(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0007595
(43) 공개일자 2025년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 50/417* (2021.01) *C08J 5/18* (2006.01)
*C08J 7/12* (2006.01) *H01M 50/403* (2021.01)
*H01M 50/449* (2021.01) *H01M 50/489* (2021.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 50/417* (2021.01)
*C08J 5/18* (2021.05)
(21) 출원번호 10-2024-7038985
(22) 출원일자(국제) 2022년04월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월22일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2022/089024
(87) 국제공개번호 WO 2023/206007
국제공개일자 2023년11월02일

(71) 출원인
**셀라니즈 인터내셔날 코포레이션**
미국 텍사스 75039 어빙 스위트 900엔 웨스트 라스 콜리나스 블러바드 222
(72) 발명자
**디터 다비드**
독일 65843 슐츠바흐 암 타우누스 암 유니시스-파크 1
**옴 크리스티안**
독일 65843 슐츠바흐 암 타우누스 암 유니시스-파크 1
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**제일특허법인(유)**

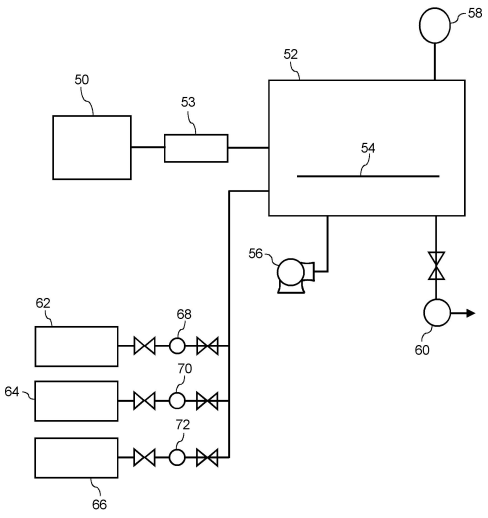
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **산화된 다공성 필름**

## (57) 요 약

본 발명은 기계적 특성의 저하를 야기하지 않으면서 산소 플라즈마 처리를 거친 다공성 중합체 필름 및 섬유에 관한 것이다. 하나의 양상에서, 플라즈마 공정은 마이크로파 방전을 갖는 저압 플라즈마 공정일 수 있다. 물리적 특성을 보존하기 위해 노출 시간은 최소화될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 다공성 중합체 필름은 전해질 용액에 대해 시험될 때 극적으로 개선된 흡습 특성을 나타낼 수 있고, 이는 이온 전도도의 유의한 증가를 나타낸다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
***C08J 7/123*** (2021.05)
***H01M 50/403*** (2023.08)
***H01M 50/449*** (2023.08)
***H01M 50/489*** (2023.08)
*C08J 2323/06* (2013.01)
*Y02E 60/10* (2020.08)
(72) 발명자
**순 잉잉**
중국 상하이 201203 푸동 뉴 에리어 장 지앙 진커 로드 4560
**발켄호르스트 라이너**
독일 65843 슐츠바흐 암 타우누스 암 유니시스-파크 1
**타오 팡팡**
중국 상하이 201203 푸동 뉴 에리어 장 지앙 진커 로드 4560

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

다공성 중합체 필름을 포함하는, 애노드(anode)와 캐소드(cathode)를 분리하기 위한 이온 분리막(ion separator)으로서,

상기 다공성 중합체 필름이 고밀도 폴리에틸렌 중합체를 포함하고, 상기 폴리에틸렌 중합체가 약 300,000 g/mol 초과의 수 평균 분자량을 갖고, 상기 다공성 중합체 필름이 제1 표면 및 반대 편의(opposite) 제2 표면을 갖고, 적어도 상기 다공성 중합체 필름의 제1 표면이 플라즈마 산화되어(plasma oxidized), 상기 다공성 중합체 필름의 표면의 극성을 증가시키는, 고밀도 폴리에틸렌 중합체에 부착된 극성 기를 형성하고, 이때 플라즈마 산화된 극성 기는, 침지 시험(soaking test)을 거치고 프로필렌 카보네이트에 대해 시험될 때, 상기 다공성 중합체 필름의 흡습 거리(wicking distance)를 플라즈마 산화되지 않은 동일한 다공성 중합체 필름과 비교하여 약 50% 초과로 증가시키기에 충분한 양으로 존재하는,

이온 분리막.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

다공성 중합체 필름이, 물에 대해 측정될 때, 약 90° 미만, 예컨대 약 80° 미만, 예컨대 약 70° 미만의 접촉각(contact angle)을 나타내는, 이온 분리막.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

플라즈마 산화된 극성 기가, 침지 시험을 거치고 프로필렌 카보네이트에 대해 시험될 때, 흡습 거리를 플라즈마 산화되지 않은 동일한 다공성 중합체 필름과 비교하여 약 70% 초과, 예컨대 약 80% 초과, 예컨대 약 90% 초과, 예컨대 약 100% 초과로 증가시키기에 충분한 양으로 다공성 중합체 필름 상에 존재하는, 이온 분리막.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

플라즈마 산화된 극성 기가, 물에 대해 시험될 때, 다공성 중합체 필름의 접촉각을 플라즈마 산화되지 않은 동일한 다공성 중합체 필름과 비교하여 약 15% 초과, 예컨대 약 25% 초과, 예컨대 약 35% 초과, 예컨대 약 45% 초과로 감소시키기에 충분한 양으로 다공성 중합체 필름 상에 존재하는, 이온 분리막.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 중합체 필름이, 상기 필름을 약 5% 초과, 예컨대 약 3% 초과, 예컨대 약 1% 초과만큼 수축(shrinking)하지 않으면서, 플라즈마 산화되는, 이온 분리막.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 중합체 필름이, 상기 필름의 인장 강도(tensile strength)를 한 방향으로 약 10% 초과, 예컨대 약 8% 초과, 예컨대 약 5% 초과만큼 감소시키지 않으면서, 플라즈마 산화되는, 이온 분리막.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

고밀도 폴리에틸렌이 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매작용된 고분자량 폴리에틸렌인, 이온 분리막.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 중합체 필름이 약 4 내지 약 25 μm, 예컨대 약 5 내지 약 15 μm의 두께를 갖고, 약 20 내지 약 50%, 예컨대 약 25 내지 약 45%의 다공성(porosity)을 갖는, 이온 분리막.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

고밀도 폴리에틸렌 중합체가 약 60 내지 약 99 중량%, 예컨대 약 80 내지 약 98 중량%의 양으로 다공성 필름에 존재하는, 이온 분리막.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

고밀도 폴리에틸렌이 약 400,000 g/mol 초과, 예컨대 약 500,000 g/mol 초과, 및 약 12,000,000 g/mol 미만의 분자량을 갖는, 이온 분리막.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

고밀도 폴리에틸렌이 약 400,000 g/mol 초과, 예컨대 약 550,000 g/mol 초과, 및 약 1,200,000 g/mol 미만의 분자량을 갖는, 이온 분리막.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

임의적으로 코팅을 포함할 수 있는 단일 층 중합체 다공성 필름인 이온 분리막.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

단일 층 중합체 다공성 필름이 코팅을 포함하고, 상기 코팅이 무기 코팅 또는 중합체 코팅을 포함하는, 이온 분리막.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 중합체 필름이 폴리프로필렌을 포함하지 않는, 이온 분리막.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 중합체 필름이 약 35 내지 약 38%의 다공성을 갖고, 1,000 mN/μm 초과의 천공 강도(puncture strength) 및 약 200 $gf/g/cm^2$ 초과의 핀 강도(pin strength)를 갖는, 이온 분리막.

**청구항 16**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 중합체 필름이 약 38 내지 약 50%의 다공성을 갖고, 300 mN/μm 초과의 천공 강도 및 약 70 $gf/g/cm^2$ 초과의 핀 강도를 갖는, 이온 분리막.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 중합체 필름이 이축 연신된(biaxially stretched) 것인, 이온 분리막.

**청구항 18**

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 중합체 필름이 약 100 MPa 초과, 예컨대 약 140 MPa 초과, 예컨대 약 150 MPa 초과, 예컨대 약 160 MPa 초과, 예컨대 약 165 MPa 초과, 예컨대 약 168 MPa 초과, 예컨대 약 170 MPa 초과, 및 약 250 MPa 미만의 인장 강도를 갖는, 이온 분리막.

**청구항 19**

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 중합체 필름의 제2 표면이 또한 플라즈마 산화되어, 고밀도 폴리에틸렌 중합체에 부착된 극성 기를 형성하는, 이온 분리막.

**청구항 20**

다공성 필름의 제1 표면을 약 30초 미만, 예컨대 약 15초 미만 동안 산화된 플라즈마에 노출시키는, 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 이온 분리막을 제조하는 방법.

**청구항 21**

다공성 필름의 제1 표면을 마이크로파 방전(microwave discharge)에 의한 산소 플라즈마에 노출시키는, 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 이온 분리막을 제조하는 방법.

**청구항 22**

다공성 필름의 제1 표면을 약 60℃ 미만, 예컨대 약 40℃ 미만, 예컨대 약 35℃ 미만의 온도 및 약 10,000 Pa 미만, 예컨대 약 500 Pa 미만, 예컨대 약 100 Pa 미만의 압력에서 산소 플라즈마에 노출시키는, 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 이온 분리막을 제조하는 방법.

## *발명의 설명*

### *배 경 기 술*

[0001] 폴리에틸렌 중합체는 다양하고 많은 용도 및 응용 분야를 가지고 있다. 예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌은 내마모성, 표면 윤활성, 내화학성 및 충격 강도가 고유하게 조합된, 귀중한 엔지니어링 플라스틱이다. 이는 로프 및 탄도방지 성형 제품에 사용하기 위한 고강도 섬유의 생산, 및 기타 신장된 제품, 예컨대 전자 장치용 막(membrane)의 생산에 적용된다. 그러나, 용융 상태에서의 이러한 물질의 분자량이 증가함에 따라 유동성은 감소하기 때문에, 용융 압출과 같은 기존 기술에 의한 가공이 항상 가능한 것은 아니다.

[0002] 폴리에틸렌 중합체로부터 섬유 및 기타 신장된 구성요소를 생산하는 한 가지 대체 방법은 겔 가공에 의한 것으로서, 중합체가 용매와 조합된다. 생성된 겔은 섬유 또는 막으로 압출되고, 한 방향 또는 두 방향으로 연신될 수 있다. 물품이 형성된 후, 모든 용매는 생성물로부터 제거될 수 있다.

[0003] 겔-가공을 통해 폴리에틸렌 중합체로 제조된 필름은 많은 유리한 특성을 갖도록 형성될 수 있다. 예를 들어, 필름은 미세-공극으로 형성될 수 있다. 겔-가공을 통해 형성된 미세다공성 폴리에틸렌 필름(microporous polyethylene film)은, 예를 들어, 배터리, 예컨대 리튬 이온 배터리에 분리막(separator)으로서 사용하기에 특히 적합하다. 예를 들어, 미세다공성 필름은 캐소드(cathode)로부터 애노드(anode)를 분리하고, 활성 배터리 구성요소 사이의 단락을 방지할 수 있다. 동시에, 미세다공성 필름은 물질의 다공성 특성으로 인해 이온이 통과할 수 있도록 한다. 미세다공성 폴리에틸렌 필름의 이온 투과성 특성으로 인해 이러한 물질은 배터리 내에서 전기화학 반응을 조절하는 데 특히 적합하다.

