

	<b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2018-0110210 <b>(43) 공개일자</b> 2018년10월08일
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  <i>H01M 2/16</i> (2006.01) <i>B32B 27/06</i> (2006.01)  <i>B32B 27/32</i> (2006.01) <i>B32B 5/18</i> (2006.01)  <i>H01M 2/14</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류  <i>H01M 2/1686</i> (2013.01)  <i>B32B 27/065</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7027980(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년04월06일          심사청구일자 없음</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2016-7027393          원출원일자(국제) 2015년04월06일          심사청구일자 2017년10월17일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2018년09월28일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/060772</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/156261          국제공개일자 2015년10월15일</p> <p>(30) 우선권주장          JP-P-2014-078679 2014년04월07일 일본(JP)</p>		<p>(71) 출원인          유니타카 가부시끼가이샤          일본 효고현 아마가사키시 히가시혼마찌 1쥬메 50번지</p> <p>(72) 발명자          시바타 겐타          일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23번지 유니타카 가부시끼가이샤 우지 사업소 내          후지오카 나오후미          일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23번지 유니타카 가부시끼가이샤 우지 사업소 내          (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인          제일특허법인(유)</p>

전체 청구항 수 : 총 3 항

**(54) 발명의 명칭 적층 다공질 필름 및 그의 제조 방법**

**(57) 요약**

리튬 이차 전지용 세퍼레이터로서 이용했을 때, 전지 특성을 손상시킬 우려가 없는 내열성의 적층 다공질 필름을 제공하는 것이다. 본 발명은, 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층의 편면 또는 양면에, 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층이 형성된 적층 다공질 필름으로서, 이하의 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 적층 다공질 필름에 관한 것이다: 1) 통기도가 JIS 규격 P8117에 기초하는 걸리값으로 10초/100cc 이상 1000초/100cc 이하이다; 2) 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층에 알코올계 용매가 잔류하고 있지 않다; 3) 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층의 두께가 1μm 이상 20μm 이하이다.

(52) CPC특허분류

**B32B 27/32** (2013.01)

**B32B 5/18** (2013.01)

**H01M 2/145** (2013.01)

**H01M 2/1653** (2013.01)

**B32B 2266/0214** (2013.01)

**B32B 2305/026** (2013.01)

**B32B 2307/724** (2013.01)

**B32B 2457/10** (2013.01)

**Y02E 60/122** (2013.01)

(72) 발명자

**야마다 무네히로**

일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치 유니티카  
가부시끼가이샤 우지 사업소 내

**시게타 아키라**

일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치 유니티카  
가부시끼가이샤 우지 사업소 내

**호소다 마사히로**

일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치 유니티카  
가부시끼가이샤 우지 사업소 내

**에치고 요시아키**

일본 교토후 우지시 우지코자쿠라 23반치 유니티카  
가부시끼가이샤 우지 사업소 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층의 편면 또는 양면에, 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층이 형성된 적층 다공질 필름으로서, 이하의 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 적층 다공질 필름:

- 1) 통기도가 JIS 규격 P8117에 기초하는 길이값으로 10초/100cc 이상 1000초/100cc 이하이다;
- 2) 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층에 알코올계 용매가 잔류하고 있지 않다;
- 3) 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층의 두께가 1 $\mu$ m 이상 20 $\mu$ m 이하이다.

#### 청구항 2

제 1 항에 기재된 적층 다공질 필름을 이용하여 이루어지는 리튬 이차 전지용 세퍼레이터.

#### 청구항 3

폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층의 편면 또는 양면에, 이미드계 고분자와, 아마이드계 용매 및 에터계 용매를 포함하는 혼합 용매로 이루어지는 도액을 도포하여 도막을 형성한 후, 상기 도막 중의 용매를 가열 제거하는 것에 의해 도막 내에서 상 분리를 일으키게 하여 다공질층을 형성시키는 것에 의해, 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층과 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층을 적층 일체화하는 것을 특징으로 하는 제 1 항에 기재된 적층 다공질 필름의 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 적층 다공질 필름 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 이 적층 다공질 필름은, 예를 들면, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터 등, 축전 소자용의 세퍼레이터로서 적합하게 이용할 수 있다.

#### 배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는, 에너지 밀도가 높으므로 전기 자동차나 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화 등의 전자 기기에 이용되는 전지로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 이 리튬 이차 전지는, 전지의 파손 등에 의해 내부 단락 또는 외부 단락이 생겼을 경우에는, 대전류가 흘러 이상 발열하는 경우가 있다. 그 때문에, 리튬 이차 전지에는 일정 이상의 발열을 방지하여, 높은 안전성을 확보하는 것이 중요하다. 이 안전성 확보 수단으로서, 이상 발열 시에, 세퍼레이터에, 전극간의 이온의 통과를 차단하여, 발열을 방지하는 섀다운 기능을 갖게 하는 방법이 널리 실용화되고 있다.

[0004] 이 섀다운 기능을 갖는 세퍼레이터로서는 예를 들면, 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질 필름이 이용된다. 이 다공질 필름으로 이루어지는 세퍼레이터는, 전지의 이상 발열 시에는, 110~160℃에서 폴리올레핀이 용융되어 무공화되기 때문에 이온의 통과를 섀다운할 수 있다. 그렇지만, 이 폴리올레핀계 세퍼레이터는, 고온이 되면 수축이나 파단이 일어나기 쉬우므로, 경우에 따라서는, 양극과 음극이 직접 접촉하여, 단락을 일으킬 우려가 있어, 단락에 의한 이상 발열을 억제할 수 없는 경우가 있다.

