



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월11일
 (11) 등록번호 10-1316995
 (24) 등록일자 2013년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B32B 27/08 (2006.01) B32B 5/18 (2006.01)
 C08J 9/36 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7026930
 (22) 출원일자(국제) 2012년05월31일
 심사청구일자 2012년10월16일
 (85) 번역문제출일자 2012년10월16일
 (65) 공개번호 10-2013-0014052
 (43) 공개일자 2013년02월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/064168
 (87) 국제공개번호 WO 2012/165580
 국제공개일자 2012년12월06일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-123904 2011년06월02일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090094473 A
 KR1020110031197 A
 KR1020110044336 A
 JP2004227972 A
 전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자
미쓰비시 지시 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1-1
 (72) 발명자
야마다 히로토
 일본 시가켄 나가하마시 미즈야쵸 5방 8고 미쓰비
 시 지시 가부시끼가이샤 나가하마고쵸 나이
네모토 도모유키
 일본 시가켄 나가하마시 미즈야쵸 5방 8고 미쓰비
 시 지시 가부시끼가이샤 나가하마고쵸 나이
 (74) 대리인
특허법인코리아나

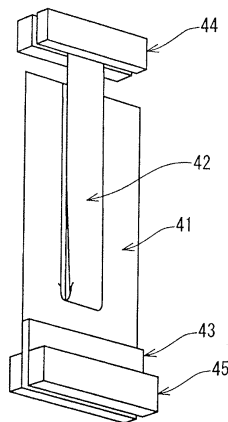
심사관 : 이정학

(54) 발명의 명칭 적층 다공 필름, 전지용 선풍레이터 및 전지

(57) 요약

본 발명은, 기체층과 피복층의 높은 밀착성, 우수한 내열성을 갖고, 비수 전해액 이차 전지용 선풍레이터로서 사용하였을 때에, 우수한 특성을 겸비한 적층 다공 필름을 얻을 수 있다. 기체층이 되는 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 표면의 적어도 편면에, 필러와 수지 바인더를 포함하는 피복층을 적층한 적층 다공 필름으로서, 그 적층 다공 필름 표면으로부터 상기 피복층의 층두께 25 % 내에 있어서의 필러의 평균 입경 (Du) 과, 상기 기체층과의 계면으로부터 피복층의 층두께 25 % 내에 있어서의 필러의 평균 입경 (Db) 의 비 (Db/Du) 가 1.2 ~ 10 이며, 또한 상기 (Du) 가 0.5 μm 이하이다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

기재층이 되는 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 적어도 편면에, 필러와 수지 바인더를 포함하는 피복층을 적층하고 있는 적층 다공 필름으로서,

상기 적층 다공 필름의 표면이 되는 상기 피복층의 표면으로부터 그 피복층의 두께 25 % 내에 있어서의 필러의 평균 입경 (Du) 과 상기 기재층과의 계면으로부터 그 피복층의 두께 25 % 내에 있어서의 필러의 평균 입경 (Db) 의 비 (Db/Du) 가 1.2 ~ 10 이며, 또한 상기 피복층의 표면층의 필러의 평균 입경 (Du) 이 0.5 μm 이하인 것을 특징으로 하는 적층 다공 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 필러의 평균 입경이 0.1 μm 이상 3.0 μm 이하인, 적층 다공 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 피복층의 표면층 필러의 평균 입경 (Du) 은 0.05 μm ~ 0.5 μm 이고, 상기 기재층층 필러의 평균 입경 (Db) 은 0.1 μm ~ 3.0 μm 이고, 상기 피복층의 표면으로부터 두께 25 % 와 상기 기재층과의 계면으로부터 그 피복층의 두께 25 % 사이의 상기 피복층의 두께 방향의 중간부의 상기 필러의 평균 입경은 상기 (Du) 와 (Db) 사이이고, 상기 피복층의 표면층으로부터 상기 기재층과의 계면층으로 평균 입자경이 대직경화되는 구배를 갖는, 적층 다공 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 필러의 밀도가, 상기 수지 바인더의 밀도의 2 배 이상인, 적층 다공 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 기재층이 되는 폴리올레핀계 수지 다공 필름은, 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로 하는 층을 적어도 1 층 구비하고 있는, 적층 다공 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 기재층이 되는 폴리올레핀계 수지 다공 필름은, 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로 하는 층 (A 층) 과 다른 폴리올레핀계 수지층 (B 층) 또는/및 폴리올레핀계 수지 이외의 수지층을 적층한 적층 필름이고, 그 적층 필름으로 이루어지는 상기 기재층의 표면에 상기 피복층을 적층하고 있는, 적층 다공 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 기재층의 폴리올레핀계 수지 다공 필름이, β 정 활성을 갖는, 적층 다공 필름.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 기재층과 상기 피복층의 박리 강도가 3 N/15 mm 이상인, 적층 다공 필름.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
150 ℃ 에 있어서의 수축률이 25 % 미만인, 적층 다공 필름.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 적층 다공 필름으로 이루어지는, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 11

제 10 항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 사용한, 비수 전해액 이차 전지.

청구항 12

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 적층 다공 필름의 제조 방법으로서,
상기 기재층의 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 적어도 편면의 표면에, 상기 필러와 상기 수지 바인더를 용매에 용해 또는 분산시킨 분산액을 도포하여 상기 피복층을 형성하고,
상기 용매의 제거 공정 전 또는 제거 공정 중에 상기 필러를 상기 기재층을 향하여 침강시키고, 상기 피복층의 두께 방향에서 표면측으로부터 기재층측으로 필러의 평균 입경이, 상기 $(D_b/D_u) = 1.2 \sim 10$ 이 되는 구배를 갖게 하는, 적층 다공 필름의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 적층 다공 필름의 제조 방법으로서, 상기 기재층의 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 적어도 편면의 표면에, 상기 필러의 평균 입경이 상이한 분산액을 복수 회로 나누어 도포하고, 그 분산액의 도포는 필러의 평균 입경이 큰 분산액부터 도포하여, 순차로 평균 입경이 작은 분산액을 중첩시켜 도포하고, 상기 피복층의 두께 방향에서 상기 표면측으로부터 기재층측으로 필러의 평균 입경이, 상기 $(D_b/D_u) = 1.2 \sim 10$ 이 되는 구배를 갖게 하는, 적층 다공 필름의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,
상기 기재층에 상기 분산액을 도포하기 전 또는 상기 피복층을 형성한 후에, 100 ℃ 이상 170 ℃ 이하에서 열처리함과 함께, 그 열처리 중에 1 ~ 20 % 의 이완 처리를 실시하여, 150 ℃ 에 있어서의 수축률을 25 % 미만으로 하고 있는, 적층 다공 필름의 제조 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,
상기 기재층에 상기 분산액을 도포하기 전 또는 상기 피복층을 형성한 후에, 100 ℃ 이상 170 ℃ 이하에서 열처리함과 함께, 그 열처리 중에 1 ~ 20 % 의 이완 처리를 실시하여, 150 ℃ 에 있어서의 수축률을 25 % 미만으로 하고 있는, 적층 다공 필름의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 적층 다공 필름에 관한 것으로서, 포장용, 위생용, 축산용, 농업용, 건축용, 의료용, 분리막, 광 확산판, 전지용 세퍼레이터로서 이용할 수 있고, 특히, 비수 전해 전지의 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터로서 바람직하게 이용할 수 있는 것이다.

배경기술

[0002] 다수의 미세 연통공(連通孔)을 갖는 고분자 다공체는, 초순수의 제조, 약액의 정제, 수(水)처리 등에 사용하

는 분리막, 의류·위생 재료 등에 사용하는 방수 투습성 필름, 혹은 전지 등에 사용하는 전지 세퍼레이터 등 각종 분야에서 이용되고 있다.

[0003] 특히 이차 전지는 OA, FA, 가정용 전기 또는 통신 기기 등의 포터블 기기용 전원으로서 폭넓게 사용되고 있다. 특히 기기에 장비한 경우에 용적 효율이 양호하여 기기의 소형화 및 경량화로 이어지는 점에서 리튬 이온 이차 전지를 사용한 포터블 기기가 증가하고 있다. 한편, 대형 이차 전지는 로드 레벨링, UPS, 전기 자동차를 비롯하여, 에너지/환경 문제에 관련되는 많은 분야에 있어서 연구 개발이 진행되고, 대용량, 고출력, 고전압 및 장기 보존성이 우수한 점에서 비수 전해액 이차 전지의 일종인 리튬 이온 이차 전지의 용도가 확대되고 있다.

[0004] 리튬 이온 이차 전지의 사용 전압은 통상 4.1 V 내지 4.2 V 를 상한으로 하여 설계되고 있다. 이와 같은 고전압에서는 수용액은 전기 분해를 일으키므로 전해액으로서 사용할 수 없다. 그 때문에, 고전압에서도 견딜 수 있는 전해액으로서 유기 용매를 사용한 이른바 비수 전해액이 사용되고 있다. 비수 전해액용 용매로는, 보다 많은 리튬 이온을 존재시킬 수 있는 고유전율 유기 용매가 사용되고, 그 고유전율 유기 용매로서 프로필렌 카보네이트나 에틸렌카보네이트 등의 유기 탄산에스테르 화합물이 주로 사용되고 있다. 용매 중에서 리튬 이온원이 되는 지지 전해질로서, 육불화인산리튬 등의 반응성이 높은 전해질을 용매 중에 용해시켜 사용하고 있다.

[0005] 리튬 이온 이차 전지에는 내부 단락의 방지 면에서 세퍼레이터가 정극(正極)과 부극(負極) 사이에 개재되어 있다. 그 세퍼레이터에는 그 역할로부터 당연히 절연성이 요구된다. 또, 리튬 이온의 통로가 되는 투기성과 전해액의 확산·유지 기능을 부여하기 위해서 미세 구멍 구조일 필요가 있다. 이들의 요구를 만족시키기 위해서 세퍼레이터로는 다공성 필름이 사용되고 있다.

[0006] 최근 전지의 고용량화에 수반하여, 전지의 안전성에 대한 중요도가 증가하고 있다. 전지용 세퍼레이터의 안전에 기여하는 특성으로서 섀다운 특성(이후 「SD 특성」이라고 한다)이 있다. 이 SD 특성은, 100 ~ 150 °C 정도의 고온 상태가 되면 미세 구멍이 폐색되고, 그 결과, 전지 내부의 이온 전도가 차단되기 때문에, 그 후의 전지 내부의 온도 상승을 방지할 수 있다는 기능이다. 이 때, 적층 다공성 필름의 미세 구멍이 폐색되는 온도 중 가장 낮은 온도를 섀다운 온도(이후, 「SD 온도」라고 한다)라고 한다. 전지용 세퍼레이터로서 사용하는 경우에는, 이 SD 특성을 구비하고 있는 것이 필요하다.

[0007] 그러나, 최근, 리튬 이온 이차 전지의 고에너지 밀도화, 하이파워화에 수반하여, 통상적인 섀다운 기능이 충분히 기능하지 않아, 전지 내부의 온도가 PE 의 용점인 150 °C 전후를 초과하고, 더욱 상승하여, 세퍼레이터의 열수축에 수반하는 파막(破膜)에 의해 양극(兩極)이 단락되고, 발화에 이르는 사고가 발생하고 있다. 그래서, 안전성을 확보하기 위해서, 세퍼레이터에는 현재의 SD 특성보다 더 높은 내열성이 요구되고 있다.

[0008] 상기 요망에 대하여, 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 적어도 편면에, 필러와 수지 바인더를 포함하는 다공층을 구비한 다층 다공 필름이 하기 특허문헌 1, 2, 3 에서 제안되어 있다. 이들 특허문헌에서는, 다공 필름 상에 무기 등의 필러를 고충전시킨 코트층을 형성함으로써, 이상 발열을 일으켜, SD 온도를 초과하여 온도가 계속 상승하였을 때에 있어서도, 양극의 단락을 방지할 수 있어, 매우 안전성이 우수한 방법으로 여겨지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2004-227972호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2007-280911호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2008-186721호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 그러나, 상기 특허문헌 1 ~ 3 에 기재된 제조 방법에서는, 높은 투기성을 확보하려면, 수지 바인더의 함유량을 적게, 그리고 필러의 입경을 크게 할 필요가 있다. 그러나, 입경이 큰 필러를 사용하면, 필러끼리의 결합력이 떨어져, 가루 날림이 발생하기 쉬워진다는 문제가 있었다.

[0011] 본 발명의 과제는, 상기 문제점을 해결하기 위해서, 필터끼리의 결합성이 높고, 내열성이 우수하고, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용하였을 때에, 우수한 SD 특성을 발휘할 수 있는 적층 다공 필름을 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은, 기재층이 되는 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 적어도 편면에, 필터와 수지 바인더를 포함하는 피복층을 적층하고 있는 적층 다공 필름으로서,

[0013] 상기 적층 다공 필름의 표면이 되는 상기 피복층의 표면으로부터 그 피복층의 두께 25 % 내에 있어서의 필터의 평균 입경 (Du) 과 상기 기재층과의 계면으로부터 그 피복층의 두께 25 % 내에 있어서의 필터의 평균 입경 (Db) 의 비 (Db/Du) 가 1.2 ~ 10 이며, 또한 상기 피복층의 표면층의 필터의 평균 입경 (Du) 이 0.05 μm 이하인 것을 특징으로 하는 적층 다공 필름을 제공하고 있다.

