여 폴리올레핀 용액을 제조하고, (ii) 폴리올레핀 용액을 다이립으로 압출한 후, 냉각하여 겔 상(狀) 성형물을 형성하고, (iii) 얻어진 겔 상 성형물을 연신하고, (iv) 연신물을 세정 용제에 의해 세정하여 성막용 용제를 제거하 고, (v) 얻어진 막을 건조함으로써 폴리올레핀 미다공막을 제조할 수 있다.

(3) 바람직한 물성(物性)

본 발명에 이용하는 폴리올레핀 미다공막으로서, 공공율이 25~95%이고, 두께를 $20 \mu\text{m}$ 으로 환산한 경우의 공기투과도 (JIS P8117)가 1,500 초/100cc 이하이고, 평균 관통 공경이 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ 이고, 인장 파단 강도가 50 MPa 이상이고, 편 천 공 강도가 2,500 mN/ $20 \mu\text{m}$ 이상이고, 열수축율(105°C/8시간)이 길이 방향(MD) 및 폭 방향(TD) 모두 16% 이하이고, 두께 가 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.

[2] 불소 수지층

본 발명의 복합 미다공막은, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, 겔화 가능한 불소 수지의 다공질체로 이루어지는 피복 층이 형성되어 있고, 상기 피복층이 원주상의 관통공을 가진다. 폴리올레핀 미다공막에 불소 수지층을 형성함으로써, 특히 전극에 대한 접착성이 향상된다. 불소 수지층은 원주상의 세공(細孔)을 가지므로, 폴리올레핀 미다공막의 투과성을 손상시 키지 않는다. 여기서 원주상의 관통공이라는 것은, 개구부로부터 폴리올레핀 미다공막과의 접촉면까지, 거의 같은 직경의 원 형상 단면을 가지면서 거의 수직으로 관통하는 세공을 의미하고, 반드시 정확한 원주상일 필요는 없다.

원주상 관통공의 평균 공경은 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 원주상 관통공의 평균 공 경을 폴리올레핀 미다공막의 최대 공경보다 크게 하는 것이 바람직하고, 이에 따라 투과성이 한층 더 향상된다. 불소 수지 층의 두께는, 폴리올레핀의 미다공막의 평균 관통 공경이나 공공율에 따라 다르나, 통상 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ 이다. 불소 수지층의 두께가 $0.001 \mu\text{m}$ 보다 얇으면 결함이 발생하기 쉽고, 한편 $50 \mu\text{m}$ 을 넘으면 투과성이 악화될 우려가 있다.

불화 가능한 불소 수지로서는, 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐, 불화비닐리덴 공중합체 및 불화비닐 공중합체로 이루어 지는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 종을 들 수 있다. 불화비닐리덴 공중합체의 불화비닐리덴 단위 함유율, 및 불화비닐 공중합체의 불화 비닐 단위 함유율은, 각각 75질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 불 화비닐리덴 또는 불화비닐과 공중합하는 모노머(monomer)의 예로서, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 트 리플루오로프로필렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 스티렌, 염화비닐, 염화비닐리덴, 디플루오로클로로에틸렌, 개미산

(蟻酸, formate) 비닐, 초산(acetate) 비닐, 프로피온산 비닐, 낙산(酪酸, lactate) 비닐, 아크릴산 및 그 염, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 아릴, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, N-부톡시메틸아크릴아미드, 초산아릴, 초산 이소프로페닐 등을 들 수 있다.

그 중에서도 불소 수지로서는, 폴리불화비닐리덴 및 불화비닐리덴 공중합체가 바람직하다. 불화비닐리덴 공중합체로서는, 폴리(헥사플루오로프로필렌-불화비닐리덴) 공중합체가 바람직하다.

불소 수지를 가교(架橋)해도 되어, 이에 따라 복합 미다공막이 전해액을 흡수하고, 고온에서 팽윤(膨潤)한 경우의 형상 변화를 억제할 수 있다. 가교 방법으로서, 전리 방사선을 조사하는 방법, 가교제를 이용하는 방법, 가황하는(vulcanize) 방법 등을 들 수 있다. 전리 방사선으로서 α 선, β 선, γ 선, 전자선 등을 이용할 수 있다. 가교제로서는, 불포화 결합을 2개 이상 가지는 화합물, 예를 들면 부타디엔, 이소프렌 등을 들 수 있다.

불소 수지는 그래프트(graft) 중합에 의해 변성되어 있어도 무방하다. 그래프트 중합에 이용할 수 있는 화합물로서는, 예를 들면 에틸렌, 스티렌, 염화 비닐, 초산 비닐, 아크릴산, 아크릴산 메틸, 메틸비닐 케톤, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 염화 비닐리덴, 메타크릴산, 메타크릴산 메틸 등을 들 수 있다. 불소 수지를 상기와 같은 화합물을 이용한 그래프트 중합체로 함으로써, 전극에 대한 접착성이 한층 더 향상된다. 불소 수지는 그 효과를 손상시키지 않는 한, 다른 수지를 혼합한 조성물로 해도 무방하다.

