(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0032555
(43) 공개일자 2015년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/14 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2015-7000908
(22) 출원일자(국제) 2013년06월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년01월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/067154
(87) 국제공개번호 WO 2013/191291
국제공개일자 2013년12월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-138355 2012년06월20일 일본(JP)

(71) 출원인
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 쥬오꾸 신카와 2쪼메 27반 1고
(72) 발명자
하세가와, 히로히코
일본 7920015 에히메켄 니이하마시 오에초 1방 1고 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **세퍼레이터의 제조 방법 및 비수전해액 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명의 제조 방법은 폴리올레핀을 주성분으로 하는 기재 다공질 필름의 편면 또는 양면에 폴리비닐알코올(PVA) 및 무기 충전재를 포함하는 내열층이 적층되어 이루어지는 적층 다공질 필름에, PVA 가교성을 갖는 화합물을 포함하는 용액을 함침시킨 후에, 용매를 제거하는 방법이다. 본 발명에 따르면, 내열층의 결합제 수지에 PVA를 사용하여도, 우수한 가열 형상 유지성을 갖는 세퍼레이터를 제조할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

폴리올레핀을 주성분으로 하는 기재 다공질 필름의 편면 또는 양면에 폴리비닐알코올(PVA) 및 무기 충전재를 포함하는 내열층이 적층되어 이루어지는 적층 다공질 필름에, PVA 가교성을 갖는 화합물을 포함하는 용액을 함침시킨 후에, 용매를 제거하는 세퍼레이터의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 PVA 가교성을 갖는 화합물이 붕산 및/또는 PVA 가교성을 갖는 유기 금속 화합물인 세퍼레이터의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 PVA 가교성을 갖는 유기 금속 화합물이 유기 티타늄 화합물인 세퍼레이터의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 유기 티타늄 화합물이 티탄락테이트인 세퍼레이터의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, PVA 가교성을 갖는 화합물을 포함하는 용액의 용매가 물을 주체로 하는 용매인 세퍼레이터의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 충전재가 알루미나인 세퍼레이터의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 내열층에 있어서의 폴리비닐알코올의 비율이 무기 충전재 100 중량부에 대하여 1중량부 이상 5중량부 이하인 세퍼레이터의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 얻어지는 세퍼레이터를 갖는 비수전해액 이차 전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 세퍼레이터의 제조 방법 및 상기 세퍼레이터를 갖는 비수전해액 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이들 리튬 이차 전지로 대표되는 비수전해액 이차 전지는 에너지 밀도가 높고, 전지의 파손 또는 전지를 사용하고 있는 기기의 파손 등에 의해 내부 단락·외부 단락이 발생한 경우에는, 대전류가 흘러서 격렬하게 발열한다. 그 때문에, 비수전해액 이차 전지에는 일정 이상의 발열을 방지하고, 높은 안전성을 확보하는 것이 요구되고 있다.

[0003] 이러한 안전성의 확보 수단으로서, 이상 발열시에 세퍼레이터에 의해 정-부극간의 이온의 통과를 차단하여, 한층 더 발열을 방지하는 셧 다운 기능을 부여하는 방법이 일반적이다. 셧 다운 기능을 세퍼레이터에 부여하는 방법으로서는, 이상 발열시에 용융되는 재질을 포함하는 다공질 필름을 세퍼레이터로서 사용하는 방법을 들 수 있다. 즉, 상기 세퍼레이터를 사용한 전지는, 이상 발열시에 다공질 필름이 용융·무공(無孔)화되고, 이온의 통과를 차단하여, 한층 더 발열을 억제할 수 있다.

[0004] 이러한 셧 다운 기능을 갖는 세퍼레이터로서는 예를 들어, 폴리올레핀제의 다공질 필름이 사용된다. 상기 폴리올레핀제의 다공질 필름을 포함하는 세퍼레이터는, 전지의 이상 발열시에는 약 80 내지 180℃에서 용융·무공화

됨으로써 이온의 통과를 차단(셧 다운)함으로써, 한층 더 발열을 억제한다. 그러나, 발열이 심한 경우 등에는, 상기 다공질 필름을 포함하는 세퍼레이터는, 수축이나 파막 등에 의해 정극과 부극이 직접 접촉하여, 단락을 일으킬 우려가 있다. 이와 같이, 폴리올레핀제의 다공질 필름을 포함하는 세퍼레이터는 형상 안정성이 불충분하여, 단락에 의한 이상 발열을 억제할 수 없는 경우가 있었다.

[0005] 전지의 이상 발열시의 안전성을 확보하는 방법으로서, 카르복시메틸셀룰로오스(이하, 「CMC」라 하는 경우가 있음)나 폴리비닐알코올(이하, 「PVA」라 하는 경우가 있음)을 결합제로 한 무기 충전재의 내열층과, 기재로서 폴리올레핀을 주체로 하는 다공질 필름(이하, 「기재 다공질 필름」이라 하는 경우가 있음)이 적층되어 이루어지는 적층 다공질 필름을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터가 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1, 2 참조). 그러나, 결합제 수지로서 CMC를 사용한 적층 다공질 필름은 가열 형상 안정성이 우수하지만, 적층 다공질 필름 표면으로부터의 충전재의 탈락, 소위 「분락(粉落)」의 억제가 과제가 되어 있다.

[0006] 한편, 결합제 수지로서 PVA를 사용한 적층 다공질 필름을 세퍼레이터로서 사용한 경우, 셧 다운 온도를 초과하여 온도가 계속 상승했을 때에 세퍼레이터의 수축 등에 의해 양극의 단락이 발생하기 쉽다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2004-227972호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2008-186721호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 내열층의 결합제 수지에 PVA를 사용하여도, 우수한 가열 형상 유지성을 갖는 세퍼레이터의 제조 방법 및 상기 방법에 의해 얻어지는 세퍼레이터를 사용한 비수전해액 이차 전지를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 본 발명에 이르렀다.

