



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월19일
 (11) 등록번호 10-0912800
 (24) 등록일자 2009년08월12일

(51) Int. Cl.
C08J 9/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2001-0033235
 (22) 출원일자 2001년06월13일
 심사청구일자 2006년05월30일
 (65) 공개번호 10-2001-0112101
 (43) 공개일자 2001년12월20일
 (30) 우선권주장 2000-178006 2000년06월14일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌 JP09104775 A
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
 일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27반 1코
 (72) 발명자
 호시다다이지로
 일본이바라키켄쓰쿠바시가스가2-40-1-409
 다카하시쓰토무
 일본이바라키켄쓰쿠바군야와라무라기누노다이5-2-6
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이병호, 장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김계숙

(54) 다공질 필름, 이를 사용한 전지용 세퍼레이터 및 당해 세퍼레이터를 포함하는 전지

(57) 요약

본 발명은 중량평균 분자량이 5×10^5 이상인 고분자량 폴리올레핀, 중량평균 분자량이 2×10^4 이하인 열가소성 수지 및 미립자를 용융-혼련시키고, 혼련된 물질을 시트로 성형한 다음, 시트를 연신하여 수득하는 다공질 필름에 관한 것이다. 당해 다공질 필름은 용이하고 간단하게 제조할 수 있으며, 천공 강도가 높아, 전지, 특히 리튬 2차 전지용 세퍼레이터로서 유리하게 사용할 수 있다.

(72) 발명자	(56) 선행기술조사문헌
야마다다케시	US4545950 B
일본오사카후다카쓰키시하무로초3-5-306	US5230843 B
시노하라야스오	EP1097961 A
일본이바라키켄니이하리군니이하리무라오바타케151	JP09220453 A
0-144	

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

중량평균 분자량이 5×10^5 이상인 고분자량 폴리에틸렌, 중량평균 분자량이 2×10^4 이하이고 고분자량 폴리에틸렌과의 밀도차가 $\pm 0.02 \text{g/cm}^3$ 이내인 폴리에틸렌, 및 중성, 산성 또는 알칼리성 수용액으로 세척함으로써 용이하게 제거되는 수용성 미립자를 용융-혼련시키고, 혼련된 물질을 시트로 성형한 다음, 시트를 연신함으로써 수득된 다공질 필름.

청구항 5

제4항에 있어서, 연신된 시트를 물로 세척하여 수용성 미립자를 제거한 다공질 필름.

청구항 6

중량평균 분자량이 5×10^5 이상인 고분자량 폴리에틸렌, 중량평균 분자량이 2×10^4 이하이고 고분자량 폴리에틸렌과의 밀도차가 $\pm 0.02 \text{g/cm}^3$ 이내인 폴리에틸렌, 및 중성, 산성 또는 알칼리성 수용액으로 세척함으로써 용이하게 제거되는 수용성 미립자를 용융-혼련시키고, 혼련된 물질을 시트로 성형한 다음, 시트를 연신함으로써 수득되고, 수학식 1로 정의되는 필름 내성이 $5 \text{sec} \cdot \mu\text{m}^2 / 100 \text{cc}$ 이하인 다공질 필름.

수학식 1

$$\text{필름 내성} (\text{sec} \cdot \mu\text{m}^2 / 100 \text{cc}) = td^2$$

상기식에서,

t는 걸리 값(Gurley value)으로 환산한 기체 투과율(sec/100cc)을 나타내고,

d는 버블점 방법으로 측정된 기공 직경(μm)을 나타낸다.

청구항 7

중량평균 분자량이 5×10^5 이상인 고분자량 폴리에틸렌, 중량평균 분자량이 2×10^4 이하이고 고분자량 폴리에틸렌과의 밀도차가 $\pm 0.02 \text{g/cm}^3$ 이내인 폴리에틸렌, 및 중성, 산성 또는 알칼리성 수용액으로 세척함으로써 용이하게 제거되는 수용성 미립자를 용융-혼련시키고, 혼련된 물질을 시트로 성형한 다음, 시트를 연신함으로써 수득된 다공질 필름과, 내열성 수지로 이루어진 다공질 필름을 포함하는 구조를 갖는 복합 다공질 필름.

청구항 8

제4항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 따르는 다공질 필름을 포함하는 전지용 세퍼레이터(separator).

청구항 9

삭제

청구항 10

제8항에 따르는 세퍼레이터를 포함하는 전지.

청구항 11

삭제

청구항 12

제4항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌의 총량을 기준으로 한 고분자량 폴리에틸렌의 양이 30 내지 90중량%인 다공질 필름.

청구항 13

제7항에 있어서, 고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌의 총량을 기준으로 한 고분자량 폴리에틸렌의 양이 30 내지 90중량%인 다공질 필름.

청구항 14

제7항 또는 제13항에 따르는 복합 다공질 필름을 포함하는 전지용 세퍼레이터.

청구항 15

제14항에 따르는 전지용 세퍼레이터를 포함하는 전지.