[0005] 이와 같은 문제를 해결하는 방법으로서, 상기 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질 필름층의 편면 또는 양면(이하, 「표면」이라고 약기하는 경우가 있다)에 폴리불화 바이닐리덴 등의 불소계 수지로 이루어지는 다공질층을 적층하는 것에 의해, 고온에서의 형상 안정성을 확보하는 방법이 제안되어 있다. 이 적층 세퍼레이터는, 내열층을 구성하는 불소계 수지 그 자체의 내열성이 낮으므로, 고온 시에서의 수축에 의한 형상 안정성은 반드시 충분하지는 않았다(예를 들면, 특허문헌 1, 2). 그래서, 상기 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질 필름층에 폴리이미드나 아라미드 등의 내열성 수지로 이루어지는 다공질층을 적층하는 것에 의해, 고온에서의 형상 안정성을 확보하는 방법이 제안되어 있다.

[0006] 내열성 다공질층을 형성하는 방법으로서, 내열성 수지(예를 들면 아라미드 수지)와 그의 양용매(예를 들면 아

마이드게 용매)나 빈용매(예를 들면 알코올계 용매)를 포함하는 용액을 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질 필름층의 표면에 도공 후, 이를 상기 내열성 수지의 빈용매(예를 들면, 알코올계 용매나 물)로 이루어지는 응고욕에 침지하여, 상 분리를 일으키게 하여 다공질화를 도모하는 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 3~6).

[0007] 그렇지만, 상기한 바와 같은 방법으로 얻어진 적층 다공질 필름은, 내열성 수지 중에 포함되어 있던 알코올계 용매나, 상 분리를 일으키게 할 때 이용된 알코올계 용매가, 형성된 내열 다공질층에 미량 잔류하는 경우가 있었다. 알코올계 용매의 수산기의 프로톤은 화학적으로 활성이다. 그 때문에, 이와 같은 다공질 필름을, 상기한 리튬 이차 전지 세퍼레이터 등에 이용했을 경우, 잔류하고 있던 미량의 알코올계 용매가, 리튬 이차 전지의 전해액 중에 용출되어, 통상, 전해질로서 이용되고 있는  $\text{LiPF}_6$ 과 같은 플루오로인산염,  $\text{LiBF}_4$ 와 같은 플루오로붕소산염,  $\text{LiAsF}_6$ 과 같은 플루오로비소산염 등과 반응할 염려가 있었다. 즉, 이들 전해질이, 활성 프로톤을 갖는 알코올계 용매와 반응하면, 분해되어 불화 수소가 발생하기 때문에, 전지 특성을 손상시킬 우려가 있었다(예를 들면, 특허문헌 7, 8 및 그의 인용문헌). 또한, 상기한 바와 같은 제조 방법에 있어서는, 상 분리를 위해서 이용한 응고욕으로부터, 양용매 및 빈용매를 포함하는 폐액이 대량으로 발생하기 때문에, 환경 적합성의 관점에서 문제가 있었다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 제4127989호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 특허 제4588286호 공보  
(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2002-355938호 공보  
(특허문헌 0004) 일본 특허공개 2005-209570호 공보  
(특허문헌 0005) 일본 특허공개 2006-32246호 공보  
(특허문헌 0006) 일본 특허공개 2010-50024호 공보  
(특허문헌 0007) 일본 특허공개 2002-75440호 공보  
(특허문헌 0008) 일본 특허공개 2005-243458호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 그래서, 본 발명의 과제는, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터로서 이용했을 때, 전지 특성을 손상시킬 우려가 없는 내열성의 적층 다공질 필름을 제공하는 것에 있다. 또, 환경 적합성이 양호한 적층 다공질 필름의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층의 표면에, 특정의 구성으로 한 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층이 형성된 적층 필름으로 하는 것에 의해, 상기 과제가 해결되는 것을 발견하여, 본 발명에 도달했다.

[0011] 즉, 본 발명은 하기를 요지로 하는 것이다.

[0012] <1> 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층의 표면에, 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층이 형성된 적층 다공질 필름으로서, 이하의 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 적층 다공질 필름:

[0013] 1) 통기도가 JIS 규격 P8117에 기초하는 걸리값으로 10초/100cc 이상 1000초/100cc 이하이다;

[0014] 2) 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층에 알코올계 용매가 잔류하고 있지 않다;

[0015] 3) 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층의 두께가  $1\mu\text{m}$  이상  $20\mu\text{m}$  이하이다.

[0016] <2> <1>에 기재된 적층 다공질 필름을 이용하여 이루어지는 리튬 이차 전지용 세퍼레이터.

[0017] <3> 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층의 표면에, 이미드계 고분자와, 아마이드계 용매 및 에터계 용매를 포함하는 혼합 용매로 이루어지는 도액을 도포하여 도막을 형성한 후, 상기 도막 중의 용매를 가열 제거하는 것에 의해 도막 내에서 상 분리를 일으키게 하여 다공질층을 형성시키는 것에 의해, 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층과 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층을 적층 일체화하는 것을 특징으로 하는 <1>에 기재된 적층 다공질 필름의 제조 방법.

### 발명의 효과

[0018] 내열성이 우수한 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층이, 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층의 표면에 적층되어 이루어지는 본 발명의 적층 다공질 필름은 통기성이 양호하고, 또한 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층에는, 알코올계 용매가 잔류하고 있지 않으므로, 필름은 리튬 이차 전지용 세퍼레이터로서 적합하게 이용할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하면, 가열에 의한 용매 제거라는 간단한 조작으로 적층 다공질 필름을 얻을 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0021] 본 발명의 적층 다공질 필름은, 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층의 표면에, 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층이 형성된 것이다. 이 적층 다공질 필름은, 예를 들면, 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층(이하, 「S층」이라고 약기하는 경우가 있다)의 표면에 이미드계 고분자를 포함하는 도액을 도포하여 도막을 형성하고, 그리고 나서, 상기 도막 중의 용매를 가열 제거하여, 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층(이하, 「P층」이라고 약기하는 경우가 있다)을 S층에 적층 일체화하는 것에 의해 얻을 수 있다.