과제의 해결 수단

[0010] 즉 본 발명은 이하의 발명에 관한 것이다.

[0011] <1> 폴리올레핀을 주성분으로 하는 기재 다공질 필름의 편면 또는 양면에 폴리비닐알코올(PVA) 및 무기 충전재를 포함하는 내열층이 적층되어 이루어지는 적층 다공질 필름에, PVA 가교성을 갖는 화합물을 포함하는 용액을 함침시킨 후에, 용매를 제거하는 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조 방법.

[0012] <2> 상기 PVA 가교성을 갖는 화합물이 붕산 및/또는 PVA 가교성을 갖는 유기 금속 화합물인 상기 <1>에 기재된 세퍼레이터의 제조 방법.

[0013] <3> 상기 PVA 가교성을 갖는 유기 금속 화합물이 PVA 가교성을 갖는 유기 티타늄 화합물인 상기 <2>에 기재된 세퍼레이터의 제조 방법.

[0014] <4> 상기 유기 티타늄 화합물이 티탄락테이트인 상기 <3>에 기재된 세퍼레이터의 제조 방법.

[0015] <5> PVA 가교성을 갖는 화합물을 포함하는 용액의 용매가 물을 주체로 하는 용매인 상기 <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터의 제조 방법.

[0016] <6> 상기 무기 충전재가 알루미나인 상기 <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터의 제조 방법.

[0017] <7> 상기 내열층에 있어서의 폴리비닐알코올의 비율이 무기 충전재 100중량부에 대하여 1중량부 이상 5중량부 이하인 상기 <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 세퍼레이터의 제조 방법.

[0018] <8> 상기 <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 방법에 의해 얻어지는 세퍼레이터를 갖고 이루어지는 비수전해액 이차 전지.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 가열 형상 유지성을 갖고, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 적합한 세퍼레이터가 제공된다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 막 두께의 균일성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명에 대하여 예시물 등을 나타내서 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 예시물 등으로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위에서 임의로 변경하여 실시할 수 있다.

[0021] <적층 다공질 필름>

[0022] 본 발명의 세퍼레이터 제조 방법에서 대상이 되는 적층 다공질 필름은, 기재 다공질 필름(이하, 「A층」이라 하는 경우가 있음)과 결합제 수지로서의 폴리비닐알코올(PVA)과 무기 충전재를 포함하는 내열층(이하, 「B층」이라 하는 경우가 있음)이 적층되어 이루어지는 적층 다공질 필름이다. 이하, 적층 다공질 필름을 구성하는 A층, B층에 대하여 상세하게 설명한다.

[0023] <기재 다공질 필름(A층)>

[0024] 기재 다공질 필름(A층)은 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름(다공질 폴리올레핀 필름)이며, 그의 내부에 연결된 세공을 갖는 구조를 갖고, 한쪽면으로부터 다른쪽면에 기체나 액체가 투과 가능하게 구성된다.

[0025] A층은 고온이 되면 용융하여 무공화되는 성질이 있기 때문에, 이것을 B층과 적층한 적층 다공질 필름을 세퍼레이터로서 사용했을 때에는, 이상 발열시에 용융하여 무공화됨으로써, 적층 다공질 필름에 셧 다운의 기능을 부여한다. 폴리올레핀 성분의 비율은 A층 전체의 50부피% 이상인 것을 필수로 하며, 90부피% 이상인 것이 바람직하고, 95부피% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0026] 또한, A층의 폴리올레핀 성분에는, 중량 평균 분자량이 5×10^5 내지 150×10^5인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 바람직하다. A층을 구성하는 다공질 폴리올레핀 필름에 있어서, 폴리올레핀 성분으로서 중량 평균 분자량 100만 이상의 폴리올레핀 성분이 포함되면 A층의 강도가 향상되고, 나아가 A층을 포함하는 적층 다공질 필름 전체의 강도가 높아지기 때문에 바람직하다.

[0027] 폴리올레핀으로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등을 중합한 고분자량의 단독 중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 이들 중에서도 에틸렌을 주체로 하는 중량 평균 분자량 100만 이상의 고분자량 폴리에틸렌이 바람직하다.

[0028] A층의 공경은, 이온 투과성 및 전지의 세퍼레이터로 했을 때의 정극이나 부극에 대한 입자의 인입을 방지할 수 있다는 점에서 3㎛ 이하가 바람직하고, 1㎛ 이하가 더욱 바람직하다.

[0029] A층의 투기도는, 통상 걸리(Gurley)값으로 30 내지 1000초/100cc의 범위이고, 바람직하게는 50 내지 500초/100cc의 범위이다.

[0030] A층이 상기 범위의 투기도를 가지면, 세퍼레이터로서 사용했을 때에 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.

[0031] A층의 막 두께는 적층 다공질 필름의 내열층(B층)의 막 두께를 감안하여 적절히 결정되며, 4 내지 40㎛가 바람직하고, 7 내지 30㎛가 보다 바람직하다.

[0032] A층의 공극률은 20 내지 80부피%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30 내지 70부피%이다. 이러한 범위이면 이온 투과성이 우수하고, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용했을 때에 우수한 특성을 나타낸다. 상기 공극률이 20부피% 미만이면 전해액의 유지량이 적어지는 경우가 있고, 80부피%를 초과하면 셧 다운 발생 온도에서의 무공화가 불충분해지는, 즉 이상 발열시에 전류를 차단할 수 없게 될 우려가 있다.