[0014] 상기 피복층의 층두께 전체에 포함되는 상기 필터의 평균 입경이 0.1 μm 이상 3.0 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0015] 또, 상기 필터의 평균 입경 (Du) 은 0.05 μm ~ 0.5 μm , 필터의 평균 입경 (Db) 은 0.1 μm ~ 3.0 μm 이상이고, 상기 피복층의 표면으로부터 두께 25 % 와 상기 기재층과의 계면으로부터 그 피복층의 두께 25 % 사이의 상기 피복층의 두께 방향의 중간부의 상기 필터의 평균 입경은 상기 (Du) 와 (Db) 사이이고, 상기 피복층의 표면층으로부터 상기 기재층과의 계면층으로 평균 입자경이 대직경화되는 구배를 갖는 것으로 하고 있는 것이 바람직하다.

[0016] 상기 필터 (a) 의 밀도가, 상기 수지 바인더 (b) 의 밀도의 2 배 이상인 것이 바람직하다.

[0017] 상기 기재층의 폴리올레핀계 수지 다공 필름이, 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로 하는 층을 적어도 1 층 구비하고 있는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 기재층이 되는 폴리올레핀계 수지 다공 필름은, 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로 하는 층 (A 층) 과 폴리에틸렌 등의 다른 폴리올레핀계 수지 다공층 (B 층) 또는/및 폴리올레핀계 이외의 수지 다공층을 적층하고, 그 적층의 상기 폴리올레핀계 수지 다공층의 표면에 상기 피복층을 적층해도 된다.

[0019] 상기 기재층의 폴리올레핀계 수지 다공 필름이, β 정 활성을 갖는 것이 바람직하다.

[0020] 상기 기재층과 상기 피복층의 박리 강도가 3 N/15 mm 이상인 것이 바람직하다.

[0021] 또, 본 발명의 기재층과 상기 피복층을 적층한 적층 다공 필름의 150 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 수축률이 25 % 미만인 것이 바람직하다.

[0022] 또한 본 발명은 상기 적층 다공 필름으로 이루어지는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 제공하고 있다.

[0023] 그리고 또한, 본 발명은 상기 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 사용한 비수 전해액 이차 전지를 제공하고 있다.

[0024] 상기 본 발명의 적층 다공 필름의 제조 방법으로서, 상기 기재층의 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 적어도 편면의 표면에, 상기 필터와 상기 수지 바인더를 용매에 용해 또는 분산시킨 분산액을 도포하여 상기 피복층을 형성하고,

[0025] 상기 용매의 제거 공정 전 또는 제거 공정 중에 상기 필터를 상기 기재층을 향하여 침강시키고, 상기 피복층의 두께 방향에서 상기 표면층으로부터 기재층층으로 필터의 평균 입경이, 상기 (Db/Du) = 1.2 ~ 10 이 되는 구배를 갖게 하는 적층 다공 필름의 제조 방법을 제공하고 있다.

[0026] 또, 상기 본 발명의 적층 다공 필름의 다른 제조 방법으로서, 상기 기재층의 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 적어도 편면의 표면에, 상기 필터의 평균 입경이 상이한 분산액을 복수 회로 나누어 도포하고, 그 분산액의 도포는 필터의 평균 입경이 큰 분산액부터 도포하여, 순차로 평균 입경이 작은 분산액을 중첩시켜 도포하고, 상기 피복층의 두께 방향에서 상기 표면층으로부터 기재층층으로 필터의 평균 입경이, 상기 (Db/Du) = 1.2 ~ 10 이 되는 구배를 갖게 하는 적층 다공 필름의 제조 방법을 제공하고 있다. 상기 피복층의 표면으로부터 두께 방향에서 상기 기재층에 근접하는 방향을 향하여 필터의 평균 입경이, 상기 (Db/Du) 가 1.2 ~ 10 이 되는 구배를 갖게 하는 적층 다공 필름의 제조 방법을 제공하고 있다.

[0027] 상기 기재층에 상기 분산액을 도포하기 전 또는 상기 피복층을 형성한 후에, 100 ℃ 이상 170 ℃ 이하에서 열처리함과 함께, 그 열처리 중에 1 ~ 20 % 의 이완 처리를 실시하여 150 ℃ 에 있어서의 수축률을 25 % 미만으로 하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0028] 본 발명은, 기재층이 되는 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 표면에 적층하는 피복층은, 기재층과의 계면층으로부터 표면을 향하여 필러의 평균 입경을 소직경 대직경화하는 구배를 갖게 하고 있다. 이와 같이, 피복층의 표면층의 필러의 평균 입경을 작고 미세한 구조로 하고 있기 때문에, 표면층의 필러끼리의 결합력이 강해짐과 함께 기재층측으로부터 큰 필러의 탈락을 방지할 수 있다. 한편, 그 피복층의 기재층측은 필러의 평균 입경이 크기 때문에, 통기성이 높은 구조가 되어, 통기성 악화를 억제할 수 있다. 또한, 본 발명의 적층 다공 필름은 내열 수축성이 우수하여, 열수축률이 25 % 미만으로 낮고, 우수한 SD 특성을 갖는다. 이와 같이, 피복층의 두께 방향에서의 필러의 평균 입경에 구배를 갖게 함으로써, 피복층의 필러의 탈락을 억제하여 피복층과 기재층의 높은 밀착성을 확보할 수 있음과 함께 높은 밀착성을 가질 수 있고, 리튬 이온 이차 전지 등의 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용하였을 때에, 우수한 특성을 겸비한 적층 다공 필름을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1 은, 본 발명의 적층 다공 필름을 수용하고 있는 전지의 개략적 단면도이다.
 도 2 는, SD 특성, 내열성, 광각 X 선 회절 측정에 있어서의 적층 다공 필름의 고정 방법을 설명하는 도면이다.
 도 3 은, 박리 강도의 측정 방법을 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명의 적층 다공 필름의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0031] 또한, 본 발명에 있어서 「주성분」이라고 표현한 경우에는, 특별히 기재하지 않는 한, 당해 주성분의 기능을 방해하지 않는 범위에서 다른 성분을 함유하는 것을 허용한다는 의미를 포함하며, 특히 당해 주성분의 함유 비율을 특정하는 것은 아니지만, 주성분은 조성물 중의 50 질량% 이상, 바람직하게는 70 질량% 이상, 특히 바람직하게는 90 질량% 이상 (100 % 포함함) 을 차지한다는 의미를 포함하는 것이다.

[0032] 또, 「X ~ Y」(X, Y 는 임의의 숫자) 라고 기재한 경우, 특별히 언급하지 않는 한 「X 이상 Y 이하」의 의미와 함께, 「바람직하게는 X 보다 크다」 및 「바람직하게는 Y 보다 작다」의 의미를 포함하는 것이다.

[0033] 이하에, 본 발명의 적층 다공 필름을 구성하는 각 성분에 대하여 설명한다.

[0034] (기재층 (I 층) 이 되는 폴리올레핀계 수지 다공 필름)

[0035] 폴리올레핀계 수지 다공 필름에서 사용하는 폴리올레핀계 수지로서, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등을 중합한 단독 중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 이 중에서도, 폴리프로필렌계 수지, 폴리에틸렌계 수지가 바람직하다.

[0036] (폴리프로필렌계 수지)

[0037] 폴리프로필렌계 수지로는, 호모프로필렌 (프로필렌 단독 중합체), 또는 프로필렌과 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨 혹은 1-데센 등 α-올레핀의 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 적층 다공 필름의 기계적 강도, 내열성 등을 유지하는 관점에서, 호모폴리프로필렌이 보다 바람직하게 사용된다.

[0038] 또, 폴리프로필렌계 수지로는, 입체 규칙성을 나타내는 아이소택틱 펜타드 분율 (mmmm 분율) 이 80 ~ 99 % 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 83 ~ 98 %, 더욱 바람직하게는 85 ~ 97 % 인 것을 사용한다. 아이소택틱 펜타드 분율이 지나치게 낮으면 필름의 기계적 강도가 저하될 우려가 있다. 한편, 아이소택틱 펜타드 분율의 상한에 대해서는 현시점에 있어서 공업적으로 얻어지는 상한치로 규정하고 있지만, 장래적으로 공업 레벨로 더욱 규칙성이 높은 수지가 개발되었을 경우에 대해서는 이에 한정되지 않는다.

[0039] 아이소택틱 펜타드 분율 (mmmm 분율) 이란, 임의의 연속하는 5 개의 프로필렌 단위로 구성되는 탄소-탄소 결합

에 의한 주사슬에 대하여 측사슬인 5 개의 메틸기가 모두 동(同)방향으로 위치하는 입체 구조 혹은 그 비율을 의미한다. 메틸기 영역의 시그널의 귀속은, A. Zambelli et al (Macromolecules8, 687, (1975)) 에 준거하였다.

- [0040] 또, 폴리프로필렌계 수지로는, 분자량 분포를 나타내는 파라미터인 Mw/Mn 이 2.0 ~ 10.0 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 2.0 ~ 8.0, 더욱 바람직하게는 2.0 ~ 6.0 인 것이 사용된다. Mw/Mn 이 작을수록 분자량 분포가 좁은 것을 의미하는데, Mw/Mn 이 2.0 미만이면 압출 성형성이 저하되는 등의 문제가 생기는 것 외에, 공업적으로 생산하는 것도 곤란하다. 한편, Mw/Mn 이 10.0 을 초과하는 경우에는 저분자량 성분이 많아지고, 적층 다공 필름의 기계적 강도가 저하되기 쉽다. Mw/Mn 은 GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 법에 의해 얻어진다.
- [0041] 또, 폴리프로필렌계 수지의 멜트 플로우 레이트 (MFR) 는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상, MFR 은 0.5 ~ 15 g/10 분인 것이 바람직하고, 1.0 ~ 10 g/10 분인 것이 보다 바람직하다. MFR 이 0.5 g/10 분 이상으로 함으로써, 성형 가공시의 수지의 용융 점도가 높고, 충분한 생산성을 확보할 수 있다. 한편, 15 g/10 분 이하로 함으로써, 얻어지는 적층 다공 필름의 기계적 강도를 충분히 유지할 수 있다. MFR 은 JIS K 7210 에 따라, 온도 230 ℃, 하중 2.16 kg 의 조건에서 측정한다.
- [0042] 또한, 상기 폴리프로필렌계 수지의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지된 중합용 촉매를 사용한 공지된 중합 방법, 예를 들어 지글러·나타형 촉매로 대표되는 멀티 사이트 촉매나 메탈로센계 촉매로 대표되는 싱글 사이트 촉매를 사용한 중합 방법 등을 들 수 있다.
- [0043] 폴리프로필렌계 수지로는, 예를 들어 상품명 「노바텍 PP」 「WINTEC」 (닛폰 폴리프로사 제조), 「노티오」 「타후마 XR」 (미즈이 화학사 제조), 「제라스」 「사모란」 (미즈비시 화학사 제조), 「스미토모 노브렌」 「타후세렌」 (스미토모 화학사 제조), 「프라임 TPO」 (프라임 폴리머사 제조), 「Adflex」, 「Adsy1」, 「HMS-PP(PF814)」 (산아로마사 제조), 「바시파이」 「인스파이아」 (다우 케미컬사 제조) 등 시판되고 있는 상품을 사용할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 적층 다공 필름은, β 정 활성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0045] β 정 활성은, 연신 전의 막상물에 있어서 폴리프로필렌계 수지가 β 정을 생성하고 있었던 것을 나타내는 하나의 지표로 파악할 수 있다. 연신 전의 막상물 중의 폴리프로필렌계 수지가 β 정을 생성하고 있으면, 필러 등의 첨가제를 사용하지 않는 경우에 있어서도, 연신을 실시함으로써 미세 구멍이 용이하게 형성되기 때문에, 투기 특성을 갖는 적층 다공 필름을 얻을 수 있다.
- [0046] 본 발명의 적층 다공 필름에 있어서, 「β 정 활성」의 유무는, 후술하는 시차 주사형 열량계에 의해 β 정에서 유래하는 결정 용해 피크 온도가 검출된 경우이거나, 및/또는 후술하는 X 선 회절 장치를 사용한 측정에 의해, β 정에서 유래하는 회절 피크가 검출된 경우, 「β 정 활성」을 갖는 것으로 판단한다.
- [0047] 구체적으로는, 시차 주사형 열량계로 적층 다공 필름을 25 ℃ 로부터 240 ℃ 까지 가열 속도 10 ℃/분으로 승온 후 1 분간 유지하고, 다음으로 240 ℃ 로부터 25 ℃ 까지 냉각 속도 10 ℃/분으로 강온 후 1 분간 유지하고, 또한 25 ℃ 로부터 240 ℃ 까지 가열 속도 10 ℃/분으로 재승온시켰을 때에, 폴리프로필렌계 수지의 β 정에서 유래하는 결정 용해 피크 온도 (Tmβ) 가 검출된 경우, β 정 활성을 갖는 것으로 판단하고 있다.
- [0048] 또, 상기 적층 다공 필름의 β 정 활성도는, 검출되는 폴리프로필렌계 수지의 α 정 유래의 결정 용해 열량 (ΔHmα) 과 β 정 유래의 결정 용해 열량 (ΔHmβ) 을 이용하여 하기 식으로 계산하고 있다.
- [0049] β 정 활성도 (%) = [ΔHmβ / (ΔHmβ + ΔHmα)] × 100
- [0050] 예를 들어, 폴리프로필렌계 수지가 호모폴리프로필렌인 경우에는, 주로 145 ℃ 이상 160 ℃ 미만의 범위에서 검출되는 β 정 유래의 결정 용해 열량 (ΔHmβ) 과, 주로 160 ℃ 이상 170 ℃ 이하에서 검출되는 α 정 유래의 결정 용해 열량 (ΔHmα) 으로부터 계산할 수 있다. 또, 예를 들어 에틸렌이 1 ~ 4 몰% 공중합되어 있는 랜덤 폴리프로필렌인 경우에는, 주로 120 ℃ 이상 140 ℃ 미만의 범위에서 검출되는 β 정 유래의 결정 용해 열량 (ΔHmβ) 과, 주로 140 ℃ 이상 165 ℃ 이하의 범위에서 검출되는 α 정 유래의 결정 용해 열량 (ΔHmα) 으로부터 계산할 수 있다.
- [0051] 상기 적층 다공 필름의 β 정 활성도는 큰 편이 바람직하고, β 정 활성도는 20 % 이상인 것이 바람직하다. 40 % 이상인 것이 더욱 바람직하고, 60 % 이상인 것이 특히 바람직하다. 적층 다공 필름이 20 % 이상의 β 정 활성도를 가지면, 연신 전의 막상물 중에 있어서도 폴리프로필렌계 수지의 β 정이 많이 생성될 수 있다.