[0022] S층은, 그 내부에 연결된 세공을 갖는 구조를 가지고, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체나 액체가 투과 가능한, 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질 필름이며, 본 발명의 적층 다공질 필름의 기재가 되는 것이다.

[0023] S층에 있어서의 폴리올레핀 성분의 비율은, 90체적% 이상인 것이 바람직하고, 95체적% 이상인 것이 보다 바람직하다. 폴리올레핀으로서는, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등의 올레핀을 중합한 단독중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 이들 중에서도 에틸렌을 단독중합한 폴리에틸렌이 바람직하고, 중량 평균 분자량 100만 이상의 고분자량 폴리에틸렌이 보다 바람직하다. 또한, 프로필렌을 단독중합한 폴리프로필렌도 폴리올레핀으로서 바람직하다.

[0024] S층의 통기도는, 걸리값(JIS 규격 P8117)으로, 10초/100cc 이상 500초/100cc 이하로 하는 것이 바람직하고, 100초/100cc 이상 300초/100cc 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. S층의 통기도를 이와 같이 설정하는 것에 의해, P층을 적층했을 때에, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터로서 적합한 통기성을 확보할 수 있다. S층의 기공률은, 전해액의 유지량을 높임과 더불어, 섀다운 기능을 확보하는 관점에서, 20~80체적%가 바람직하고, 30~75체적%가 보다 바람직하다.

[0025] S층의 공경은, 적층 다공질 필름을 리튬 이차 전지용 세퍼레이터로 했을 때에, 충분한 통기성이 얻어지고, 또한, 양극이나 음극으로의 입자의 혼입을 방지하는 관점에서, 3 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 1 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하다. S층의 두께는, 섀다운에 의한 절연성 확보의 관점에서, 8~50 $\mu$ m가 바람직하고, 10~30 $\mu$ m가 보다 바람직하다. 여기에서, S층의 두께는, 상기 적층 다공질 필름의 소재로서의 S층의 두께이며, JIS 규격(K7130-1992)에 기초하여 측정되는 것이다.

[0026] S층은, 폴리올레핀이 주성분이면 특별히 한정되지 않고, 1층만으로 이루어지는 단층 구조여도 되고, 2층 이상의 층으로 구성되는 다층 구조여도 된다. 다층 구조로서는, 예를 들면, 어떤 폴리올레핀으로 이루어지는 폴리올레핀층의 적어도 한쪽의 면에, 다른 폴리올레핀으로 이루어지는 폴리올레핀층이 적층된 구조 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리에틸렌을 주성분으로 하는 폴리에틸렌층의 양면에, 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 폴리프로필렌층이 적층된 구조(폴리프로필렌층/폴리에틸렌층/폴리프로필렌층)가 바람직하다.

[0027] S층에 이용되는 상기 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질 필름은, 시판품을 이용할 수 있다. 시판품으로서는, SK사나 Celgard사의 폴리에틸렌계 다공질 필름, Celgard사의 폴리프로필렌계 다공질 필름 등을 예시할 수 있다.

이들 시판 다공질 필름은, 두께가 9~25  $\mu\text{m}$ 로 섀다운 기능을 갖는 것이다.