[0033] A층의 단위 면적당 중량으로서는, 적층 다공질 필름의 강도, 막 두께, 취급성 및 중량, 나아가 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우의 전지의 중량 에너지 밀도나 부피 에너지 밀도를 높게 할 수 있는 점에서 통상, 4 내지 $15g/m^2$이고, 5 내지 $12g/m^2$가 바람직하다.

[0034] A층의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 일본 특허 공개 (평) 7-29563호 공보에 기재된 바와 같이, 열가소성 수지에 가소제를 가하여 필름 성형한 후, 상기 가소제를 적당한 용매로 제거하는 방법이나,

일본 특허 공개 (평) 7-304110호 공보에 기재된 바와 같이, 공지된 방법에 의해 제조한 열가소성 수지를 포함하는 필름을 사용하여, 상기 필름의 구조적으로 약한 비결정 부분을 선택적으로 연신하여 미세 구멍을 형성하는 방법을 들 수 있다. 예를 들어, A층이 초고분자량 폴리에틸렌 및 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 수지로 형성되어 이루어지는 경우에는, 제조 비용의 관점에서 이하의 (1) 내지 (4)의 공정을 거치는 방법이 적합하다.

[0035] 즉, (1) 초고분자량 폴리에틸렌 100중량부와, 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리올레핀 5 내지 200중량부와, 탄산칼슘 등의 무기 충전제 100 내지 400중량부를 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정

[0036] (2) 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 사용하여 시트를 성형하는 공정

[0037] (3) 공정 (2)에서 얻어진 시트 중으로부터 무기 충전재를 제거하는 공정

[0038] (4) 공정 (3)에서 얻어진 시트를 연신하여 A층을 얻는 공정

[0039] 또한, A층에는 상기 기재된 특성을 갖는 시판품을 사용할 수 있다.

[0040] <내열층(B층)>

[0041] B층에 있어서, 무기 충전재로서는 충전재로 일반적으로 불리는 무기 충전재를 사용할 수 있다. 구체적으로는 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 히드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 알루미나, 마이카, 제올라이트, 유리 등의 무기물을 포함하는 충전재를 들 수 있다. 또한, 이들 충전재는 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0042] 무기 충전재로서는, 이들 중에서도 내열성 및 화학적 안정성의 관점에서 무기 산화물이 보다 바람직하고, 알루미나가 특히 바람직하다.

[0043] 알루미나에는, α-알루미나, β-알루미나, γ-알루미나, Θ-알루미나 등의 많은 결정형이 존재하지만, 모두 적절하게 사용할 수 있다. 이 중에서도, α-알루미나는 열적·화학적 안정성이 높아 바람직하다.

[0044] 무기 충전재는, 무기 충전재 재료의 제조 방법이나 도공액 제조시의 분산 조건에 따라, 구형, 타원형, 단형(短形) 등의 형상이나 특정한 형상을 갖지 않는 부정형 등, 다양한 형태를 취할 수 있으며, 이들 모두가 사용 가능하다.

[0045] 무기 충전재의 함유량은, 내열층으로 했을 때에, 무기 충전재끼리의 접촉에 의해 형성되는 공극이 결합제 수지 등 다른 구성 물질에 의해 폐색되는 경우가 줄어들고, 이온 투과성을 양호하게 유지할 뿐만 아니라, B층의 전체 고형분을 100%로 했을 때에 60부피% 이상인 것이 바람직하고, 70부피% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0046] B층에 있어서, PVA는 무기 충전재의 결합제 수지로서의 기능을 갖는다. 후술하는 후공정에 의해 첨가되는 PVA 가교성 화합물에 의해, B층 중의 PVA는 적어도 전지가 발열했을 때에 가교되지만, PVA 가교성을 갖는 화합물과의 가교점이 많아진다는 점에서 비누화도는 높은 편이 바람직하다.

[0047] 한편, 완전히 비누화된 것보다도 일부 미비누화된 것인 편이 도공액 제조시의 교반시의 거품 일기가 적기 때문에, 비누화도로서는 바람직하게는 75 내지 95%, 보다 바람직하게는 80 내지 90%이다. PVA의 평균 중합도는 무기 충전재와의 결착성이 양호해진다는 점에서 200 이상이 바람직하고, 물에 양호하게 용해된다는 점에서 5000 이하가 바람직하다.

[0048] 또한, 필요에 따라 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 정도이면, PVA 이외의 다른 결합제 수지를 소량 포함하고 있을 수도 있다.

[0049] 상기 PVA의 양(그 이외의 결합제 수지를 포함하는 경우는 그의 합계량)은 충전재의 종류나 입경에도 의존하지만, 충전재 100중량부에 대하여 1 내지 5중량부인 것이 바람직하다. 5중량부보다 많으면 B층의 이온 투과성이 불충분해질 우려가 있고, 1중량부 보다 적으면 B층의 분락량이 증가되는 경향이 있다.

[0050] B층의 두께는 통상 0.1㎛ 이상 10㎛ 이하이고, 바람직하게는 2㎛ 이상 6㎛ 이하의 범위이다. B층의 두께가 지나치게 두꺼우면, 비수전해액 이차 전지를 제조한 경우에 상기 전지의 부하 특성이 저하될 우려가 있으며, 지나치게 얇으면, 상기 전지의 이상 발열이 발생했을 때에 폴리올레핀 다공막의 열 수축에 저항할 수 없어 세퍼레이터가 수축될 우려가 있다.

[0051] 또한, B층이 A층의 양면에 형성되는 경우에는, 상기한 B층의 두께는 양면의 합계 두께를 말한다.