[0004] 상기 내용을 고려할 때, 리튬 이온 배터리 필름의 중요한 특성 중 하나는 막과 전해질 용액 사이의 호환성이다.

이와 관련하여, 본 개시내용은 리튬 이온 배터리에 혼입될 수 있는 필름의 흡습(wicking) 또는 침지(soaking) 호환성 특성을 증가시키는 개선된 방법에 관한 것이다. 본 개시내용은 또한 리튬 이온 배터리와 같은 전자 장치의 애노드와 캐소드 사이에 위치할 때 개선된 이온 전도도를 나타내는 다공성 중합체 필름에 관한 것이다.

## *발명의 내용*

[0005] 일반적으로, 본 개시내용은 전자 장치에 사용하기에 매우 적합한 다공성 중합체 필름에 관한 것이다. 다공성 중합체 필름은 애노드와 캐소드 사이에 위치한 이온 투과성 막(ion permeable membrane)으로 사용될 수 있다. 다공성 중합체 필름은 일반적으로 고분자량을 또한 갖는 하나 이상의 고밀도 폴리에틸렌 중합체로부터 형성된다. 본 개시내용에 따르면, 다공성 중합체 필름의 하나 이상의 표면은, 침지 시험을 통해 나타날 수 있는 필름의 이온 전도도를 극적으로 개선하는 산소 플라즈마 처리를 거친다. 본 개시내용의 산소 플라즈마 처리는 기계적 특성의 유의한 감소를 일으키지 않으면서 이온 전도도를 유의하게 개선하도록 구체적으로 구성된다.

[0006] 하나의 실시양태에서, 본 개시내용은 애노드와 캐소드를 분리하기 위한 이온 분리막(ion separator)에 관한 것이다. 이온 분리막은 고밀도 폴리에틸렌 중합체로 만들어진 다공성 중합체 필름을 포함한다. 폴리에틸렌 중합체는 약 300,000 g/mol 초과, 예를 들어 약 400,000 g/mol 초과, 예를 들어 약 500,000 g/mol 초과, 및 일반적으로 약 12,000,000 g/mol 미만, 예를 들어 약 6,000,000 g/mol 미만, 예를 들어 약 2,000,000 g/mol 미만, 예를 들어 약 1,200,000 g/mol 미만, 예를 들어 약 800,000 g/mol 미만의 수 평균(number average) 분자량을 가질 수 있다. 다공성 중합체 필름은 제1 표면과 반대 편의(opposite) 제2 표면을 갖는다. 본 개시내용에 따르면, 적어도 다공성 중합체 필름의 제1 표면은 고밀도 폴리에틸렌 중합체에 부착된 극성 기를 형성하기 위해 플라즈마 산화(plasma oxidizing)되었다. 극성 기는 다공성 중합체 필름의 표면의 극성을 증가시킨다. 플라즈마 산화된 극성 기는, 침지 시험을 거치고 프로필렌 카보네이트에 대해 시험될 때, 다공성 중합체 필름의 흡습 거리를 플라즈마 산화되지 않은 동일한 다공성 중합체 필름과 비교하여 약 50% 초과, 예를 들어 약 60% 초과, 예를 들어 약 70% 초과, 예를 들어 약 80% 초과, 예를 들어 약 90% 초과, 예를 들어 심지어 약 100% 초과로 증가시키는 데 충분한 양으로 필름의 제1 표면 상에 존재한다.

[0007] 하나의 실시양태에서, 다공성 중합체 필름의 제1 표면과 제2 표면은 둘 다 플라즈마 산화되어, 고밀도 폴리에틸렌 중합체에 부착된 극성 기를 형성할 수 있다.

[0008] 하나의 양상에서, 저압 플라즈마 공정은 마이크로파 방전과 함께 사용된다. 예를 들어, 플라즈마 처리 동안 플라즈마 챔버 내의 압력은 약 10,000 Pa 미만, 예를 들어 약 5,000 Pa 미만, 예를 들어 약 500 Pa 미만, 예를 들어 약 200 Pa 미만, 예를 들어 약 150 Pa 미만, 예를 들어 약 100 Pa 미만, 예를 들어 약 30 Pa 미만일 수 있다. 온도는 또한 플라즈마 처리 동안 비교적 낮을 수 있다. 예를 들어, 산소 플라즈마 공정은 약 60℃ 미만, 예를 들어 약 40℃ 미만, 예를 들어 약 35℃ 미만의 온도에서 수행될 수 있다. 저압 마이크로파 플라즈마 공정을 사용하여 다공성 중합체 필름을 비교적 짧은 시간 동안 산소 플라즈마에 노출시키는 것만으로도, 필름의 기계적 특성을 저하시키지 않으면서, 이온 전도도의 상당히 균일한 증가를 야기할 수 있다는 것이 발견되었다. 이와 관련하여, 다공성 필름의 제1 표면은 약 60초 미만, 예를 들어 약 30초 미만, 예를 들어 약 20초 미만, 예를 들어 약 15초 미만, 예를 들어 약 10초 미만의 시간 동안 산소 플라즈마에 노출될 수 있다.

[0009] 플라즈마 공정 동안, 다공성 중합체 필름은 한 방향으로 약 5% 이하, 예를 들어 약 3% 이하, 예를 들어 약 1% 이하만큼 수축(shrinking)될 수 있다. 또한, 다공성 중합체 필름은, 필름의 인장 강도를 한 방향으로 약 10% 초과, 예를 들어 약 8% 초과, 예를 들어 약 5% 초과만큼 감소시키지 않으면서, 플라즈마 산화될 수 있다. 예를 들어, 플라즈마 산화된 다공성 중합체 필름은, 일부 실시양태에서, 약 70 MPa 초과, 예를 들어 약 100 MPa 초과, 예를 들어 약 120 MPa 초과, 예를 들어 약 155 MPa 초과, 예를 들어 약 160 MPa 초과, 예를 들어 약 162 MPa 초과, 예를 들어 약 164 MPa 초과, 예를 들어 약 166 MPa 초과, 예를 들어 약 168 MPa 초과, 예를 들어 약 170 MPa 초과, 및 일반적으로 약 250 MPa 미만의 인장 강도를 가질 수 있다. 약 35% 내지 약 38%의 다공성에서, 다공성 중합체 필름은 약 1,000 mN/μm 초과, 예를 들어 약 1,200 mN/μm 초과, 예를 들어 약 1,450 mN/μm 초과의 천공 강도(puncture strength) 및 약 175 $gf/g/cm^2$ 초과, 예를 들어 약 200 $gf/g/cm^2$ 초과, 예를 들어 약 225 $gf/g/cm^2$ 초과, 예를 들어 약 250 $gf/g/cm^2$ 초과의 핀 강도(pin strength)를 가질 수 있다. 약 38% 내지 약 50%의 다공성에서, 다공성 중합체 필름은 약 340 mN/μm 초과의 천공 강도 및 약 70 $gf/g/cm^2$ 초과의 핀 강도를 가질 수 있다.

[0010] 다공성 중합체 필름은 또한, 물에 대해 시험할 때, 비교적 낮은 접촉각(contact angle)을 가질 수 있다. 예를

들어, 산화된 플라즈마 처리는, 물에 대해 측정할 때, 다공성 중합체 필름의 접촉각을 플라즈마 산화되지 않은 동일한 다공성 중합체 필름과 비교하여 약 15% 초과, 예를 들어 약 25% 초과, 예를 들어 약 35% 초과, 예를 들어 약 45% 초과로 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 다공성 중합체 필름은, 물에 대해 측정할 때, 약 90° 미만, 예를 들어 약 80° 미만, 예를 들어 약 70° 미만의 접촉각을 나타낼 수 있다.

[0011] 다공성 중합체 필름은 주로 하나 이상의 고밀도 폴리에틸렌 중합체로 만들어질 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 고밀도 폴리에틸렌 중합체는 약 60 중량% 내지 약 99.5 중량%, 예를 들어 약 80 중량% 내지 약 98 중량%의 양으로 필름에 함유될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 다공성 중합체 필름은 단일 고밀도 폴리에틸렌 중합체로 만들어지고 어떠한 폴리프로필렌 중합체도 포함하지 않는다. 폴리에틸렌 중합체는 지글러-나타 촉매작용된 (Ziegler-Natta catalyzed) 고분자량 폴리에틸렌 중합체일 수 있다. 다공성 중합체 필름은 또한 임의적으로 코팅을 포함할 수 있는 단일 층 다공성 중합체 필름일 수 있다. 필름에 적용될 수 있는 코팅은 무기 코팅 및/또는 중합체 코팅을 포함한다. 다공성 중합체 필름은 이축으로 연신될(biaxially stretched) 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0012] 본 발명은 하기 도면을 참조하여 더욱 잘 이해될 수 있다.

도 1은 본 개시내용에 따른 다공성 중합체 필름을 처리하는 데 사용될 수 있는 산소 플라즈마 공정의 하나의 실시양태이다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 다공성 막 또는 필름을 혼입하는 배터리와 같은 전자 장치의 단면도이다.

본 명세서 및 도면에서 참조 문자의 반복 사용은 본 발명의 동일하거나 유사한 특징 또는 요소를 나타내기 위한 것이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0013] **정의**

[0014] 중합체 또는 중합체 조성물의 용융 유량은 ISO 시험 1133에 따라 190℃ 및 21.6 kg의 하중(load)에서 측정한다.

[0015] 중합체의 밀도는 ISO 시험 1183에 따라 측정한다(단위: $g/cm^3$).

[0016] 평균 입자 크기(d50)는 적합한 Horiba 광 산란 장치와 같은 레이저 회절/광 산란을 사용하여 측정한다.

[0017] 중합체의 평균 분자량은 Margolies 방정식을 사용하여 결정한다.

[0018] 인장 모듈러스, 항복 인장 응력, 항복 인장 변형률, 50% 파단 인장 응력, 파단 인장 응력 및 파단 인장 공칭 변형률은 모두 ISO 시험 527-2/1B에 따라 측정한다.

[0019] 샘플의 용융 흡열 피크의 반치전폭(full width at half maximum)은 시차 주사 열량계(DSC)로 측정한다. 전자 저울을 사용하여 8.4 g의 샘플을 측정한다. 샘플을 알루미늄 샘플 팬에 넣는다. 알루미늄 덮개를 팬에 부착하고, 팬을 시차 주사 열량계에 설치한다. 샘플과 기준 샘플을 40℃에서 1분 동안 유지하면서, 질소 퍼지(nitrogen purge)를 20 mL/분의 유량으로 수행한 다음, 40℃에서 180℃까지 10℃/분의 가열 속도로 가열하고, 180℃에서 5분 동안 유지한 다음, 40℃에서 10℃/분의 냉각 속도로 냉각한다. 공정 중에 얻은 용융 곡선에서 60℃에서 150℃까지 기준선을 그리고, "Pyris Software(Version 7)"와 같은 분석 소프트웨어를 사용하여 용융 흡열 피크의 반치전폭을 도출한다. 시험은 TA Instruments에서 판매하는 DSC Q2000 열량계를 사용하여 수행할 수 있다.