음을 나타내고, 연신에 의해 미세 또한 균일한 구멍이 많이 형성되어, 결과적으로 기계적 강도가 높고, 투기 성능이 우수한 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로 할 수 있다. β 정 활성도의 상한치는 특별히 한정되지 않지만, β 정 활성도가 높을수록 상기 효과가 보다 유효하게 얻어지기 때문에 100 % 에 가까울수록 바람직하다.

[0052] 또한 상기 β 정 활성의 유무는, 특정 열처리를 실시한 적층 다공 필름의 광각 X 선 회절 측정에 의해 얻어지는 회절 프로파일로도 판단할 수 있다.

[0053] 상세하게는, 폴리프로필렌계 수지의 용점을 초과하는 온도인 170 °C ~ 190 °C 의 열처리를 실시하고, 서랭시켜 β 정을 생성·성장시킨 적층 다공 필름에 대하여 광각 X 선 측정을 실시하고, 폴리프로필렌계 수지의 β 정 (300) 면에서 유래하는 회절 피크가 $2\theta = 16.0^\circ \sim 16.5^\circ$ 의 범위에 검출된 경우, β 정 활성이 있는 것으로 판단하고 있다.

[0054] 폴리프로필렌계 수지의 β 정 구조와 광각 X 선 회절에 관한 상세한 것은, Macromol. Chem. 187, 643-652 (1986), Prog. Polym. Sci. Vol.16, 361-404 (1991), Macromol. Symp. 89, 499-511 (1995), Macromol. Chem. 75, 134 (1964), 및 이들 문헌 중에 거론된 참고 문헌을 참조할 수 있다. 광각 X 선 회절을 사용한 β 정 활성의 상세한 평가 방법에 대해서는, 후술하는 실시예에서 나타난다.

[0055] 상기 β 정 활성은, 본 발명의 적층 다공 필름이 적층 다공 필름 전체층인 상태에서 측정할 수 있다.

[0056] 또, 만일 폴리프로필렌계 수지로 이루어지는 층 이외에 폴리프로필렌계 수지를 함유하는 층 등을 적층시키는 경우에는, 양층 모두 β 정 활성을 갖는 것이 바람직하다.

[0057] 전술한 β 정 활성을 얻는 방법으로는, 일본 특허공보 3739481호에 기재되어 있는 바와 같이 과산화라디칼을 발생시키는 처리를 실시한 폴리프로필렌을 첨가하는 방법, 및 조성물에 β 정 핵제를 첨가하는 방법 등을 들 수 있다.

[0058] (β 정 핵제)

[0059] 본 발명에서 사용하는 β 정 핵제로는 이하에 나타내는 것을 들 수 있지만, 폴리프로필렌계 수지의 β 정 생성·성장을 증가시키는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 또한 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0060] β 정 핵제로는, 예를 들어 아미드 화합물 ; 테트라옥사스피로 화합물 ; 퀴나크리돈류 ; 나노 스케일의 사이즈를 갖는 산화철 ; 1,2-하이드록시스테아르산칼륨, 벤조산마그네슘 혹은 숙신산마그네슘, 프탈산마그네슘 등으로 대표되는 카르복실산의 알칼리 혹은 알칼리 토금속 염 ; 벤젠술폰산나트륨 혹은 나프탈렌술폰산나트륨 등으로 대표되는 방향족 술폰산 화합물 ; 2 혹은 3 염기 카르복실산의 디 혹은 트리 에스테르류 ; 프탈로시아닌 블루 등으로 대표되는 프탈로시아닌계 안료 ; 유기 2 염기산인 성분 A 와 주기율표 제 IIA 족 금속의 산화물, 수산화물 혹은 염인 성분 B 로 이루어지는 2 성분계 화합물 ; 고리형 인 화합물과 마그네슘 화합물로 이루어지는 조성물 등을 들 수 있다. 그 밖에 핵제의 구체적인 종류에 대해서는, 일본 공개특허공보 2003-306585호, 일본 공개특허공보 평06-289566호, 일본 공개특허공보 평09-194650호에 기재되어 있다.

[0061] β 정 핵제의 시판품으로는 신닛폰 이화학 제조 β 정 핵제 「에누제스타 NU-100」, β 정 핵제가 첨가된 폴리프로필렌계 수지의 구체예로는, Aristech 사 제조 폴리프로필렌 「Bepol B-022SP」, Borealis 사 제조 폴리프로필렌 「Beta(β)-PP BE60-7032」, Mayzo 사 제조 폴리프로필렌 「BNX BETAPP-LN」 등을 들 수 있다.

[0062] 상기 폴리프로필렌계 수지에 첨가하는 β 정 핵제의 비율은, β 정 핵제의 종류 또는 폴리프로필렌계 수지의 조성 등에 따라 적절히 조정하는 것이 필요하지만, 폴리프로필렌계 수지 100 질량부에 대하여 β 정 핵제는 0.0001 ~ 5.0 질량부인 것이 바람직하다. 0.001 ~ 3.0 질량부가 보다 바람직하고, 0.01 ~ 1.0 질량부가 더욱 바람직하다. 0.0001 질량부 이상이면, 제조시에 있어서 충분히 폴리프로필렌계 수지의 β 정을 생성·성장시킬 수 있고, 세퍼레이터로서 사용할 때에도 충분한 β 정 활성을 확보할 수 있고, 원하는 투기 성능이 얻어진다. 또, 5.0 질량부 이하의 첨가이면, 경제적으로도 유리해지는 것 외에, 적층 다공 필름 표면에 대한 β 정 핵제의 블리드 등이 없어 바람직하다.

[0063] 또, 만일 폴리프로필렌계 수지로 이루어지는 층 이외에, 폴리프로필렌계 수지를 함유하는 층 등을 적층시키는 경우에는, 각 층의 β 정 핵제의 첨가량은 동일해도 되고 상이해도 된다. β 정 핵제의 첨가량을 변경함으로써 각 층의 다공 구조를 적절히 조정할 수 있다.

[0064] (다른 성분)

- [0065] 본 발명에 있어서는, 전술한 성분 외에, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 범위 내에서, 일반적으로 수지 조성물에 배합되는 첨가제를 적절히 첨가할 수 있다. 상기 첨가제로는, 성형 가공성, 생산성 및 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 의 여러 물성을 개량·조정할 목적으로 첨가되는, 가장자리 등의 트리밍 로스 등으로부터 발생하는 리사이클 수지나 실리카, 탠크, 카올린, 탄산칼슘 등의 무기 입자, 산화티탄, 카본 블랙 등의 안료, 난연제, 내후성 안정제, 내열 안정제, 대전 방지제, 용융 점도 개량제, 가교제, 활제, 핵제, 가소제, 노화 방지제, 산화 방지제, 광 안정제, 자외선 흡수제, 중화제, 방담제 (防曇劑), 안티 블로킹제, 슬립제 또는 착색제 등의 첨가제를 들 수 있다.
- [0066] (폴리에틸렌계 수지)
- [0067] 폴리에틸렌계 수지로는, 구체적으로 초저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 저밀도 폴리에틸렌, 또한 분자량에 특징이 있는 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 호모폴리머 폴리에틸렌뿐만 아니라, 에틸렌프로필렌 공중합체, 또는 폴리에틸렌계 수지와 다른 폴리올레핀계 수지의 코폴리머 폴리에틸렌을 들 수 있다. 그 중에서도, 호모폴리머 폴리에틸렌, 혹은 α -올레핀 코모노머 함량이 2 몰% 이하인 코폴리머 폴리에틸렌이 바람직하고, 호모폴리머 폴리에틸렌인 것이 더욱 바람직하다. α -올레핀 코모노머의 종류에 대해서는 특별히 제한은 없다.
- [0068] 상기 폴리에틸렌계 수지의 밀도는, 0.910 ~ 0.970 g/cm³ 인 것이 바람직하고, 0.930 ~ 0.970 g/cm³ 인 것이 보다 바람직하고, 0.940 ~ 0.970 g/cm³ 인 것이 더욱 바람직하다. 밀도가 0.910 g/cm³ 이상이면 적당한 SD 특성을 가질 수 있기 때문에 바람직하다. 한편, 0.970 g/cm³ 이하이면 적당한 SD 특성을 가질 수 있는 것 외에, 연신성이 유지되는 점에서 바람직하다.
- [0069] 밀도의 측정은 밀도 구배관법을 이용하여 JIS K 7112 에 준하여 측정할 수 있다.
- [0070] 또, 상기 폴리에틸렌계 수지의 멜트 플로우 레이트 (MFR) 는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상 MFR 는 0.03 ~ 30 g/10 분인 것이 바람직하고, 0.3 ~ 10 g/10 분인 것이 보다 바람직하다. MFR 이 0.03 g/10 분 이상이면 성형 가공시의 수지의 용융 점도가 충분히 낮기 때문에 생산성이 우수하여 바람직하다. 한편, 30 g/10 분 이하이면, 충분한 기계적 강도를 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0071] MFR 은 JIS K 7210 에 따라, 온도 190 ℃, 하중 2.16 kg 의 조건에서 측정하고 있다.
- [0072] 폴리에틸렌계 수지의 중합 촉매에는 특별히 제한은 없고, 치글러형 촉매, 필립스형 촉매, 카민스키형 촉매 등 어느 것이어도 된다. 폴리에틸렌계 수지의 중합 방법으로서, 1 단 중합, 2 단 중합, 혹은 그 이상의 다단 중합 등이 있으며, 어느 방법의 폴리에틸렌계 수지도 사용 가능하다.
- [0073] (다공화 촉진 화합물)
- [0074] 폴리에틸렌계 수지에, 다공화를 촉진시키는 다공화 촉진 화합물 X 를 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 다공화 촉진 화합물 X 를 첨가함으로써, 보다 효율적으로 다공 구조를 얻을 수 있고, 구멍의 형상이나 구멍 직경을 제어하기 쉬워진다.
- [0075] 상기 다공화 촉진 화합물 X 는 한정하지 않지만, 구체적으로 예시하면, 변성 폴리올레핀 수지, 지환족 포화 탄화수소 수지 혹은 그 변성체, 에틸렌계 공중합체, 또는 왁스로부터 선택되는 다공화 촉진 화합물 X 중 적어도 1 종이 함유되어 있는 것이 보다 바람직하다. 그 중에서도, 다공화에서 보다 효과가 큰 지환족 포화 탄화수소 수지 혹은 그 변성체, 에틸렌계 공중합체, 또는 왁스가 보다 바람직하고, 성형성의 관점에서 왁스가 더욱 바람직하다.
- [0076] 지환족 포화 탄화수소 수지 및 그 변성체에 대하여, 석유 수지, 로진 수지, 테르펜 수지, 쿠마론 수지, 인텐 수지, 쿠마론-인텐 수지, 및 그들의 변성체 등을 들 수 있다.
- [0077] 본 발명에 있어서의 석유 수지란, 나프타의 열분해 등에 의한 부생물로부터 얻어지는 C4 ~ C10 의 지방족 올레핀류나 디올레핀류, 올레핀성 불포화 결합을 갖는 C8 이상의 방향족 화합물로, 그것들 중에 함유되는 화합물의 1 종 또는 2 종 이상을 단독 혹은 공중합함으로써 얻어지는 지방족계, 방향족계 및 공중합계 석유 수지를 말한다.
- [0078] 석유 수지로는, 예를 들어 C5 유분 (留分) 을 주원료로 하는 지방족계 석유 수지, C9 유분을 주원료로 하는 방향족계 석유 수지, 그들의 공중합계 석유 수지, 지환족계 석유 수지가 있다. 테르펜 수지로는 β -피넨으로부터의 테르펜 수지나 테르펜-페놀 수지가, 또한 로진계 수지로는, 검 로진, 우드 로진 등의 로진 수지, 글리세

린이나 펜타에리트리톨로 변성한 에스테르화 로진 수지 등을 예시할 수 있다. 지환족 포화 탄화수소 수지 및 그 변성체는 폴리에틸렌계 수지에 혼합한 경우에 비교적 양호한 상용성을 나타내지만, 색조나 열안정성과 같은 면에서 석유 수지가 보다 바람직하고, 수침 석유 수지를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0079] 수침 석유 수지는, 석유 수지를 관용의 방법에 의해 수소화시킴으로써 얻어지는 것이다. 예를 들어, 수소화 지방족계 석유 수지, 수소화 방향족계 석유 수지, 수소화 공중합계 석유 수지 및 수소화 지환족계 석유 수지, 그리고 수소화 테르펜계 수지를 들 수 있다. 수침 석유 수지 중에서도, 수소화 지환족계 석유 수지로, 시클로펜타디엔계 화합물과 방향족 비닐계 화합물을 공중합하여 수소 첨가한 것이 특히 바람직하다. 시판되고 있는 수침 석유 수지로는 「알콘」(아라카와 화학 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

[0080] 본 발명에 있어서의 에틸렌계 공중합체란, 에틸렌과, 아세트산비닐, 불포화 카르복실산, 불포화 카르복실산 무수물, 또는 카르복실산에스테르 등 중에서 1 종류 이상을 공중합시킴으로써 얻어지는 화합물이다.