[0052] B층은 다공질의 막으로서 형성되며, 그의 공경은 구멍을 원형에 가깝게 했을 때의 원의 직경으로서 3㎛ 이하가 바람직하고, 1㎛ 이하가 더욱 바람직하다. 공경의 평균 크기가 3㎛를 초과하는 경우에는, 정극이나 부극의 주성분인 탄소 분말이나 그의 소편이 탈락했을 때에 단락하기 쉽다는 등의 문제가 발생할 우려가 있다.

[0053] 또한, B층의 공극률은 30 내지 90부피%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 내지 85부피%이다.

[0054] <적층 다공질 필름의 제조 방법>

[0055] 적층 다공질 필름의 제조 방법은, 상술한 A층과 B층이 적층된 다공질 필름을 얻을 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않지만, 무기 충전재와 폴리비닐알코올을 포함하는 도공액을 제조하고, 이것을 기재 다공질 필름 상에 직접 도포하여 용매(분산매)를 제거하는 방법이 간편하여 바람직하다.

[0056] 도공액의 용매(분산매)로서는, PVA를 용해시키는 성질과 무기 충전재를 분산시키는 성질을 겸비하는 물을 주체로 하는 용매가 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「물을 주체로 하는 용매」란, 물을 50중량% 이상 포함하는 용매를 의미한다.

[0057] 상기 물을 주체로 하는 용매는, 건조 제거 속도가 빨라진다는 점에서 물과 유기 극성 용매의 혼합 용매인 것이 보다 바람직하다.

[0058] 혼합 용매 사용되는 유기 극성 용매로서는 물과 임의의 비율로 상용하며, 적당한 극성을 갖는 알코올이 적합하고, 그 중에서도 메탄올, 에탄올, 이소프로판올이 바람직하다. 물과 극성 용매의 비율은, 상기 접촉각 범위가 달성되는 범위에서 레벨링성이나 사용하는 결합제 수지의 종류를 고려하여 선택되며, 통상 물을 50중량% 이상, 바람직하게는 70중량% 이상 포함한다.

[0059] 또한, 상기 도공액에는, 필요에 따라 무기 충전재와 결합제 수지 이외의 성분을 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 포함하고 있을 수도 있다. 그러한 성분으로서, 예를 들어 분산제, 증점제, 가소제, pH 제조제 등을 들 수 있다.

[0060] 상기 무기 충전재를 분산시켜 도공액을 얻는 방법으로서는, 균질한 도공액을 얻기에 필요한 방법이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 기계 교반법, 초음파 분산법, 고압 분산법, 미디어 분산법 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 무기 충전재를 고도로 분산시킬 수 있고, 단시간에 무기 충전재와 분산제를 융화시키는 것이 가능해진다는 점에서, 고압 분산법이 바람직하다.

[0061] 혼합 순서도 침전물이 발생하는 등 특별한 문제가 없는 한 제한되지 않는다.

[0062] 도공액을 기재 다공질 필름의 편면 또는 양면에 도포하는 방법은, 균일하게 웨트 코팅할 수 있는 방법이면 특별히 제한은 없으며, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있다.

[0063] 예를 들어, 캐필러리 코팅법, 스핀 코팅법, 슬릿 다이 코팅법, 스프레이 코팅법, 딥 코팅법, 롤 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 바 코터법, 그라비아 코터법, 다이 코터법 등을 채용할 수 있다. 형성되는 B층의 두께는 도포량, 도공액 중의 고형분 농도 등을 조절함으로써 제어할 수 있다.

[0064] 도공액은 기재 다공질 필름에 직접 도포하는 것도 가능하지만, 미리 기재 다공질 필름에 친수화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 기재 다공질 필름을 친수화 처리함으로써 보다 도포성이 향상되고, 보다 균질한 내열층(B층)을 얻을 수 있다. 이 친수화 처리는 특히 용매 중의 물의 농도가 높을 때에 유효하다.

[0065] 기재 다공질 필름의 친수화 처리법으로서는, 구체적으로는 기재 다공질 필름을 산이나 알칼리 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등을 행하는 것을 들 수 있다.

[0066] 여기서, 코로나 처리에서는, 비교적 단시간에 기재 다공질 필름을 친수화 할 수 있을 뿐만 아니라, 코로나 방전에 의한 폴리올레핀 수지의 친수화 처리가 막의 표면 근방으로만 한정되어, 기재 다공질 필름 내부의 성질을 변화시키지 않고, 높은 도공성을 확보할 수 있다는 이점이 있다.

[0067] 기재 다공질 필름 상에 도포한 도공액으로부터의 매체(분산 매체)의 제거는, 건조에 의한 방법이 일반적이다.

[0068] 또한, 도공액을 기재 다공질 필름의 편면 또는 양면에 도포한 경우, 매체의 건조 온도는 기재 다공질 필름의 투기도를 저하시키지 않는 온도, 즉 셧 다운이 발생하는 온도 이하이다.

[0069] 또한, 기재 다공질 필름(A층)의 양면에 B층을 적층하는 경우에 있어서는, 편면에 B층을 형성시킨 후에 다른쪽면

에 B층을 적층하는 순차 적층 방법이나, 기재 다공질 필름(A층)의 양면에 동시에 B층을 형성시키는 동시 적층 방법을 들 수 있다.

[0070] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 적층 다공질 필름 전체(A층+B층)의 두께는 통상 5 내지 80㎛이고, 바람직하게는 5 내지 50㎛이고, 특히 바람직하게는 6 내지 35㎛이다. 적층 다공질 필름 전체의 두께가 5㎛ 미만이면 파막되기 쉬워진다. 또한, 두께가 지나치게 두꺼우면, 비수 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용했을 때에 전지의 전기 용량이 작아지는 경향이 있다.