- [0028] P층을 형성하는 이미드계 고분자란, 주쇄에 이미드 결합을 갖는 고분자 또는 그의 전구체이다. 주쇄에 이미드 결합을 갖는 고분자의 대표예로서는, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리에스테리미드 등을 들 수 있지만 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 상기 이미드계 고분자 중에서, 예를 들면, 폴리이미드 또는 폴리아마이드이미드 및 이들의 혼합물을 바람직하게 이용할 수 있다. 여기에서, 폴리이미드로서는, 가용성 폴리이미드(용매에 가용인 폴리이미드)를 바람직하게 이용할 수 있다. 이들 이미드계 고분자 중에서도, 역학적 특성이나 내열성이 우수한 방향족 폴리이미드 및 방향족 폴리아마이드이미드가 바람직하다. 상기 방향족 폴리이미드 및 방향족 폴리아마이드이미드는, 열가소성이어도 비열가소성이어도 된다. 이들 이미드계 고분자의 유리 전이 온도는, 200℃ 이상인 것이 바람직하고, 220℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 이와 같이 하는 것에 의해, 적층 다공질 필름의 양호한 내열성을 확보할 수 있다. 여기에서, 유리 전이 온도(Tg)는, DSC(시차 열 분석)에 의해 확인할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 적층 다공질 필름을 제조하기 위해서는, 예를 들면, 이하와 같은 방법으로 제조할 수 있다. 즉, 이미드계 고분자 용액을, 용매를 이용하여 제조할 때에, 이미드계 고분자를 용해시키는 아마이드계 용매(양용매)와 용해시키지 않는 에터계 용매(빈용매)로 이루어지는 혼합 용매를 이용한다. 여기에서, 양용매란, 이미드계 고분자에 대해, 25℃에서, 1질량% 이상의 용해도를 나타내는 용매를 말한다. 또한, 빈용매란, 이미드계 고분자에 대한 용해도가 1질량% 미만인 용매를 말한다. 이미드계 고분자를 이 혼합 용매에 용해시킨 용액(이하, 「이미드계 도액」이라고 약기하는 경우가 있다)을 S층의 표면에 도포, 건조하는 것에 의해, 적층 다공질 필름을 용이하게 얻을 수 있다.
- [0031] 이미드계 도액의 혼합 용매는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 다른 용매를 포함해도 된다.
- [0033] 이와 같은 혼합 용매를 이용하는 것에 의해, 알코올계 용매를 함유하지 않는 도막이 얻어지므로, 이 도막을 건조하여 얻어지는 다공질층에 알코올계 용매가 잔류하는 경우는 없다.
- [0034] 이 이미드계 도액을, S층의 표면에 도포하고, 그리고 나서, 도막 중의 용매를 가열 제거할 때, 도막 중에 공존하고 있는 에터계 용매(빈용매)의 작용에 의해 상 분리가 일어나, 도막 내에 기공이 형성되므로, S층에 P층이 적층 일체화된 다공질 필름을 얻을 수 있다. 여기에서, 용매를 가열 제거하는 온도로서는, 100~150℃로 하는 것이 바람직하다. 건조에 있어서는, 비가습 상태의 질소 가스 또는 공기 기류 중에서 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이 하는 것에 의해, 도막으로의 수분의 혼입을 방지할 수 있다. 한편, 에터계 용매는, 화학적으로 활성인 프로톤을 함유하지 않으므로, 건조 후의 도막에는, 에터계 용매가 미량 잔류하고 있어도 문제는 없다.
- [0035] 상기 아마이드계 용매로서는, 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈(NMP, 비점: 202℃), N,N-다이메틸폼아마이드(비점: 153℃), N,N-다이메틸아세트아마이드(DMAc, 비점: 166℃)를 들 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 중에서도, NMP, DMAc가 바람직하다.
- [0036] 아마이드계 용매의 배합량으로서, 이미드계 고분자의 용해의 관점에서, 전체 용매량에 대해서 10질량% 이상, 특히 10~70질량%로 하는 것이 바람직하고, 20~40질량%로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0037] 상기 에터계 용매는, 상기 아마이드계 용매보다도 비점이 높은 것을 이용하는 것이 바람직하고, 그 비점차는, 5℃ 이상이 바람직하고, 20℃ 이상이 보다 바람직하고, 50℃ 이상이 더 바람직하다. 구체적으로는, 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(비점: 162℃), 트라이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(TRGM, 비점: 216℃), 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터(TEGM, 비점: 275℃) 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 중에서도, TEGM, TRGM이 특히 바람직하다.
- [0038] 에터계 용매의 배합량으로서, 통기도의 관점에서, 전체 용매량에 대해서 30질량% 이상, 특히 30~90질량%로 하는 것이 바람직하고, 60~80질량%로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0039] 이미드계 도액은, 예를 들면, 유니티카주식회사로부터 다공질 형성용으로서 시판되고 있는 U 이미드 바니시 SP(다공질 형성용 폴리이미드 바니시) 등의 폴리이미드 도액, 및 U 이미드 바니시 IP(다공질 형성용 폴리아마이드이미드 바니시) 등의 폴리아마이드이미드 도액을 이용할 수 있다.
- [0040] 폴리이미드 도액은, 상기한 바와 같은 시판품을 이용해도 되지만, 원료인 테트라카복실산 이무수물 성분 및 다이아민 성분을 대략 등몰로 배합하여, 중합 반응시켜 얻어지는 가용성 폴리이미드 분체를, 상기 혼합 용매에 용



해시킨 용액도 이용할 수 있다. 이 중합 반응은, 테트라카복실산 이무수물 성분 및 다이아민 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산(폴리이미드 전구체) 용액을 가열하여 행한다. 이때, 폴리아믹산으로부터 폴리아미드가 생성될 때의 부생성물인 물을, 예를 들면 공비 등에 의해 제거하면서 행하는 것이 바람직하다. 물을 제거하면서 이미드화 반응을 행하는 폴리아미드의 중합 방법의 상세에 대해서는, 예를 들면, 미국 특허 3422061호 명세서, 일본 특허공개 소58-49726호 공보 등을 참조할 수 있다.

[0041] 테트라카복실산 이무수물 성분은 방향환을 갖는 방향족 테트라카복실산 이무수물이 바람직하다. 방향족 테트라카복실산 이무수물 성분으로서, 예를 들면, 피로멜리트산, 3,3',4,4'-바이페닐 테트라카복실산(BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카복실산, 3,3',4,4'-다이페닐 설편 테트라카복실산, 3,3',4,4'-다이페닐 에터 테트라카복실산(ODPA), 2,3,3,4-벤조페논 테트라카복실산, 2,3,6,7-나프탈렌 테트라카복실산, 1,4,5,7-나프탈렌 테트라카복실산, 1,2,5,6-나프탈렌 테트라카복실산, 3,3',4,4'-다이페닐메테인 테트라카복실산, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)프로페인, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로페인, 3,4,9,10-테트라카복시페릴렌, 2,2-비스[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]프로페인, 2,2-비스[4-(3,4-다이카복시페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인 등의 이무수물이 이용된다. 이들을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 중에서도, BPDA, ODPA가 바람직하다.

[0042] 폴리아미드의 다이아민 성분은 방향환을 갖는 방향족 다이아민이 바람직하다. 폴리아미드의 방향족 다이아민 성분으로서, 예를 들면, p-페닐렌 다이아민, m-페닐렌 다이아민(MPD), 3,4'-다이아미노다이페닐 에터, 4,4'-다이아미노다이페닐 에터(DADE), 4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로페인(BAPP), 1,2-비스(아닐리노)에테인, 다이아미노다이페닐 설편, 다이아미노벤즈아닐라이드, 다이아미노벤조에이트, 다이아미노다이페닐 설편라이드, 2,2-비스(p-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(p-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 1,5-다이아미노나프탈렌, 다이아미노톨루엔, 다이아미노벤조트라이플루오라이드, 1,4-비스(p-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(p-아미노페녹시)바이페닐, 다이아미노안트라퀴논, 4,4'-비스(3-아미노페녹시페닐)다이페닐 설편, 1,3-비스(아닐리노)헥사플루오로프로페인, 1,4-비스(아닐리노)옥타플루오로뷰테인, 1,5-비스(아닐리노)데카플루오로헨테인, 1,7-비스(아닐리노)테트라데카플루오로헨테인이 이용된다. 이들을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 중에서도, DADE, BAPP가 바람직하다.