청구항 16

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 열가소성 수지를 미립자와 혼련시켜 수득한 시트를 연신하여 제조하는 다공질 필름, 당해 다공질 필름을 사용한 전지용 세퍼레이터 및 당해 세퍼레이터를 사용한 전지에 관한 것이다.
- <2> 지금까지, 폴리올레핀 다공질 필름은 위생재, 의료재 및 전지에 사용하기 위한 세퍼레이터 등의 다양한 용도로 사용된다고 알려지고 있으며, 이들의 용도에 따라 다양한 특성을 가질 필요가 있다.
- <3> 미립자와 배합된 폴리올레핀을 포함하는 시트를 1축 또는 2축으로 연신하여 다공질 필름을 제조하는 방법이 공지되어 왔다. 이러한 방법으로 제조된 다공질 필름의 일례로 폴리올레핀, 충전제(미립자) 및 트리글리세라이드를 포함하는 조성물을 용융-성형시켜 제조된 필름 또는 시트를 연신하여 제조한 것이 있다(일본 공개특허공보 제(소)62-10141호). 그러나, 이러한 다공질 필름은 리튬 2차 전지의 세퍼레이터로 사용하기에는 불충분한 강도를 갖는다.
- <4> 일본 공개특허공보 제(평)9-157423호에는 고분자량 폴리에틸렌 수지와 가소제를 포함하는 수지 조성물을 용융 압출시켜 필름으로 성형하고, 필름을 냉각시키고, 필름에 함유되어 있는 가소제를 제거한 다음, 연신하여 제조하는 다공질 필름이 기재되어 있다. 이러한 방법에서는, 유기 용매를 사용하여 가소제를 추출하는 것이 필수적이며, 따라서 공정 단계의 수가 증가하여 공정이 복잡해진다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <5> 본 발명의 목적은 쉽고 간단하게 제조할 수 있는, 고강도의 다공질 필름, 이를 사용한 전지용 세퍼레이터 및 당해 세퍼레이터를 사용한 전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <6> 본 발명자들은 위의 문제를 해결하기 위하여 집중적으로 연구한 결과, 고분자량 폴리올레핀, 저분자량 열가소성 수지 및 미립자를 용융-혼련시키고, 혼련된 물질을 시트로 성형하고, 시트를 연신하여 제조한 다공질 필름이, 천공 강도가 높고 이온 투과성이 우수하다는 것을 발견하였다.
- <7> 따라서, 본 발명은 중량평균 분자량이 5×10^5 이상인 고분자량 폴리올레핀, 중량평균 분자량이 2×10^4 이하인 열가소성 수지 및 미립자를 용융-혼련하고, 혼련된 물질을 시트로 성형한 다음, 시트를 연신하여 수득하는 다공질 필름에 관한 것이다.
- <8> 본 발명은 또한 위에서 기술한 다공질 필름과 내열성 수지로 이루어진 다공질 필름을 포함하는 구조를 갖는 복합 다공질 필름에 관한 것이다.
- <9> 본 발명에서 사용되는 고분자량 폴리올레핀의 중량평균 분자량은 5×10^5 이상, 바람직하게는 1×10^6 내지 15×10^6 범위내이다. 중량평균 분자량이 5×10^5 미만인 경우, 고분자량 폴리올레핀의 특징인, 고탄성계수 및 고강도를 갖는 다공질 필름이 수득되지 않는 경우가 있을 수 있다. 중량평균 분자량의 상한에 대한 특별한 제한은 없지만, 중량평균 분자량이 15×10^6 을 초과하는 폴리올레핀은 시트로의 성형성이 불량할 수 있다.
- <10> 이러한 고분자량 폴리올레핀의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 및 1-헥센의 고분자량 단독중합체 또는 공중합체가 포함된다. 이들 중에서, 에틸렌을 주성분으로서 포함하는 고분자량 폴리에틸렌이 바람직하다.
- <11> 본 발명에서 사용되는 열가소성 수지의 중량평균 분자량은 2×10^4 이하이고, 위에서 언급한 고분자량 폴리올레핀과 상용성인 것이 적합하다.
- <12> 고분자량 폴리올레핀과 상용성인 수지란, 고분자량 폴리올레핀과 수지를 7:3 내지 3:7의 비율로 혼련기(예를 들면, 레보플라스토-밀(Laboplasto-mill, 제조원: Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.))를 사용하여 200℃, 90rpm에서 10분간 용융-혼련시켜 제조한 수지 조성물이 DSC로 측정시 단일 피크의 용점을 갖는 수지이거나, 또는 두 성분을 용융-혼련시켜 수지 조성물을 제조한 다음 이를 압축-성형하여 필름으로 연신시키는 경우 육안으로 볼 때 균질한 필름을 제공하는 수지임을 의미한다.
- <13> 열가소성 수지는 중량평균 분자량이 2×10^4 이하, 바람직하게는 1×10^4 이하인 열가소성 수지이다. 더욱 바람직하게는, 열가소성 수지는 중량평균 분자량이 2×10^4 이하인 저분자량 폴리올레핀이다. 이러한 저분자량 폴리올레핀 중에서, 중량평균 분자량이 2×10^4 이하인 저분자량 폴리에틸렌이 고분자량 폴리올레핀과의 우수한 상용성을 나타내기 때문에 바람직하다. 사용되는 고분자량 폴리올레핀의 분자량과 유사한 분자량을 갖는 저분자량 폴리에틸렌이 고분자량 폴리올레핀과의 상용성이 더욱 우수하기 때문에 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 고분자량 폴리올레핀과의 밀도차가 $\pm 0.02\text{g/cm}^3$ 이내인 저분자량 폴리에틸렌이 적합하고, $\pm 0.01\text{g/cm}^3$ 이내인 것이 더욱 적합하다. 열가소성 수지의 중량평균 분자량이 2×10^4 초과인 경우, 고분자량 폴리올레핀과의 상용성이 저하될 수 있다.
- <14> 고분자량 폴리올레핀과 열가소성 수지의 양에 관하여, 바람직하게는 고분자량 폴리올레핀의 양은 30 내지 90중량%이고 열가소성 수지의 양은 70 내지 10중량%이고, 더욱 바람직하게는 고분자량 폴리올레핀의 양은 60 내지 80중량%이고 열가소성 수지의 양은 40 내지 20중량%임을 주목해야 한다.
- <15> 고분자량 폴리올레핀의 양이 90중량%를 초과하는 경우, 수득한 필름이 균질하지 않거나 성형이 불가능한 경우가 있을 수 있다. 30중량% 미만인 경우, 고분자량 폴리올레핀의 특징인 고강도가 수득되지 않는 경우가 있을 수 있다.
- <16> 추가로, 상용성을 저하시키지 않는 범위내에서, 고분자량 폴리올레핀과 중량평균 분자량이 2×10^4 이하인 열가소성 수지 이외의 열가소성 수지를, 중량평균 분자량이 2×10^4 이하인 열가소성 수지 100중량%를 기준으로 하여 70중량% 이하의 양으로 포함시킬 수 있다. 이러한 열가소성 수지는 통상적으로 분자량이 2×10^4 초과 5×10^5 미만이며, 선형의 저분자량 폴리에틸렌을 예로 들 수 있다.