[0020] 123℃에서 등온 결정화 동안의 반결정화 기간은 123℃에서 등온 결정화 측정 동안 측정된 열의 양이 시차 주사 열량계(DSC) 측정에서 피크 면적의 절반에 해당하는 데 필요한 시간으로부터 결정될 수 있다. 상기 시험은 TA Instruments에서 제공하는 DSC Q2000 열량계를 사용하여 수행될 수 있다.

[0021] 접촉각 측정은 Kruess DSA 100 기기에서 수행된다. 막 샘플(10 x 40 mm)을 양면 접착 테이프를 사용하여 현미경 슬라이드에 부착한다. 준비된 샘플을 U-전극 정전 방전기(static discharger)를 통해 여러 번 움직여 정전하(static charging)를 소산시킨다. 샘플을 측정 장치에 장착하고, 시험 유체(물 또는 에틸렌글리콜)의 3.5 μL의 점적을 막에 배치한다. 점적을 배치한 후 7초 동안(1초 당 1회 측정) 소프트웨어를 통해 접촉각을 결정한다. 이러한 7개 데이터 포인트의 평균을 내어 측정 지점의 접촉각을 산출한다. 모든 샘플은 각각의 면에서 6개의 상이한 지점 또는 위치에서 측정되고, 모든 결과는 보고된 값으로 평균화된다.

[0022] 본 개시내용에 따라 제조된 막의 흡습 특성을 결정하기 위해 침지 시험을 하기 절차에 따라 사용할 수 있다.

[0023] 침지 시험을 위하여, 하기 치수의 유리 용기를 사용한다: 20 x 10 cm 상단 영역(금속 판으로 덮음)/19 x 8 cm 하단 영역(바닥)/높이: 10 cm. 2개의 여과지를 유리 용기 내부에 테이프로 붙인다. 그 후, 300 mL의 프로필렌 카보네이트를 용기에 충전한다(유체 수준: 2 cm). 용기를 금속 판으로 덮고, 프로필렌 카보네이트로 20분 동안 가스 공간을 충전한다.

[0024] 막은 가위에 의해 조각으로 절단된다(길이: 70 mm, 너비: 7 mm). 맨손으로 막을 만지지 않도록 니트릴 장갑을 착용한다. 조각은 자석에 의해 애노드화된(anodized) 금속 판(140 mm x 70 mm, 프레임 너비: 10 mm, 경사: 80 °)에 장착된다. 막의 MD 방향은 위쪽을 향한다(= 침지 방향).

[0025] 이어서, 고정된 막이 있는 금속 프레임은 탈이온화기를 통해 40번 이동되어 정전기 전하가 제거된다. 그 후, 프레임을 실온에서 프로필렌 카보네이트로 충전된 용기에 배치되고, 원하는 시간 동안 막을 프로필렌 카보네이트로 침지시킨다. 침지시키는 동안, 용기를 금속 판으로 밀폐시킨다. 30분마다 사진을 찍고 적절한 컴퓨터 프로그램으로 거리를 측정하여 막의 상이한 침지 거리를 측정한다.

[0026] 시험된 막의 침지 거리를 비교하여 배터리 전해액 친화성에 대한 결론을 도출하였다.

[0027] 걸리 투과도(Gurley permeability)는 걸리 시험에 따라 걸리 투과도 시험기, 예컨대 걸리 밀도계(모델 KRK 2060c, Kumagai Riki Kogyo Co., LTD로부터 상업적으로 입수가능)를 사용하여 측정할 수 있다. 이러한 시험은 ISO 시험 5636에 따라 수행한다. 걸리 시험은 지정된 압력 하에서 지정된 영역을 통과하는 지정된 양의 공기에 필요한 시간의 함수로서 공기 투과성을 측정한다. 단위는 초/100 mL로 기록된다.

[0028] 공극률(%)은 하기 절차에 따라 측정한다. 절차 중에, 하기 ASTM 표준: 경질 발포 플라스틱의 벌크 밀도에 대한 D622 표준 시험 방법 1; 변위에 의한 플라스틱의 밀도 및 비중(상대 밀도)에 대한 D729 표준 시험 방법 1을 참조로 사용한다. 기기는 보정된 분석 저울(0.0001g); Lorentzen & Wettre 마이크로미터, 코드 251(0.1 um); 및 Deli 2056 아트 나이프를 사용한다.

[0029] 절차

[0030] 1.1. 샘플 및 샘플 제조:

[0031] 시편 아트 나이프를 사용하여, 각 샘플 물질을 최소 3개의 60 mm ± 0.5 x 60 mm ± 0.5 시편으로 절단한다.

[0032] 1.2. 기기 및 측정

[0033] 3.2.1 L&W 마이크로미터를 사용하여 각 60 mm x 60 mm 시편에서 두께를 5회 판독한다(5회 판독의 평균). 상기 값을 상기 시편의 두께로 기록한다.

[0034] 3.2.2 저울에서 직접 시편의 중량을 잰다. 상기 값을 상기 시편의 중량으로 기록한다.

[0035] 3.2.3 동일한 샘플의 3개 시편을 함께 배치하고 2.2.1 단계와 3.2.2 단계를 반복하여 [벌크] 두께와 [벌크] 중량을 수득한다.

[0036] 하기와 같이 3개의 유효 숫자로 밀도를 계산한다:

[0037] a. $$D_{필름} = 밀도(필름) = \frac{시편의\ 중량(Wt)}{THK * 스퀘어}$$

[0038] D필름 = 시편의 밀도($mg/mm^3$)

[0039] Wt = 시편의 중량(mg)

[0040] THK = 시편의 두께(mm)

[0041] 스퀘어 = 시편의 면적($mm^2$)

[0042] b. D중합체= 밀도(중합체) 0.95 ($g/cm^3$)

[0043] D중합체: 공극이 없는 원료의 밀도.

[0044] c. 공극률 = (1 - D필름 / D중합체) x 100%

[0045] 본원에 사용된 천공 강도는 ASTM 시험 D3763에 따라 측정하고, 구멍 또는 결함을 유발하는 외부 입자를 견디는 막의 능력을 측정한다. 시험은 Instron CEAST 9340 장치와 같은 시험 장치에서 수행한다. 낙하 높이는 0.03 내지 1.10 m이다. 충격 속도는 0.77 내지 4.65 m/초이다. 최대 낙하 질량은 37.5 kg이고 최대 위치 에너지는 405 J이다. 천공 강도는 저속 천공 모드에서 1.67 mm/초로 측정한다. 천공 강도는 막의 두께로 나누어 mN/μm 단위로 정규화될 수 있다.

[0046] 막의 열 수축(heat shrinkage)은 막 한 조각(3 in x 3 in)을 105℃ 오븐에 1시간 동안 넣어서 결정한다. 수축은 열 처리 전후의 MD 및 TD 방향의 크기를 측정하여 계산된다.

[0047] **상세한 설명**

[0048] 본 발명의 논의는 단지 예시적인 실시양태의 설명일 뿐이고, 본 발명의 더 넓은 양상을 제한하는 것으로 의도되지 않는다는 것이 당업자에 의해 이해되어야 한다.

[0049] 일반적으로, 본 개시내용은 필름의 적어도 하나의 표면 상에서 산소 플라즈마 처리를 거친, 고밀도 폴리에틸렌 중합체로 만든 다공성 중합체 필름에 관한 것이다. 다공성 중합체 필름은 리튬 이온 배터리와 같은 전자 장치에서 이온 분리막으로서 사용하기에 특히 매우 적합하다. 이러한 배터리 셀은 전해질 용액으로 충전된다. 전해질 용액은 일반적으로 리튬 헥사플루오로포스페이트와 같은 리튬 화합물과 조합으로 프로필렌 카보네이트와 같은 알킬렌 카보네이트를 함유한다. 리튬 화합물은 전해질 용액에 용해된다. 고밀도 폴리에틸렌 중합체로 만든 다공성 중합체 필름은 우수한 기계적 및 다공성 특성을 가지고 있지만, 필름은 극성 전해질에 대한 친화성이 높지 않다. 이러한 비호환성은 폴리에틸렌 중합체로 만든 다공성 중합체 필름을 극성 전해질에 침지시켜야 하는 시간 소모적인 배터리 생산 공정을 야기한다. 불완전한 전해질 충전, 및 다공성 중합체 필름과 전해질 사이의 불량한 호환성은 배터리 성능 저하, 수명 감소, 높은 내부 저항 및 에너지 밀도 감소를 야기할 수 있다. 이와 관련하여, 본 개시내용의 다공성 중합체 필름은, 극성 전해질에 대한 필름 표면의 친화성을 크게 증가시키는 적어도 하나의 측면 상에서 산소 플라즈마 처리를 거친다.

[0050] 과거에, 당업자는 플라즈마 공정을 통해 친수성을 증가시키기 위해 중합체 막의 표면을 개질하는 것을 제안하였다. 대한민국 특허 제100349606호(본원에 참조로 혼입됨)에 명시된 바와 같이, 플라즈마를 사용하여 막을 표면 처리하는 데에는 문제가 있었다. 예를 들어, 대한민국 특허 제100349606호는 플라즈마 자체의 고유한 특성으로 인해 균일성을 제어하기 어렵다고 명시하고 있다. 또한, 플라즈마는 다양한 원치 않는 부작용을 수반한다. 또한, 플라즈마 처리는 막을 물리적으로 손상시키는 것으로 밝혀졌다. 대한민국 특허 제100349606호에 명시된 바와 같이, 결과적으로, 기계적 특성이 감소하여 높은 수준의 물리적 특성을 갖는 분리막을 제조하기 어렵게 한다.

[0051] 그러나, 본 개시내용은 다공성 중합체 필름과 전해질 용액의 호환성을 크게 개선하고 이온 전도도를 증가시킬 뿐만 아니라, 필름의 기계적 특성에 부정적인 영향을 미치지 않는 산소 플라즈마 처리에 관한 것이다.

[0052] 예를 들어, 하나의 양상에서, 본 개시내용의 플라즈마 공정은 마이크로파 방전을 사용하여 수행된다. 또한, 공정은 다공성 중합체 필름의 물리적 특성을 보존하기 위해 매우 낮은 압력과 극히 짧은 접촉 시간에서 수행될 수 있다.