불소 수지의 용점은, 폴리올레핀 미다공막을 구성하는 폴리올레핀의 용점보다 높은 것이 바람직하고, 5°C 이상 높은 것이 보다 바람직하다.

[3] 복합 미다공막의 제조 방법

본 발명의 복합 미다공막은, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, (a) 상기 불소 수지와, (b) 그 양용제와, (c) 쌍극자 모멘트가 1.8 Debye 이하인 빈용제를 포함하는 혼합액을 도포하고 건조함으로써 제조할 수 있다. 용제로서 양용제만을 이용하면, 불소 수지층의 구조가 너무 조밀해지므로 원주상의 세공이 형성되지 않아 투과성이 악화된다. 한편 용제로서 빈용제만을 이용하면, 상기 불소 수지의 분산성이 악화되어 혼합액을 도포하는 것이 곤란해진다.

양용제로서는, 예를 들면 아세톤, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸술폭사이드(DMSO), 시클로헥산, γ -부티로락톤(GBL), 에틸렌카보네이트, 디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤(MEK), 디에틸에테르, 초산에틸, 테트라하이드로퓨란(THF), 인산 트리에틸 및 무수 초산을 들 수 있다. 그 중에서도 양용제로서는 아세톤이 바람직하다.

빈용제의 쌍극자 모멘트는 1.8 Debye 이하일 필요가 있다. 빈용제의 쌍극자 모멘트가 1.8 Debye를 넘으면, 불소 수지층에 원주상의 세공이 형성되지 않아, 얻어지는 복합 미다공막의 투과성이 현저히 악화된다. 빈용제의 쌍극자 모멘트는 1.0 Debye 이하인 것이 바람직하다. 쌍극자 모멘트가 1.8 Debye 이하인 빈용제로서, 예를 들면 탄소수가 6 이상인 방향족 탄화수소, 1-부탄올, 터셔리부탄올, 이소부탄올, 탄소수가 5 이상인 지방족 탄화수소로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 종을 들 수 있다. 그 중에서도 빈용제로서는 톨루엔(쌍극자 모멘트: 0.375 Debye), *o*-크실렌(쌍극자 모멘트: 0.44 Debye), *m*-크실렌(쌍극자 모멘트: 0.35 Debye), *p*-크실렌(쌍극자 모멘트: 0 Debye), 에틸벤젠(쌍극자 모멘트: 0.35 Debye), 1-부탄올(쌍극자 모멘트: 1.68 Debye), 터셔리부탄올(쌍극자 모멘트: 1.66 Debye) 및 이소부탄올(쌍극자 모멘트: 1.79 Debye)로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 종이 바람직하다. 여기서 쌍극자 모멘트는 분자 궤도법에 의한 계산치이다. 단 상기와 같은 쌍극자 모멘트가 1.8 Debye 이하인 빈용제는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라 쌍극자 모멘트가 1.8 Debye 이상인 빈용제를 소량 포함해도 무방하다.

세공은, 불소 수지상이 빈용제에 의해 마이크로 상분리된 상분리 구조를, 빈용제의 제거에 의해 고정화함으로써 형성된다. 빈용제가 제거된 후에 양용제가 잔류하고 있으면, 상분리 구조의 고정화에 악영향을 미칠 우려가 있다. 따라서 건조시에 양용제는 빈용제보다 먼저 휘발하는 것이 바람직하다. 이 때문에 빈용제의 비점(沸點)은 양용제의 비점 이상인 것이 바람직하고, 양용제의 비점보다 높은 것이 보다 바람직하다. 또한 양용제와 빈용제는 공비(共沸)하지 않는 것이 바람직하다.

구체적으로는 양용제와 빈용제의 비점의 차는 30°C 이상인 것이 바람직하고, 50°C 이상인 것이 보다 바람직하다. 예를 들면 양용제로서 아세톤(비점: 56.5°C)을 사용하는 경우, 빈용제로서 에탄올(비점: 78.3°C, 쌍극자 모멘트: 1.68 Debye)이나 이소프로필알코올(비점: 82.4°C, 쌍극자 모멘트: 1.79 Debye)을 이용하는 것보다, 비점차가 30°C 이상인 것을 이용하는 편이 관통공의 공경 제어가 용이함과 동시에, 관통공의 형상이 정확한 원주상에 가까워진다.

아세톤에 대한 바람직한 용제의 구체예로서, 톨루엔(비점:110.6℃), *o*-크실렌(비점:144.4℃), *m*-크실렌(비점:139.1℃), *p*-크실렌(비점:138.4℃), 에틸벤젠(비점:136.2℃), 1-부탄올(비점:117.7℃) 및 이소부탄올(비점:107.9℃)로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 종을 들 수 있다. 양용제와 용제의 조합의 보다 바람직한 조합은, 양용제/용제 = 아세톤/크실렌(*o*-크실렌, *m*-크실렌 및 *p*-크실렌으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 종), 아세톤/톨루엔 및 아세톤/부탄올(1-부탄올 및/또는 터셔리부탄올)이다.