- <17> 고분자량 폴리올레핀, 저분자량 열가소성 수지 또는 기타 수지의 분자량은 GPC 측정법에 의해, 폴리스티렌 환산된 중량 평균 분자량으로 환산하여 측정할 수 있다. 당해 측정은 예를 들면, 용매로서 o-디클로로벤젠을 사용하여 140℃에서 수행할 수 있다.
- <18> 본 발명에서 사용되는 미립자의 평균 입자 직경은 3 μm 이하, 바람직하게는 1 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 μm 이하이다. 바람직하게는, 미립자의 평균 입자 직경은 0.02 μm 이상이다. 평균 입자 직경이 0.02 μm 미만인 경우, 이러한 미립자를 수지로 충전하기 어렵고, 게다가, 연신에 의한 기공의 개방이 불충분해질 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "평균 입자 직경"은 공기중에 분산된 1차 입자(primary particle)의 직경을 측정하는 레이저 산란법으로 측정된 입자 크기 분포로부터 계산된 평균 입자 직경을 의미한다.
- <19> 본 발명에서 사용된 미립자는 일반적으로 충전제라고 하는 무기 또는 유기 미립자이다.
- <20> 무기 미립자의 예로는 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 하이드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티탄, 알루미늄, 운모, 제올라이트, 유리 분말 및 산화아연이 포함된다. 이들 중에서 탄산칼슘 및 황산바륨이 직경이 더 작은 입자로서 제공될 수 있고 함수율이 낮기 때문에 특히 바람직하다. 함수율이 낮은 경우, 비수성 전지용 세퍼레이터로서 다공질 필름을 사용하면 전지 성능에 악영향을 덜 미치게 된다.
- <21> 공지된 수지 입자를 유기 미립자로서 사용할 수 있다. 바람직한 수지의 예로는 스티렌, 비닐케톤, 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트 및 메틸 아크릴레이트 중의 2종 이상의 단독중합체 또는 공중합체 및 멜라민, 우레아 등의 중축합 수지가 포함된다.
- <22> 본 발명에서 사용되는 미립자는 수용성인 것이 적합하다. 수용성 미립자는 요건에 따라, 중성, 산성 또는 알칼리성 수용액으로 세척하여 용이하게 제거한다. 위의 유기 또는 무기 입자 중에서 수용성 입자는 중성, 산성 또는 알칼리성 수용액에 가용성인 한 특별히 제한되지 않는다. 이들의 예로는, 탈크, 클레이, 카올린, 규조토, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산마그네슘, 산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 산화아연 및 실리카가 있으며, 탄산칼슘이 바람직하다.
- <23> 본 발명에서 사용되는 미립자는 바람직하게는 표면 처리시켜 고분자량 폴리올레핀과 열가소성 수지에 대해 이의 분산성을 개선하고, 수지와 의 계면 박리를 용이하게 하거나, 외부로부터의 수분 흡수를 방지한다. 표면 처리제의 예로는 스테아르산 및 라우르산과 같은 고급 지방산 및 이들의 금속염이 포함된다.
- <24> 고분자량 폴리올레핀, 열가소성 수지 및 미립자의 합계량 100용적부에 대한 미립자의 혼합비는 사용되는 미립자의 종류 또는 미립자의 표면 처리 조건에 좌우되지만, 15 내지 50용적부, 더욱 바람직하게는 25 내지 35용적부이다. 미립자의 비율이 15용적부 미만인 경우, 연신 후의 기공의 개방이 때때로 불충분하여, 필름 내성이 증가될 수 있다. 다른 한편으로 50용적부를 초과하는 경우, 수지의 연속성이 차단되어, 연신으로 인한 파괴가 있을 수 있으며, 또한 필름의 강도가 저하될 수 있다.
- <25> 본 발명에서 사용되는 수지는 본 발명의 목적이 손상되지 않는 한 일반적으로 사용되는 첨가제(대전방지제, 가소제, 윤활제, 산화방지제 및 핵생성제)와 혼합할 수 있다.
- <26> 본 발명에 따라, 필름 내성은 수학식 1로 정의된다.

수학식 1

$$\text{필름 내성 (sec}\cdot\mu\text{m}^2/100\text{cc)} = td^2$$

- <27>
- <28> 상기식에서,
- <29> t는 걸리 값(Gurley value)으로 환산한 기체 투과율(sec/100cc)을 나타내고,
- <30> d는 버블점 방법으로 측정된 기공 직경(μm)을 나타낸다.
- <31> 더 낮은 필름 내성은 더욱 양호한 이온 투과성을 나타낸다.
- <32> 전지에서 세퍼레이터로 다공질 필름만이 사용되는 경우, 이의 필름 내성은 다공질 필름의 재료에 좌우되지만, 5sec \cdot $\mu\text{m}^2/100\text{cc}$ 이하인 것이 바람직하다.
- <33> 이온 투과성이 양호한 세퍼레이터를 사용한 전지는 아래에 설명되는 부하 특성이 탁월하다. 부하 특성은 약한

전류가 전지에 인가될 경우 수득될 수 있는 전기 용량을 기준으로 하여 대량의 전류가 전지에 인가되는 경우 수득될 수 있는 전기 용량의 비율이다. 전지가 리튬 전지와 같은 2차 전지인 경우 탁월한 부하 특성이 요구된다.