[0071] 당해 적층 다공질 필름 전체의 공극률은 통상 30 내지 85부피%이고, 바람직하게는 35 내지 80부피%이다.

[0072] 또한, 당해 적층 다공질 필름의 투기도는 걸리값으로 50 내지 2000초/100cc가 바람직하고, 50 내지 1000초/100cc가 보다 바람직하다.

[0073] 이러한 범위의 투기도에 있어서, 그의 값이 작은 편이 당해 적층 다공질 필름을 사용한 본 발명의 세퍼레이터로서 비수 이차 전지를 제조한 경우, 보다 충분한 이온 투과성 및 사이클 특성을 나타내게 되고, 전지로서 높은 부하 특성을 발휘할 수 있다.

[0074] 또한, 상기한 적층 다공질 필름에는, 기재 다공질 필름(A층)과 내열층(B층)이외의, 예를 들어 접착막, 보호막 등의 다공막을 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 포함하고 있을 수도 있다.

[0075] <세퍼레이터의 제조 방법>

[0076] 본 발명에 관한 세퍼레이터는, 상술한 적층 다공질 필름의 적어도 B층에 PVA 가교성을 갖는 화합물(PVA 가교성 화합물)을 포함하는 용액(이하, 「가교액」이라 하는 경우가 있음)을 함침시킨 후, 용매를 제거함으로써 제조할 수 있다.

[0077] 본 발명의 제조 방법에 있어서, B층에 함침시킨 가교액에 포함되는 PVA 가교성 화합물은 B층의 결합제 수지인 PVA를 가교시키는 작용을 갖는 것이다. 여기서, 본 발명에 관한 세퍼레이터에 있어서, 상기 PVA 가교성 화합물은 적어도 B층에 첨가되어 있을 수 있다. PVA 가교성 화합물에 의한 PVA의 가교 반응은, 가교액을 B층에 함침시켜 용매를 제거한 단계에서 진행하는 편이 세퍼레이터의 열에 대한 변형이 적어지기 때문에, 전지 제조시의 취급성이 향상된다는 점에서 바람직하다. 한편, 전지의 안전성 면에서는, 용매를 제거한 단계에서 가교 반응이 진행될 필요가 반드시 있는 것은 아니고, 이 단계에서 가교 반응이 유의하게 진행되지 않아도, 전지가 발열했을 때에 그 열로 가교 반응이 진행될 수도 있다.

[0078] PVA 가교성 화합물은 PVA를 가교시키는 작용을 갖는 화합물일 수 있으며, 예를 들어 붕산 및/또는 PVA 가교성을 갖는 유기 금속 화합물 등을 들 수 있다.

[0079] 여기서, PVA 가교성을 갖는 유기 금속 화합물로서는, 티타늄 유기 화합물, 지르코늄 유기 화합물, 알루미늄 유기 화합물 및 규소 유기 화합물을 들 수 있다. 이들 유기 금속 화합물은 1종류만을 사용할 수도 있고, 적절히 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0080] 상기 티타늄 유기 화합물로서는, 예를 들어 테트라노르말부틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 부틸티타네이트 이량체, 테트라(2-에틸헥실)티타네이트, 테트라메틸티타네이트 등의 티탄오르토에스테르류; 티타늄아세틸아세토네이트, 티타늄테트라아세틸아세토네이트, 폴리티탄아세틸아세토네이트, 티탄옥틸렌글리콜레이트, 티탄락테이트, 티탄트리에탄올아미네이트, 티타늄에틸아세토아세테이트 등의 티타늄킬레이트류; 폴리히드록시티타늄스테아레이트 등의 티타늄아실레이트류; 등을 들 수 있다.

[0081] 상기 지르코늄 유기 화합물로서는, 예를 들어 지르코늄노르말프로필레이트, 지르코늄노르말부틸레이트, 지르코늄테트라아세틸아세토네이트, 지르코늄모노아세틸아세토네이트, 지르코늄비스아세틸아세토네이트, 지르코늄아세틸아세토네이트비스에틸아세토아세테이트 등을 들 수 있다.

[0082] 상기 알루미늄 유기 화합물로서는, 예를 들어 알루미늄아세틸아세토네이트, 알루미늄 유기산 킬레이트 등을 들 수 있다.

[0083] 상기 규소 유기 화합물로서는, 예를 들어 상술한 티타늄 유기 화합물 및 지르코늄 유기 화합물에서 예시한 배위자를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0084] 상기 PVA 가교성 화합물은 1종류만을 사용할 수도 있고, 적절히 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0085] 가교액의 용매로서는, 상기 PVA 가교성 화합물이 균일하게 용해 또는 분산되는 용매이면 특별히 한정되지 않지

만, 물을 주체로 하는 용매가 환경 부하나 프로세스의 면에서, 나아가 도포한 가교액이 B층에 선택적으로 존재한다는 점에서, 가교 반응이 효율적으로 진행되기 때문에 바람직하다. 또한, 물 이외의 용매는 상술한 B층 제조용의 도공액과 마찬가지의 것을 사용할 수 있다.

[0086] 가교액을 B층에 함침시키는 방법은, B층의 내부에 가교액을 균일하게 스며들게 할 수 있는 방법이면 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 적층 다공질 필름을 가교액에 침지한 후에 과잉의 가교액을 유하(流下)시켜 제거하는 방법이나, 가교액을 적층 다공질 필름 표면에 도공함으로써 B층의 내부에 가교액을 스며들게 하는 방법을 들 수 있다. 후자의 도공 방법은 종래 공지된 도공 방법을 채용할 수 있으며, 예를 들어 캐필러리 코팅법, 스핀 코팅법, 슬릿 다이 코팅법, 스프레이 코팅법, 롤 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 바 코터법, 그라비아 코터법, 다이 코터법 등을 채용할 수 있다.