[0053] 본 개시내용에 따라 사용될 수 있는 플라즈마 공정의 하나의 실시양태는 도 1에 도시된다. 도 1을 참조하면, 플라즈마 공정은 공진 공동(resonant cavity)(53)을 통해 진공 챔버(52)와 연통(communication)하는 마이크로파 서플라이(microwave supply)(50)를 포함한다. 공진 공동(53)은 임피던스 매칭 시스템(impedance matching system)을 포함하거나 이와 연관될 수 있다. 기판 홀더(substrate holder)(54)는 진공 챔버(52) 내에 함유된다. 진공 챔버(52)는 또한 압력 모니터링 장치(58)와 연관된다.

[0054] 챔버(52)를 비우기 위해. 챔버(52)는 펌프(56)와 연통하도록 배치될 수 있다. 진공 챔버(52)는 또한 배기관(exhaust)(60)과 연통한다.

[0055] 도 1에 도시된 바와 같이, 진공 챔버(52)는 또한 하나 이상의 가스 서플라이와 유체 연통하도록 배치될 수 있다. 도 1에 도시된 실시양태에서, 3개의 상이한 가스 서플라이(62, 64 및 66)가 도시된다. 각각의 가스 서플라이(62, 64 및 66)는 해당 질량 유량 제어기(68, 70 및 72)와 연관하여 배치된다. 가스 서플라이(62, 64 및 66)는 산소를 단독으로 또는 다른 가스와 조합으로 진공 챔버(52)에 공급하기 위한 것이다.

[0056] 전술한 바와 같이, 하나의 실시양태에서, 마이크로파 플라즈마 반응기를 사용하여 다공성 중합체 필름에 산소 플라즈마를 전달한다. 본 개시내용에 따라 다른 플라즈마 반응기를 사용할 수 있지만, 하나의 실시양태에서, 마

이크로파 방전을 갖는 저압 플라즈마 시스템이 바람직하다. 예를 들어, 과거에는, RF 생성기(generator)를 함유하는 유도 결합 플라즈마 시스템(inductively coupled plasma system)이 일반적으로 사용되었다. 그러나, 2개의 반응기는 생성된 조건과 적용된 공정을 비롯한 많은 상이한 양상에서 상이하다. 예를 들어, 마이크로파 반응기를 사용할 때, 다공성 중합체 필름 샘플은 활성 플라즈마 구역의 외부에 배치될 수 있는 반면, 유도 결합 플라즈마 반응기에서는 샘플이 유의한 양의 이온 충격(ion bombardment)을 받을 수 있다. 따라서, 샘플에 도달하는 하전 입자의 플럭스(flux)는 2개의 공정 사이에서 엄청나게 상이할 수 있다. 또한, 유도 결합 플라즈마 반응기는 플라즈마 반응기에서 사용될 때보다 기판이 훨씬 더 빨리 가열되도록 할 수 있다고 여겨진다.

[0057] 산소 플라즈마 처리 동안, 다공성 중합체 필름 샘플이 진공 챔버(52)에 배치되고 펌프(56)를 사용하여 챔버가 비워진다. 이어서, 마이크로파 서플라이(50)에 의해 생성된 플라즈마가 산소를 함유하는 하나 이상의 가스와 함께 진공 챔버(52)에 공급된다. 산소의 공급원은 특정 응용 분야에 따라 달라질 수 있다. 하나의 실시양태에서, 순수한 산소 가스가 진공 챔버(52)에 공급된다. 그러나, 다른 실시양태에서, 산소는 불활성 가스와 같은 다른 가스와 조합될 수 있다. 예를 들어, 산소는 질소와 조합될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 공기가 플라즈마 챔버(52)에 공급된다. 다른 산소 공급원은 과산화수소, 물(증기), 아산화질소, 오존 등을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 플라즈마 챔버(52)에 공급되는 가스는 약 20 부피% 초과의 산소, 예를 들어 약 30 부피% 초과의 산소, 예를 들어 약 50 부피% 초과의 산소를 포함한다.

[0058] 산소 플라즈마 처리 중에 다양한 양이온과 음이온, 및 임의적으로 자유 라디칼, 광자 및 중성 종을 함유하는 이온화된 가스가 형성된다. 이온화된 가스는 다공성 중합체 필름의 표면 상에서 반응을 개시하여 궁극적으로 표면의 화학적 특성을 변경한다. 예를 들어, 폴리에틸렌 중합체는 산소의 존재 하에 산화될 수 있다. 예를 들어, 플라즈마 산화된 표면은 다공성 중합체 필름의 표면의 극성을 증가시키는 다양한 상이한 극성 기를 함유할 수 있다.

[0059] 플라즈마 공정 동안 플라즈마 챔버(52) 내부의 조건은 다양할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 산소 플라즈마 공정은 저압에서 수행된다. 예를 들어, 챔버 내부의 압력은 1 기압 미만으로 유지될 수 있다. 예를 들어, 챔버 내부의 압력은 약 10,000 Pa 미만, 예를 들어 약 5,000 Pa 미만, 예를 들어 약 1,000 Pa 미만, 예를 들어 약 500 Pa 미만, 예를 들어 약 300 Pa 미만, 예를 들어 약 200 Pa 미만일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 공정은 약 150 Pa 미만, 예를 들어 약 130 Pa 미만, 예를 들어 약 100 Pa 미만, 예를 들어 약 80 Pa 미만, 예를 들어 약 50 Pa 미만, 예를 들어 약 30 Pa 미만과 같이 매우 낮은 압력에서 수행된다. 일반적으로, 공정 동안의 온도는 약 60℃ 미만, 예를 들어 약 50℃ 미만, 예를 들어 약 40℃ 미만, 예를 들어 약 30℃ 미만, 예를 들어 약 28℃ 미만, 예를 들어 약 25℃ 미만, 및 일반적으로는 약 15℃ 초과, 예를 들어 약 20℃ 초과일 수 있다.

[0060] 본 개시내용에 따르면, 하나의 실시양태에서, 다공성 중합체 필름과 산소 플라즈마 사이의 접촉 시간은 비교적 짧을 수 있다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 다공성 중합체 필름의 각각의 측면은 약 30초 미만, 예를 들어 약 25초 미만, 예를 들어 약 20초 미만, 예를 들어 약 15초 미만, 예를 들어 약 12초 미만, 예를 들어 약 10초 미만, 예를 들어 약 8초 미만, 예를 들어 약 6초 미만의 시간 동안 플라즈마에 노출될 수 있다. 접촉 시간은 일반적으로 약 1초 초과, 예를 들어 약 2초 초과, 예를 들어 약 3초 초과이다. 매우 짧은 접촉 시간은, 특히 저압에서 마이크로파 생성 플라즈마를 사용할 때, 필름의 물리적 특성에 부정적인 영향을 미치지 않고 필요한 이온 전도도를 제공한다는 것이 발견되었다.

[0061] 본 개시내용에 따라 제조된 다공성 중합체 필름은 우수한 물리적 특성과 조합으로 우수한 이온 전도도 특성을 갖는다. 예를 들어, 이온 전도도 특성은 전해질 용액에 대한 필름의 친화성을 침지 시험에서 시험하여 예시할 수 있고, 이는 전해질 유체를 흡습하는 필름의 능력을 결정한다. 예를 들어, 프로필렌 카보네이트에서 침지 시험를 실시할 때, 본 개시내용의 산소 플라즈마 처리는 플라즈마 산화되지 않은 동일한 다공성 중합체 필름과 비교하여 약 50% 초과, 예를 들어 약 60% 초과, 예를 들어 약 70% 초과, 예를 들어 약 80% 초과, 예를 들어 약 90% 초과, 예를 들어 약 100% 초과만큼 흡습 거리를 증가시킬 수 있다. 막의 침지 거리는 막의 다공성 및 공극 크기와 같은 많은 인자에 따라 달라질 수 있다.

[0062] 다공성 중합체 필름은 또한 향상된 습윤성(wettability) 특성을 가질 수 있다. 예를 들어, 본 개시내용의 플라즈마 산화된 필름은, 물에 대해 측정할 때, 플라즈마 산화되지 않은 동일한 다공성 중합체 필름과 비교하여, 필름의 접촉각을 약 15% 초과의 양, 예를 들어 약 25% 초과의 양, 예를 들어 약 35% 초과의 양, 예를 들어 약 45% 초과의 양으로 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 산소 플라즈마 공정을 거친 다공성 중합체 필름은, 물에 대해 측정할 때, 약 90° 미만, 예를 들어 약 80° 미만, 예를 들어 약 70° 미만, 및 일반적으로 약 20° 초과의 접촉각을 나타낼 수 있다.

[0063] 하나의 양상에서, 상기 특성은 플라즈마 산화된 다공성 중합체 필름의 기계적 특성을 실질적으로 저하시키지 않으면서 수득된다. 예를 들어, 산소 플라즈마 공정은 필름의 인장 강도를 한 방향으로 약 10% 이하, 예를 들어 약 8% 이하, 예를 들어 약 5% 이하만큼 감소시킬 수 있다. 또한, 공정은 필름의 수축을 방지하도록 제어될 수 있다. 예를 들어, 다공성 중합체 필름은 필름을 한 방향으로 약 5% 초과, 예를 들어 약 3% 초과, 예를 들어 약 1% 초과만큼 수축시키지 않으면서 플라즈마 산화될 수 있다.

[0064] 본 개시내용에 따라 제조된 다공성 막 또는 필름은 일반적으로 약 5 μm 초과, 예를 들어 약 6 μm 초과, 예를 들어 약 7 μm 초과, 예를 들어 약 8 μm 초과, 예를 들어 약 9 μm 초과, 예를 들어 약 10 μm 초과, 예를 들어 약 11 μm 초과의 두께를 가질 수 있다. 막 또는 필름의 두께는 일반적으로 약 20 μm 미만, 예를 들어 약 16 μm 미만, 예를 들어 약 14 μm 미만, 예를 들어 약 12 μm 미만, 예를 들어 약 10 μm 미만, 예를 들어 약 8 μm 미만이다.

[0065] 본 개시내용에 따라 만들어진 막 또는 필름은 우수한 물리적 특성을 가질 수 있다. 예를 들어, 약 35% 내지 약 38%의 다공성을 갖는 막 또는 필름은 약 1,000 mN/μm 초과, 예를 들어 약 1,200 mN/μm 초과, 예를 들어 약 1,400 mN/μm 초과, 예를 들어 약 1,475 mN/μm 초과, 예를 들어 약 1,500 mN/μm 초과, 예를 들어 약 1,525 mN/μm 초과, 예를 들어 약 1,550 mN/μm 초과, 예를 들어 약 1,575 mN/μm 초과, 예를 들어 약 1,600 mN/μm 초과, 예를 들어 약 1,625 mN/μm 초과, 예를 들어 약 1,650 mN/μm 초과, 및 일반적으로 약 3,000 mN/μm 미만의 천공 강도를 가질 수 있다. 핀 강도는 약 200 $gf/g/cm^2$ 초과, 예를 들어 약 250 $gf/g/cm^2$ 초과, 약 252 $gf/g/cm^2$ 초과, 약 254 $gf/g/cm^2$ 초과, 약 256 $gf/g/cm^2$ 초과, 약 258 $gf/g/cm^2$ 초과, 약 260 $gf/g/cm^2$ 초과, 약 262 $gf/g/cm^2$ 초과, 및 일반적으로 약 300 $gf/g/cm^2$ 미만일 수 있다.