[0043] 폴리아미드 도액 중에 있어서의 폴리아미드의 고형분 농도로서는, 1~50질량%가 바람직하고, 5~25질량%가 보다 바람직하다.

[0044] 폴리아미드 도액 중에 포함되는 폴리아미드는, 폴리아믹산이 부분적으로 이미드화된 것이어도 된다. 폴리아미드 도액의 30℃에 있어서의 점도는, 1~150Pa·s가 바람직하고, 10~100Pa·s가 보다 바람직하다.

[0045] 본 명세서 중, 상기와 같은 방향족 테트라카복실산 이무수물 성분 및 방향족 다이아민 성분을 중합 반응시켜 이루어지는 폴리아미드를 「방향족 폴리아미드」라고 부르는 것으로 한다.

[0046] 폴리아마이드이미드 도액으로서, 상기한 바와 같은 시판품을 이용해도 되지만, 원료인 트라이카복실산 성분(각종 트라이카복실산 또는 그의 무수물, 산 클로라이드 유도체) 및 다이아민 성분(각종 다이아민 또는 그의 다이아미소사이아네이트 유도체)을 대략 등몰로 배합하여, 중합 반응시켜 얻어지는 폴리아마이드이미드 분체를 상기한 혼합 용매에 용해시킨 용액도 이용할 수 있다. 폴리아마이드이미드의 중합 방법으로서, 무수 트라이카복실산과 다이아미소사이아네이트를 원료로 하는 아이소사이아네이트법, 무수 트라이카복실산 클로라이드와 다이아민을 원료로 하는 산 클로라이드법을 이용할 수 있지만, 중합도가 높은 폴리아마이드이미드 분체를 얻기 위해서는 산 클로라이드법을 이용하는 것이 바람직하다. 중합 방법의 상세에 대해서는, 일본 특허공고 소50-33120호 공보(아이소사이아네이트법), 일본 특허공고 소42-15637호 공보(산 클로라이드법) 등을 참조할 수 있다.

[0047] 트라이카복실산 성분은 방향환을 갖는 방향족 트라이카복실산이 바람직하다. 방향족 트라이카복실산 성분으로서, 트라이멜리트산 클로라이드(TMC), 무수 트라이멜리트산(TMA), 헤미멜리트산 클로라이드, 무수 헤미멜리트산을 들 수 있다. 그 중에서도 TMC, TMA가 바람직하다. 또한, 방향족 트라이카복실산 성분은, 그 일부를 피로멜리트산, 벤조페논 테트라카복실산, 또는 바이페닐 테트라카복실산 등의 테트라카복실산 성분으로 치환할 수 있다.

[0048] 폴리아마이드이미드의 다이아민 성분은 방향환을 갖는 방향족 다이아민이 바람직하다. 폴리아마이드이미드의 방향족 다이아민 성분으로서, 예를 들면, m-페닐렌 다이아민(MPD), p-페닐렌 다이아민, 4,4'-다이페닐메테인

다이아민, 4,4'-다이아미노다이페닐 에터(DADE), 다이페닐 설펜-4,4'-다이아민, 다이페닐-4,4'-다이아민, o-톨리딘, 2,4-톨릴렌 다이아민, 2,6-톨릴렌 다이아민, 자일릴렌 다이아민, 나프탈렌 다이아민 또는 이들의 다이아 이소사이아네이트 유도체를 이용할 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 중에서도, DADE, MPD가 바람직하다.