혼합액 중의 불소 수지의 함유량은, 도포 방법 및 형성해야 하는 피복층의 두께에 의해 적절히 조정하지만, 통상 1~20 질량%이다. 양용제와 용제와의 혼합비는 특별히 제한되지 않으나, 양용제/용제의 중량비로 10/90 ~ 95/5인 것이 바람직하고, 20/80 ~ 90/10인 것이 보다 바람직하며, 30/70 ~ 90/10인 것이 특히 바람직하다.

혼합액의 도포는, 관용(慣用)의 유연(流延, casting) 또는 도포 방법, 예를 들면 롤 코터(roll coater) 법, 에어 나이프(air-knife) 코터법, 블레이드(blade) 코터법, 로드(rod) 코터법, 바(bar) 코터법, 콤마(comma) 코터법, 그라비어(gravure) 코터법, 실크 스크린(silk screen) 코터법, 다이(die) 코터법, 마이크로그라비어(microgravure) 코터법 등에 의해 행할 수 있다.

혼합액을 도포한 후, 양용제 및 용제를 건조에 의해 제거한다. 건조 방법으로서, 풍건(風乾), 열풍 건조, 오븐 내에서의 가열 건조 등 관용의 방법으로 된다. 필요에 따라서 감압 건조해도 무방하다. 바람직하게는 풍건한 후, 열 건조한다. 풍건 방법으로서, 예를 들면 강제적으로 저온도의 가스를 내부는 방법을 들 수 있다. 열 건조 처리 온도는 50~90℃의 범위인 것이 바람직하고, 열 건조 처리 시간은 1~10분의 범위인 것이 바람직하다.

불소 수지층의 평균 관통 공경(원주상 관통공의 평균 공경)은, 용제, 혼합액 중의 용제 농도, 건조 속도 등을 적절히 선택함으로써 제어할 수 있다.

이상과 같은 제조 방법에 의해, 폴리올레핀 미다공막과 불소 수지층의 접착성이 우수한 복합막이 얻어진다. 이 때문에 본 발명의 복합막은, 세퍼레이터로서 이용한 경우의 내구성이 우수하다.

[4] 복합 미다공막

본 발명의 바람직한 실시 태양에 의한 복합 미다공막은 이하의 물성을 가진다.

(1) 두께를 20 μ m으로 환산한 경우의 공기투과도(JIS P8117)는 10~1,500 초/100cc이고, 20~1,500 초/100cc인 것이 바람직하다. 공기투과도가 1,500 초/100cc를 넘으면, 복합 미다공막을 전지용 세퍼레이터로서 이용한 경우에, 고비율(high-rate) 방전시나 저온 방전시의 전지 용량이 작아진다. 한편 10 초/100cc 미만에서는 전지 내부의 온도 상승시에 셋다운이 충분히 행해지지 않는다.

(2) 핀 천공 강도는 2,500 mN/20 μ m 이상이고, 바람직하게는 3,000 mN/20 μ m 이상이다. 핀 천공 강도가 2,500 mN/20 μ m 미만에서는, 복합 미다공막을 전지용 세퍼레이터로서 전지에 끼워 넣은 경우에 단락(短絡)이 발생할 우려가 있다.

(3) 130℃의 온도에서 1시간 처리한 후의 열 수축율은 MD 방향 및 TD 방향 모두 35% 이하이고, 30% 이하인 것이 바람직하다. 열 수축율이 35%를 넘으면, 복합 미다공막을 전지용 세퍼레이터로서 전지에 끼워 넣은 경우의 이상 발열에 의해 세퍼레이터 단부(端部, edge)가 수축하여, 단락이 발생할 가능성이 높아진다.

(4) 셋다운 특성에 관하여, 130℃의 온도에서 1시간 처리 후의 공기투과도가 10,000 초/100cc 이상이다.

(5) 멜트 다운 온도는 155℃ 이상이다.

(6) 전극에 대한 접착성에 관하여, 전극과 복합 미다공막을 포개어 프레스기로 40℃×5분간 가열 가압하면, 전해액에 침지한 상태에서도 박리되기 어렵다.

이와 같이, 본 발명의 복합 미다공막은, 투과성, 전극에 대한 접착성, 기계적 강도, 내열 수축성, 셋다운 특성 및 멜트 다운 특성의 밸런스가 우수하므로, 전지용 세퍼레이터, 분리막 등의 용도에 매우 적합하다. 또한 복합 미다공막의 두께는 용도에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 예를 들면 전지용 세퍼레이터로서 사용하는 경우, 5~200 μ m으로 하는 것이 바람직하다.