[0066] 약 45 내지 약 50%의 막 또는 필름 다공성에서, 막 또는 필름은 약 300 mN/μm 초과, 예를 들어 약 340 mN/μm 초과, 예를 들어 약 350 mN/μm 초과, 예를 들어 약 360 mN/μm 초과, 예를 들어 약 370 mN/μm 초과, 예를 들어 약 380 mN/μm 초과, 예를 들어 약 390 mN/μm 초과, 예를 들어 약 400 mN/μm 초과, 및 일반적으로 약 600 mN/μm 미만의 천공 강도를 가질 수 있고, 약 60 $gf/g/cm^2$ 초과, 예를 들어 약 65 $gf/g/cm^2$ 초과, 예를 들어 약 72 $gf/g/cm^2$ 초과, 예를 들어 약 74 $gf/g/cm^2$ 초과, 예를 들어, 약 76 $gf/g/cm^2$ 초과, 예를 들어 약 78 $gf/g/cm^2$ 초과, 예를 들어 약 80 $gf/g/cm^2$ 초과, 예를 들어 약 82 $gf/g/cm^2$ 초과, 및 일반적으로 약 150 $gf/g/cm^2$ 미만의 핀 강도를 가질 수 있다.

[0067] 본 개시내용에 따라 제조된 막 또는 필름은 또한 기계 방향 또는 교차-기계 방향(cross-machine direction)에서 우수한 인장 강도 특성을 가질 수 있다. 예를 들어, 어느 방향에서든, 막 또는 필름은 약 100 MPa 초과, 예를 들어 약 125 MPa 초과, 예를 들어 약 140 MPa 초과, 예를 들어 약 150 MPa 초과, 예를 들어 약 160 MPa 초과, 예를 들어 약 162 MPa 초과, 예를 들어 약 164 MPa 초과, 예를 들어 약 166 MPa 초과, 예를 들어 약 168 MPa 초과, 예를 들어 약 170 MPa 초과, 및 일반적으로 약 250 MPa 미만의 인장 강도를 가질 수 있다.

[0068] 본 개시내용에 따라 제조된 중합체 막 또는 필름은 약 105초 초과/100 mL, 예를 들어 약 150초 초과/100 mL, 예를 들어 약 200초 초과/100 mL, 예를 들어 약 225초 초과/100 mL, 예를 들어 약 250초 초과/100 mL, 예를 들어 약 275초 초과/100 mL, 예를 들어 약 300초 초과/100 mL, 예를 들어 약 325초 초과/100 mL, 예를 들어 약 350초 초과/100 mL, 예를 들어 약 375초 초과/100 mL, 예를 들어 약 400초 초과/100 mL, 예를 들어 약 425초 초과/100 mL, 예를 들어 약 450초 초과/100 mL, 예를 들어 약 475초 초과/100 mL, 예를 들어 약 500초 초과/100 mL, 예를 들어 약 525초 초과/100 mL, 예를 들어 약 550초 초과/100 mL, 예를 들어 약 575초 초과/100 mL, 예를 들어 약 600초 초과/100 mL, 및 일반적으로 약 1,000초 미만/100 mL의 걸리 투과도(Gurley permeability)를 가질 수 있다.

[0069] 전술한 바와 같이, 본 개시내용에 따라 제조된 다공성 중합체 필름은 하나 이상의 고밀도 폴리에틸렌 중합체로부터 형성된다. 고밀도 폴리에틸렌은 약 0.93 $g/cm^3$ 초과, 예를 들어 약 0.94 $g/cm^3$ 초과, 예를 들어 약 0.95 $g/cm^3$ 초과, 및 일반적으로 약 1 $g/cm^3$ 미만, 예를 들어 약 0.96 $g/cm^3$ 미만의 밀도를 갖는다.

[0070] 고밀도 폴리에틸렌 중합체는 90% 초과의 에틸렌 유도 단위, 예컨대 95% 초과의 에틸렌 유도 단위 또는 100%의 에틸렌 유도 단위로부터 제조될 수 있다. 폴리에틸렌은 단독 중합체, 또는 다른 단량체 단위를 갖는 삼원 공중합체를 비롯한 공중합체일 수 있다.

[0071] 고밀도 폴리에틸렌은 고분자량 폴리에틸렌, 극고분자량(very high molecular weight) 폴리에틸렌, 및/또는 초고분자량(ultrahigh molecular weight) 폴리에틸렌일 수 있다. "고분자량 폴리에틸렌"은 적어도 약 $3x10^5$ g/몰의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 조성물을 지칭하고, 본원에서 사용 시, 극고분자량 폴리에틸렌 및 초고분자량 폴리에틸렌을 포함하도록 의도된다. 본 명세서의 목적을 위해, 본원에서 언급된 분자량은 Margolies 방정식("Margolies 분자량")에 따라 결정된다.

[0072] "극고분자량 폴리에틸렌"은 약 $3x10^6$ g/몰 미만 및 약 $1x10^6$ g/몰 초과의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 조성물을 지칭한다. 일부 실시양태에서, 극고분자량 폴리에틸렌 조성물의 분자량은 약 $2x10^6$ g/몰 내지 약 $3x10^6$ g/몰 미만이다.

[0073] "초고분자량 폴리에틸렌"은 적어도 약 $3x10^6$ g/몰의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 조성물을 지칭한다. 일부 실시양태에서, 초고분자량 폴리에틸렌 조성물의 분자량은 약 $3x10^6$ g/몰 내지 약 $30x10^6$ g/몰, 또는 약 $3x10^6$ g/몰 내지 약 $20x10^6$ g/몰, 또는 약 $3x10^6$ g/몰 내지 약 $10x10^6$ g/몰, 또는 약 $3x10^6$ g/몰 내지 약 $6x10^6$ g/몰이다.

[0074] 하나의 양상에서, 고밀도 폴리에틸렌은 에틸렌의 단독 중합체이다. 또 다른 실시양태에서, 고밀도 폴리에틸렌은 공중합체일 수 있다. 예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌 중합체는 에틸렌과 3 내지 16개의 탄소 원자, 예를 들어 3 내지 10개의 탄소 원자, 예를 들어 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 또 다른 올레핀의 공중합체일 수 있다. 이러한 다른 올레핀은 비제한적으로 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 4-메틸펜트-1-엔, 1-데센, 1-도데센, 1-헥사데센 등을 포함한다. 또한, 폴리엔 공단량체, 예컨대 1,3-헥사다이엔, 1,4-헥사다이엔, 사이클로펜타다이엔, 다이사이클로펜타다이엔, 4-비닐사이클로헥스-1-엔, 1,5-사이클로옥타다이엔, 5-비닐리덴-2-노보넨 및 5-비닐-2-노보넨이 본원에서 활용가능하다. 그러나, 존재하는 경우, 공중합체 중 비-에틸렌 단량체의 양은 약 10 몰% 미만, 예컨대 약 5 몰% 미만, 예컨대 약 2.5 몰% 미만, 예컨대 약 1 몰% 미만일 수 있고, 이때 몰%는 중합체 중 단량체의 전체 몰에 기초한다.

[0075] 하나의 실시양태에서, 고밀도 폴리에틸렌은 단봉형(monomodal) 분자량 분포를 가질 수 있다. 다르게는, 고밀도 폴리에틸렌은 이봉형(bimodal) 분자량 분포를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 이봉형 분포는 일반적으로 크기 배제 크로마토그래피 또는 겔 투과 크로마토그래피 곡선에서 뚜렷한 보다 높은 분자량 및 뚜렷한 보다 낮은 분자량(예를 들어, 2개의 별개의 피크)을 갖는 중합체를 지칭한다. 또 다른 실시양태에서, 고밀도 폴리에틸렌은 폴리에틸렌이 다봉형(예를 들어, 삼봉형, 사봉형 등) 분포를 나타내도록 2개 초과의 분자량 분포 피크를 나타낼 수 있다. 다르게는, 고밀도 폴리에틸렌은 넓은 분자량 분포를 나타낼 수 있는 데, 이때 크기 배제 크로마토그래피 또는 겔 투과 크로마토그래피 곡선이 적어도 2개의 별개의 피크를 나타내지 않는 대신 개별 성분 피크보다 더 넓은 하나의 별개의 피크를 나타내도록, 폴리에틸렌은 보다 높은 분자량 및 보다 낮은 분자량 성분의 블렌드(blend)로 구성된다.

[0076] 폴리에틸렌은 당업계에 공지된 임의의 방법을 이용하여 합성될 수 있다. 폴리에틸렌 분말은 전형적으로 에틸렌 단량체 또는 임의적으로 하나 이상의 다른 1-올레핀 공-단량체와의 촉매 중합에 의해 생성되고, 최종 중합체 중 1-올레핀 함량은 에틸렌 함량의 10% 이하이고, 불균일 촉매 및 조촉매로서 유기 알루미늄 또는 마그네슘 화합물을 갖는다. 에틸렌은 일반적으로 상대적으로 낮은 온도와 압력에서 기체 상 또는 슬러리 상으로 중합된다. 중합 반응은 50℃ 내지 100℃의 온도 및 0.02 내지 2 MPa의 범위의 압력에서 수행될 수 있다.

[0077] 폴리에틸렌의 분자량은 수소를 추가하여 조정될 수 있다. 온도 및/또는 조촉매의 유형 및 농도를 변경하여 분자량을 미세 조정하는 데에도 사용할 수 있다. 또한, 파울링(fouling) 및 제품 오염(contamination)을 방지하기 위해 정전기 방지제가 있는 경우 반응이 발생할 수 있다.

[0078] 적합한 촉매 시스템으로는 지글러-나타 유형 촉매를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 전형적으로 지글러-나타 유형의 촉매는 주기율표의 4족 내지 8족의 전이 금속 화합물 및 주기율표의 1족 내지 3족 금속의 알킬 또는 수소화물 유도체의 조합에 의해 유도된다. 사용되는 전이 금속 유도체는 일반적으로 금속 할라이드 또는 에스터 또는 이들의 조합을 포함한다. 예시적인 지글러-나타 촉매는 유기 알루미늄 또는 마그네슘 화합물의 반응 생성물에 기초하는 촉매, 예컨대 비제한적으로 알루미늄 또는 마그네슘 알킬 및 티타늄, 바나듐 또는 크로뮴 할라이드 또는 에스터를 포함한다. 불균일 촉매는 지지되지 않거나, 다공성 미세 입자상 물질, 예컨대 실리카 또는 마그네슘 클로라이드에 지지될 수 있다. 이러한 지지체는 촉매 합성 중에 첨가될 수 있거나, 촉매 합성 자체의 화

학 반응 생성물로서 수득될 수 있다.