- [0049] 폴리아마이드이미드 도액 중에 있어서의 폴리아마이드이미드의 고형분 농도는, 1~50질량%가 바람직하고, 10~30질량%가 보다 바람직하다.
- [0050] 폴리아마이드이미드 도액의 30℃에 있어서의 점도는, 1~150Pa·s가 바람직하고, 5~100Pa·s가 보다 바람직하다.
- [0051] 본 명세서 중, 상기와 같은 방향족 트라이카복실산 성분 및 방향족 다이아민 성분을 중합 반응시켜 이루어지는 폴리아마이드이미드를 「방향족 폴리아마이드이미드」라고 부르는 것으로 한다.
- [0052] 이미드계 도액에는, 필요에 따라서, 각종 계면 활성제나 유기 실레인 커플링제와 같은 공지의 첨가물을 첨가해도 된다. 또한, 필요에 따라서, 상기 이미드계 도액에, 이미드계 고분자 이외의 다른 폴리머를 첨가해도 된다.
- [0053] 이미드계 도액을 S층의 표면에 도포하여 도막을 형성하는 데 있어서는, 롤-투-롤에 의한 연속적으로 도포하는 방법, 시트 형태로 도포하는 방법을 채용할 수 있고, 어느 방법이어도 된다. 이때에 이용되는 도포 장치로서는, 예를 들면, 다이 코터, 다층 다이 코터, 그라비아 코터, 콤마 코터, 리버스 롤 코터, 닥터 블레이드 코터, 바 코터 등을 사용할 수 있다. 상기한 바와 같이, 얻어진 도막 중의 용매를 가열 제거하는 것에 의해, S층과 적층 일체화한 P층을 형성시킬 수 있다. 여기에서, 도포면은 S층의 편면이어도 양면이어도 된다.
- [0054] 본 발명의 적층 다공질 필름의 통기도는, 걸리값(JIS 규격 P8117)으로, 10초/100cc 이상 1000초/100cc 이하이며, 100초/100cc 이상 600초/100cc 이하로 하는 것이 바람직하고, 100초/100cc 이상 500초/100cc 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 통기도를 이와 같이 설정하는 것에 의해, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터로서 적합하게 사용할 수 있다. 즉, 걸리값이 10초/100ml 미만이면 리튬 이온 이차 전지 내에서 음극에 석출된 금속 리튬 등에 의해, 양극과 단락되는 경우가 있다. 한편, 걸리값이 1000초/100ml를 초과하면, 전지의 내부 저항이 높아져, 높은 출력 밀도를 얻을 수 없는 경우가 있다.
- [0055] 본 발명의 적층 다공질 필름은, P층에 알코올계 용매가 잔류하고 있지 않다. 여기에서, 「알코올계 용매가 잔류하고 있지 않다」란, 실질적으로 알코올계 용매가 잔류하고 있지 않다는 의미이며, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위이면, 알코올계 용매는 미량 잔류하고 있어도 된다. 알코올계 용매란, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로필 알코올, 1-부탄올, 에틸렌 글리콜, 트라이프로필렌 글리콜, 글리세린 등을 말한다.
- [0056] 본 발명의 다공질 적층 필름에 있어서, P층의 두께는, 1μm 이상 20μm 이하이며, 1.5μm 이상 15μm 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 2μm 이상 10μm 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 이와 같이 하는 것에 의해 P층의 양호한 통기성을 확보함과 더불어, P층이 적층된 다공질 필름의 내열성을 확보할 수 있다. P층의 두께가 지나치게 얇으면, 다공질 필름의 내열성을 확보할 수 없다. 한편, P층의 두께가 지나치게 두꺼우면, 통기성을 확보할 수 없다. 여기에서, P층의 두께는, 적층 다공질 필름의 두께로부터, 상기 S층의 두께를 빼서 산출되는 두께이며, 적층 다공질 필름의 두께는, JIS 규격(K7130-1992)에 기초하여 측정되는 것이다.
- [0057] P층의 기공률은, 30~90체적%로 하는 것이 바람직하고, 40~80체적%로 하는 것이 보다 바람직하다. 기공률을 이와 같이 설정하는 것에 의해, 보다 한층 양호한 역학적 특성과 통기성을 갖는 적층 다공질 필름으로 할 수 있다. 여기에서, 기공률의 조정은, 상기 에터계 용매의 배합량이나 용매 제거 조건 등을 선택하는 것에 의해 행할 수 있다. 한편, P층의 기공률은, P층의 겉보기 밀도와 P층을 구성하는 이미드계 고분자의 진밀도(비중)로부터 산출되는 값이다. 구체적으로는, 기공률(체적%)은, P층의 겉보기 밀도가  $A(g/cm^3)$ , 이미드계 고분자의 진밀도가  $B(g/cm^3)$ 인 경우, 다음 식에 의해 산출된다.
- [0058] 
$$\text{기공률(체적\%)} = 100 - A \times (100/B)$$
- [0059] P층의 공경은, 적층 다공질 필름을 리튬 이차 전지용 세퍼레이터로 했을 때에, 충분한 통기성이 얻어지고, 또한, 양극이나 음극으로의 입자의 혼입을 방지하는 관점에서, 3μm 이하가 바람직하고, 1μm 이하가 보다 바람직하다.
- [0060] 이상 기술한 바와 같이, 얻어진 적층 다공질 필름은, 통기성과 내열성이 우수하고, 또한 P층에 알코올계 용매가 잔류하지 않으므로, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터로서 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 적층 다공질



필름 제조 방법에 의하면, 응고욕을 사용하지 않는 간단한 프로세스로 적층 다공질 필름을 용이하게 제조할 수 있다.

[0061] 실시예

[0062] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

[0063] [실시예 1]

[0064] S층을 형성하는 다공질 필름으로서, Celgard사제 「Celgard 2500」을 준비했다. 이 다공질 필름은, 폴리프로필렌으로 이루어지고, 두께는 25  $\mu\text{m}$ , 통기도를 나타내는 걸리값(JIS 규격 P8117)은 180초/100cc였다. 다음으로, 이미드계 도액으로서, 유니티카주식회사제 「U 이미드 바니시 IP」를 준비했다. 이 도액은, 용질로서, DSC에 의한 Tg가 280℃인 방향족 폴리아마이드이미드, 용매로서, NMP와 TEGM의 혼합 용매가 이용되고, 알코올계 용매는 포함하지 않는 것이었다. 또한, 고형분 농도로서는 15질량%였다. 이 도액을, 상기 다공질 필름의 편면에, 바 코터를 이용하여 도포하고, 140℃의 비가습 상태의 질소 가스 기류 중에서 30분 건조하는 것에 의해, 용매를 가열 제거하여, S층 표면에, 두께 8  $\mu\text{m}$ 의 다공질 폴리아마이드이미드로 이루어지는 P층이 일체화된 적층 다공질 필름(L-1)을 얻었다. 이 적층 다공질 필름 특성 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0065] [실시예 2]

[0066] P층의 두께를 4  $\mu\text{m}$ 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 적층 다공질 필름(L-2)를 얻었다. 이 적층 다공질 필름 특성 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0067] [실시예 3]

[0068] P층의 두께를 15  $\mu\text{m}$ 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 적층 다공질 필름(L-3)을 얻었다. 이 적층 다공질 필름 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0069] [실시예 4]