[0081] 에틸렌계 공중합체는, 에틸렌 단량체 단위의 함유율이 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 65 질량% 이상이다. 한편, 상한에 대해서는, 에틸렌 단량체 단위의 함유율이 바람직하게는 95 질량% 이하, 보다 바람직하게는 90 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 85 질량% 이하인 것이 바람직하다. 에틸렌 단량체 단위의 함유율이 소정의 범위 내이면, 보다 효율적으로 다공 구조를 형성할 수 있다.

[0082] 상기 에틸렌계 공중합체는, MFR (JIS K 7210, 온도 : 190 °C, 하중 : 2.16 kg) 이 0.1 g/10 분 이상 10 g/10 분 이하인 것이 바람직하게 사용된다. MFR 이 0.1 g/10 분 이상이면 압출 가공성을 양호하게 유지할 수 있고, 한편, MFR 이 10 g/10 분 이하이면 필름의 강도 저하를 잘 일으키지 않아 바람직하다.

[0083] 상기 에틸렌계 공중합체는, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체로서 「EVAFLEX」(미츠이·듀퉁 폴리케미컬사 제조), 「노바텍 EVA」(닛폰 폴리에틸렌사 제조), 에틸렌-아크릴산 공중합체로서 「NUC 코폴리머」(닛폰 유니카사 제조), 에바플렉스-EAA (미츠이·듀퉁 폴리케미컬사 제조), 「REXPEARL EAA」(닛폰 에틸렌사 제조), 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체로서 「ELVALOY」(미츠이·듀퉁 폴리케미컬사 제조), 「REXPEARL EMA」(닛폰 에틸렌사 제조), 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체로서 「REXPEARL EEA」(닛폰 에틸렌사 제조), 에틸렌-메틸(메트)아크릴산 공중합체로서 「아크리후토」(스미토모 화학사 제조), 에틸렌-아세트산비닐-무수 말레산 3 원 공중합체로서 「본다인」(스미토모 화학사 제조), 에틸렌-메타크릴산글리시딜 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐-메타크릴산글리시딜 3 원 공중합체, 에틸렌-아크릴산에틸-메타크릴산글리시딜 3 원 공중합체로서 「본드프аст」(스미토모 화학사 제조) 등을 상업적으로 입수할 수 있다.

[0084] 본 발명에 있어서의 왁스란, 이하의 (가) 및 (나) 의 성질을 만족하는 유기 화합물을 말한다.

[0085] (가) 용점이 40 °C ~ 200 °C 이다.

[0086] (나) 용점보다 10 °C 높은 온도에서의 용융 점도가 50 Pa·s 이하이다.

[0087] 왁스에 대하여, 극성 또는 비극성 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 폴리에틸렌 왁스 및 왁스 개질제를 포함한다. 구체적으로는, 극성 왁스, 비극성 왁스, 피서-트로프슈 왁스, 산화 피서-트로프슈 왁스, 하이드록시스테아로마이드 왁스, 기능화 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 왁스 개질제, 아모르퍼스 왁스, 캐스터·오일 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 밀랍, 카나우바 납, 캐스터 왁스, 식물 납, 칸델릴라 납, 일본 납, 오우리큐리(ouricury) 왁스, 더글라스 퍼 버크·왁스, 쌀겨 왁스, 호호바 왁스, 양매 왁스, 몬탄 왁스, 오조케라이트 왁스, 세레신 왁스, 석유 납, 파라핀 왁스, 화학 변성 탄화수소 왁스, 치환 아미드 왁스, 및 이들의 조합 및 유도체를 들 수 있다. 그 중에서도 다공 구조를 효율적으로 형성할 수 있는 점에서, 파라핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스가 바람직하고, SD 특성의 관점에서 구멍 직경을 보다 미소화할 수 있는 마이크로크리스탈린 왁스가 더욱 바람직하다. 시판되고 있는 폴리에틸렌 왁스로는 「FT-115」(닛폰 정납사 제조), 마이크로크리스탈린 왁스로는 「Hi-Mic」(닛폰 정납사 제조) 등을 들 수 있다.

[0088] 상기 다공화 촉진 화합물 X 의 배합량은, 폴리에틸렌계 수지와 상기 다공화 촉진 화합물 X 의 계면을 박리시켜 미세 구멍을 형성시키는 경우, 1 층에 포함되는 폴리에틸렌계 수지 100 질량부에 대하여, 하한으로서 1 질량부 이상이 바람직하고, 5 질량부 이상이 보다 바람직하고, 10 질량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상한으로서 50 질량부 이하가 바람직하고, 40 질량부 이하가 보다 바람직하고, 30 질량부 이하가 더욱 바람직하다. 상기 다공화 촉진 화합물 X 의 배합량이 폴리에틸렌계 수지 100 질량부에 대하여, 1 질량부 이상으로 함으로써, 목적으로 하는 양호한 다공 구조가 발현되는 효과가 충분히 얻어진다. 또, 상기 다공화 촉진 화합물 X 의

배합량이 50 질량부 이하로 함으로써, 보다 안정적인 성형성을 확보할 수 있다.

- [0089] 필요에 따라 폴리에틸렌계 수지나 다공화 촉진 화합물 X 이외에, 다공 필름의 열 특성, 구체적으로는 다공화를 저해하지 않는 범위에서 열가소성 수지를 사용해도 된다. 전술한 폴리에틸렌계 수지와와의 혼합시킬 수 있는 다른 열가소성 수지로는, 스티렌, AS 수지, 혹은 ABS 수지 등의 스티렌계 수지 : 폴리염화비닐, 불소계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트 혹은 폴리아릴레이트 등의 에스테르계 수지 ; 폴리아세탈, 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤 혹은 폴리페닐렌술폰과 이드 등의 에테르계 수지 ; 6 나일론, 6-6 나일론, 6-12 나일론 등의 폴리아미드계 수지 등의 열가소성 수지를 들 수 있다.
- [0090] 또, 필요에 따라 열가소성 엘라스토머 등의 고무 성분이라고 불리는 것을 첨가해도 된다. 열가소성 엘라스토머로는, 스티렌·부타디엔계, 폴리올레핀계, 우레탄계, 폴리에스테르계, 폴리아미드계, 1,2-폴리부타디엔, 폴리염화비닐계, 아이오노머 등을 들 수 있다.
- [0091] 폴리에틸렌계 수지나 다공화 촉진 화합물 X 이외에, 일반적으로 수지 조성물에 배합되는 첨가제 또는 다른 성분을 함유하고 있어도 된다. 상기 첨가제로는, 성형 가공성, 생산성 및 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층)의 여러 물성을 개량·조정할 목적으로 첨가되는, 가장자리 등의 트리밍 로스 등으로부터 발생하는 리사이클 수지나 실리카, 탭크, 카울린, 탄산칼슘 등의 무기 입자, 산화티탄, 카본 블랙 등의 안료, 난연제, 내후성 안정제, 내열 안정제, 대전 방지제, 용융 점도 개량제, 가교제, 활제, 핵제, 가소제, 노화 방지제, 산화 방지제, 광 안정제, 자외선 흡수제, 중화제, 방담제, 안티 블로킹제, 슬립제 또는 착색제 등의 첨가제를 들 수 있다.
- [0092] 그 중에서도, 핵제는 폴리에틸렌계 수지의 결정 구조를 제어하고, 연신 개공 (開孔) 시의 다공 구조를 미세하게 한다는 효과가 있기 때문에 바람직하다. 시판되고 있는 것으로서, 「겔울 D」(신닛폰 이화학사 제조), 「아테카 스타브」(아사히 전화 공업사 제조), 「Hyperform」(미리켄 케미컬사 제조), 또는 「IRGACLEAR D」(치바 스페셜 케미컬즈사 제조) 등을 들 수 있다. 또, 핵제가 첨가된 폴리에틸렌계 수지의 구체예로는, 「리케마스타」(리켄 비타민사 제조) 등을 상업적으로 입수할 수 있다.
- [0093] (폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층)의 층 구성)
- [0094] 본 발명에 있어서, 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층)은, 단층이어도 적층이어도 상관없지만, 2 층 이상으로 적층시키는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 폴리프로필렌계 수지를 함유하는 층과 폴리에틸렌계 수지를 함유하는 층을 적층한 것이 보다 바람직하다.
- [0095] 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 층 구성은, 폴리프로필렌계 수지를 함유하는 층 (이후 「A 층」이라고 한다)이 적어도 1 층 존재하면 특별히 한정되는 것은 아니다. 또, 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 기능을 방해하지 않는 범위에서 다른 층 (이후 「B 층」이라고 한다)을 적층할 수도 있다. 상기 A 층과 적층하는 B 층은 폴리올레핀계 수지에 한정되지 않고, 강도 유지층, 내열층 (고용해 온도 수지층), 셋다운층 (저용해 온도 수지층) 등의 기능을 갖게 하여 상기 A 층과 적층시키는 구성으로 하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 리튬 이온 전지용 세퍼레이터로서 사용할 때에는, 일본 공개특허공보 평04-181651호에 기재되어 있는 것과 같은 고온 분위기 하에서 구멍 폐색하고, 전지의 안전성을 확보하는 저용점 수지층을 적층시키는 것이 바람직하다.
- [0096] 구체적으로는 A 층/B 층을 적층한 2 층 구조, A 층/B 층/A 층, 혹은 B 층/A 층/B 층으로서 적층한 3 층 구조 등을 예시할 수 있다. 또, 다른 기능을 갖는 층과 조합하여 3 종 3 층과 같은 형태도 가능하다. 이 경우, 다른 기능을 갖는 층과의 적층 순서는 특별히 상관없다. 또한 층수로서 4 층, 5 층, 6 층, 7 층으로 필요에 따라 증가시켜도 된다.
- [0097] 본 발명의 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 물성은, 층 구성이나 적층비, 각 층의 조성, 제조 방법에 따라 자유롭게 조정할 수 있다.
- [0098] (기재층 (I 층)의 제조 방법)
- [0099] 다음으로, 폴리올레핀계 수지 다공 필름으로 이루어지는 기재층 (I 층)의 제조 방법에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이러한 제조 방법에 의해 제조되는 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층)에만 한정되는 것은 아니다.
- [0100] 무공 (無孔) 막상물의 제작 방법은 특별히 한정되지 않고 공지된 방법을 이용해도 되는데, 예를 들어 압출기를 사용하여 열가소성 수지 조성물을 용융시키고, T 다이로부터 압출하고, 캐스트 롤로 냉각 고화시킨다는 방법을

들 수 있다. 또, 튜블러법에 의해 제조한 막상물을 절개하여 평면상으로 하는 방법도 적용할 수 있다.