본 발명의 복합 미다공막으로 이루어지는 세퍼레이터는, 이것을 이용하는 전지의 종류에 특별히 제한은 없으나, 특히 리튬 이차 전지 용도에 매우 적합하다. 본 발명의 복합 미다공막으로 이루어지는 세퍼레이터를 이용한 리튬 이차 전지에는, 공지된 전극 및 전해액을 사용하면 된다. 또한 본 발명의 복합 미다공막으로 이루어지는 세퍼레이터를 사용하는 리튬 이차 전지의 구조도 공지된 것이라도 무방하다.

도면의 간단한 설명

도 1은, 실시예 1의 복합 미다공막의 표면을 나타내는 프로브 현미경 사진($\times 7,500$).

도 2는, 비교예 1의 복합 미다공막의 표면을 나타내는 프로브 현미경 사진($\times 7,500$).

실시예

본 발명을 이하의 실시예에 의해 보다 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

(1) 불소 수지 혼합액의 제조

2.7 질량부의 폴리(헥사플루오로프로필렌-불화비닐리덴) 공중합체(상품명:Kynar2801, ATOFINA社製, 헥사플루오로프로필렌 함유율: 약 10질량%, 용융 점도(粘度): 2,300~2,700 Pa·s)를 73 질량부의 아세톤에 실온에서 용해하여, 불소 수지 용액을 제조했다. 얻어진 불소 수지 용액(75.7 질량부)에 24.3 질량부의 혼합 크실렌[*o*-크실렌(쌍극자 모멘트: 0.44 Debye)과 *m*-크실렌(쌍극자 모멘트: 0.35 Debye)의 합계 함유율: 80몰% 이상]을 첨가하여 불소 수지 혼합액을 제조했다.

(2) 피복층의 형성

폴리에틸렌 미다공막[상품명: 세티라, 토넨화학(주)製, 두께: 21.9 μm , 공기투과도: 253 sec/100cc, 핀 천공 강도: 3.028 mN/20 μm , 열수축율: 16%(MD, 105 $^{\circ}\text{C}$ /8hr), 5.5%(TD, 105 $^{\circ}\text{C}$ /8hr), 인장 파단 강도: 90MPa(MD), 65MPa(TD), 평균 관통 공경: 0.04 μm , 최대 공경: 0.2 μm , 공공율: 47%]을 2 m/min의 속도로 반송(搬送)하면서, 마이크로그래피어 코터(롤 메쉬: #55, 롤 직경: 20mm, 회전수: 48rpm)에 의해 상기 혼합액을 도포했다. 다음으로 60 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도 조정된 건조로(乾燥爐: 4m) 안으로 통과시킴으로써 건조하여, 복합 미다공막을 제작했다.

실시예 2

톨루엔(쌍극자 모멘트: 0.375 Debye)을 반응제로 하여 불소 수지 혼합액을 제조한 것 외, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 미다공막을 제작했다.

실시예 3

아세톤의 배합 비율을 68.1 질량부로 하고, 반응제로서 29.2 질량부의 1-부탄올(쌍극자 모멘트: 1.68 Debye)을 첨가하여 불소 수지 혼합액을 제조한 것 외, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 미다공막을 제작했다.

실시예 4

폴리(헥사플루오로프로필렌-불화비닐리덴) 공중합체로서 'Kynar2821'(상품명, ATOFINA社製, 헥사플루오로프로필렌 함유율: 약 10질량%, 용융 점도: 1,200~2,000 Pa·s)를 이용하고, 아세톤의 배합 비율을 77.8 질량부로 하고, 혼합 크실렌의 배합 비율을 19.5 질량부로 하여 불소 수지 혼합액을 제조한 것 외, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 미다공막을 제작했다.

실시예 5

톨루엔을 반응제로 하여 불소 수지 혼합액을 제조한 것 외, 실시예 4와 동일하게 하여 복합 미다공막을 제작했다.

실시에 6

폴리(헥사플루오로프로필렌-불화비닐리덴) 공중합체로서 'Kynar2851'(상품명, ATOFINA社製, 헥사플루오로프로필렌 함유율: 약 5질량%, 용융 점도: 1,700~2,700 Pa·s)를 이용하여 불소 수지 혼합액을 제조한 것 외, 실시예 4와 동일하게 하여 복합 미다공막을 제작했다.

비교예 1

아세톤의 배합 비율을 97.3 질량부로 하고, 빈용제를 첨가하지 않고 불소 수지 혼합액을 제조한 것 외, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 미다공막을 제작했다.

비교예 2

아세톤의 배합 비율을 68.1 질량부로 하고, 빈용제로서 29.2 질량부의 부틸 아세테이트(쌍극자 모멘트: 1.84 Debye)를 첨가하여 불소 수지 혼합액을 제조한 것 외, 실시예 1과 동일하게 하여 복합 미다공막을 제작했다.