[0070] 건조 질소 가스 분위기하, 유리제 반응 용기에, DADE 0.07몰, MPD 0.03몰을 넣고, 이에 NMP와 트라이에틸아민 0.1몰을 가하고, 교반하는 것에 의해 고형분 농도가 15질량%인 NMP 용액을 얻었다. 그 후, 이 용액을 10℃ 이하로 유지하면서, TMC 0.1몰의 NMP 용액(고형분 농도: 20질량%)을, 교반하에 천천히 적하했다. 적하 종료 후, 용액을 실온으로 되돌려, 2시간 교반을 계속했다. 얻어진 용액을 대량의 물에 투입하여, 폴리아마이드이미드의 침전을 일으키게 하고, 이를 여과, 세정하는 것에 의해, 황색의 고체를 얻은 후, 200℃에서 12시간 가열하여, 건조와 이미드화를 행하는 것에 의해 폴리아마이드이미드 분체(AP)를 얻었다. AP의 DSC에 의한 Tg는 285℃였다. 다음으로, AP를 NMP와 TEGM의 혼합 용매에 용해시켜, 고형분 농도가 12질량%인 폴리아마이드이미드 도액(A-1)을 얻었다. 여기에서 NMP와 TEGM의 혼합 비율은, TEGM량을 혼합 용매 질량에 대해 70질량%로 했다. 도액(A-1)을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서 도포를 행하여, S층 표면에 다공질 폴리아마이드이미드로 이루어지는 P층(두께는 3  $\mu\text{m}$ 로 했다)이 일체화된 적층 다공질 필름(L-4)를 얻었다. 이 적층 다공질 필름 특성 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0071] [실시예 5]

[0072] NMP와 TEGM의 혼합 비율을, TEGM량을 혼합 용매 질량에 대해 80질량%로 한 것 이외에는, 실시예 4와 마찬가지로 하여, 고형분 농도가 12질량%인 폴리아마이드이미드 도액(A-2)를 얻었다. 도액(A-2)를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서 도포를 행하여, S층 표면에 다공질 폴리아마이드이미드로 이루어지는 P층(두께는 3  $\mu\text{m}$ 로 했다)이 일체화된 적층 다공질 필름(L-5)를 얻었다. 이 적층 다공질 필름 특성 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0073] [실시예 6]

[0074] 이미드계 도액으로서 유니티카주식회사제 「U 이미드 바니시 SP」를 준비했다. 이 도액은, 용질로서, DSC에 의한 Tg가 225℃인 방향족 폴리이미드, 용매로서는, NMP와 TEGM의 혼합 용매가 이용되고, 알코올계 용매는 포함하지 않는 것이었다. 또한, 고형분 농도로서는 15질량%였다. 이 도액을, 상기 다공질 필름의 편면에, 바 코터를 이용하여 도포하고, 140℃의 비가습 상태의 질소 가스 기류 중에서 30분 건조하는 것에 의해, 용매를 가열 제거하여, S층 표면에, 두께 4  $\mu\text{m}$ 의 다공질 폴리이미드로 이루어지는 P층이 일체화된 적층 다공질 필름(L-6)을 얻었다. 이 적층 다공질 필름 특성 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0075] [실시예 7]
- [0076] 건조 질소 가스 분위기하, 유리제 반응 용기 중에, BPDA 0.04몰, ODPA 0.06몰을 넣고, NMP와 함께 투입하여, 용액으로 한 후, DADE 0.1몰의 NMP 용액을 투입하고, 교반하에 BPDA 0.04몰, ODPA 0.06몰을 서서히 가하고, 50℃에서 4시간 반응시켜, 폴리아믹산의 NMP 용액(고형분 농도 15질량%)을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액에 톨루엔을 첨가하여, 고형분 농도가 13질량%인 용액으로 했다. 이 용액을 200℃로 가열하여, 반응의 진행에 수반하여 톨루엔과 공비되어 온 수분을 분리하면서 3시간 이미드화 반응을 행했다. 그 후, 톨루엔을 증류 제거하여 얻어진 폴리이미드 용액을 대량의 물 중에 투입하여, 폴리이미드의 침전을 일으키게 하고, 이를 여과, 세정, 해쇄 후, 120℃에서 5시간 가열하는 것에 의해, 가용성 폴리이미드 분체(BP)를 얻었다. 분체 BP의 DSC에 의한 Tg는 231℃였다. 다음으로, 분체 BP를 DMAc와 TEGM의 혼합 용매에 용해시켜, 고형분 농도가 12질량%인 폴리이미드 도액(B-1)을 얻었다. 여기에서 DMAc와 TEGM의 혼합 비율은, TEGM량을 혼합 용매 질량에 대해 70질량%로 했다. 도액(B-1)을 이용하여, 실시예 6과 마찬가지로 도포해서, S층 표면에 다공질 폴리이미드로 이루어지는 P층(두께는 3μm로 했다)이 일체화된 적층 다공질 필름(L-7)을 얻었다. 이 적층 다공질 필름 특성 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0077] [실시예 8]
- [0078] DMAc와 TEGM의 혼합 비율을, TEGM량을 혼합 용매 질량에 대해 60질량%로 한 것 이외에는, 실시예 4와 마찬가지로 하여, 고형분 농도가 12질량%인 도액(B-2)를 얻었다. 도액(B-2)를 이용하여, 실시예 7과 마찬가지로 해서, S층 표면에, 두께 3μm의 다공질 폴리이미드로 이루어지는 P층이 일체화된 적층 다공질 필름(L-8)을 얻었다. 이 적층 다공질 필름 특성 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0079] [실시예 9]
- [0080] TEGM을 TRGM으로 한 것 이외에는, 실시예 7과 마찬가지로 하여, 고형분 농도가 12질량%인 도액(B-3)을 얻었다. 도액(B-3)을 이용하여, 실시예 7과 마찬가지로 해서, S층 표면에, 두께 3μm의 다공질 폴리이미드로 이루어지는 P층이 일체화된 적층 다공질 필름(L-9)을 얻었다. 이 적층 다공질 필름 특성 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0081] [비교예 1]
- [0082] P층의 두께를 25μm로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 적층 다공질 필름(M-1)을 얻었다. 이 적층 다공질 필름 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0083] [비교예 2]
- [0084] 실시예 4에서 이용한 폴리아마이드이미드 분체(AP)를 NMP에 용해시켜, 고형분 농도가 12질량%인 폴리아마이드이미드 도액(A-3)을 얻었다. 도액(A-3)을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서 도포를 행하여, S층 표면에 폴리아마이드이미드로 이루어지는 P층(두께는 3μm로 했다)이 일체화된 적층 다공질 필름(M-2)를 얻었다. 이 적층 다공질 필름 특성 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0085] [비교예 3]
- [0086] NMP와 TEGM의 혼합 비율을, TEGM량을 혼합 용매 질량에 대해 25질량%로 한 것 이외에는, 실시예 4와 마찬가지로 하여, 고형분 농도가 12질량%인 폴리아마이드이미드 도액(A-4)를 얻었다. 도액(A-4)를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서 도포를 행하여, S층 표면에 다공질 폴리아마이드이미드로 이루어지는 P층(두께는 3μm로 했다)이 일체화된 적층 다공질 필름(M-3)을 얻었다. 이 적층 다공질 필름 특성 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0087] [비교예 4]
- [0088] 실시예 4에서 이용한 폴리아마이드이미드 분체(AP)를, NMP와 트라이프로필렌 글리콜(TPG)의 혼합 용매에 용해시켜, 고형분 농도가 12질량%인 폴리아마이드이미드 도액(A-5)를 얻었다. 여기에서 NMP와 TPG의 혼합 비율은, TPG량을 혼합 용매 질량에 대해 25질량%로 했다. 도액(A-5)를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서 도포를 행하여, S층 표면에 다공질 폴리아마이드이미드로 이루어지는 P층(두께는 3μm로 했다)이 일체화된 적층 다공질 필름(M-4)를 얻었다. 이 적층 다공질 필름 특성 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0089] [비교예 5]