- [0101] 무공 막상물의 연신 방법에 대해서는, 롤 연신법, 압연법, 텐터 연신법, 동시 2 축 연신법 등의 수법이 있고, 이것들을 단독 혹은 2 가지 이상 조합하여 1 축 연신 혹은 2 축 연신을 실시한다. 그 중에서도, 다공 구조 제어의 관점에서 축차 2 축 연신이 바람직하다.
- [0102] 또, 기재층 (I 층) 을 복수 층을 적층한 폴리올레핀계 수지 다공 필름으로 하는 경우, 제조 방법은 다공화와 적층의 순서 등에 따라 이하의 4 가지로 크게 구별된다.
- [0103] (I) 상기 폴리올레핀계 수지 다공 필름을 구성하는 각 층을 다공화한 후, 다공화된 각 층을 라미네이트하거나 접착제 등으로 접착하거나 하여 적층하는 방법.
- [0104] (II) 각 층을 적층하여 적층 무공 막상물을 제작하고, 이어서 당해 무공 막상물을 다공화하는 방법.
- [0105] (III) 각 층 중 어느 1 층을 다공화한 후, 다른 1 층의 무공 막상물과 적층하고, 다공화하는 방법.
- [0106] (IV) 다공층을 제작한 후, 무기·유기 입자 등의 코팅 도포나, 금속 입자의 증착 등을 실시함으로써 적층 다공 필름으로 하는 방법.
- [0107] 본 발명에 있어서는, 그 공정의 간략함, 생산성의 관점에서 (II) 의 방법을 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 2 층의 층간 접착성을 확보하기 위해서, 공압출로 적층 무공 막상물을 제작한 후, 다공화하는 방법이 특히 바람직하다.
- [0108] 이하에, 기재층 (I 층) 의 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 제조 방법의 상세를 설명한다.
- [0109] 먼저, 폴리프로필렌계 수지와, 필요하다면 열가소성 수지, 첨가제의 혼합 수지 조성물을 제작한다. 예를 들어, 폴리프로필렌계 수지, β 정 핵제, 및 원하는 바에 따라 그 밖의 첨가물 등의 원재료를, 바람직하게는 헨셀 믹서, 수퍼 믹서, 튜블러형 믹서 등을 사용하여, 또는 봉지 중에 전체 성분을 넣어 핸드 블렌드로 혼합한 후, 1 축 혹은 2 축 압출기, 니더 등, 바람직하게는 2 축 압출기로 용융 혼련한 후, 커팅하여 펠릿을 얻는다.
- [0110] 상기 펠릿을 압출기에 투입하고, T 다이 압출용 구멍으로부터 압출하여 막상물을 성형한다. T 다이의 종류로는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 본 발명의 적층 다공 필름이 2 종 3 층의 적층 구조를 취하는 경우, T 다이는 2 종 3 층용 멀티 매니폴드 타입이어도 상관없고, 2 종 3 층용 피드 블록 타입이어도 상관없다.
- [0111] 사용하는 T 다이의 갭은, 최종적으로 필요한 필름의 두께, 연신 조건, 드래프트율, 각종 조건 등으로부터 결정되지만, 일반적으로는 0.1 ~ 3.0 mm 정도, 바람직하게는 0.5 ~ 1.0 mm 이다. 0.1 mm 미만에서는 생산 속도라는 관점에서 바람직하지 않고, 또한 3.0 mm 보다 크면, 드래프트율이 커지므로 생산 안정성의 관점에서 바람직하지 않다.
- [0112] 압출 성형에 있어서, 압출 가공 온도는 수지 조성물의 유동 특성이나 성형성 등에 따라 적절히 조정되지만, 대체로 180 ~ 350 °C 가 바람직하고, 200 ~ 330 °C 가 보다 바람직하고, 220 ~ 300 °C 가 더욱 바람직하다. 180 °C 이상인 경우, 용융 수지의 점도가 충분히 낮아 성형성이 우수하고 생산성이 향상되는 점에서 바람직하다. 한편, 350 °C 이하로 함으로써, 수지 조성물의 열화, 나아가서는 얻어지는 적층 다공 필름의 기계적 강도의 저하를 억제할 수 있다.
- [0113] 캐스트 롤에 의한 냉각 고화 온도는 본 발명에 있어서 매우 중요하고, 막상물 중의 폴리프로필렌계 수지의 β 정 비율을 조절할 수 있다. 캐스트 롤의 냉각 고화 온도는 바람직하게는 80 ~ 150 °C, 보다 바람직하게는 90 ~ 140 °C, 더욱 바람직하게는 100 ~ 130 °C 이다. 냉각 고화 온도를 80 °C 이상으로 함으로써, 막상물 중의 β 정 비율을 충분히 증가시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 또, 150 °C 이하로 함으로써 압출된 용융 수지가 캐스트 롤에 접촉되어 감겨 버리는 등의 트러블이 잘 일어나지 않아, 효율적으로 막상물화할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0114] 상기 온도 범위로 캐스트 롤을 설정함으로써, 연신 전의 막상물의 폴리프로필렌계 수지의 β 정 비율은 30 ~ 100 % 로 조정하는 것이 바람직하다. 40 ~ 100 % 가 보다 바람직하고, 50 ~ 100 % 가 더욱 바람직하고, 60 ~ 100 % 가 가장 바람직하다. 연신 전의 막상물 중의 β 정 비율을 30 % 이상으로 함으로써, 그 후의 연신 조작에 의해 다공화가 이루어지기 쉬워, 투기 특성이 양호한 폴리올레핀계 수지 다공 필름을 얻을 수 있다.
- [0115] 연신 전의 막상물 중의 β 정 비율은, 시차 주사형 열량계를 사용하여, 그 막상물을 25 °C 로부터 240 °C 까지

가열 속도 10 ℃/분으로 승온시켰을 때에, 검출되는 폴리프로필렌계 수지 (A) 의 α 정 유래의 결정 용해 열량 (ΔHmα) 과 β 정 유래의 결정 용해 열량 (ΔHmβ) 을 사용하여 하기 식으로 계산된다.

[0116]
$$\beta \text{ 정 비율 (\%)} = [\Delta Hm\beta / (\Delta Hm\beta + \Delta Hm\alpha)] \times 100$$

[0117] 연신 공정에 있어서는, 세로 방향 또는 가로 방향으로 1 축 연신해도 되고, 2 축 연신이어도 된다. 또, 2 축 연신을 실시하는 경우에는 동시 2 축 연신이어도 되고, 축차 2 축 연신이어도 된다. 본 발명의 폴리올레핀계 수지 다공 필름을 제작하는 경우에는, 각 연신 공정에서 연신 조건을 선택할 수 있으며, 또한 다공 구조를 제어하기 쉬운 축차 2 축 연신이 보다 바람직하다.

[0118] 이어서, 얻어진 무공 막상물을 적어도 2 축 연신하는 것이 보다 바람직하다. 2 축 연신은 동시 2 축 연신이어도 되고, 축차 2 축 연신이어도 되지만, 각 연신 공정에서 연신 조건 (배율, 온도) 을 간편하게 선택할 수 있고, 다공 구조를 제어하기 쉬운 축차 2 축 연신이 보다 바람직하다. 또한, 막상물 및 필름의 길이 방향을 「세로 방향」, 길이 방향에 대하여 수직 방향을 「가로 방향」 이라고 한다. 또, 길이 방향으로의 연신을 「종연신」, 길이 방향에 대하여 수직 방향으로의 연신을 「횡연신」 이라고 한다.

[0119] 축차 2 축 연신을 사용하는 경우, 연신 온도는 사용하는 수지 조성물의 조성, 결정화 상태에 따라, 적시에 선택할 필요가 있지만, 하기 조건의 범위 내에서 선택하는 것이 바람직하다.

[0120] 축차 2 축 연신을 사용하는 경우, 연신 온도는 사용하는 수지 조성물의 조성, 결정 용해 피크 온도, 결정화도 등에 따라 적시에 바꿀 필요가 있지만, 종연신에서의 연신 온도는 대체로 0 ~ 130 ℃ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ~ 120 ℃, 더욱 바람직하게는 20 ~ 110 ℃ 의 범위로 제어된다. 또, 2 ~ 10 배가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 ~ 8 배, 더욱 바람직하게는 4 ~ 7 배이다. 상기 범위 내에서 종연신을 실시함으로써, 연신시의 과단을 억제하면서, 적당한 공공 (空孔) 기점을 발현시킬 수 있다.

[0121] 한편, 횡연신에서의 연신 온도는 대체로 100 ~ 160 ℃, 바람직하게는 110 ~ 150 ℃, 더욱 바람직하게는 120 ~ 140 ℃ 이다. 또, 바람직한 종연신 배율은 1.2 ~ 10 배가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 8 배, 더욱 바람직하게는 2 ~ 7 배이다. 상기 범위 내에서 횡연신함으로써, 종연신에 의해 형성된 공공 기점을 적당히 확대시켜, 미세한 다공 구조를 발현시킬 수 있다.

[0122] 상기 연신 공정의 연신 속도로는, 500 ~ 12000 %/분이 바람직하고, 1500 ~ 10000 %/분이 더욱 바람직하고, 2500 ~ 8000 %/분인 것이 더욱 바람직하다.

[0123] 이와 같이 하여 얻어진 적층 다공 필름은, 치수 안정성의 개량을 목적으로 하여 열처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이 때, 온도는 바람직하게는 100 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 120 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 140 ℃ 이상으로 함으로써, 치수 안정성의 효과를 기대할 수 있다. 한편, 열처리 온도는 바람직하게는 170 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 165 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 160 ℃ 이하이다. 열처리 온도가 170 ℃ 이하이면, 열처리에 의해 폴리프로필렌계 수지의 용해가 일어나기 어렵고, 다공 구조를 유지할 수 있기 때문에 바람직하다. 또, 열처리 공정 중에는, 필요에 따라 1 ~ 20 % 의 이완 처리를 실시해도 된다. 또한, 열처리 후, 균일하게 냉각시켜 권취함으로써, 적층 다공 필름이 얻어진다.

[0124] (피복층 (II 층))

[0125] 본 발명은, 기재층 (I 층) 이 되는 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 적어도 편면에, 필러 (a), 수지 바인더 (b) 를 포함하는 피복층 (II 층) 을 적층시키고 있다. 구체적으로는, 상기 기재층은 1 층의 폴리올레핀계 수지 다공 필름이어도 되고, 복층을 적층한 폴리올레핀계 수지 다공 필름이어도 된다. 상기 단층 또는 복층의 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 적어도 편면의 표면에 피복층 (II 층) 을 적층하고 있다. 기재층 (I 층) 이 A 층과 B 층의 적층인 경우, A 층과 B 층의 계면에는 피복층 (II 층) 은 개재시키고 있지 않다.

[0126] (필러 (a))

[0127] 상기 피복층에서 사용하는 필러 (a) 로서, 무기 필러, 유기 필러 등을 들 수 있는데, 특별히 제약되는 것은 아니다.

[0128] 무기 필러의 예로는, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산바륨 등의 탄산염 ; 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨 등의 황산염 ; 염화나트륨, 염화칼슘, 염화마그네슘 등의 염화물, 산화알루미늄, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화아연, 산화티탄, 실리카 등의 산화물 외에, 토탈크, 클레이, 마이카 등의 규산염 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 적층 다공 필름을 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용한 경우, 비수 전해액 이차 전지에 도입하였을

매에 화학적으로 불활성이라는 관점에서, 황산바륨, 산화알루미늄이 바람직하다.

- [0129] 유기 필러의 예로는, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌술폰, 폴리술폰, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 멜라민, 벤조구아나민 등의 열가소성 수지 및 열경화성 수지를 들 수 있다. 이들 중에서도, 적층 다공 필름을 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용한 경우, 내전해액 팽윤성의 관점에서, 가교 폴리스티렌 등이 바람직하다.
- [0130] 여기서, 피복층 (II 층) 에 대하여, 두께 방향에서 필러 (a) 의 입경 구배를 갖게 하는 것이 중요하다. 또한, 본 실시형태에 있어서 「필러의 평균 입경」이란, SEM 을 사용하는 방법에 준하여 측정되는 값이다.
- [0131] 적층 다공 필름 표면으로부터 피복층 (II 층) 의 층두께 25 % 내에 있어서의 필러 (a) 의 평균 입경 (Du) 과, 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 과의 계면으로부터 피복층 (II 층) 의 층두께 25 % 내에 있어서의 필러 (a) 의 평균 입경 (Db) 을 상이하게 하여, 적층 다공 필름 표면측의 필러 (a) 의 평균 입경 (Du) 을 작게 하고, 두께 방향에서 반대측의 기재층 (I 층) 의 폴리올레핀계 수지 다공 필름과의 계면측의 필러 (a) 의 평균 입경 (Db) 을 크게 하여, 필러 (a) 의 평균 입경을 점차 크게 하고 있다.
- [0132] 이와 같이, 피복층 (II 층) 의 두께 방향에서 필러 (a) 의 평균 입경이 상이함으로써, 기재층 (I 층) 의 계면측의 피복층 (II 층) 중에 통기성이 높은 조잡한 구조와, 표면측에 필러 (a) 의 탈락 억제, 및 내열 수축성이 우수한 미세한 구조의 양방을 구축하여, 그 효과를 발현할 수 있다.
- [0133] 상기 필러 (a) 의 평균 입경비 (Db/Du) 는 1.2 ~ 10 인 것이 중요하다. 상기 (Db/Du) 의 하한에 관해서는, 1.2 이상이 바람직하고, 1.5 이상이 보다 바람직하다. 하한이 1.2 이상인 것에 의해, 필러의 탈락을 억제시키고, 충분한 내열 수축성을 가질 수 있다. 한편, 상기 (Db/Du) 의 상한에 관해서는 10 이하가 바람직하고, 5 이하가 보다 바람직하다. 상기 (Db/Du) 가 10 이하인 것에 의해, 조대한 필러 사이의 공극을 미세한 필러가 막음으로써 일어나는 통기성의 악화를 억제시킬 수 있다.
- [0134] 표면측의 필러 (a) 의 평균 입경 (Du) 은, 0.5 μm 이하이고, 0.3 μm 이하가 바람직하고, 0.25 μm 이하가 보다 바람직하다. 상기 평균 입경 (Du) 이 0.5 μm 이하인 것에 의해, 필러 (a) 의 탈락을 충분히 억제시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 한편, 상기 평균 입경 (Du) 의 하한에 대해서는, 특별히 한정하지 않지만, 0.05 μm 이상이 바람직하다.
- [0135] 또, 상기 평균 입경 (Db) 은, 0.1 μm 이상이 바람직하고, 0.3 μm 이상이 보다 바람직하다. 상기 평균 입경 (Db) 이 0.1 μm 이상인 것에 의해, 높은 통기성을 확보할 수 있다는 효과가 있기 때문에 바람직하다. 한편으로, 상기 평균 입경 (Db) 의 상한에 대해서는, 특별히 한정하지 않지만, 3.0 μm 이하가 바람직하다.
- [0136] 또, 피복층 (II 층) 에 있어서의 필러 (a) 의 밀도는, 후술하는 수지 바인더 (b) 의 밀도의 2 배 이상이 바람직하다. 보다 바람직하게는 2.5 배 이상, 더욱 바람직하게는 3 배 이상이다. 필러 (a) 의 밀도는, 수지 바인더 (b) 의 밀도의 2 배 이상인 것에 의해, 그 피복층 (II 층) 을 필러 (a) 와 수지 바인더 (b) 의 분산액을 도포하여 형성할 때, 도포 후에 필러의 침강을 신속하게 진행시키기 때문에 바람직하다.
- [0137] (수지 바인더 (b))
- [0138] 본 발명에 사용할 수 있는 수지 바인더 (b) 는, 상기 필러, 상기 폴리올레핀계 수지 다공 필름을 양호하게 접촉할 수 있고, 전기 화학적으로 안정적이며, 또한 적층 다공 필름을 전지로서 사용하는 경우에는, 유기 전해액에 대하여 안정적이면 특별히 제한은 없다. 구체적으로는, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA, 아세트산비닐 유래의 구조 단위가 20 ~ 35 몰% 인 것), 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체 등의 에틸렌-아크릴산, 공중합체, 불소 수지 [폴리불화비닐리덴 (PVDF) 등], 불소계 고무, 스티렌-부타디엔 고무 (SBR), 니트릴부타디엔 고무 (NBR), 폴리부타디엔 고무 (BR), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리아크릴산 (PAA), 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC), 하이드록시에틸셀룰로오스 (HEC), 폴리비닐알코올 (PVA), 폴리비닐부티랄 (PVB), 폴리비닐피롤리돈 (PVP), 폴리N-비닐아세트아미드, 가교 아크릴 수지, 폴리우레탄, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 수지 바인더 (b) 는 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 상관없다. 이들 수지 바인더 (b) 중에서도 폴리비닐알코올, 폴리불화비닐리덴, 스티렌-부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산이 바람직하다.
- [0139] 피복층 (II 층) 에 있어서, 상기 필러 (a) 와 상기 수지 바인더 (b) 의 총량에서 차지하는 필러 (a) 의 함유율이 92 질량% 이상인 것이 바람직하고, 95 질량% 이상이 보다 바람직하고, 98 질량% 이상이 더욱 바람직하다.