- <34> 본 발명의 다공질 필름은 폴리올레핀, 폴리우레탄 등의 다공질 층으로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- <35> 본 발명의 다공질 필름은 중량평균 분자량이 5×10^5 이상인 고분자량 폴리올레핀, 중량평균 분자량이 2×10^4 이하인 열가소성 수지 및 미립자를 용융-혼련하고, 혼련된 물질을 시트로 성형한 다음, 시트를 연신하여 수득한다.
- <36> 예를 들면, 고분자량 폴리올레핀과 열가소성 수지를 포함하는 조성물을 미립자 및, 필요한 경우, 지방산 에스테르 등의 연신 보조제 및 기타 첨가제와 함께 헨셀(Henschel) 혼합기, 수퍼혼합기, 텀블러형 혼합기 등을 사용하여 혼합한 다음, 혼합물을 혼련시키고 1축 또는 2축 압출기를 사용하여 펠릿화시킨다. 이어서, 펠릿을 용융시키고 T-다이 등이 장착된 압출 성형기, 또는 원통형 다이가 장착된 팽창 성형기와 같은 공지된 성형기를 사용하여 시트로 성형시킨다. 또한, 펠릿화시키지 않고 시트로 직접 성형시킬 수 있다. 시트를 적어도 1축으로 실온 초과 내지 수지의 연화점 미만의 온도에서, 예를 들면, 롤링 또는 텐터링과 같은 공지된 방법으로 연신하여 수지와 미립자 사이를 계면 박리시켜 다공질 필름을 수득한다. 연신은 단일 단계로 또는 다단계로 나누어 수행할 수 있다. 필요할 경우, 연신 후 열처리를 수행하여 기공의 형태를 안정화시킬 수 있다.
- <37> 본 발명의 복합 필름은 본 발명의 다공질 필름과 내열성 수지를 포함하는 적층 구조를 갖는다. 다공질 필름의 특성 외에, 복합 필름은 가열시 수축이 적은 특성을 갖는다. 복합 필름에 추가로 필요에 따라, 폴리올레핀 또는 폴리우레탄의 다공질 층을 적층시킬 수 있다.
- <38> 내열성 수지의 다공질 필름은 무기 미분을 함유할 수 있다. 내열성 수지 중량 100중량부를 기준으로 하여, 무기 미분의 양은 적합하게는 1 내지 1500중량부, 더욱 적합하게는 5 내지 100중량부이다. 무기 미분의 입자 직경은 내열성 수지의 다공질 필름 두께보다 적은 것이 적합하다. 1차 입자의 평균 입자 직경은 적합하게는 1.0 μm 이하이고, 더욱 적합하게는 0.5 μm 이하이다. 무기 미립자의 예로는 제한하려는 것은 아니지만, 적합하게는 알루미늄, 실리카, 이산화티탄, 산화지르코늄 및 탄산칼슘이 포함된다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용된다. 추가로, 무기 미분을 첨가하여 다공질 내열성 수지의 빈 공간의 비율(%)을 조절함으로써 이온 투과성을 향상시킬 수 있다.
- <39> 내열성 다공질 필름을 형성하는 내열성 수지로서, JIS K 7207에 따라서 18.6 kg/cm²의 부하에서 측정된 부하하의 굴곡(deflection) 온도가 100℃ 이상인 것으로부터 선택된 내열성 수지가 적합하다.
- <40> 고온하에 한층 심하게 사용하는 경우의 안전성을 보장하기 위하여, 본 발명에서 내열성 수지는 부하하 굴곡 온도가 200℃ 이상이 것으로부터 선택된 1종 이상이 더욱 적합하다.
- <41> 부하하의 굴곡 온도가 100℃ 이상인 수지의 예로는 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 아라미드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리설폰, 폴리페닐설파이드, 폴리에테르에테르케톤, 방향족 폴리에스테르, 폴리에테르 설폰, 폴리에테르 이미드 등이 포함된다. 부하하의 굴곡 온도가 200℃ 이상인 수지의 예로는 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 아라미드, 폴리에테르설폰, 폴리에테르이미드 등이 포함된다. 또한, 내열성 수지로서 폴리이미드, 폴리아미드이미드 및 아라미드로 이루어진 그룹으로부터 선택하는 것이 특히 적합하다.
- <42> 더욱이, 본 발명에서 내열성 수지는 제한 산소 지수(limiting oxygen index)가 20 이상인 것이 적합하다. 제한 산소 지수는 시험편을 유리관에 넣고 계속 연소시킬 수 있는 최소 산소 농도이다. 고온에서 양극 재료로부터 산소가 발생될 수 있기 때문에, 내열성 다공질 층이 내열성인 외에도 난연성인 것이 바람직하다. 이러한 수지의 예로는 위에서 언급한 내열성 수지가 포함된다.
- <43> 본 발명의 복합 다공질 필름의 제조방법으로서, 다공질 필름 및 내열성 수지의 다공질 필름을 접착제로 또는 열융합하여 접착시키는 방법 및 내열성 수지를 함유하는 용액을 기관으로서의 다공질 필름 위에 피복시키고, 내열성 수지 필름으로부터 용매를 제거하여 본 발명의 복합 다공질 필름을 제조하는 방법이 예시된다.
- <44> 후자의 방법으로서, 예를 들면, 본 발명의 복합 다공질 필름은 다음 단계 (a) 내지 (e)를 포함하는 방법으로 제조할 수 있다.
- <45> (a) 내열성 수지와 유기 용매를 포함하는 용액을 제조한다. 내열성 수지 100중량부를 기준으로 하여 무기 미분 1 내지 1500중량부를 분산시킴으로써, 슬러리 용액을 제조한다.
- <46> (b) 다공질 필름 위에 상기 용액 또는 슬러리 용액을 피복시켜 피복 필름을 제조한다.

- <47> (c) 내열성 수지를 피복 필름에 침착시킨다.
- <48> (d) 유기 용매를 피복 필름으로부터 제거한다.
- <49> (e) 피복 필름을 건조시킨다.
- <50> 유기 용매로서는, 통상적으로, 극성 유기 용매가 사용된다. 극성 유기 용매의 예로는 N,N'-디메틸포름아미드, N,N'-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 또는 테트라메틸우레아가 포함된다.
- <51> 다공질 필름 위에 내열성 수지를 침착시키는 방법으로서, 다공질 필름을 습도가 조절되는 대기중에 유지시키는 단계, 내열성 수지를 침착시키는 단계 및 다공질 필름을 응집 용매에 침지시키는 단계를 포함하는 방법이 예시된다.
- <52> 응집 용매로서는 수성 또는 알콜성 용액이 제한되지 않고 사용될 수 있다. 용매 회수 공정이 공업적으로 간단해져서, 극성 유기 용매를 함유하는 수용액 또는 알콜 용액을 사용하는 것이 적합하다. 극성 유기 용매를 함유하는 수용액이 더욱 적합하다.
- <53> 더욱이, 내열성 수지를 침착시키지 않고 다공질 필름을 습도가 조절된 대기중에서 유지시켜, 다공질 필름을 응집 용매에 침지시킬 수 있다.
- <54> 추가로, 일단 용액으로부터 침착된 후 재용해될 수 없는 내열성 수지(예: 아라미드)의 경우, 내열성 수지를 용매의 일부 또는 전체를 증발시킴과 동시에 침착시킬 수 있으며, 즉, 침착 공정과 이후의 용매 제거 공정을 동시에 수행할 수 있다.
- <55> 극성 유기 용매를 제거하는 방법으로서, 용매의 일부 또는 전체를 증발시킬 수 있거나, 용매를 극성 유기 용매를 용해시킬 수 있는 용매, 예를 들면, 물, 수용액, 또는 알콜성 용액을 사용하여 추출함으로써 제거할 수 있다.
- <56> 물을 사용하여 제거하는 경우, 이온 교환수를 사용하는 것이 적합하다. 더욱이, 극성 유기 용매를 일정 농도로 함유하는 수용액으로 세척한 후, 추가로 물로 세척하는 것이 또한 공업적으로 적합하다.
- <57> 극성 유기 용매를 제거한 후, 건조 공정을 수행한다. 건조 공정에서는, 세척용 용매를 가열하여 증발시킴으로써 제거한다. 이때의 건조 온도는 다공질 필름의 열 변형 온도 미만인 것이 적합하다.
- <58> 추가로, 파라-배향된 방향족 폴리아미드(파라-아라미드라고 함)를 내열성 수지로 사용하는 경우를 설명한다.
- <59> 예를 들면, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염화물이 2 내지 10중량% 용해되어 있는 극성 유기 용매에, 파라-배향된 방향족 디카복실산 디할라이드 0.94 내지 0.99mol을 파라-배향된 방향족 디아민 1.00mol에 가한다. -20 내지 50°C에서 중축합 반응을 수행함으로써, 파라-아라미드 농도는 1 내지 10%이고 고유 점도는 통상 1.0 내지 2.8dl/g인, 파라-아라미드 및 유기 용매로 이루어진 용액을 제조한다. 이 용액을 사용하여, 다공질 필름과 파라-아라미드 다공질 필름의 적층 구조를 갖는 복합 다공질 필름을 위에서 언급한 방법으로 수득할 수 있다.
- <60> 파라-아라미드의 경우, 용매와 염화물을 제거하기 위하여, 이를 응집 용매와 동일한 용매, 예를 들면, 물 및 메탄올을 사용하여 세척할 수 있다. 용매의 일부 또는 전체를 증발시키고 동시에 중합체를 부착시킨 후, 염화물을 또한 수 세척과 같은 방법으로 제거할 수 있다.
- <61> 본 발명의 전지용 세퍼레이터는 위의 다공질 필름 또는 복합 다공질 필름을 포함한다. 이온 투과성 면에서, 다공질 필름 또는 복합 다공질 필름의 필름 내성은 5 이하인 것이 적합하다.
- <62> 가열시 수축률이 작기 때문에, 복합 필름이 안전성 향상 면에서 바람직하다.
- <63> 다공질 필름이 리튬 2차 전지 등의 전지에서 세퍼레이터로 사용되는 경우, 다공질 필름은 얇고 고강도일 필요가 있기 때문에, 이의 두께는 바람직하게는 5 내지 50 μ m, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 μ m, 더욱 적합하게는 10 내지 30 μ m이다.
- <64> 전지 세퍼레이터용으로 사용되는 다공질 필름의 빈 공간의 비율(%)은 적합하게는 30 내지 80용적%, 더욱 적합하게는 40 내지 70용적%이다. 빈 공간의 비율(%)이 30용적% 미만인 경우, 전해질 보유량이 감소될 수 있다. 빈 공간의 비율(%)이 80용적% 초과인 경우, 단락(shut-down)층 강도가 불충분해질 수 있으며, 단락 작용이 때때로 불량할 수 있다.