비교예 3

(1) 불소 수지 혼합액의 제조

폴리(헥사플루오로프로필렌-불화비닐리덴) 공중합체(상품명: Kynar2801) 2.7 질량부를 97.3 질량부의 N-메틸-2-피로리돈(NMP)에 실온에서 용해하여, 불소 수지의 NMP 용액을 제조했다.

(2) 피복층의 형성

실시예 1과 동일한 폴리에틸렌 미다공막(상품명: 세티라)을 2 m/min의 속도로 반송하면서, 마이크로 그라비아 코터(롤 메쉬: #55, 롤 직경: 20mm, 회전수: 48rpm)에 의해 상기 불소 수지의 NMP 용액을 도포했다. 도포 후의 막으로부터 6cm×6cm의 샘플을 잘라내어 실온에서 에탄올 배쓰(浴; bath)에 0.1분간 침지했다. 이어서 60℃로 온도 조정된 오븐 안에서 5분간 건조하여 복합 미다공막을 제작했다.

비교예 4

비교예 3과 동일한 불소 수지의 NMP 용액을 도포한 샘플막을 1-부탄올 배쓰에 침지한 것 외, 비교예 3과 동일하게 하여 복합 미다공막을 제작했다.

비교예 5

비교예 3과 동일한 불소 수지의 NMP 용액을 도포한 샘플막을 혼합 크실렌 배쓰에 침지한 것 외, 비교예 3과 동일하게 하여 복합 미다공막을 제작했다.

비교예 6

비교예 3과 동일한 불소 수지의 NMP 용액을 도포한 샘플막을 톨루엔 배쓰에 침지한 것 외, 비교예 3과 동일하게 하여 복합 미다공막을 제작했다.

실시예 1 및 비교예 1의 복합 미다공막의 표면을 촬영한 프로브(probe) 현미경 사진(×7,500)을 도 1(실시예 1) 및 도 2(비교예 1)에 나타낸다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 복합 미다공막은 직경 0.4~4 μ m의 원주상의 관통공을 가진다. 이에 반하여, 도 2에 나타낸 바와 같이 비교예 1의 복합 미다공막에서는 불소 수지가 입자 형상으로 퇴적(堆積)하고 있고, 원주상의 세공이 형성되어 있지 않다.

실시예 1~6 및 비교예 1~6에서 얻어진 복합 미다공막의 물성을 이하의 방법으로 측정했다. 비교예 7로서 실시예 1~6 및 비교예 1~6에서 이용한 폴리에틸렌 미다공막의 물성에 관해서도 동일한 방법으로 측정했다.

·피복층의 상태: 프로브 현미경에 의해 관찰했다.

·피복층의 두께: 피복층 형성 후의 막 두께를 접촉 두께계(contact thickness meter, 주식회사 미츠토요 제)에 의해 측정하여, 폴리에틸렌 미다공막의 두께와의 차를 산출했다.

·피복층의 평균 관통 공경: 프로브 현미경을 이용하여 10개의 관통공의 직경을 측정하고 평균하였다.

·공기투과도: JIS P8117에 의해 측정하고, 20 μ m의 막두께로 환산한 값을 구했다.

·공공율: 중량법에 의해 측정했다.

·핀 천공 강도: 복합 미다공막을 직경 1mm(0.5mm R)의 바늘을 이용하여 2mm/초의 속도로 찢었을 때의 최대 하중을 측정하고, 20 μ m의 막 두께로 환산한 값을 구했다.

·열 수축율: 복합 미다공막이 그 MD 방향을 따라 구속된 상태가 되도록 틀판에 고정하고(구속하는 길이: 3.5cm), 130 $^{\circ}$ C의 온도에서 1시간 처리하여 TD 방향의 수축율을 측정했다.

·셋 다운 특성: 열수축율 측정 조건(130 $^{\circ}$ C/1시간)에서 처리 후의 공기투과도(JIS P8117)를 측정하고, 20 μ m의 막 두께로 환산한 값을 구했다.

·멜트 다운 특성: 내부(inner dimension) 4cm \times 3cm의 틀판에, 복합 미다공막을 그 MD 방향이 틀판의 긴 변 방향을 따르도록 고정하고, 150 $^{\circ}$ C의 온도에서 10분간 열처리하고, 과막의 유무를 확인했다. 그 후, 온도를 5 $^{\circ}$ C씩 단계적으로 올리면서 동일한 열처리를 행하여 비로소 과막한 온도를 멜트 다운 온도로 했다.

·2매의 판상 전극(정극: LiCoO₂, 부극: 그래파이트(graphite))의 사이에 복합 미다공막을 끼우고, 전해액(전해질: LiPF₆, 용매: 에틸렌 카보네이트+ 디에틸카보네이트)을 함침(含浸)시켰다. 이어서 프레스기로 40 $^{\circ}$ C \times 5분간 가열 가압한 후, 전극과 복합 미다공막을 박리하고, 그 난이(難易)를 조사했다. 측정 기준을 나타내는 기호는 O:'박리(peeling)가 곤란하다', 및 X:'용이하게 박리할 수 있다'를 각각 나타낸다.