[0079] 하나의 실시양태에서, 적합한 촉매 시스템은 -40℃ 내지 100℃, 바람직하게 -20℃ 내지 50℃의 범위의 온도에서 불활성 유기 용매 중에서 티타늄(IV) 화합물과 트라이알킬 알루미늄 화합물의 반응에 의해 수득될 수 있다. 출발 물질의 농도는 티타늄(IV) 화합물의 경우 0.1 내지 9 mol/L, 바람직하게 0.2 내지 5 mol/L의 범위, 및 트라이알킬 알루미늄 화합물의 경우 0.01 내지 1 mol/L, 바람직하게 0.02 내지 0.2 mol/L의 범위이다. 티타늄 성분은 0.1분 내지 60분, 바람직하게 1분 내지 30분의 기간에 걸쳐 알루미늄 성분에 첨가되고, 최종 혼합물 중 티타늄 및 알루미늄의 몰비는 1:0.01 내지 1:4 범위이다.

[0080] 또 다른 실시양태에서, 적합한 촉매 시스템은 -40℃ 내지 200℃, 바람직하게 -20℃ 내지 150℃ 범위의 온도에서 불활성 유기 용매 중에서 티타늄(IV) 화합물과 트라이알킬 알루미늄 화합물의 1 단계 또는 2 단계 반응에 의해 수득된다. 제1 단계에서는, -40℃ 내지 100℃, 바람직하게 -20℃ 내지 50℃의 범위의 온도에서, 티타늄(IV) 화합물이 트라이알킬 알루미늄 화합물과 1:0.1 내지 1:0.8의 범위의 티타늄 대 알루미늄의 몰비를 사용하여 반응한다. 출발 물질의 농도는 티타늄(IV) 화합물의 경우 0.1 내지 9.1 mol/L, 바람직하게 5 내지 9.1 mol/L의 범위, 및 트라이알킬 알루미늄 화합물의 경우 0.05 내지 1 mol/L, 바람직하게 0.1 내지 0.9 mol/L의 범위이다. 티타늄 성분은 알루미늄 화합물에 0.1분 내지 800분, 바람직하게 30분 내지 600분의 기간에 걸쳐 첨가된다. 적용되는 경우, 제2 단계에서는, -10℃ 내지 150℃, 바람직하게 10℃ 내지 130℃의 범위의 온도에서, 제1 단계에서 수득된 반응 생성물이 트라이알킬 알루미늄 화합물로 1:0.01 내지 1:5의 범위의 티타늄 대 알루미늄의 몰비를 사용하여 처리된다.

[0081] 또 다른 실시양태에서, 적합한 촉매 시스템은, 제1 반응 단계에서, 50℃ 내지 100℃의 온도에서 불활성 탄화수소 중에서 마그네슘 알코올레이트가 티타늄 클로라이드와 반응하는 절차에 의해 수득된다. 제2 반응 단계에서, 형성된 반응 혼합물은 110℃ 내지 200℃의 온도에서 약 10 내지 100시간 동안 알킬 클로라이드가 방출되지 않을 때까지 열 처리되어 알킬 클로라이드의 방출이 수반되고, 이후 고체는 탄화수소로 여러 번 세척하여 가용성 반응 생성물로부터 제거된다.

[0082] 추가의 실시양태에서, 실리카 상에 지지된 촉매, 예를 들어 상업적으로 입수가능한 촉매 시스템 Sylopol 5917이 또한 사용될 수 있다.

[0083] 이러한 촉매 시스템을 사용하여, 중합은 일반적으로 낮은 압력 및 온도에서 현탁액에서 연속식 또는 회분식(batch)의 하나 또는 여러 단계로 수행된다. 중합 온도는 전형적으로 30℃ 내지 130℃의 범위, 바람직하게 50℃ 내지 90℃의 범위이고, 에틸렌 분압은 전형적으로 10 MPa 미만, 바람직하게 0.05 내지 5 MPa이다. 트라이알킬 알루미늄, 예를 들어 비제한적으로 이소프레닐 알루미늄 및 트라이이소부틸 알루미늄이 조촉매로서 사용되어, Al:Ti(조촉매 대 촉매)의 비율이 0.01 내지 100:1의 범위, 더욱 바람직하게 0.03 내지 50:1의 범위가 된다. 용매는 지글러 유형 중합에 전형적으로 사용되는 불활성 유기 용매이다. 예는 부탄, 펜탄, 헥산, 사이클로헥센, 옥탄, 노난, 데칸, 이들의 이성질체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 중합체 분자 질량은 수소 공급을 통해 제어된다. 에틸렌 분압에 대한 수소 분압의 비율은 0 내지 50, 바람직하게는 0 내지 10이다. 중합체가 단리되고, 질소 하에 유동 층 건조기에서 건조된다. 비등점이 높은 용매를 사용하는 경우, 수증기 증류를 통해 용매가 제거될 수 있다. 장쇄 지방산의 염은 안정화제로 첨가될 수 있다. 전형적인 예는 칼슘, 마그네슘 및 아연 스테아레이트를 포함한다.

[0084] 임의적으로, 다른 촉매, 예컨대 Phillips 촉매, 메탈로센 및 포스트 메탈로센이 사용될 수 있다. 일반적으로 조촉매, 예컨대 알루목산(alumoxane) 또는 알킬 알루미늄 또는 알킬 마그네슘 화합물이 또한 사용된다. 다른 적합한 촉매 시스템은 페놀레이트 에터 리간드의 4족 금속 착물을 포함한다.

[0085] 본 개시내용에서 사용하기에 특히 매우 적합한 폴리에틸렌 중합체는, 시차 주사 열량계로 측정할 때, 약 6℃ 초과, 예를 들어 약 6.2℃ 초과, 예를 들어 약 6.4℃ 초과, 예를 들어 약 6.5℃ 초과, 예를 들어 약 6.8℃ 초과, 및 일반적으로 약 9℃ 미만의 용융 흡열 피크의 반치전폭을 갖는다. 폴리에틸렌 중합체는 또한 123℃에서 등온 결정화 동안 약 2분 초과, 예를 들어 약 2.5분 초과, 예를 들어 약 3.0분 초과, 예를 들어 약 3.5분 초과, 예를 들어 약 4.0분 초과, 예를 들어 약 4.5분 초과, 및 일반적으로 약 12분 미만의 절반-결정화 시간(half-crystallization time period)을 가질 수 있다.

[0086] 본 개시내용에 따르면, 고밀도 폴리에틸렌 중합체는 입자로 형성되고 가소제와 조합된다. 하나의 실시양태에서, 폴리에틸렌 입자는 DIN53466에 따라 측정된 비교적 낮은 벌크 밀도(bulk density)를 갖는 폴리에틸렌 중합체로 만들어진다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 벌크 밀도는 일반적으로 약 0.4 $g/cm^3$ 미만, 예를 들어 약 0.35

$g/cm^3$ 미만, 예를 들어 약 0.33 $g/cm^3$ 미만, 예를 들어 약 0.3 $g/cm^3$ 미만, 예를 들어 약 0.28 $g/cm^3$ 미만, 예를 들어 약 0.26 $g/cm^3$ 미만이다. 벌크 밀도는 일반적으로 약 0.1 $g/cm^3$ 초과, 예를 들어 약 0.15 $g/cm^3$ 초과이다. 하나의 실시양태에서, 중합체는 약 0.2 $g/cm^3$ 내지 약 0.27 $g/cm^3$ 의 벌크 밀도를 갖는다.

[0087] 하나의 실시양태에서, 폴리에틸렌 입자는 자유 유동 분말일 수 있다. 입자는 200 μm 미만의 부피 기준 중앙 입자 크기(d50)를 가질 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌 입자의 중앙 입자 크기(d50)는 약 150 μm 미만, 예컨대 약 125 μm 미만이다. 중앙 입자 크기(d50)는 일반적으로 약 20 μm 초과이다. 분말 입자 크기는 ISO 13320에 따른 레이저 회절 방법을 사용하여 측정될 수 있다.

[0088] 하나의 실시양태에서, 폴리에틸렌 입자의 90%는 약 250 μm 미만의 입자 크기를 가질 수 있다. 다른 실시양태에서, 폴리에틸렌 입자의 90%는 약 200 μm 미만, 예컨대 약 170 μm 미만의 입자 크기를 가질 수 있다.

[0089] 폴리에틸렌 중합체의 분자량은 특정 응용 분야에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌 중합체는 Margolies 방정식에 따라 결정된 평균 분자량을 가질 수 있다. 분자량은 먼저 DIN EN ISO Test 1628에 따라 점도 수치를 측정하여 결정될 수 있다. 건조 분말 유동은 25 mm 노즐을 사용하여 측정된다. 이어서, 점도 수치로부터 Margolies 방정식을 사용하여 분자량을 계산한다. 평균 분자량은 일반적으로 약 300,000 g/mol 초과, 예를 들어 약 500,000 g/mol 초과, 예를 들어 약 650,000 g/mol 초과, 예를 들어 약 1,000,000 g/mol 초과, 예를 들어 약 2,000,000 g/mol 초과, 예를 들어 약 2,500,000 g/mol 초과, 예를 들어 약 3,000,000 g/mol 초과, 예를 들어 약 4,000,000 g/mol 초과이다. 평균 분자량은 일반적으로 약 12,000,000 g/mol 미만, 예를 들어 약 10,000,000 g/mol 미만이다. 하나의 양상에서, 고밀도 폴리에틸렌 중합체의 수 평균 분자량은 약 4,000,000 g/mol 미만, 예를 들어 약 3,000,000 g/mol 미만일 수 있다.

[0090] 하나의 양상에서, 조성물 또는 막은 단일 폴리에틸렌 중합체만을 포함할 수 있다. 단일 폴리에틸렌 중합체는 500,000 g/mol 이상, 예를 들어 약 600,000 g/mol 이상, 및 일반적으로 2,500,000 g/mol 미만, 예를 들어 약 1,200,000 g/mol 미만, 예를 들어 약 900,000 g/mol 미만, 예를 들어 약 800,000 g/mol 미만의 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0091] 폴리에틸렌은, ISO 1628 파트 3에 따라 0.0002 g/mL의 데카하이드로나프탈렌 중 농도를 활용하여 측정 시, 적어도 100 mL/g, 예컨대 적어도 500 mL/g, 예컨대 적어도 550 mL/g 내지 약 6,000 mL/g 미만, 예컨대 약 5,000 mL/g 미만, 예컨대 약 4,000 mL/g 미만, 예컨대 약 3,000 mL/g 미만, 예컨대 약 1,000 mL/g 미만의 점도 수치를 가질 수 있다.

[0092] 고밀도 폴리에틸렌은 적어도 약 40% 내지 85%, 예컨대 45% 내지 80%의 결정화도를 가질 수 있다. 하나의 양상에서, 결정화도는 약 50% 초과, 예를 들어 약 55% 초과, 예를 들어 약 60% 초과, 예를 들어 약 65% 초과, 예를 들어 약 70% 초과, 및 일반적으로 약 80% 미만일 수 있다.