- <65> 다공질 필름의 두께는 적합하게는 5 내지 50 μm , 더욱 적합하게는 10 내지 50 μm , 더더욱 적합하게는 10 내지 30 μm 이다. 두께가 5 μm 미만일 경우, 단락 기능이 불충분해질 수 있으며, 권취 동안 단락될 수 있다. 두께가 50 μm 초과인 경우, 내열성 수지층의 다공질 필름을 포함하는 두께가 너무 두꺼워서 높은 전기 용량을 수득할 수 없게 될 수 있다.
- <66> 위에서 언급한 다공질 필름의 기공 크기는 적합하게는 0.1 μm 이하, 더욱 적합하게는 0.08 μm 이하이다. 기공 크기가 더 작은 경우, 다공질 필름의 필름 내성은 동일한 정도의 기체 투과도를 갖는 다공질 필름과 비교하여 낮아진다.
- <67> 본 발명의 전지 세퍼레이터용 복합 다공질 필름에서, 빈 공간의 비율(%)과 다공질 필름의 기공 크기는 위의 다공질 필름과 동일하다. 다공질 필름의 두께에 대해서는, 복합 다공질 필름의 전체 두께는 적합하게는 5 내지 50 μm , 더욱 적합하게는 10 내지 50 μm , 더더욱 적합하게는 10 내지 30 μm 이다.
- <68> 내열성 다공질 층의 빈 공간의 비율(%)은 적합하게는 30 내지 80용적%, 더욱 적합하게는 40 내지 70용적%이다. 당해 비율이 30용적% 미만인 경우, 전해질 보유량이 불충분해질 수 있고, 80용적% 초과인 경우, 내열성 다공질 필름의 강도가 불충분해질 수 있다.
- <69> 내열성 다공질 층의 두께는 적합하게는 0.5 내지 10 μm , 더욱 적합하게는 1 내지 5 μm 이다. 두께가 0.5 μm 미만인 경우, 내열성 다공질 층은 때때로 가열 동안 수축을 억제하지 않을 수 있고, 두께가 10 μm 초과인 경우, 부하 특성이 불량할 수 있다.
- <70> 본 발명의 전지는 본 발명의 전지용 세퍼레이터를 포함한다. 아래에, 리튬 전지와 같은, 비수성 전해질 2차 전지에 관하여 세퍼레이터 이외의 다른 부재를 설명할 것이며, 이로 제한되는 것은 아니다.
- <71> 비수성 전해질 용액으로서의 유기 용매에 리튬염을 용해시켜 제조된 비수성 전해질 용액을 사용할 수 있다. 리튬염의 예로는 LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 및 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, 저급 지방족 카복실산의 리튬염, LiAlCl_4 등이 포함되며, 이는 단독으로 또는 2종 이상의 배합물로 사용될 수 있다. 이들 중에서, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 불소 함유 그룹으로부터 선택된 하나 이상이 적합하다.
- <72> 비수성 전해질 용액용으로 사용되는 유기 용매의 예로는, 카보네이트, 예를 들면, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카보닐옥시)에탄; 에테르, 예를 들면, 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 디플루오로메틸에테르, 테트라하이드로푸란 및 2-메틸 테트라하이드로푸란; 에스테르, 예를 들면, 메틸포르메이트, 메틸 아세테이트 및 γ -부티로락톤; 니트릴, 예를 들면, 아세토니트릴 및 부티로니트릴; 아마이드, 예를 들면, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸 아세트아미드; 카바메이트, 예를 들면, 3-메틸-2-옥사졸리돈; 황 함유 화합물, 예를 들면, 설펜란, 디메틸 설펜사이드, 1,3-프로판설펜; 및 위에서 언급한 불소화 치환체를 함유하는 유기 용매가 포함된다. 통상적으로, 이들 2종 이상을 혼합하여 사용한다.
- <73> 이들 중에서, 카보네이트를 함유하는 혼합 용매가 적합하다. 환식 카보네이트와 비환식 카보네이트의 혼합물 또는 환식 카보네이트와 에테르의 혼합물이 보다 적합하다.
- <74> 환식 카보네이트와 비환식 카보네이트의 혼합 용매로서, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 에틸 메틸 카보네이트를 함유하는 혼합 용매가 적합하다.
- <75> 용매는 넓은 범위의 작동 온도와 탁월한 부하 특성을 갖는다. 흑연재, 예를 들면, 천연 흑연 또는 인공 흑연이 음극의 활성재로서 사용되는 경우라도, 이는 거의 분해되지 않는다.
- <76> 양극 시트로서, 전류 집전기에 지지된, 양극 활성재, 전도성 물질 및 결합제를 함유한 조성물이 사용된다. 구체적으로는, 이는 양극 활성재로서 리튬 이온으로 도핑/비도핑시킬 수 있는 물질, 전도성 물질로서 탄소질 물질 및 결합제로서 열가소성 수지를 포함한다.
- <77> 리튬 이온으로 도핑/비도핑시킬 수 있는 물질의 예로는 V, Mn, Fe, Co 및 Ni 등의 전이금속 중의 1종 이상을 포함하는 리튬의 복합 산화물이 포함된다. 이들 중에서, 높은 평균 방전 전위 면에서, 매트릭스로서 α - NaFeO_2 형 구조를 갖는 리튬의 적층 복합 산화물, 예를 들면, 리튬화 이산화니켈 및 리튬화 이산화코발트 및 매트릭스로서, 첨정석(spinel) 구조를 갖는 리튬의 복합 산화물, 예를 들면, 리튬망간 첨정석이 적합하게 예시

된다.