[표 1]

예 No.	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
폴리올레핀 미다공막	PE 미다공막 ⁽⁴⁾	PE 미다공막 ⁽⁴⁾	PE 미다공막 ⁽⁴⁾	PE 미다공막 ⁽⁴⁾
도포액				
불소 수지 함유량(wt%)	P(VDF-HFP) 공중합체 ⁽⁵⁾ 2.7	P(VDF-HFP) 공중합체 ⁽⁵⁾ 2.7	P(VDF-HFP) 공중합체 ⁽⁵⁾ 2.7	P(VDF-HFP) 공중합체 ⁽⁷⁾ 2.7
양용제 함유량(wt%)	아세톤 73.0	아세톤 73.0	아세톤 68.1	아세톤 77.8
빈용제 μ ⁽¹⁾ (Debye) 함유량(wt%)	혼합 크실렌 ⁽⁶⁾ 0.44/0.34 24.3	톨루엔 0.375 24.3	1-부탄올 1.68 29.2	혼합 크실렌 ⁽⁶⁾ 0.44/0.34 19.5
도포 후의 빈용제로의 침지				
빈용제 μ ⁽¹⁾ (Debye) 침지 시간(분)	- - -	- - -	- - -	- - -
건조 조건				
온도($^{\circ}$ C)	60	60	60	60
시간(분)	2	2	2	2
복합 미다공막의 물성				

피복층의 상태	원주상의 세공이 형성되었다.	원주상의 세공이 형성되었다.	원주상의 세공이 형성되었으나, 불소 수지는 입자 형상으로 퇴적했다.	원주상의 세공이 형성되었다.
피복층의 두께(μm)	1.0	1.0	0.9	0.5
피복층의 평균 관통 공경(μm)	2	2	2	5
공기투과도(sec/100cc)	523	548	1,208	419
핀 천공 강도(mN/20μm)	3,733	3,645	3,361	3,616
열수축율TD(%)	29	29	29	30
셋다운 특성 ⁽²⁾ (sec/100cc)	27,000	55,000	31,000	41,000
멜트 다운 온도(°C)	160	160	160	160
전극과의 접촉성 ⁽³⁾ 정극 부극	0 0	0 0	0 0	0 0

예No.	실시에 5	실시에 6	비교예 1	비교예 2
폴리올레핀 미다공막	PE 미다공막 ⁽⁴⁾	PE 미다공막 ⁽⁴⁾	PE 미다공막 ⁽⁴⁾	PE 미다공막 ⁽⁴⁾
도포액				
불소 수지 함유량(wt%)	P(VDF-HFP) 공중합체 ⁽⁷⁾ 2.7	P(VDF-HFP) 공중합체 ⁽⁸⁾ 2.7	P(VDF-HFP) 공중합체 ⁽⁵⁾ 2.7	P(VDF-HFP) 공중합체 ⁽⁵⁾ 2.7
양용제 함유량(wt%)	아세톤 77.8	아세톤 77.8	아세톤 97.3	아세톤 68.1
비용제 μ ⁽¹⁾ (Debye) 함유량(wt%)	톨루엔 0.375 19.5	혼합 크실렌 ⁽⁶⁾ 0.44/0.34 19.5	- - -	부틸 아세테이트 1.84 29.2
도포 후의 비용제로의 침지				
비용제 μ ⁽¹⁾ (Debye) 침지 시간(분)	- - -	- - -	- - -	- - -
건조 조건				
온도(°C)	60	60	60	60
시간(분)	2	2	2	2
복합 미다공막의 물성				
피복층의 상태	원주상의 세공이 형성되었다.	원주상의 세공이 형성되었다.	세공의 형성이 불명료하고, 불소 수지는 입자 형상으로 퇴적했다.	세공의 형성이 불명료하고, 불소 수지는 입자 형상으로 퇴적했다.
피복층의 두께(μm)	0.5	0.4	0.8	0.5
피복층의 평균 관통 공경(μm)	5	5	측정 불가능	측정 불가능
공기투과도(sec/100cc)	683	362	65,000	5,800
핀 천공 강도(mN/20μm)	3,410	3,361	3,528	3,479
열수축율TD(%)	30	29	28	28
셋다운 특성 ⁽²⁾ (sec/100cc)	100,000	31,000	>100,000	60,000
멜트 다운 온도(°C)	160	160	160	160

전극과의 접촉성 ⁽³⁾ 정극 부극	0 0	0 0	0 0	0 0
----------------------------------	--------	--------	--------	--------