상기 필터 (a) 의 함유율이 92 질량% 이상이면, 연통성이 있는 적층 다공 필름을 제작할 수 있어, 우수한 투기 성능을 나타낼 뿐만 아니라, 내열 수축성을 부여시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0140] (피복층 (II 층) 의 제조 방법)

[0141] 본 발명의 적층 다공 필름은, 상기 필터 (a) 와 상기 수지 바인더 (b) 를 용매에 용해 또는 분산시킨 분산액을, 상기 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 의 적층 다공 필름 표면이 되는 적어도 편면에 도포하고, 용매의 제거 공정 전 혹은 제거 공정 중에 있어서 필터 (a) 를 침강시킴으로써, 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 표면에 피복층 (II 층) 을 형성하여 제조할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 상기 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 의 양측 표면에 도포하여 피복층을 형성해도 된다.

[0142] 상기 용매로는, 상기 필터 (a), 상기 수지 바인더 (b) 가 적당히 균일하며 또한 안정적으로 용해 또는 분산 가능한 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 용매로는, 예를 들어 N-메틸피롤리돈이나 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 물, 에탄올, 톨루엔, 열 자일렌, 헥산 등을 들 수 있다. 또, 상기 분산액을 안정화시키기 위해서, 혹은 폴리올레핀계 수지 다공 필름에 대한 도공성을 향상시키기 위해서, 상기 분산액에는 계면 활성제 등의 분산제, 증점제, 습윤제, 소포제, 산이나 알칼리를 포함한 pH 조정제 등의 각종 첨가제를 첨가해도 된다. 상기 첨가제는, 용매 제거나 가소제 추출시에 제거할 수 있는 것이 바람직하지만, 비수 전해액 이차 전지의 사용 범위에 있어서 전기 화학적으로 안정적이고, 전지 반응을 저해시키지 않으며, 또한 200 °C 정도까지 안정적이라면, 전지 내 (적층 다공 필름 내) 에 잔존해도 된다.

[0143] 상기 필터 (a), 상기 수지 바인더 (b) 를 용매에 용해 또는 분산시키는 방법으로는, 예를 들어 볼 밀, 비드 밀, 유성 볼 밀, 진동 볼 밀, 샌드 밀, 콜로이드 밀, 아트라이트어, 롤 밀, 고속 임펠러 분산, 디스퍼저, 호모게나이저, 고속 충격 밀, 초음파 분산, 교반 날개 등에 의한 기계 교반법 등을 들 수 있다.

[0144] 상기 분산액을 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 의 표면에 도포하는 방법으로는, 상기 압출 성형 후여도 되고, 종연신 공정 후여도 되고, 횡연신 공정 후여도 된다.

[0145] 상기 도포 공정에 있어서의 도포 방식으로는, 필요로 하는 층두께나 도포 면적을 실현할 수 있는 방식이면 특별히 한정되지 않는다. 이와 같은 도포 방법으로는, 예를 들어 그라비아 코터법, 소직경 그라비아 코터법, 바코터법, 리버스 롤 코터법, 트랜스퍼 롤 코터법, 키스 코터법, 딥 코터법, 나이프 코터법, 에어 닥터 코터법, 블레이드 코터법, 로드 코터법, 스퀴즈 코터법, 캐스트 코터법, 다이 코터법, 스크린 인쇄법, 스프레이 도포법 등을 들 수 있다. 또, 상기 분산액은, 그 용도에 비추어, 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 의 편면만 코팅 도포되어도 되고, 양면에 도포되어도 된다.

[0146] 그 중에서도, 도포 공정에 있어서, 도포면이 건조 공정을 마칠 때까지 상면을 향하고 있는 방식이 바람직하다. 상기 방식을 이용함으로써 필터 (a) 를 침강시킬 수 있고, 상기 피복층 (II 층) 에 있어서, 필터 (a) 의 입경 구배를 가질 수 있고, 필터 (a) 의 평균 입경비 (Db/Du) 가 소정의 범위를 만족할 수 있다.

[0147] 상기 도포 공정 후의 필터 (a) 의 침강 방식으로는, 필요로 하는 두께 방향의 입경 구배를 발현할 수 있는 방식이면 특별히 한정되지 않는다. 이와 같은 침강 방법으로는, 예를 들어 자연 침강법, 원심 침강법, 침전제 첨가법 등을 들 수 있고, 그 중에서도 간편하고, 건조 공정과 병용할 수 있다는 관점에서, 자연 침강법이 바람직하다.

[0148] 상기 용매로는, 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 에 도포한 분산액으로부터 제거될 수 있는 용매인 것이 바람직하다. 용매를 제거하는 방법으로는, 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 에 악영향을 미치지 않는 방법이면, 특별히 한정하지 않고 채용할 수 있다. 용매를 제거하는 방법으로는, 예를 들어, 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 을 고정하면서 그 용점 이하의 온도에서 건조시키는 방법, 저온에서 감압 건조시키는 방법, 상기 수지 바인더 (b) 에 대한 빈용매에 침지하여 수지 바인더 (b) 를 응고시킴과 동시에 용매를 추출하는 방법 등을 들 수 있다.

[0149] 또, 도포 공정에 있어서, 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 에 필터 (a) 의 평균 입경이 상이한 분산액을 복수 회로 나누어 도포해도 된다. 이 때, 평균 입경이 큰 필터 (a) 를 함유하는 분산액을 도포하고 나서 용매를 건조시키고, 평균 입경이 보다 작은 필터 (a) 를 함유하는 분산액으로 차례로 도포하고 나서 용매를 건조시킨다. 상기 도포 공정을 실시함으로써, 피복층 (II 층) 에 있어서, 필터 (a) 의 입경 구배를 가질 수 있고, 필터 (a) 의 평균 입경비 (Db/Du) 가 소정의 범위를 만족할 수 있다.

[0150] (적층 다공 필름의 형상 및 물성)

- [0151] 본 발명의 폴리올레핀계 수지 다공 필름으로 이루어지는 기재층의 표면에 피복층을 형성한 적층 다공 필름의 전체 두께는 5 ~ 100 μm 가 바람직하다. 보다 바람직하게는 8 ~ 50 μm , 더욱 바람직하게는 10 ~ 30 μm 이다. 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용하는 경우, 5 μm 이상이면, 실질적으로 필요한 전기 절연성을 얻을 수 있고, 예를 들어 전극의 돌기 부분에 큰 힘이 가해진 경우에도, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 찢어 단락시키기 어려운 안전성이 우수하다. 또, 두께가 100 μm 이하이면, 적층 다공 필름의 전기 저항을 작게 할 수 있기 때문에, 전지의 성능을 충분히 확보할 수 있다.
- [0152] 피복층 (II 층) 의 두께는, 내열성의 관점에서, 바람직하게는 0.5 μm 이상, 보다 바람직하게는 2 μm 이상, 더욱 바람직하게는 3 μm 이상, 특히 바람직하게는 4 μm 이상이다. 한편 상한으로는, 연통성의 관점에서, 바람직하게는 90 μm 이하, 보다 바람직하게는 50 μm 이하, 더욱 바람직하게는 30 μm 이하, 특히 바람직하게는 10 μm 이하이다.
- [0153] 본 발명의 적층 다공 필름에 있어서, 공공률은 30 % 이상이 바람직하고, 35 % 이상이 보다 바람직하고, 40 % 이상이 더욱 바람직하다. 공공률이 30 % 이상이면, 연통성을 확보하여 투기 특성이 우수한 적층 다공 필름으로 할 수 있다.
- [0154] 한편, 상한에 대해서는 70 % 이하가 바람직하고, 65 % 이하가 보다 바람직하고, 60 % 이하가 더욱 바람직하다. 공공률이 70 % 이하이면, 적층 다공 필름의 강도가 잘 저하되지 않고, 핸들링의 관점에서도 바람직하다. 또한, 공공률은 실시예에 기재된 방법으로 측정하고 있다.
- [0155] 본 발명의 상기 기재층 및 피복층을 적층한 적층 다공 필름의 투기도는 2000 초/100 ml 이하가 바람직하고, 10 ~ 1000 초/100 ml 가 보다 바람직하고, 50 ~ 800 초/100 ml 가 더욱 바람직하다. 투기도가 2000 초/100 ml 이하이면, 적층 다공 필름에 연통성이 있는 것을 나타내고, 우수한 투기 성능을 나타낼 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0156] 투기도는 필름 두께 방향의 공기의 빠져나감이 어려움을 나타내고, 구체적으로는 100 ml 의 공기가 당해 필름을 통과하는 데에 필요한 수로 표현되고 있다. 그 때문에, 수치가 작은 쪽이 빠져나가기 쉽고, 수치가 큰 쪽이 빠져나가기 어려운 것을 의미한다. 즉, 그 수치가 작은 쪽이 필름의 두께 방향의 연통성이 좋은 것을 의미하고, 그 수치가 큰 쪽이 필름 두께 방향의 연통성이 나쁜 것을 의미한다. 연통성이란 필름 두께 방향의 구멍의 연결 정도이다. 본 발명의 적층 다공 필름의 투기도가 낮으면 여러 가지 용도에 사용할 수 있다. 예를 들어 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용하는 경우, 투기도가 낮다는 것은 리튬 이온의 이동이 용이한 것을 의미하고, 전지 성능이 우수하기 때문에 바람직하다.
- [0157] 본 발명의 적층 다공 필름은, 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용시에 있어서, 우수한 SD 특성을 갖는 것으로 하고 있다. 구체적으로는, 135 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 초간 가열 후의 투기도는 10000 초/100 ml 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25000 초/100 ml 이상, 더욱 바람직하게는 50000 초/100 ml 이상이다. 135 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 초간 가열 후의 투기도가 10000 초/100 ml 이상으로 함으로써, 이상 발열시에 있어서 공공이 신속하게 폐색되어, 전류가 차단되기 때문에, 전지의 과열 등의 트러블을 회피할 수 있다.
- [0158] 본 발명의 상기 기재층 및 피복층을 적층한 적층 다공 필름의 150 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 수축률은, 25 % 미만인 것이 바람직하고, 15 % 미만인 것이 보다 바람직하고, 10 % 미만인 것이 더욱 바람직하다. 상기 150 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 수축률이 25 % 미만이면, SD 온도를 초과하여 이상 발열하였을 때에 있어서도, 치수 안정성이 양호하고, 내열성을 갖는 것을 시사하고 있으며, 과막을 막고, 내부 단락 온도를 향상시킬 수 있다. 하한으로는 특별히 한정하지 않지만, 0 % 이상이 보다 바람직하다.
- [0159] 본 발명의 상기 기재층 및 피복층을 적층한 적층 다공 필름의 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 과 피복층 (II 층) 의 박리 강도는, 1 N/15 mm 이상인 것이 바람직하고, 3 N/15 mm 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 박리 강도가 1 N/15 mm 이상이면, 상기 필러 (a) 의 탈락의 가능성을 대폭 저감시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0160] (전지)
- [0161] 계속해서, 본 발명의 상기 적층 다공 필름을 전지용 세퍼레이터로서 수용하고 있는 비수 전해액 이차 전지에 대하여, 도 1 에 참조하여 설명한다.
- [0162] 정극판 (21), 부극판 (22) 의 양극은 전지용 세퍼레이터 (10) 를 개재하여 서로 중첩되도록 하여 소용돌이상으로 권회하고, 말림 방지 테이프로 외측을 고정시켜 권회체로 하고 있다.