- <78> 복합 리튬 산화물은 또한 다양한 첨가 원소를 함유할 수 있다. 리튬화 이산화니켈의 복합물이 위의 금속 중의 하나 이상이 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ag, Mg, Al, Ga, In 및 Sn을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 몰수와, 리튬화 이산화니켈 중의 니켈의 몰수의 합을 기준으로 하여, 0.1 내지 20mol%가 되도록 사용하는 경우, 높은 용량 사용시 사이클 특성이 개선되어 적합하다.
- <79> 결합제로서 열가소성 수지의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로 프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬비닐 에테르의 공중합체, 에틸렌/테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 열가소성 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등이 포함된다.
- <80> 전도성 물질로서 탄소질 물질의 예로는, 천연 흑연, 인공 흑연, 코크, 카본 블랙 등이 포함된다. 전도성 물질은 단독으로 사용될 수 있거나, 예를 들면, 인공 흑연과 카본 블랙의 2종 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- <81> 음극 시트로서는, 리튬 이온으로 도핑/비도핑시킬 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금이 사용될 수 있다.
- <82> 리튬 이온으로 도핑/비도핑시킬 수 있는 물질의 예로는, 탄소질 물질(예: 천연 흑연, 인공 흑연, 코크, 카본 블랙, 열분해성 탄소, 탄소 섬유 및 연소시킨 유기 중합체) 및 칼코겐 화합물(예: 산화물 또는 황화물 등)이 포함된다.
- <83> 주성분으로서 천연 흑연 또는 인공 흑연과 같은 흑연 물질을 갖는 탄소질 물질은, 전위 평면도가 높고 평균 방전 전위가 낮기 때문에 적합하며, 양극과 배합시 높은 에너지 밀도가 수득된다.
- <84> 음극 전류 집전기로서, Cu, Ni, 스테인레스 강 등이 사용될 수 있지만, Cu는 특히 리튬 2차 전지에서 리튬과 합금을 만들기 어렵고 얇은 필름으로 성형시키기 용이하기 때문에 특히 적합하다.
- <85> 음극 활성재를 함유하는 조성물을 음극 전류 집전기에 지지시키는 방법으로서, 가압 성형법 및 용매 등을 사용하여 페이스트를 제조하고 전류 집전기에 피복시켜 건조시킨 후 가압 접촉시키는 방법 등이 예시된다.
- <86> 본 발명의 전지의 형태는 특별하게 제한되지 않으며, 종이형, 코인형, 원주형 및 정방형과 같이 예시된다.

<87> 실시예

- <88> 이후, 본 발명을 실시예 및 비교 실시예로 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명은 다음 실시예로 제한되지는 않는다.
- <89> 실시예 및 비교 실시예에서, 다공질 필름의 특성은 다음과 같이 측정한다.
- <90> 1. 기체 투과율: JIS P8117에 따라서 측정.
- <91> 2. 평균 기공 직경: ASTM F316-86에 따라서 측정.
- <92> 3. 필름 두께: JIS K7130에 따라서 측정.
- <93> 4. 천공 강도: 핀을 12mmφ의 고리쇠(washer)로 고정시킨 부위에서 200mm/min의 속도로 다공질 필름으로 천공시키는 경우 발생하는 최대 응력(gf)을 천공 강도로 결정한다. 이 경우, 핀의 직경은 1mmφ이며 0.5R 팁을 갖는다.
- <94> 5. 수축률: 다공질 필름 또는 복합 다공질 필름을 테플론 시트 사이에 샌드위치시키고 임의의 온도에서 이를 10분간 방치시킨다. 수축률은 아래의 수학적 식 2로 계산한다.

수학적 식 2

$$\text{수축률} = (L_{25} - L_t) / L_{25} \times 100$$

- <95>
- <96> 상기식에서,
- <97> L_{25} 는 25℃에서 횡방향(TD: transverse direction)으로의 세퍼레이터의 길이이고,

<98> L_t 는 $t^\circ\text{C}$ 에서 10분간 보관후 TD 방향으로의 세퍼레이터의 길이이다.

<99> 6. 파라-아라미드의 고유 점도: 유동 시간은 96 내지 98% 황산 및 96 내지 98% 황산 100ml 중에 파라-아라미드 중합체 0.5g을 용해시켜 수득한 용액에 대해 모세관 점도계로 30°C 에서 측정한다. 이어서 고유 점도를, 관찰된 유동 시간의 비율로부터 아래 제시된 수학적 식 3에 따라 계산한다.

수학적 식 3

$$\text{고유 점도} = \ln(T/T_0)/C \text{ [단위 : dl/g]}$$

<100>

<101> 상기식에서,

<102> T 및 T_0 는 각각 파라-아라미드의 황산 용액 및 황산의 유동 시간을 나타내고,

<103> C는 파라-아라미드 황산 용액 중의 파라-아라미드 농도(g/dl)를 나타낸다.

<104> 실시예 1

<105> 다공질 필름의 제조

<106> 레보플라스토-밀(제조원: Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.)을 사용하여 혼련을 수행하였다. 초고분자량 폴리에틸렌 분말("HI-ZEX MILLION 340M", 제조원: Mitsui Chemicals Inc., 중량 평균 분자량 3,000,000, 밀도 0.93 g/cm³) 70중량부, 폴리에틸렌 왁스 분말("Hi-wax 110P", 제조원: Mitsui Chemicals Inc., 중량 평균 분자량 1,000, 밀도 0.92g/cm³) 30중량부 및 산화방지제("Irg 1010", 제조원: Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 0.05중량부를 함께 균질하게 혼합한 다음 200°C 에서 10분간 레보플라스토-밀로 혼련시킨 후, 레보플라스토-밀로부터 균질한 용융-혼련물을 꺼냈다. 이때 회전 속도는 60rpm이었다.

<107> 이어서, 이 혼련물 70용적부를 레보플라스토-밀에 넣고 용해시킨 다음, 탄산칼슘("Sta-vigot A15", 제조원: Shiraishi Calcium Co., 평균 입자 직경 0.15 μm) 30용적부를 레보플라스토-밀로 도입한 다음, 200°C 에서 5분간 혼련시켰다. 생성된 혼련물을 200°C 로 설정한 핫 프레스로 두께가 60 내지 70 μm 인 시트로 성형시키고 시트를 냉 프레스로 고화시켰다. 이렇게 수득한 시트를 적합한 크기(약 8cm(폭) \times 5cm(길이))로 절단한 다음 오토그래프(Autograph)(AGS-G, 제조원: Shimadzu Corporation)를 사용하여 1축 연신하여 기공을 개방시킴으로써 다공질 필름을 수득하였다. 연신은 100°C 에서 50mm/min의 연신 속도로 수행하였다. 수득한 다공질 필름을 염산/에탄올 용액(염산:에탄올=1:1)에 침지시켜 탄산칼슘을 용해시켰다. 용해시킨 후, 다공질 필름을 에탄올로 세척하고 감압하에 60°C 에서 건조시켰다. 이렇게 수득한 다공질 필름의 물리적 특성을 표 1에 나타내며, 수축률을 표 2에 나타낸다.