예No.	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
폴리올레핀 미다공막	PE 미다공막 ⁽⁴⁾	PE 미다공막 ⁽⁴⁾	PE 미다공막 ⁽⁴⁾	PE 미다공막 ⁽⁴⁾
도포액				
불소 수지 함유량(wt%)	P(VDF-HFP) 공중합체 ⁽⁵⁾ 2.7	P(VDF-HFP) 공중합체 ⁽⁵⁾ 2.7	P(VDF-HFP) 공중합체 ⁽⁵⁾ 2.7	P(VDF-HFP) 공중합체 ⁽⁵⁾ 2.7
양용제 함유량(wt%)	NMP ⁽⁹⁾ 97.3	NMP ⁽⁹⁾ 97.3	NMP ⁽⁹⁾ 97.3	NMP ⁽⁹⁾ 97.3
비용제 μ ⁽¹⁾ (Debye) 함유량(wt%)	- - -	- - -	- - -	- - -
도포 후의 비용제로의 침지				
비용제 μ ⁽¹⁾ (Debye) 침지 시간(분)	에탄올 1.68 0.1	1-부탄올 1.68 0.1	혼합 크실렌 ⁽⁶⁾ 0.44/0.34 0.1	톨루엔 0.375 0.1
건조 조건				
온도(°C)	60	60	60	60
시간(분)	5	5	5	5
복합 미다공막의 물성				
피복층의 상태	불소 수지는 섬유상으로 되적했다.	세공의 형성이 불충분할 뿐만 아니라 피복층이 박 리했다.	세공의 형성이 불충분할 뿐만 아니라 피복층이 박 리했다.	세공의 형성이 불충분할 뿐만 아니라 피복층이 박 리했다.
피복층의 두께(μm)	0.8	0	0	0
피복층의 평균 관통 공 경(μm)	측정 불가능	-	-	-
공기투과도(sec/100cc)	1,551	265	260	259
핀 천공 강도 (mN/20 μm)	3,224	3,038	2,999	3,018
열수축율TD(%)	29	32	32	32
셋다운 특성 ⁽²⁾ (sec/100cc)	50,000	1,900	1,810	1,850
멜트 다운 온도(°C)	160	155	155	155
전극과의 접촉성 ⁽³⁾ 정극 부극	0 0	X X	X X	X X

예No.	비교예 7
폴리올레핀 미다공막	PE 미다공막 ⁽⁴⁾
도포액	
불소 수지 함유량(wt%)	-
양용제 함유량(wt%)	-
비용제 μ ⁽¹⁾ (Debye) 함유량(wt%)	- - -
도포 후의 비용제로의 침지	
비용제 μ ⁽¹⁾ (Debye) 침지 시간(분)	- - -

건조 조건	
온도(℃)	-
시간(분)	-
복합 미다공막의 물성	
피복층의 상태	-
피복층의 두께(μm)	-
피복층의 평균 관통 공경(μm)	-
공기투과도(sec/100cc)	253
핀 천공 강도(mN/20μm)	3,028
열수축율TD(%)	16(TD)/5.5(TD) ⁽¹⁰⁾
셋다운 특성 ⁽²⁾ (sec/100cc)	1,820
멜트 다운 온도(℃)	155
전극과의 접촉성 ⁽³⁾ 정극	X
부극	X

주: (1) 쌍극자 모멘트

(2) 130℃의 온도에서 1시간 처리 후의 공기투과도

(3) 2매의 판상 전극(정극:LiCoO₂, 부극:그래파이트)의 사이에 복합 미다공막을 끼우고, 전해액(전해질:LiPF₆, 용매:에틸렌 카보네이트+ 디에틸카보네이트)을 함침 후, 프레스기로 40℃×5분간 가열 가압하여 전극과 복합 미다공막을 박리하고, 박리의 난이(難易)를 조사했다.

(4) 폴리에틸렌 미다공막, 상품명: 세티라, 토넨 화학(주) 제.

(5) 폴리(헥사플루오로프로필렌-불화비닐리덴) 공중합체(상품명:Kynar2801, ATOFINA사 제, 헥사플루오로프로필렌 함유율:약 10질량%, 용융점도: 2300~2700Pa·s)

(6) *o*-크실렌(쌍극자 모멘트:0.44 Debye)과 *m*-크실렌(쌍극자 모멘트:0.35 Debye)의 합계 함유율:80몰% 이상

(7) 폴리(헥사플루오로프로필렌-불화비닐리덴) 공중합체(상품명:Kynar2821, ATOFINA사 제, 헥사플루오로프로필렌 함유율:약 10질량%, 용융점도: 1200~2000Pa·s)

(8) 폴리(헥사플루오로프로필렌-불화비닐리덴) 공중합체(상품명:Kynar2851, ATOFINA사 제, 헥사플루오로프로필렌 함유율:약 5질량%, 용융점도: 1700~2700Pa·s)

(9) N-메틸-2-피롤리돈

(10) 미다공막을 105℃의 온도에서 8시간 처리했을 때의 길이 방향(MD), 폭 방향(TD)의 수축율을 각각 3회씩 측정하고, 평균치를 구했다.