- [0090] 실시예 4에서 이용한 폴리아마이드이미드 분체(AP)를, NMP와 TPG의 혼합 용매에 용해시켜 폴리아마이드이미드 도액을 작성하고, 적층 다공질 필름(M-5)을 얻고자 했지만, 균일한 용액을 얻을 수 없었다. 여기에서 NMP와 TPG의 혼합 비율은, TPG량을 혼합 용매 질량에 대해 70질량%로 했다.
- [0091] [비교예 6]
- [0092] 실시예 7에서 이용한 폴리이미드 분체(BP)를, DMAc와 TPG의 혼합 용매에 용해시켜, 고형분 농도가 12질량%인 폴리이미드 도액(B-4)을 얻었다. 여기에서 DMAc와 TPG의 혼합 비율은, TPG량을 혼합 용매 질량에 대해 25질량%로 했다. 도액(B-4)을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로 해서 도포를 행하여, S층 표면에 폴리이미드로 이루어지는 P층(두께는 3 $\mu$ m로 했다)이 일체화된 적층 다공질 필름(M-6)을 얻었다. 이 적층 다공질 필름 특성 및 P층의 특성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0093] [비교예 7]
- [0094] 실시예 7에서 이용한 폴리이미드 분체(BP)를, DMAc와 TPG의 혼합 용매에 용해시켜 폴리이미드 도액을 작성하고, 적층 다공질 필름(M-7)을 얻고자 했지만, 균일한 용액을 얻을 수 없었다. 여기에서 DMAc와 TPG의 혼합 비율은, TPG량을 혼합 용매 질량에 대해 70질량%로 했다.
- [0095] 실시예에서 나타낸 대로, 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층의 편면 또는 양면에, 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층이 형성되어 있는 본 발명의 적층 다공질 필름은, 내열성이 우수한 이미드계 고분자로 이루어지는 다공질층이 폴리올레핀으로 이루어지는 다공질층의 표면에 적층되어 있고, 이 내열 다공질층은, 기공률이 높아, 통기성이 양호하므로, 이를 적층한 적층 다공질 필름도 통기성이 우수하다. 또, 이 내열 다공질층은, 알코올계 용매가 잔류하고 있지 않는 것이다. 따라서, 본 발명의 적층 다공질 필름은, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0096] 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하면, 가열에 의한 용매 제거라는 간단한 조작으로, 적층 다공질 필름을 얻을 수 있다. 여기에서는, 빈용매를 포함하는 응고육을 이용하지 않으므로, 응고육으로부터의 폐액이 발생하지 않는다. 따라서, 환경 적합성이 양호하다.

표 1

	적층 다공질 필름	P층 특성		적층 다공질 필름 특성	
		두께 ( $\mu$ m)	기공률 (체적%)	걸리값 (초/100cc)	리튬 이차 전지용 세퍼레이터 로서의 적응성
실시예 1	L-1	8	69	350	가
실시예 2	L-2	4	65	270	가
실시예 3	L-3	15	71	560	가
실시예 4	L-4	3	67	210	가
실시예 5	L-5	3	78	190	가
실시예 6	L-6	4	72	310	가
실시예 7	L-7	3	75	230	가
실시예 8	L-8	3	58	450	가
실시예 9	L-9	3	62	330	가
비교예 1	M-1	25	68	1350	불가
비교예 2	M-2	3	1 이하	2000 이상	불가
비교예 3	M-3	3	1 이하	2000 이상	불가
비교예 4	M-4	3	45	1680	불가
비교예 5	M-5	—	—	—	—
비교예 6	M-6	3	1 이하	2000 이상	불가
비교예 7	M-7	—	—	—	—

[0097]

## 산업상 이용가능성

- [0099] 본 발명의 적층 다공질 필름은, 예를 들면, 리튬 이차 전지용 세퍼레이터 등, 축전 소자의 세퍼레이터로서 유용하다.