[0087] 가교액 중의 PVA 가교성 화합물의 농도로서는, B층 중의 PVA가 충분히 가교되는데 필요한 양을 상기 방법에 의해 함침시킬 수 있는 것이 바람직하고, 함침시키는 방법에도 의존하지만, 0.5 내지 5중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 4중량%이다. 0.5중량% 이상이면 용매 제거 프로세스에서의 부하가 작고, 5중량% 이하이면 적층 다공질 필름의 구멍을 폐색하기 어려워져 바람직하다.

[0088] 가교액을 B층에 함침시킨 후의 용매의 제거는, 가열 건조에 의한 방법이 바람직하다. 건조 온도로서는, 적층 다공질 필름의 투기도를 크게 저하시키지 않는 온도, 즉 셧 다운이 발생하는 온도 이하일 필요가 있으며, 40℃ 이상이면 가교 반응도 진행되기 쉬워지기 때문에 바람직하다. 또한 용매 제거 후에도 40℃ 이상으로 몇 초 내지 몇 분간 가열하는 것이 가교 반응을 촉진시킴에 있어서 바람직하다. 용매 제거 후의 가열 공정은, 건조로를 길게 하여 용매 제거 공정과 연속으로 행하는 것이 간편하여 바람직하다.

[0089] 이와 같이 하여 얻어지는 세퍼레이터의 가열 형상 유지율로서는, 셧 다운이 발생하는 고온에 있어서 MD 방향 또는 TD 방향 모두 바람직하게는 95% 이상이고, 보다 바람직하게는 97% 이상이다. 여기서, MD 방향이란, 시트 성형시의 장척 방향, TD 방향이란 시트 성형시의 폭 방향을 말한다. 또한, 셧 다운이 발생하는 고온이란 80 내지 180℃의 온도이며, 통상은 130 내지 150℃ 정도이다.

[0090] 본 발명에 관한 세퍼레이터의 투기도는, 적층 다공질 필름의 투기도와 마찬가지로 걸리값으로 50 내지 2000초/100cc가 바람직하고, 50 내지 1000초/100cc가 보다 바람직하다. 나아가 B층 개질 공정 전후의 변화가 작을수록 바람직하다.

[0091] 이러한 제조 방법에 의해, 본 발명에 관한 세퍼레이터를 안정적으로 공급할 수 있으며, 상기 세퍼레이터는 가열시의 형상 유지성이 우수하여, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 적합하다.

[0092] <비수전해질 이차 전지>

[0093] 본 발명의 비수전해질 이차 전지는 상술한 본 발명의 방법으로 제조한 세퍼레이터로서 사용하여 이루어진다.

[0094] 이하, 본 발명의 비수전해질 이차 전지의 적합한 일례로서 리튬 이차 전지에 대하여 설명하지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0095] 비수전해액 이차 전지는 통상 부극 시트, 세퍼레이터, 정극 시트가 적층되어 이루어지는 전극군과 비수전해액을 포함하지만, 본 발명의 비수전해액 이차 전지는 세퍼레이터로서 본 발명의 세퍼레이터를 사용한다.

[0096] 본 발명의 세퍼레이터로서 사용한 비수전해액 이차 전지는 높은 부하 특성을 갖고, 전지가 이상 발열한 경우에도 세퍼레이터는 셧 다운 기능을 발휘하여, 세퍼레이터의 수축에 의한 정극과 부극의 접촉을 피할 수 있어, 안정성이 높은 비수전해액 이차 전지가 된다.

[0097] 또한, 본 발명의 비수전해액 이차 전지의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 페이퍼형, 코인형, 원통형, 각형, 라미네이트형 등 중 어느 것일 수도 있다.

[0098] 정극 시트는 통상 정극 활물질, 도전재 및 결착제를 포함하는 합제를 집전체 상에 담지한 것을 사용한다. 구체적으로는, 상기 정극 활물질로서 리튬 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료를 포함하고, 도전재로서 탄소질 재료를 포함하고, 결착제로서 열가소성 수지 등을 포함하는 것을 사용할 수 있다. 상기 리튬 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료로서는, V, Mn, Fe, Co, Ni 등의 전이 금속을 적어도 1종 포함하는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는, 평균 방전 전위가 높다는 점에서 니켈산리튬, 코발트산리튬 등의 α-$NaFeO_2$형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물, 리튬망간스피넬 등의 스피넬형 구조를 갖는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다.

[0099] 상기 리튬 복합 산화물은 다양한 금속 원소를 포함할 수도 있고, 특히 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ag, Mg,

Al, Ga, In 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 금속 원소의 몰수와 니켈산리튬 중의 Ni의 몰수의 합에 대하여, 상기한 적어도 1종의 금속 원소가 0.1 내지 20몰%이도록 상기 금속 원소를 포함하는 복합 니켈산리튬을 사용하면, 고용량에서의 사용에 있어서의 사이클성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0100] 상기 결착제로서는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 열가소성 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 열가소성 수지를 들 수 있다.

[0101] 상기 도전제로서는, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙 등의 탄소질 재료를 들 수 있다. 도전재로서 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 예를 들어 인조 흑연과 카본 블랙을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0102] 부극 시트로서는, 통상 리튬 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료 및 결착제를 포함하는 합제, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 집전체 상에 담지한 것을 사용할 수 있다. 리튬 이온을 도핑·탈도핑 가능한 재료로서는, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료, 정극보다도 낮은 전위에서 리튬 이온의 도핑·탈도핑을 행하는 산화물, 황화물 등의 칼코겐 화합물을 들 수 있다. 탄소질 재료로서 전위 평탄성이 높고, 평균 방전 전위가 낮기 때문에 정극과 조합한 경우 큰 에너지 밀도가 얻어진다는 점에서, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료를 주성분으로 하는 탄소질 재료가 바람직하다.