표 1에 표시된 바와 같이, 본 발명의 방법에 의해 제조한 실시예 1~6의 복합 미다공막은, 공기투과도, 핀 천공 강도, 열 수축율, 셋 다운 특성, 멜트 다운 특성 및 전극에 대한 접촉성에 있어 우수하다. 한편, 비교예 1에서는 도포액에 반응제를 혼합하고 있지 않으므로, 원주상의 세공이 형성되지 않아 공기투과도가 떨어진다. 비교예 2에서는 도포액에 쌍극자 모멘트가 1.8 Debye 이상인 반응제를 혼합하고 있으므로, 원주상의 세공이 형성되지 않아 공기투과도가 떨어진다. 비교예 3에서는 도포액에 반응제를 혼합하지 않고, 도포 후에 반응제에 침지하고 있으므로, 원주상의 세공이 형성되지 않아 공기투과도가 떨어진다. 비교예 4~6에서는 도포액에 반응제를 혼합하지 않고 도포 후에 반응제에 침지하고 있으므로, 세공의 형성이 불충분할 뿐만 아니라 피복층이 박리되어 버린다. 비교예 7에서는 불소 수지층을 가지지 않으므로, 셋 다운 특성 및 전극에 대한 접촉성이 떨어진다.

산업상 이용 가능성

발명의 효과

본 발명의 복합 미다공막은, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, 겔화 가능한 불소 수지와, 그 양용제와, 쌍극자 모멘트가 1.8 Debye 이하인 비용제를 포함하는 혼합액을 도포하고 건조하여 상기 불소 수지의 다공질체로 이루어지는 피복층을 형성하므로, 상기 피복층에 원주상의 관통공이 형성되어 있어, 투과성, 전극에 대한 접착성, 기계적 강도, 내열 수축성, 섀다운 특성 및 펄트 다운 특성의 밸런스가 우수하다.

본 발명의 복합 미다공막은, 전지용 세퍼레이터로서 이용한 경우에, 전해액에 대하여 친화성을 가져 전지 제조 공정에서의 전해액 주입성이 우수하고, 전지 반응에 대하여 안정적이고 충방전을 반복해도 전지 구성 부재간의 틈새가 발생하지 않으며, 전극 세퍼레이터 간의 계면 저항이 작아서 장기간에 걸쳐 절연성을 유지할 수 있으므로, 안전성 및 신뢰성이 우수한 전지가 얻어진다. 또한 본 발명의 복합 미다공막은 약액(藥液)에 대한 젖음성(wettability), 분리 성능, 투과성 및 기계적 강도가 우수하므로, 분리막으로서 매우 적합하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, 겔화 가능한 불소 수지의 다공질체로 이루어지는 피복층이 형성된 복합 미다공막으로서, 상기 피복층은 원주상의 관통공을 가지는 것을 특징으로 하는 복합 미다공막.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 관통공의 평균 공경은 0.1 ~ 50 μm 인 것을 특징으로 하는 복합 미다공막.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 복합 미다공막의 제조 방법으로서, 폴리올레핀 미다공막의 적어도 일면에, (a) 겔화 가능한 불소 수지와, (b) 그 양용제와, (c) 쌍극자 모멘트가 1.8 Debye 이하인 비용제를 포함하는 혼합액을 도포하고, 건조하여 상기 불소 수지의 다공질체로 이루어지는 피복층을 형성하는 것을 특징으로 하는 복합 미다공막의 제조 방법.

청구항 4.

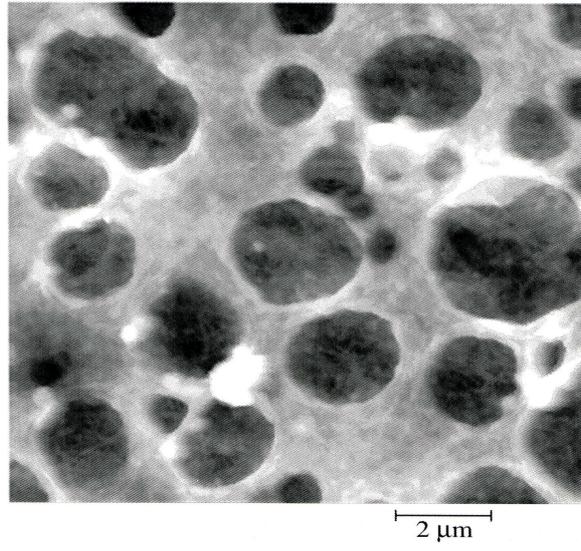
제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 복합 미다공막으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전지용 세퍼레이터.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 복합 미다공막을 전지용 세퍼레이터로서 이용한 것을 특징으로 하는 전지.

도면

도면1



도면2