- [0163] 상기 권회 공정에 대하여 상세하게 설명한다. 전지용 세퍼레이터의 편단(片端)을 핀(도 2)의 슬릿부(1) 사이에 통과시키고, 핀을 약간 회전시켜 전지용 세퍼레이터의 일단을 핀에 감아 둔다. 이 때, 핀의 표면과 전지용 세퍼레이터의 피복층이 접촉하고 있다. 그 후, 전지용 세퍼레이터를 사이에 끼우도록 하여 정극과 부극을 배치하고, 권회기에 의해 핀을 회전시켜, 정극과 전지용 세퍼레이터를 권회한다. 권회 후, 핀은 권회물로부터 뽑아내어진다.
- [0164] 상기 정극판(21), 전지용 세퍼레이터(10) 및 부극판(22)을 일체적으로 감은 권회체를 바닥이 있는 원통상의 전지 케이스 내에 수용하고, 정극 및 부극의 리드체(24, 25)와 용접한다. 이어서, 상기 전해질을 전지캔 내에 주입하고, 전지용 세퍼레이터(10) 등에 충분히 전해질이 침투한 후, 전지캔의 개구 둘레 가장자리에 개스킷(26)을 개재하여 정극 뚜껑(27)을 봉구(封口)하고, 예비 충전, 에이징을 실시하여, 통형의 비수 전해액 이차 전지를 제작하고 있다.
- [0165] 전해액으로는, 리튬염을 전해액으로 하여, 이것을 유기 용매에 용해시킨 전해액이 사용된다. 유기 용매로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 디메틸카보네이트, 프로피온산메틸 혹은 아세트산부틸 등의 에스테르류, 아세토니트릴 등의 니트릴류, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디메톡시메탄, 디메톡시프로판, 1,3-디옥소란, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란 혹은 4-메틸-1,3-디옥소란 등의 에테르류, 또는 술폴란 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌카보네이트 1 질량부에 대하여 메틸에틸카보네이트를 2 질량부 혼합한 용매 중에 육불화인산리튬(LiPF₆)을 1.0 mol/l의 비율로 용해시킨 전해질이 바람직하다.
- [0166] 부극으로는 알칼리 금속 또는 알칼리 금속을 함유하는 화합물을 스테인리스강제 망 등의 집전 재료와 일체화시킨 것이 사용된다. 상기 알칼리 금속으로는, 예를 들어 리튬, 나트륨 또는 칼륨 등을 들 수 있다. 상기 알칼리 금속을 함유하는 화합물로는, 예를 들어 알칼리 금속과 알루미늄, 납, 인듐, 칼륨, 카드뮴, 주석 혹은 마그네슘 등의 합금, 나아가서는 알칼리 금속과 탄소 재료의 화합물, 저전위의 알칼리 금속과 금속 산화물 혹은 황화물의 화합물 등을 들 수 있다. 부극에 탄소 재료를 사용하는 경우, 탄소 재료로는 리튬 이온을 도포, 탈도포할 수 있는 것이면 되고, 예를 들어 흑연, 열분해 탄소류, 코크스류, 유리상 탄소류, 유기 고분자 화합물의 소성체, 메소카본마이크로비드, 탄소 섬유, 활성탄 등을 사용할 수 있다.
- [0167] 본 실시형태에서는, 부극으로서 폴리불화비닐리덴을 N-메틸피롤리돈에 용해시킨 용액에 평균 입경 10 μ m의 탄소 재료를 혼합하여 슬러리로 하고, 이 부극 합제 슬러리를 70 메시의 망을 통과시켜 큰 입자를 없앤 후, 두께 18 μ m의 띠상(帶狀)의 동박으로 이루어지는 부극 집전체의 양면에 균일하게 도포하여 건조시키고, 그 후, 롤 프레스기에 의해 압축 성형한 후, 절단하여, 띠상의 부극판으로 한 것을 사용하고 있다.
- [0168] 정극으로는, 리튬코발트 산화물, 리튬니켈 산화물, 리튬망간 산화물, 이산화망간, 오산화바나듐 혹은 크롬 산화물 등의 금속 산화물, 이황화몰리브덴 등의 금속 황화물 등이 활물질로서 사용되고, 이들 정극 활물질에 도전 보조제나 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 결합제 등을 적절히 첨가한 합제를, 스테인리스강제 망 등의 집전 재료를 심재로 하여 성형체로 마무리한 것이 사용된다.
- [0169] 본 실시형태에서는, 정극으로는, 하기와 같이 하여 제작되는 띠상의 정극판을 사용하고 있다. 즉, 리튬코발트 산화물(LiCoO₂)에 도전 보조제로서 인상 흑연을(리튬코발트 산화물 : 인상 흑연)의 질량비 90 : 5로 첨가하여 혼합하고, 이 혼합물과, 폴리불화비닐리덴을 N-메틸피롤리돈에 용해시킨 용액을 혼합하여 슬러리로 한다. 이 정극 합제 슬러리를 70 메시의 망을 통과시켜 큰 입자를 없앤 후, 두께 20 μ m의 알루미늄박으로 이루어지는 정극 집전체의 양면에 균일하게 도포하여 건조시키고, 그 후, 롤 프레스기에 의해 압축 성형한 후, 절단하여, 띠상의 정극판으로 하고 있다.
- [0170] 실시예
- [0171] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내고, 본 발명의 적층 다공 필름에 대하여 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 적층 다공 필름의 길이 방향을 「세로 방향」, 길이 방향에 대하여 수직 방향을 「가로 방향」이라고 한다.
- [0172] (1) 필러(a)의 함유율
- [0173] 분산액 중의 필러(a)와 수지 바인더(b)의 총량에서 차지하는 필러(a)의 비율을 필러(a)의 함유율로 하였다.

- [0174] (2) 고품분율
- [0175] 고품분율은, 필러 (a) 와 수지 바인더 (b) 의 총량의, 분산액 100 질량% 에 대한 비율로 하였다.
- [0176] (3) 두께
- [0177] 1/1000 mm 의 다이얼 게이지로, 면 내를 불특정하게 5 지점 측정하고, 그 평균치를 적층 다공 필름의 두께로 하였다.
- [0178] (4) 투기도 (걸리값)
- [0179] JIS P 8117 에 준거하여 투기도 (초/100 ml) 를 측정하였다.
- [0180] (5) 평균 입경비
- [0181] SEM 을 사용하는 방법에 의해, 적층 다공 필름 표면으로부터 피복층 (Ⅱ 층) 의 층두께 25 % 내에 있어서의 필러 (a) 의 평균 입경 (Du) 과, 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (Ⅰ 층) 계면으로부터 피복층 (Ⅱ 층) 의 층두께 25 % 내에 있어서의 필러 (a) 의 평균 입경 (Db) 을 측정하고, 이하의 식에 의해 평균 입경비를 산출하였다.
- [0182] $\text{평균 입경비} = Db/Du$
- [0183] (6) 박리 강도
- [0184] JIS Z 0237 에 준거하여, 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (Ⅰ 층) 과 피복층 (Ⅱ 층) 의 박리 강도를 측정하였다.
먼저, 샘플로서 적층 다공 필름을 가로 50 mm × 세로 150 mm 로 잘라내고, 당해 샘플의 세로 방향으로 테이프 (43) 로서 셀로판 테이프 (니치반 주식회사 제조, JIS Z 1522) 를 첨부하고, 당해 테이프 배면이 중첩되도록 180° 로 되꺾어, 당해 샘플로부터 25 mm 박리하였다. 다음으로, 인장 시험기 (주식회사 인테스코 제조, 인테스코 IM-20ST) 의 하부 척에 박리한 부분의 샘플의 편단을 고정시키고, 상부 척에 테이프를 고정시켜, 시험 속도 300 mm/분으로 박리 강도를 측정하였다 (도 2). 측정 후, 최초의 25 mm 길이의 측정치는 무시하고, 시험편으로부터 박리된 50 mm 길이의 박리 강도 측정치를 평균하여, 박리 강도로 하였다.
- [0185] (7) 결착성
- [0186] 결착성은 이하의 평가 기준에 의해 평가하였다.
- [0187] ○ : 박리 강도가 3 N/15 mm 이상.
- [0188] △ : 박리 강도가 1 N/15 mm 이상, 3 N/15 mm 미만.
- [0189] × : 박리 강도가 1 N/15 mm 미만.
- [0190] (8) 도공성
- [0191] 도공성은 이하의 평가 기준에 의해 평가하였다.
- [0192] ○ : 도공이 가능. 가시 관찰에 있어서, 입자의 응집이 없고 양호한 피복막을 형성.
- [0193] △ : 도공이 가능. 가시 관찰에 있어서, 입자의 응집을 확인할 수 있음.
- [0194] × : 입자의 응집이 많고, 도공 곤란.
- [0195] (9) 150 ℃ 에 있어서의 수축률
- [0196] 적층 다공 필름을 사방 150 × 10 mm 로 잘라낸 샘플을 척간 100 mm 가 되도록 표시를 하고, 150 ℃ 로 설정한 오븐 (타바이에스펙 주식회사 제조, 타바이기야 오븐 GPH200) 에 그 샘플을 넣고 1 시간 정지 (靜置) 하였다.
그 샘플을 오븐으로부터 꺼내어 냉각시킨 후, 길이를 측정하고, 이하의 식으로 수축률을 각각 산출하였다.
- [0197] $\text{수축률 (\%)} = \{(100 - \text{가열 후의 길이})/100\} \times 100$
- [0198] 이상의 측정은, 적층 다공 필름의 세로 방향, 가로 방향에 대하여 실시하였다.
- [0199] (10) 내열성
- [0200] 내열성은 이하의 평가 기준에 있어서 평가하였다.
- [0201] ○ : 150 ℃ 에 있어서의 수축률이, 세로 방향, 가로 방향 모두 10 % 미만

- [0202] △ : 150 °C 에 있어서의 수축률이, 세로 방향 혹은 가로 방향에서 10 % 이상 25 % 미만
- [0203] × : 150 °C 에 있어서의 수축률이, 세로 방향 혹은 가로 방향에서 25 % 이상
- [0204] (11) 시차 주사형 열량 측정 (DSC)
- [0205] 얻어진 적층 다공 필름을 주식회사 피킨엘머 제조의 시차 주사형 열량계 (DSC-7) 를 사용하여, 25 °C 로부터 240 °C 까지 주사 속도 10 °C/분으로 승온 후 1 분간 유지하고, 다음으로 240 °C ~ 25 °C 까지 주사 속도 10 °C/분으로 강온 후 1 분간 유지하고, 다음으로 25 °C 로부터 240 °C 까지 주사 속도 10 °C/분으로 재승온시켰다. 이 재승온시에 폴리프로필렌계 수지의 β 정에서 유래하는 결정 용해 피크 온도 (Tmβ) 인 145 ~ 160 °C 에 피크가 검출되는지 여부에 따라 β 정 활성화의 유무를 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0206] ○ : Tmβ 가 145 °C ~ 160 °C 의 범위 내에 검출된 경우 (β 정 활성화 있음)
- [0207] × : Tmβ 가 145 °C ~ 160 °C 의 범위 내에 검출되지 않은 경우 (β 정 활성화 없음)
- [0208] 또한, β 정 활성화의 측정은, 시료량 10 mg 으로, 질소 분위기하에서 실시하였다.
- [0209] (12) 광각 X 선 회절 측정 (XRD)
- [0210] 적층 다공 필름을 세로 60 mm, 가로 60 mm 각 (角) 으로 잘라내고, 도 2(A) 에 나타내는 바와 같이 중앙부가 40 mmφ 의 원상으로 구멍이 뚫린 알루미늄판 (재질 : JIS A 5052, 사이즈 : 세로 60 mm, 가로 60 mm, 두께 1 mm) 2 장 사이에 끼워넣고, 도 2(B) 에 나타내는 바와 같이 주위를 클립으로 고정시켰다.
- [0211] 적층 다공 필름을 알루미늄판 2 장에 구속한 상태로 설정 온도 180 °C, 표시 온도 180 °C 인 송풍 정온 항온기 (야마토 과학 주식회사 제조, 형식 : DKN602) 에 넣고 3 분간 유지한 후, 설정 온도를 100 °C 로 변경하고, 10 분 이상의 시간을 들여 100 °C 까지 서랭을 실시하였다. 표시 온도가 100 °C 가 된 시점에서 꺼내고, 알루미늄판 2 장에 구속한 상태인 채로 25 °C 의 분위기하에서 5 분간 냉각시켜 얻어진 것에 대하여, 이하의 측정 조건에서, 중앙부의 40 mmφ 의 원상의 부분에 대하여 광각 X 선 회절 측정을 실시하였다.
- [0212] · 광각 X 선 회절 측정 장치 : 주식회사 맥 사이언스 제조, 형번 : XMP18A
- [0213] · X 선원 : CuKα 선, 출력 : 40 kV, 200 mA
- [0214] · 주사 방법 : 2θ/θ 스캔, 2θ 범위 : 5° ~ 25° , 주사 간격 : 0.05° , 주사 속도 : 5° /min
- [0215] 얻어진 회절 프로파일에 대하여, 폴리프로필렌계 수지의 β 정의 (300) 면에서 유래하는 피크로부터, β 정 활성화의 유무를 이하와 같이 평가하였다.
- [0216] ○ : 피크가 2θ = 16.0 ~ 16.5° 의 범위에 검출된 경우 (β 정 활성화 있음)
- [0217] × : 피크가 2θ = 16.0 ~ 16.5° 의 범위에 검출되지 않은 경우 (β 정 활성화 없음)
- [0218] 또한, 적층 다공 필름편을 세로 60 mm, 가로 60 mm 각으로 잘라낼 수 없는 경우에는, 중앙부에 40 mmφ 의 원상의 구멍에 적층 다공 필름이 설치되도록 조정해도 상관없다.
- [0219] (폴리올레핀계 수지 필름)
- [0220] A 층으로서, 폴리프로필렌계 수지 (주식회사 프라임 폴리머 제조, 프라임폴리프로 F300SV, 밀도 : 0.90 g/cm³, MFR : 3.0 g/10 분) 와, β 정 핵체로서 N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드를 준비하였다. 이 폴리프로필렌계 수지 100 질량부에 대하여, β 정 핵체를 0.2 질량부의 비율로 각 원재료를 블렌드하고, 토시바 기계 주식회사 제조의 동방향 2 축 압출기 (구경 : 40 mmφ, L/D : 32) 에 투입하고, 설정 온도 300 °C 에서 용융 혼합 후, 수조에서 스트랜드를 냉각 고화시키고, 펠리타이저로 스트랜드를 컷하여, 폴리프로필렌계 수지의 펠릿을 제작하였다. 폴리프로필렌계 수지 조성물의 β 정 활성화는 80 % 였다.
- [0221] 다음으로 B 층을 구성하는 혼합 수지 조성물로서, 고밀도 폴리에틸렌 (닛폰 폴리에틸렌 주식회사 제조, 노바텍 HD HF560, 밀도 : 0.963 g/cm³, MFR : 7.0 g/10 분) 100 질량부에, 글리세린모노에스테르를 0.04 질량부, 및 마이크로크리스탈린 왁스 (닛폰 정납 주식회사 제조, Hi-Mic1080) 10 질량부를 첨가하고, 동형 (同型) 의 동방향 2 축 압출기를 사용하여 220 °C 에서 용융 혼련하여 펠릿상으로 가공한 수지 조성물을 얻었다.
- [0222] 상기 2 종류의 원료를 사용하고, 외층이 A 층, 중간층이 B 층이 되도록 별도의 압출기를 사용하여, 2 종 3 층의 피드 블록을 통하여 적층 성형용의 구금으로부터 압출하고, 124 °C 의 캐스팅 물로 냉각 고화시켜, A 층/B 층/A

층으로 한 2 종 3 층의 적층 막상물을 제작하였다.