[0093] 다공성 필름 또는 막의 형성에서 가소제와 조합될 때, 고밀도 폴리에틸렌 입자는 약 50 중량% 이하, 예컨대 약 0.5 중량% 내지 약 15 중량%, 예컨대 약 2 중량% 내지 약 8 중량%의 양으로 중합체 조성물에 존재한다. 예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌 입자는 중합체 조성물에 약 45 중량% 미만의 양, 예컨대 약 40 중량% 미만의 양, 예컨대 약 35 중량% 미만의 양, 예컨대 약 30 중량% 미만의 양, 예컨대 약 25 중량% 미만의 양, 예컨대 약 20 중량% 미만의 양, 예컨대 약 15 중량% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 폴리에틸렌 입자는, 조성물에, 약 5 중량% 초과의 양, 예컨대 약 10 중량% 초과의 양, 예컨대 약 15 중량% 초과의 양, 예컨대 약 20 중량% 초과의 양, 예컨대 약 25 중량% 초과의 양으로 존재할 수 있다.

[0094] 겔 가공 동안, 가소제는 중합체 물품을 형성할 때 실질적으로 또는 완전히 제거될 수 있는 고밀도 폴리에틸렌 입자와 조합된다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 생성된 중합체 물품은 고밀도 폴리에틸렌 중합체를 약 50 중량% 초과의 양, 예를 들어 중량 기준으로 약 60 중량% 초과의 양, 예를 들어 중량 기준으로 약 65 중량% 초과의 양, 예를 들어 중량 기준으로 약 70 중량% 초과의 양, 예를 들어 중량 기준으로 약 75 중량% 초과의 양, 예를 들어 중량 기준으로 약 80 중량% 초과의 양, 예를 들어 중량 기준으로 약 85 중량% 초과의 양, 예를 들어 중량 기준으로 약 90 중량% 초과의 양, 예를 들어 중량 기준으로 약 95 중량% 초과의 양, 예를 들어 중량 기준으로 약 98 중량% 초과의 양, 예를 들어 중량 기준으로 약 99 중량% 초과의 양, 예를 들어 중량 기준으로 약 99.5 중량% 초과의 양으로 함유할 수 있다.

[0095] 하나의 양상에서, 다공성 중합체 필름은 독점적으로 하나 이상의 고밀도 폴리에틸렌 중합체로 만들어질 수 있다. 대안적인 실시양태에서, 하나 이상의 표면 장력 감소제는 폴리에틸렌 중합체와 조합되어 조성물로 만들어

진 물품의 습윤 특성을 더욱 개선할 수 있다. 본 개시내용에 따라 사용될 수 있는 표면 장력 감소 첨가제는 일반적으로 고밀도 폴리에틸렌 입자로 용융 가공될 수 있고 중합체 조성물로 만들어진 물품의 표면 장력을 낮출 수 있는 임의의 적합한 첨가제를 포함한다. 예를 들어, 표면 장력 감소 첨가제는 친수성 무기 충전제, 친수성 유기 중합체 입자, 중합체 상에 작용성 친수성 화학 기를 형성하는 친수성 화학제, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0096] 하나의 양상에서, 표면 장력 감소제는 폴리올레핀 중합체, 특히 유기 산, 예를 들어 유기 산 무수물로 작용화된 폴리에틸렌 중합체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌 중합체와 같은 폴리올레핀 중합체는 친수성 카복실 기를 포함하도록 변형될 수 있다. 카복실 기는 산화, 중합 또는 그래프팅(grafting)에 의해 중합체에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 하나의 양상에서, 카복실-함유 불포화 단량체는 폴리에틸렌 중합체와 같은 폴리올레핀 중합체에 그래프팅될 수 있다. 예를 들어, 카복실-함유 불포화 단량체는 말레산 무수물일 수 있다.

[0097] 예를 들어, 하나의 양상에서, 표면 장력 감소 첨가제는 말레산 무수물로 작용화된 폴리에틸렌 중합체일 수 있다. 폴리에틸렌 중합체는 표면 장력 감소 첨가제와 조합된 고밀도 폴리에틸렌 중합체와 동일할 수 있거나, 상이한 폴리에틸렌 중합체일 수 있다. 예를 들어, 말레산 무수물로 작용화된 폴리에틸렌 중합체는 선형 저밀도 폴리에틸렌 중합체와 같은 저밀도 폴리에틸렌 중합체일 수 있다. 다르게는, 말레산 무수물로 작용화된 폴리에틸렌 중합체는 고밀도 폴리에틸렌 중합체일 수 있다. 고밀도 폴리에틸렌 중합체는 약 300,000 g/mol 초과, 예를 들어 약 500,000 g/mol 초과, 예를 들어 약 700,000 g/mol 초과, 및 일반적으로 약 2,500,000 g/mol 미만의 분자량을 가질 수 있다.

[0098] 말레산 무수물로 작용화된 폴리에틸렌은 말레산 무수물을 일반적으로 약 1.5 중량% 초과의 양, 예를 들어 약 1.8 중량% 초과의 양, 예를 들어 약 2 중량% 초과의 양, 예를 들어 약 2.5 중량% 초과의 양, 예를 들어 약 3 중량% 초과의 양, 예를 들어 약 3.5 중량% 초과의 양, 예를 들어 약 4 중량% 초과의 양, 예를 들어 약 4.5_중량% 초과의 양으로 함유할 수 있다. 말레산 무수물로 작용화된 폴리에틸렌은 말레산 무수물을 일반적으로 약 20 중량% 미만의 양, 예를 들어 약 10 중량% 미만의 양, 예를 들어 약 8 중량% 미만의 양, 예를 들어 약 5 중량% 미만의 양으로 함유할 수 있다. 말레산 무수물로 작용화된 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌 입자와 조합되거나 배합된(compounded) 분말 또는 입자 형태일 수 있다.

[0099] 다른 실시양태에서, 표면 장력 감소 첨가제는 에틸렌-비닐 알코올 공중합체와 같은 지방 알코올 글리콜 에터일 수 있다. 표면 장력 감소 첨가제는 또한 에틸렌 아크릴산 공중합체일 수 있다. 에틸렌 아크릴산 공중합체는 일반적으로 5 중량% 초과, 예를 들어 약 8 중량% 초과, 예를 들어 약 10 중량% 초과, 및 일반적으로 약 30 중량% 미만, 예를 들어 약 20 중량% 미만, 예를 들어 약 15 중량% 미만, 예를 들어 약 12 중량% 미만의 아크릴산 함량을 가질 수 있다.

[0100] 표면 장력 감소 첨가제는 임의의 적합한 아크릴레이트 중합체 및/또는 올레핀을 함유하는 그래프트 공중합체일 수 있다. 폴리에틸렌과 같은 올레핀 중합체는 그래프트 베이스(graft base)로 작용할 수 있고, 하나 이상의 비닐 중합체 또는 하나의 에터 중합체에 그래프팅될 수 있다.

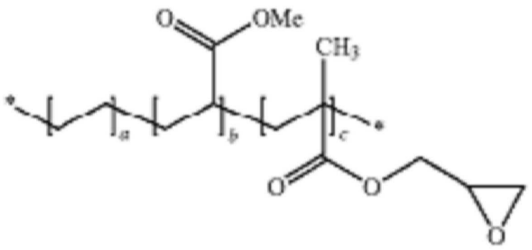
[0101] 전술한 표면 장력 감소 첨가제의 예는 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-말레산 무수물 공중합체, 에틸렌-알킬(메트)아크릴레이트-말레산 무수물 삼원중합체, 에틸렌-알킬(메트)아크릴레이트-글리시딜(메트)아크릴레이트 삼원중합체, 에틸렌-아크릴산 에스터-메타크릴산 삼원중합체, 에틸렌-아크릴산 에스터-말레산 무수물 삼원중합체, 에틸렌-메타크릴산-메타크릴산 알칼리 금속 염(이오노머) 삼원중합체 등을 포함한다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 표면 장력 감소 첨가제는 에틸렌, 메틸아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트의 랜덤 삼원중합체를 포함할 수 있다. 삼원중합체는 약 5% 내지 약 20%, 예를 들어 약 6% 내지 약 10%의 글리시딜 메타크릴레이트 함량을 가질 수 있다. 삼원중합체는 약 20% 내지 약 30%, 예를 들어 약 24%의 메틸아크릴레이트 함량을 가질 수 있다.

[0102] 표면 장력 감소 첨가제는 에폭시 작용기, 예를 들어 말단 에폭시 기, 골격 옥시란 단위 및/또는 펜던트(pendent) 에폭시 기를 함유하는 선형 또는 분지형 단독중합체 또는 공중합체(예컨대, 랜덤, 그래프트, 블록 등)일 수 있다. 예를 들어, 표면 장력 감소 첨가제는 에폭시 작용기를 포함하는 하나 이상의 단량체 성분을 포함하는 공중합체일 수 있다. 표면 장력 감소 첨가제의 단량체 단위는 다양할 수 있다. 예를 들어, 표면 장력 감소 첨가제는 에폭시-작용성 메타크릴 단량체 단위를 포함할 수 있다. 본원에 사용된 용어 "(메트)아크릴산"은 일반적으로 아크릴산 및 메타크릴산 단량체 둘 다, 및 이들의 염 및 에스터, 예를 들어 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체를 지칭한다. 표면 장력 감소 첨가제에 혼입될 수 있는 에폭시-작용성 (메트)아크릴산 단량체는 비제한적으로 1,2-에폭시 기를 포함하는 것, 예컨대 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트를 포함

할 수 있다. 기타 적합한 에폭시-작용성 단량체는 알릴 글리시딜 에터, 글리시딜 에타크릴레이트, 및 글리시딜 이토코네이트를 포함한다.

[0103] 다른 단량체의 예는, 예를 들어, 에스터 단량체, 올레핀 단량체, 아미드 단량체 등을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 표면 장력 감소 첨가제는 하나 이상의 선형 또는 분지형 α-올레핀 단량체, 예컨대 2 내지 20개의 탄소 원자 또는 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 것을 포함할 수 있다. 구체적인 예는 에틸렌; 프로필렌; 1-부텐; 3-메틸-1-부텐; 3,3-다이메틸-1-부텐; 1-펜텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-펜텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-헥센; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-헵텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-옥텐; 하나 이상의 메틸, 에틸 또는 프로필 치환기를 갖는 1-노넨; 에틸, 메틸 또는 다이메틸-치환된 1-데센; 1-도데센; 및 스티렌을 포함한다.

[0104] 하나의 실시양태에서, 표면 장력 감소 첨가제는 에폭시 작용기를 포함하는 삼원중합체일 수 있다. 예를 들어, 표면 장력 감소 첨가제는 에폭시 작용기를 포함하는 메타크릴산 성분, α-올레핀 성분, 및 에폭시 작용기를 포함하지 않는 메타크릴산 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 표면 장력 감소 첨가제는 하기 구조를 갖는 폴리(에틸렌-코-메틸아크릴레이트-코-글리시딜 메타크릴레이트)일 수 있다:

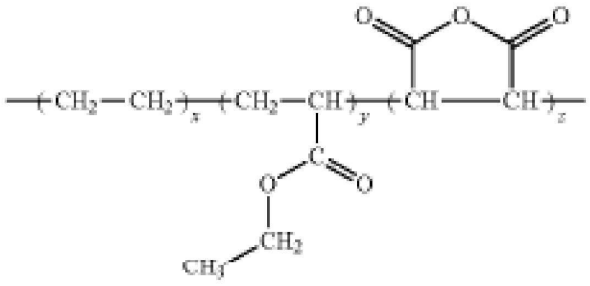


[0105]

[0106] 상기 식에서,

[0107] a, b 및 c는 1 이상이다.