<108> 한편, 상용성은 다음과 같이 확인하였다. 혼련시킨 조성물을 초고분자량 폴리에틸렌 분말과 폴리에틸렌 왁스 분말을 1:1의 비율로 사용하여, 위와 동일한 방법으로 제조하고, 혼련물을 핫 프레스로 200°C 의 설정 온도에서 60 내지 70 μm 두께의 시트로 가공하였다. 고화시킨 후, 시트를 적합한 크기로 절단하고, 100°C 에서 오토그래프로 1축 연신하였다. 수득한 필름은 균질하고 둘 다 서로 상용성인 것으로 확인되었다.

<109> 실시예 2

<110> 파라-아라미드 용액의 합성

<111> 폴리(파라-페닐렌 테레프탈아미드)(이하, PPTA라고 함)를 교반 블레이드, 온도계, 질소 플로우-인 파이프(nitrogen flow-in pipe) 및 분말 유입구를 갖춘 5l 분리가능한 플라스크에서 합성하였다. 충분히 건조시킨 플라스크에 200°C 에서 2시간 동안 건조시킨 염화칼슘 272.65g을 N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP라고 함) 4200g에 가하였다. 이어서, 상기 플라스크를 100°C 로 가열하였다. 염화칼슘을 완전히 용해시킨 후 플라스크를 실온으로 냉각시키고, 파라-페닐렌 디아민(이하, PPD라고 함) 132.91g을 가하고 완전히 용해시켰다. 용액을 $20\pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도로 유지시키고, 테레프탈산 디클로라이드(이하, TPC라고 함) 243.32g을 10개의 분획으로 약 5분 간격으로 가하였다. 용액을 $20\pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도에서 1시간 동안 숙성을 위하여 유지시킨 다음, 감압하에서 30분간 교반시켜 기포를 제거하였다. 수득한 중합체 용액은 강한 비등방성을 나타내었다. 상기 중합체 용액의 일부를 샘플링하고, 중합체를 물에 재침전시킨 샘플링한 중합체 용액으로부터 취하였다. 이렇게 수득한 PPTA의 관찰된 고유 점도는 1.97dl/g이었다.

- <112> 이어서, 상기 중합체 용액 100g을 교반 블레이드, 온도계, 질소 플로우-인 파이프 및 분말 유입구를 갖춘 500ml 분리가능한 플라스크에 가하고, NMP 용액을 점진적으로 가하였다. 최종적으로, PPTA 농도가 2.0중량%인 PPTA 용액을 제조하여 "A 용액"이라고 하였다.
- <113> 파라-아라미드 용액의 피복
- <114> 다공질 필름으로서, 실시예 1의 폴리에틸렌의 다공질 필름을 사용하였다. 내열성 수지 용액인 "A 용액"의 필름형 물질을 바-코터(bar coater)를 갖춘 유리판(투명도 200 μ m, 제조원: Tester Industries Co., Ltd.) 위에 놓인 다공질 필름 위에 피복시켰다. 이를 30 $^{\circ}$ C, 65% 습도의 오븐에서 3분간 그대로 유지시킨 후, PPTA를 침전시키고 혼탁 필름형 물질을 수득하였다. 필름형 물질을 30% NMP 수용액에 5분간 침지시켰다. 침지시킨 후, 침전된 필름형 물질을 유리판으로부터 분리시켰다. 상기 물질을 이온-교환수로 충분히 세척한 후, 습윤 필름형 물질을 물에서 꺼내고, 유리수를 닦아내었다. 필름형 물질을 나일론 시트에 샌드위치시키고, 추가로 아라미드로 된 펠트에 샌드위치시켰다. 필름형 물질이 나일론 시트와 아라미드로 제조된 펠트에 샌드위치되어 있는 상태에서, 알루미늄 판을 놓고, 나일론 필름을 그 위에 덮어, 나일론 필름과 알루미늄 판을 겹으로 밀봉하고, 압력을 감소시키기 위한 파이프를 부착하였다. 전체를 가열 오븐에 넣고, 필름형 물질을 압력을 감소시키면서 60 $^{\circ}$ C에서 건조시켜, 복합 필름을 수득하였다. 이렇게 수득한 다공질 필름의 물리적 특성을 표 1에 나타내고, 수축률을 표 2에 나타내었다.
- <115> 비교 실시예 1
- <116> 래보플라스토-밀의 온도를 200 $^{\circ}$ C로 상승시키고, LLDPE("FS240A", 제조원: Sumitomo Chemical Co., Ltd., 중량평균 분자량 110,000) 82중량부와 LDPE("F208-1, 제조원: Sumitomo Chemical Co., Ltd., 중량평균 분자량 80,000) 18중량부를 래보플라스토-밀로 도입하였다. 이들 PE를 용해시킨 후, PE 70용적부에 하이드로탈사이트("DHT-4A", 제조원: Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., 평균 입자 직경 0.4 μ m) 30용적부를 가한 다음, 산화방지제("Irg 1010", 제조원: Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 0.1중량부(PE 100중량부에 대해)를 래보플라스토-밀로 도입한 후, 100rpm에서 5분간 용융-혼련시켰다. 생성된 혼련물을 200 $^{\circ}$ C로 설정한 핫 프레스로 두께가 60 내지 70 μ m인 시트로 성형하고 시트를 냉 프레스로 고화시켰다. 이렇게 수득한 시트를 적합한 크기로 절단한 다음 오토그래프를 사용하여 1축 연신하여 기공을 개방시킴으로써 미공질 필름을 수득하였다. 30 $^{\circ}$ C에서 50mm/min의 연신 속도로 연신을 수행하였다. 이렇게 수득한 다공질 필름의 물리적 특성을 표 1에 나타낸다.
- <117> 비교 실시예 2
- <118> 래보플라스토-밀의 온도를 200 $^{\circ}$ C로 상승시키고, PP("FS2011D", 제조원: Sumitomo Chemical Co., Ltd., 중량평균 분자량 410,000) 70용적부를 래보플라스토-밀로 도입하였다. PP를 용해시킨 후, 하이드로탈사이트("DHT-4A", 제조원: Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., 평균 입자 직경 0.4 μ m) 30용적부에 이어서 산화방지제("Irg 1010", 제조원: Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 0.05중량부(PP 70중량부에 대해)를 래보플라스토-밀로 도입한 다음, 100rpm에서 5분간 용융-혼련시켰다. 수득한 혼련물을 200 $^{\circ}$ C로 설정한 핫 프레스로 두께가 60 내지 70 μ m인 시트로 성형하고 상기 시트를 냉 프레스로 고화시켰다. 이렇게 수득한 시트를 적합한 크기로 절단한 다음 오토그래프를 사용하여 1축 연신하여 기공을 개방시킴으로써 미공질 필름을 수득하였다. 140 $^{\circ}$ C에서 50mm/min의 연신 속도로 연신을 수행하였다. 이렇게 수득한 다공질 필름의 물리적 특성을 표 1에 나타낸다.
- <119> 비교 실시예 3
- <120> 래보플라스토-밀의 온도를 200 $^{\circ}$ C로 상승시키고, 초고분자량 폴리에틸렌 분말("HI-ZEX MILLION 340M", 제조원: Mitsui Chemicals Inc., 중량평균 분자량 3,000,000, 밀도 0.93g/cm³) 49중량부, 메탈로센형 LLDPE("SP4060", 제조원: Mitsui Chemicals Inc., 중량평균 분자량 70,000) 34중량부, LDPE("G808", 제조원: Sumitomo Chemical Co., Ltd., 중량평균 분자량 55,000) 17중량부 및 산화방지제("Irg 1010", 제조원: Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 0.05중량부를 래보플라스토-밀에 도입시킨 다음, 100rpm에서 5분간 용융-혼련시켰다. 생성된 혼련물을 200 $^{\circ}$ C로 설정한 핫 프레스로 두께가 60 내지 70 μ m인 시트로 성형하고, 시트를 냉 프레스로 고화시켰다. 이렇게 수득한 시트를 적합한 크기로 절단한 다음 오토그래프를 사용하여 100 $^{\circ}$ C에서 1축 연신하여 기공을 개방시킴으로써 미공질 필름을 수득하였다. 수득한 시트에서, 초고분자량 폴리에틸렌은 상용성이 아니고 분말로서 잔류하는 것으로 관찰되었다.
- <121> 이어서, 이 혼련물 70용적부를 래보플라스토-밀에 넣고, 용해시킨 후 탄산칼슘("Sta-vigot A15", 제조원: Shiraishi Calcium Co., 평균 입자 직경 0.15 μ m) 30용적부를 래보플라스토-밀로 도입한 다음, 200 $^{\circ}$ C에서 5분간 혼련시켰다. 생성된 혼련물을 200 $^{\circ}$ C로 설정한 핫 프레스로 두께가 60 내지 70 μ m인 시트로 성형하고 시트를 냉