[0223] 상기 적층 막상물을, 종연신기를 사용하여 세로 방향으로 4.6 배 연신하고, 코로나 표면 처리를 실시하였다. 그 후, 횡연신기로 100 °C 에서 가로 방향으로 2 배 연신 후, 열고정/이완 처리를 실시함으로써, A 층/B 층/A 층으로 한 2 종 3 층으로 전체 두께 20 μm 의 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 으로 이루어지는 기재층을 얻었다.

[0224] [실시에 1]

[0225] 알루미늄 (스미토모 화학 주식회사 제조, 스미코란담 AA-03, 평균 입경 : 0.3 μm , 밀도 : 3.9 g/cm³) 19.7 질량부, 폴리비닐알코올 (주식회사 쿠라레 제조, PVA124, 비누화도 : 98.0 ~ 99.0, 평균 중합도 : 2400, 밀도 : 1.3 g/cm³) 0.3 질량부를 물 80.0 질량부에 분산시킨 분산액을 얻었다. 이 때, 분산액 중의 고형분율은, 분산액 100 질량% 에 대하여 20 질량% 였다.

[0226] 얻어진 분산액을 상기 A 층/B 층/A 층으로 한 2 종 3 층의 기재층의 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 의 편측 표면에 걸보기 중량 # 20 의 바 코터를 사용하여 도포한 후, 20 °C 에서 30 분간 건조시키면서 필름을 clamp시켜, 피복층 (II 층) 을 형성, 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층)-피복층 (II 층) 으로 이루어지는 적층 다공 필름을 제조하였다. 그 적층 다공 필름의 전체 두께는 25 μm 였다. 얻어진 적층 다공 필름의 물성 평가를 실시하고, 그 결과를 표 1 에 정리하였다.

[0227] [실시에 2]

[0228] 알루미늄 (닛폰 경금속 주식회사 제조, 저(低)소다알루미늄 LS-235C, 평균 입경 : 0.5 μm , 밀도 : 3.9 g/cm³) 19.7 질량부, 폴리비닐알코올 (주식회사 쿠라레 제조, PVA124, 비누화도 : 98.0 ~ 99.0, 평균 중합도 : 2400, 밀도 : 1.3 g/cm³) 0.3 질량부를 물 80.0 질량부에 분산시킨 분산액 X 를 얻었다. 계속해서, 알루미늄을 덴키 화학 공업 주식회사 제조, 구상 알루미늄 ASFP-20 (평균 입경 0.2 μm , 밀도 : 3.9 g/cm³) 으로 바꾼 것 이외에는, 분산액 X 와 동일하게 폴리비닐알코올과 물에 분산시킨 분산액 Y 를 얻었다. 이 때, 분산액 X 및 Y 중의 고형분율은, 모두 분산액 100 질량% 에 대하여 20 질량% 였다.

[0229] 얻어진 분산액 X 에, 염산을 0.7 질량% 가 되도록 첨가하고, 당해 액을 상기 A 층/B 층/A 층으로 한 2 종 3 층의 기재층의 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 의 편측 표면에 걸보기 중량 #10 의 바 코터를 사용하여 도포한 후, 60 °C 에서 2 분간 건조시켰다. 계속해서 분산액 Y 를 당해 면에 걸보기 중량 #10 의 바 코터를 사용하여 도포한 후, 60 °C 에서 2 분간 건조시킴으로써, 피복층 (II 층) 을 형성, 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층)-피복층 (II 층) 으로 이루어지는 적층 다공 필름을 제조하였다. 그 적층 다공 필름의 전체 두께는 26 μm 였다. 얻어진 적층 다공 필름의 물성 평가를 실시하고, 그 결과를 표 1 에 정리하였다.

[0230] [비교예 1]

[0231] 알루미늄 (스미토모 화학 주식회사 제조, 스미코란담 AA-03, 평균 입경 : 0.3 μm , 밀도 : 3.9 g/cm³) 39.4 질량부, 폴리비닐알코올 (주식회사 쿠라레 제조, PVA124, 비누화도 : 98.0 ~ 99.0, 평균 중합도 : 2400, 밀도 : 1.3 g/cm³) 0.6 질량부를 물 60.0 질량부에 분산시킨 분산액을 얻었다. 이 때, 분산액 중의 고형분율은, 분산액 100 질량% 에 대하여 40 질량% 였다.

[0232] 얻어진 분산액을 상기 실시예 1 과 동일한 A 층/B 층/A 층으로 한 2 종 3 층의 기재층이 되는 폴리올레핀계 수지 다공 필름 (I 층) 의 편측 표면에 걸보기 중량 #10 의 바 코터를 사용하여 도포한 후, 60 °C 에서 2 분간 건조시켜, 전체 두께가 27 μm 인 적층 다공 필름을 얻었다.

[0233] 얻어진 적층 다공 필름의 물성 평가를 실시하고, 그 결과를 표 1 에 정리하였다.

[0234] [비교예 2]

[0235] 상기 폴리올레핀계 수지 다공 필름의 물성 평가를 실시하고, 그 결과를 표 1 에 정리하였다.

표 1

		실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2	
평균 입경 (Du)	μ m	0.20	0.17	0.27	-	
평균 입경 (Db)	μ m	0.34	0.52	0.22	-	
평균 입경비 (Db/Du)	-	1.7	3.1	0.8	-	
두께	μ m	25	26	27	20	
투기도	초/100ml	536	547	556	508	
박리 강도	N/15mm	3.5	3.3	2.5	-	
결착성	-	○	○	△	-	
도공성	-	○	○	○	-	
150°C 에 있어서 의 수축률	세로 방향	%	8	6	13	25
	가로 방향	%	1	6	2	26
내열성	-	○	○	△	×	
DSC	-	○	○	○	○	
XRD	-	○	○	○	○	

[0236]

[0237] 표 1 로부터, 실시예 1 및 실시예 2 에서 얻은 적층 다공 필름은, 기재층의 표면에 피복층 (Ⅱ 층) 중의 필러 (a) 는 소정의 입경 구배를 갖기 때문에, 높은 통기성을 유지한 채로 우수한 내열성을 발휘하였다. 즉, 표면에 미세한 입자가 치밀한 구조를 형성하고 있기 때문에 우수한 결착성, 우수한 내열성을 갖고, 그 한편으로, 피복층 (Ⅱ 층) 내부는 조잡한 구조이기 때문에 높은 통기성을 유지할 수 있었다.

[0238] 한편, 비교예 1 에서 얻은 적층 다공 필름은, 도포액의 고형분의 조성이 실시예 1 의 것과 동일한 것임에도 불구하고, 소정의 입경 구배를 갖고 있지 않기 때문에, 결착성, 내열성이 불충분하였다.

[0239] 또, 비교예 2 의 폴리올레핀계 수지 다공 필름은, 피복층이 적층되어 있지 않기 때문에, 내열성이 불충분하였다.

[0240] 산업상 이용가능성

[0241] 본 발명의 적층 다공 필름은, 투기 특성이 요구되는 여러 가지 용도에 응용할 수 있다. 리튬 전지용 세퍼레이터 ; 일회용 종이 기저귀, 생리 용품 등의 체액 흡수용 패드 혹은 침대 시트 등의 위생 재료 ; 수술옷 혹은 온찜질용 기재 등의 의료용 재료 ; 접퍼, 스포츠 웨어 혹은 비옷 등의 의료용 재료 ; 벽지, 지붕 방수재, 단열재, 흡음재 등의 건축용 재료 ; 건조제 ; 방습제 ; 탈산소제 ; 일회용 화로 ; 선도 (鮮度) 유지 포장 혹은 식품 포장 등의 포장 재료 등의 자재로서 매우 바람직하게 이용할 수 있다.

부호의 설명

- [0242] 20 : 이차 전지
- 21 : 정극판
- 22 : 부극판
- 24 : 정극 리드체
- 25 : 부극 리드체
- 26 : 개스킷
- 27 : 정극 뚜껑
- 31 : 알루미늄판
- 32 : 다공 필름
- 33 : 클립
- 34 : 다공 필름 세로 방향

35 : 다공 필름 가로 방향

41 : 샘플

42 : 테이프

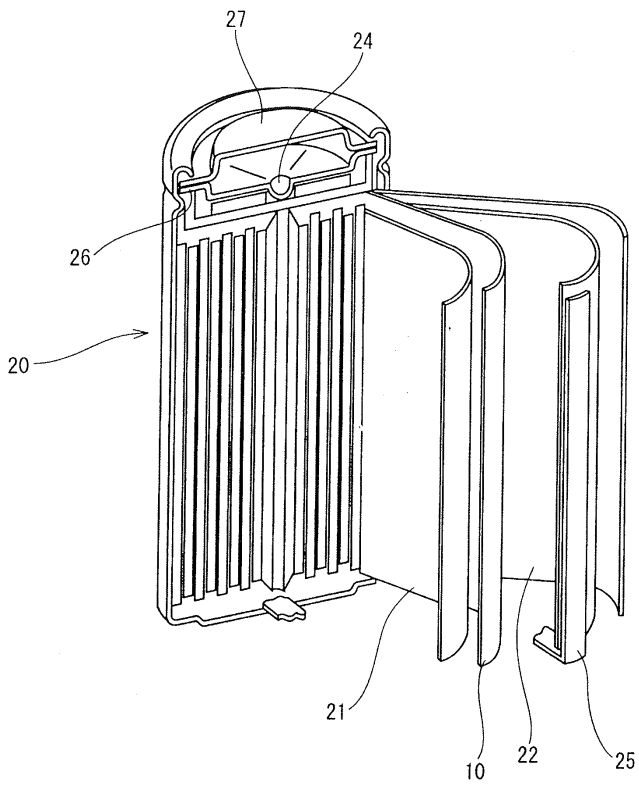
43 : 미끄럼 방지구

44 : 상부 척

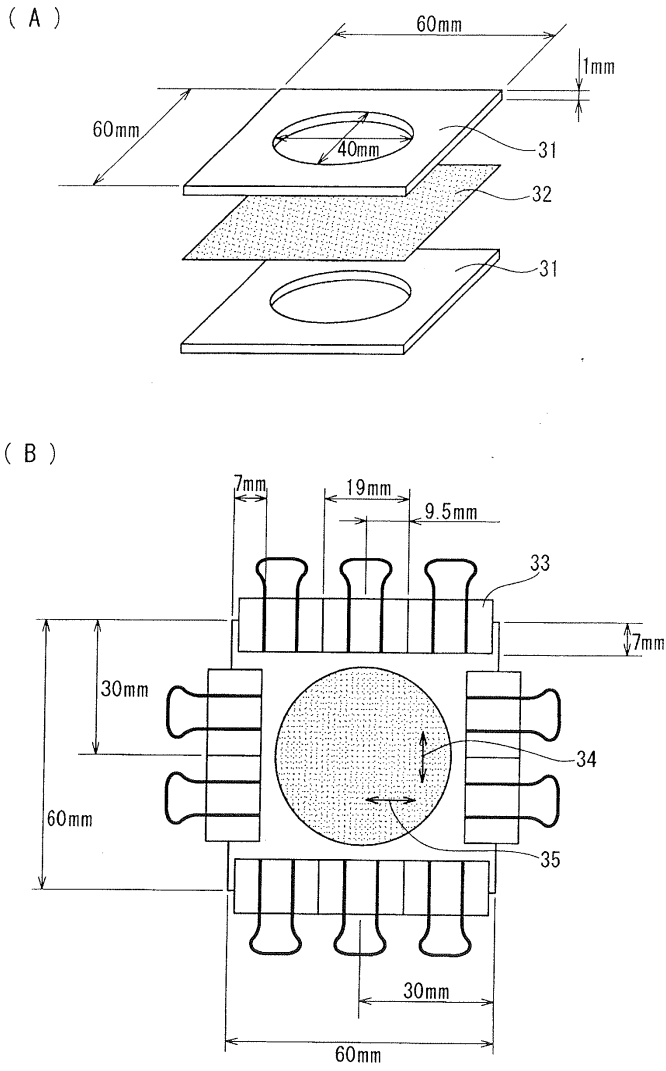
45 : 하부 척

도면

도면1



도면2



도면3