[0103] 비수전해액으로서는, 예를 들어 리튬염을 유기 용매에 용해시킨 비수전해액을 사용할 수 있다. 리튬염으로서는, $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiC(SO_2CF_3)_3$, $Li_2B_{10}Cl_{10}$, 저급 지방족 카르복실산 리튬염, $LiAlCl_4$ 등 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 리튬염으로서, 이들 중에서도 불소를 포함하는 $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ 및$LiC(CF_3SO_2)_3$으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0104] 비수전해액으로서는, 예를 들어 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, γ-부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술폭시드, 1,3-프로판술톤 등의 황 함유 화합물 또는 상기한 물질에 불소기를 도입한 것을 사용할 수 있지만, 통상 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용한다.

[0105] 이들 중에서도 카르보네이트류를 포함하는 것이 바람직하고, 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트 또는 환상 카르보네이트와 에테르류의 혼합물이 더욱 바람직하다. 환상 카르보네이트와 비환상 카르보네이트의 혼합물로서는, 작동 온도 범위가 넓고, 부극의 활물질로서 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연 재료를 사용한 경우에도 난분해성이라는 점에서, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트 및 에틸메틸카르보네이트를 포함하는 혼합물이 바람직하다.

[0106] [실시예]

[0107] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0108] (1) 두께 측정(단위: ㎛):

[0109] 필름의 두께는 가부시끼가이샤 미쯔토요제의 고정밀도 디지털 측장기로 측정하였다.

[0110] (2) 단위 면적당 중량(단위: g/m^2):

[0111] 필름을 한 변의 길이가 10cm인 정사각형으로 자르고, 중량W(g)을 측정하였다. 단위 면적당 중량(g/m^2)=W/(0.1×0.1)로 산출하였다. 내열층(B층)의 단위 면적당 중량은 적층 다공질 필름의 단위 면적당 중량으로부터 기재 다공질 필름(A층)의 단위 면적당 중량을 빼어 산출하였다.

[0112] (3) 공극률:

[0113] 필름을 한 변의 길이가 10cm인 정사각형으로 잘라내고, 중량: W(g)와 두께: D(cm)를 측정하였다. 샘플 중의 재

질의 중량을 산출하고, 각각의 재질의 중량: Wi(g)을 진비중으로 나누어 각각의 재질의 부피를 산출하여, 다음 식으로부터 공극률(부피%)을 구하였다.

[0114] 각 재료의 단위 면적당 중량은 제막에 사용한 양, 비율로부터 산출하였다.

[0115] 공극률(부피%)=100-[{(W1/진비중 1)+(W2/진비중 2)

[0116] +· ·+ (Wn/진비중 n)}/(100×D)]×100

[0117] (4) 투기도: JIS P8117에 준거하여, 가부시끼가이샤 도요 세이끼 세이사꾸쇼제의 디지털 타이머식 걸리식 덴소미터로 측정하였다.

[0118] (5) 가열 형상 유지율:

[0119] 필름을 8cm×8cm로 잘라내고, 그 중에 6cm×6cm의 사각을 기입한 세퍼레이터를 종이에 끼워, 150℃로 가열한 오븐에 넣었다. 1시간 후, 오븐으로부터 세퍼레이터를 취출하고, 기입한 사각의 변의 치수를 측정하여, 가열 형상 유지율을 계산하였다. 계산 방법은 이하와 같다.

[0120] MD 방향의 가열 전의 기입선 길이: L1

[0121] TD 방향의 가열 전의 기입선 길이: L2

[0122] MD 방향의 가열 후의 기입선 길이: L3

[0123] TD 방향의 가열 후의 기입선 길이: L4

[0124] MD 가열 형상 유지율(%)=(L3/L1)×100

[0125] TD 가열 형상 유지율(%)=(L4/L2)×100

[0126] 실시예 1

[0127] (1) 기재 다공질 필름(A층)의 제조

[0128] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(340M, 미쯔이 가가꾸 가부시끼가이샤제) 70중량%, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛본 세이로 가부시끼가이샤제) 30중량%, 이 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스에 100중량부에 대하여, 산화 방지제(Irg1010, 시바 스페셜티 케미컬즈 가부시끼가이샤제) 0.4중량%, 산화 방지제(P168, 시바 스페셜티 케미컬즈 가부시끼가이샤제) 0.1중량%, 스테아르산나트륨 1.3중량%를 가하고, 전체 부피에 대하여 38부피%가 되도록 평균 입경 0.1㎛의 탄산칼슘(마루오 칼슘 가부시끼가이샤제)을 가하여, 이들을 분말인 상태에서 헨쉘 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다. 상기 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 150℃인 한 쌍의 롤로 압연하여 시트를 제조하였다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L, 비이온계 계면활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 이어서 105℃에서 6배로 연신하여 폴리에틸렌제 다공질막을 포함하는 기재 다공질 필름을 얻었다.

[0129] 막 두께: 17.1㎛

[0130] 단위 면적당 중량: 6.8g/m^2

[0131] 투기도: 86초/100cc

[0132] (2) 도공액의 제조

[0133] 우선, 물-이소프로필알코올(IPA) 혼합 용매(물:IPA=90:10(중량비))에 알루미나(α-알루미나, 스미토모 가가꾸사제 AKP-3000), 폴리비닐알코올(와코 쥰야꾸 고교제, 와코 1급, 평균 중합도 3500, 비누화도 86 내지 90%)을 중량비로 알루미나/PVA=100/3이 되도록 첨가하여, 교반 혼합하였다.