프레스로 고화시켰다. 이렇게 수득한 시트를 적합한 크기로 절단한 다음 오토그래프를 사용하여 1축 연신하여 기공을 개방시킴으로써 다공질 필름을 수득하였다. 100℃에서 50mm/min의 연신 속도로 연신을 수행하였다. 수득한 다공질 필름을 염산/에탄올 용액(염산:에탄올 = 1:1)에 침지시켜 탄산칼슘을 용해시켰다. 용해시킨 후, 다공질 필름을 에탄올로 세척하고 감압하에 60℃에서 건조시켰다. 이렇게 수득한 다공질 필름의 물리적 특성을 표 1에 나타낸다.

<122> 비교 실시예 4

<123> 래보플라스토-밀의 온도를 200℃로 상승시키고, 초고분자량 폴리에틸렌 분말("HI-ZEX MILLION 340M", 제조원: Mitsui Chemicals Inc., 중량평균 분자량 3,000,000, 밀도 0.93g/cm³) 70중량부, 폴리에틸렌 왁스 분말("HI-wax 110P", 제조원: Mitsui Chemicals Inc., 중량평균 분자량 1,000) 30중량부 및 산화방지제("Irg 1010", 제조원: Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 0.05중량부를 함께 균질하게 혼합한 다음, 래보플라스토-밀을 사용하여 200℃에서 10분간 혼련시킨 후, 래보플라스토-밀로부터 균질한 용융-혼련물을 회수하였다. 생성된 혼련물을 200℃로 설정된 핫 프레스로 두께가 60 내지 70μm인 시트로 성형하고 상기 시트를 냉 프레스로 고화시켰다. 이렇게 수득한 시트를 적합한 크기로 절단한 다음 오토그래프를 사용하여 100℃에서 1축 연신하였다. 수득한 필름은 다공질 필름이 아니었다.

<124> 비교 실시예 5

<125> 래보플라스토-밀의 온도를 200℃로 상승시키고, 초고분자량 폴리에틸렌 분말("HI-ZEX MILLION 340M", 제조원: Mitsui Chemicals Inc., 중량평균 분자량 3,000,000, 밀도 0.93g/cm³) 70중량부 및 산화방지제("Irg 1010", 제조원: Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 0.05중량부를 분말로서 함께 혼합한 다음, 래보플라스토-밀을 사용하여 200℃에서 10분간 혼련시켰다.

<126> 이어서, 탄산칼슘("Sta-vigot A15", 제조원: Shiraishi Calcium Co., 평균 입자 직경 0.15μm) 30용적부와 위의 혼련물 70용적부를 래보플라스토-밀로 도입한 다음, 200℃에서 5분간 혼련시켰다. 생성된 혼련물을 200℃로 설정한 핫 프레스로 두께가 60 내지 70μm인 시트로 성형하고 상기 시트를 냉 프레스로 고화시켰다. 충분히 예열시켰어도, 외관이 우수한 얇은 시트를 수득할 수 없었다.

표 1

<127>

	필름두께 (μm)	기체 투과율 (sec/100cc)	평균 기공 직경 (μm)	필름 내성 (sec · μm ² /100cc)	천공 강도 (gf)
실시예1	30	778	0.07	3.8	440
실시예2	32	-	<0.05	-	330
비교실시예1	28	390	0.30	35	197
비교실시예2	42	62	0.19	2.2	185
비교실시예3	61	688	0.11	8.3	385
비교실시예4	44	측정불능	측정불능	측정불능	824

표 2

<128>

온도(℃)	수축률(%)	
	실시예 1	실시예 2
90	0	0
100	0	0
110	0	0
120	0	0
130	1.5	0
140	4.5	0.6
150	18.2	1.5
160	21.2	3.0

발명의 효과

<129>

본 발명의 다공질 필름은 용이하고 간단하게 제조할 수 있으며, 천공 강도가 높아 전지, 특히 리튬 2차 전지용 세퍼레이터로서 유리하게 사용할 수 있다.