[0134] 또한, APV사 가울린 호모지나이저(15MR-8TA형)에 40MPa의 압력을 가하여 혼합액을 통과시키고, 알루미나를 분산시켰다. 압력을 가하여 액을 통과시키는 조작을 3회 실시하여, 도공액 1을 제조하였다. 또한, 고형분 농도는 25중량%로 하였다.

[0135] (3) 적층 다공질 필름의 제조

[0136] 상기 (1)에서 제조한 기재 다공질 필름을 50W/(m^2/분)로 코로나 처리를 행하고, 이어서 그라비아 도공기를 사용

하여 상기 도공액 1을 편면 도포하고, 60℃에서 건조하여, 내열층인 B층과 기재 다공질 필름이 적층된 적층 다공질 필름 1을 얻었다. B층 막 두께의 최대값과 최소값의 차는 0.2㎛로 작고, 외관도 양호한 적층 다공질 필름을 얻었다.

[0137] 적층 다공질 필름 1의 물성을 표 1에 정리하여 나타낸다.

표 1

[0138]

	막 두께 [㎛]			단위 면적당 중량 [g/m²]			공극률 [부피%]		투기도 (걸리) [초/100cc]
	A층+B층	A층	B층	A층+B층	A층	B층	A층	B층	A층+B층
적층 다공질 필름1	25.8	17.1	8.7	17.9	6.8	11.1	57	66	124

[0139] (4) PVA 가교성을 갖는 화합물에 의한 처리

[0140] 적층 다공질 필름 1을 A4사이즈로 잘라내고, 금 프레임으로 고정하여, 3중량% 붕산 수용액에 실온에서 1 내지 2초 침지하고, 금 프레임에 고정한 필름을 연직으로 세워 과잉의 붕산 수용액을 유하시켜 제거한 후, 70℃에서 3분간 건조함으로써 실시예 1의 세퍼레이터를 얻었다.

[0141] 실시예 2

[0142] 실시예 1의 (4) PVA 가교성을 갖는 화합물에 의한 처리에 있어서, 3중량% 붕산 수용액 대신에 3중량% 유기 티타늄 화합물 수용액(티탄락테이트, 상품명: 오르가틱스 TC-310, 마쯔모토 파인케미컬 가부시끼가이샤제)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 조작을 행함으로써 실시예 2의 세퍼레이터를 얻었다.

[0143] 비교예 1

[0144] 실시예 1에서 얻어진 적층 다공질 필름 1을 비교예 1의 세퍼레이터로 하고, 그대로 평가하였다.

[0145] 비교예 2

[0146] 실시예 1의 (4) PVA 가교성을 갖는 화합물에 의한 처리에 있어서, 3중량% 붕산 수용액 대신에 물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지의 조작을 행함으로써 비교예 2의 세퍼레이터를 얻었다.

[0147] 비교예 3

[0148] 실시예 1에 있어서 사용한 도공액 1 대신에, 이하 (2)의 조작에 의해 제조한 붕산 함유 도공액을 사용하고, 이하 (3)의 조작에 의해 비교예 3의 세퍼레이터 제조를 행하였다.

[0149] (2) 붕산 함유 도공액의 조정

[0150] 우선, 물-이소프로필알코올(IPA) 혼합 용매(물:IPA=90:10(중량비))에 알루미나(스미토모 가가꾸사제 AKP-3000), 폴리비닐알코올(와코 쥰야꾸 고교제, 와코 1급, 평균 중합도 3500, 비누화도 86 내지 90%), 붕산을 중량비로 알루미나/PVA/붕산=100/3/0.9가 되도록 첨가하여, 교반 혼합하였다.

[0151] 또한, APV사 가울린 호모지나이저(15MR-8TA형)에 40MPa의 압력을 가하여 혼합액을 통과시키고, 알루미나를 분산시켰다. 압력을 가하여 액을 통과시키는 조작을 3회 실시하여, 도공액 2를 제조하였다. 또한, 고형분 농도는 25중량%로 하였다.

[0152] (3) 적층 다공질 필름의 제조

[0153] 실시예 1의 (1)과 마찬가지의 방법으로 제조한 기재 다공질 필름을 50W/(㎡/분)로 코로나 처리를 행하고, 이어서 그라비아 도공기를 사용하여 상기 도공액 2를 편면 도포한 바, 도공면이 거칠어져, B층에는 막 두께의 최대값과 최소값의 차는 5.9㎛로 크고, 외관으로부터도 도공 불균일이 확인되는 등, 양호한 적층 다공질 필름을 얻을 수 없었다.

표 2

[0154]

	적층 다공질 필름	가교액	세퍼레이터의 물성		
			투기도(걸리) [초/100cc]	가열 형상 유지율 [%]	
			A층+B층	MD	TD
실시예1	적층 다공질 필름1	3중량% 붕산 수용액	140.3	99	99
실시예2	적층 다공질 필름1	3중량% 티탄락테이트 수용액	138.8	98	97
비교예1	적층 다공질 필름1	미처리	123.6	40	58
비교예2	적층 다공질 필름1	물(가교제 없음)	116.0	43	65

산업상 이용가능성

[0155] 본 발명에 따르면, 가열 형상 안정성이 우수한 적층 다공질 필름, 즉 기재 다공질 필름 상에 결합제 수지로서의 PVA와 무기 충전재를 포함하는 내열층이 적층된 적층 다공질 필름이 효율적으로 안정하게 제공된다. 상기 적층 다공질 필름은 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 적합하기 때문에, 본 발명은 공업적으로 매우 유용하다.