[0108] 다른 실시양태에서, 표면 장력 감소 첨가제는 하기 구조를 갖는 에틸렌, 에틸 아크릴레이트 및 말레산 무수물의 랜덤 공중합체일 수 있다:



[0109]

[0110] 상기 식에서,

[0111] x, y 및 z는 1 이상이다.

[0112] 공중합체 표면 장력 감소 첨가제의 다양한 단량체 성분의 상대적 비율은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 에폭시-작용성 메타크릴산 단량체 성분은 약 1 중량% 내지 약 25 중량%, 또는 약 2 중량% 내지 약 20 중량%의 공중합체 표면 장력 감소 첨가제를 형성할 수 있다. α-올레핀 단량체는 약 55 중량% 내지 약 95 중량%, 또는 약 60 중량% 내지 약 90 중량%의 공중합체 표면 장력 감소 첨가제를 형성할 수 있다. 사용될 때, 다른 단량체 성분(예컨대, 비-에폭시 작용성 메타크릴산 단량체)은 약 5 중량% 내지 약 35 중량%, 또는 약 8 중량% 내지 약 30 중량%의 공중합체 표면 장력 감소 첨가제를 구성할 수 있다.

[0113] 상기 표면 장력 감소 첨가제의 분자량은 크게 변할 수 있다. 예를 들어, 표면 장력 감소 첨가제는 약 7,500 내지 약 250,000 g/mol, 일부 실시양태에서 약 15,000 내지 약 150,000 g/mol, 일부 실시양태에서 약 20,000 내지 100,000 g/mol의 수 평균 분자량을 가질 수 있고, 다분산 지수는 일반적으로 2.5 내지 7의 범위이다.

[0114] 또 다른 실시양태에서, 표면 장력 감소 첨가제는 고밀도 폴리에틸렌 수지와 용융 가공될 수 있는 계면활성제일

수 있다. 예를 들어, 계면활성제는 23℃에서 고체 형태인 비-이온성 계면활성제일 수 있다. 예를 들어, 하나의 양상에서, 표면 장력 감소 첨가제는 알킬 폴리에틸렌 글리콜 에터일 수 있다. 알킬 폴리에틸렌 글리콜 에터는 선형 포화 C10-C28, 예를 들어 C16-C18 지방 알코올로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 계면활성제는 지방 알코올과 에틸렌 산화물의 반응 생성물일 수 있다. 계면활성제는 약 8 mol 초과, 예를 들어 약 10 mol 초과, 예를 들어 약 20 mol 초과, 예를 들어 약 30 mol 초과, 예를 들어 약 40 mol 초과, 및 일반적으로 약 100 mol 미만, 예를 들어 약 80 mol 미만, 예를 들어 약 60 mol 미만의 에톡실화도(degree of ethoxylation)를 함유할 수 있다.

[0115] 또 다른 실시양태에서, 표면 장력 감소 첨가제는 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 하이드록사이드와 같은 친수성 무기 충전제일 수 있다. 예를 들어, 알루미늄 산화물은 약 85 $m^2$/g 초과, 예를 들어 약 90 $m^2$/g 초과, 예를 들어 약 100 $m^2$/g 초과, 및 일반적으로 약 500 $m^2$/g 미만, 예를 들어 약 200 $m^2$/g 미만의 BET 표면적을 가질 수 있다.

[0116] 친수성 무기 충전제는 일반적으로 약 30 μm 미만, 예를 들어 약 20 μm 미만, 예를 들어 약 15 μm 미만, 예를 들어 약 10 μm 미만, 및 일반적으로 약 0.1 μm 초과, 예를 들어 약 0.5 μm 초과, 예를 들어 약 1 μm 초과, 예를 들어 약 3 μm 초과, 예를 들어 약 5 μm 초과의 D50 입자 크기를 가질 수 있다.

[0117] 다른 양상에서, 표면 장력 감소 첨가제는 용융 가공 동안 또는 중합체 형성 동안 동일 반응계(in-situ)에서 폴리에틸렌 중합체에 커플링되어 생성된 물품의 습윤 특성을 증가시키는 친수성 화학 작용제일 수 있다. 예를 들어, 친수성 화학 작용제는 중합체의 극성을 증가시키는 작용성 화학 기로 폴리에틸렌 중합체에 화학적으로 그래프팅될 수 있다. 다르게는, 친수성 화학 작용제는 표면 장력을 감소시키기 위해 폴리에틸렌 중합체의 다른 극성 분자와 화학 반응을 겪을 수 있다.

[0118] 예를 들어, 하나의 양상에서, 표면 장력 감소 첨가제는 용융 가공 동안 폴리에틸렌 중합체와 조합되는 전술한 바와 같은 유기산 무수물일 수 있다. 예를 들어, 유기산 무수물은 말레산 무수물을 포함할 수 있다. 다르게는, 표면 장력 감소제는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들어 글리시딜 메타크릴레이트일 수 있다. 또 다른 대안적 실시양태에서, 표면 장력 감소제는 용융된 형태로 폴리에틸렌 중합체와 접촉하고 중합체와 결합하는 아크릴산을 포함할 수 있다.

[0119] 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 표면 장력 감소 첨가제는 아크릴산으로 그래프팅된 폴리에틸렌 중합체를 포함할 수 있다. 폴리에틸렌 중합체에 그래프팅된 아크릴산의 양은 일반적으로 약 0.5 중량% 초과의 양, 예를 들어 약 1 중량% 초과의 양, 예를 들어 약 2 중량% 초과의 양, 및 일반적으로 약 25 중량% 미만의 양, 예를 들어 약 15 중량% 미만의 양, 예를 들어 약 10 중량% 미만의 양, 예를 들어 약 8 중량% 미만의 양일 수 있다. 이어서, 아크릴산 그래프팅된 폴리에틸렌 중합체는 변형되지 않거나 그래프팅되지 않은 고밀도 폴리에틸렌 중합체와 조합되어 다공성 중합체 필름을 형성할 수 있다. 생성된 필름은 아크릴산 기를 약 0.01% 중량% 초과의 양, 예를 들어 약 0.1 중량% 초과의 양, 예를 들어 약 0.5 중량% 초과의 양, 예를 들어 약 2 중량% 초과의 양, 및 일반적으로 약 15 중량% 미만의 양, 예를 들어 약 10 중량% 미만의 양으로 포함할 수 있다.

[0120] 하나의 실시양태에서, 아크릴산이 폴리에틸렌 중합체에 그래프팅되면, 아크릴산은 비누화(saponification)될 수 있다. 비누화는 중합체 수지 또는 중합체 입자에서 일어날 수 있거나, 물품이 형성된 후에 일어날 수 있다. 하나의 양상에서, 아크릴산 기는 나트륨 하이드록사이드와 같은 염기와 아크릴산 기를 접촉시킴으로써 비누화될 수 있다.

[0121] 그래프팅된 폴리에틸렌 중합체는 개질되지 않은(unmodified) 고밀도 폴리에틸렌 중합체 입자와 임의적으로 블렌딩(blending)된 입자 형태일 수 있다. 예를 들어, 입자는 부피 기준으로 약 400 μm 미만, 예를 들어 약 300 μm 미만, 예를 들어 약 200 μm 미만, 예를 들어 약 170 μm 미만, 예를 들어 약 150 μm 미만, 예를 들어 약 125 μm 미만의 평균 입자 크기(d50)를 가질 수 있다. 평균 입자 크기는 약 20 μm 초과, 예를 들어 약 30 μm 초과, 예를 들어 약 40 μm 초과, 예를 들어 약 50 μm 초과일 수 있다.

[0122] 본 개시내용에 따라 다공성 중합체 필름을 형성하는 데 있어서, 고밀도 폴리에틸렌 입자는 가소제와 조합된 후, 겔 압출된다.

[0123] 가소제는, 예를 들어, 탄화수소 오일, 알코올, 에터, 에스터, 예컨대 다이에스터 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 적합한 가소제는 미네랄 오일, 파라핀계 오일, 데칼린 등을 포함한다. 다른 가소제는 자일렌, 다이옥틸 프탈레이트, 다이부틸 프탈레이트, 스테아릴 알코올, 올레일 알코올, 데실 알코올, 노닐 알코올, 다이페닐 에터, n-데칸, n-도데칸, 옥탄, 노난, 케로센, 톨루엔, 나프탈렌, 테트랄린 등을 포함한다. 하나의 실

시양태에서, 가소제는 할로겐화 탄화수소, 예컨대 모노클로로벤젠을 포함할 수 있다. 사이클로알칸 및 사이클로알켄, 예컨대 캄펜, 메탄, 다이펜텐, 메틸사이클로펜탄다이엔, 트라이사이클로데칸, 1,2,4,5-테트라메틸-1,4-사이클로헥사다이엔 등이 또한 사용될 수 있다. 가소제는 또한 상기 중 임의의 것의 혼합물 및 조합을 포함할 수 있다.

[0124] 가소제는 일반적으로, 중합체 물품을 형성하는 데 사용되는 조성물에, 약 50 중량% 초과의 양, 예컨대 약 55 중량% 초과의 양, 예컨대 약 60 중량% 초과의 양, 예컨대 약 65 중량% 초과의 양, 예컨대 약 70 중량% 초과의 양, 예컨대 약 75 중량% 초과의 양, 예컨대 약 80 중량% 초과의 양, 예컨대 약 85 중량% 초과의 양, 예컨대 약 90 중량% 초과의 양, 예컨대 약 95 중량% 초과의 양, 예컨대 약 98 중량% 초과의 양으로 존재한다. 사실상, 가소제는 약 99.5 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0125] 고밀도 폴리에틸렌 입자는 가소제와 블렌딩되어 균질한 겔-유사 물질을 형성한다.

[0126] 본 발명에 따른 중합체 물품을 형성하기 위해, 고밀도 폴리에틸렌 입자는 가소제와 조합되고, 다이를 통해 원하는 형상으로 압출된다. 하나의 실시양태에서, 조성물은 압출기 내에서 가열될 수 있다. 예를 들어, 가소제는 입자 혼합물과 조합되어 압출기에 공급될 수 있다. 본 발명에 따르면, 가소제 및 입자 혼합물은 불순물이 거의 또는 전혀 없는 중합체 물품을 형성하기 위해 압출기를 떠나기 전에 균질한 겔-유사 물질을 형성한다.

[0127] 하나의 실시양태에서, 연신된 물품은 겔 방사 또는 압출 공정 중에 형성된다. 중합체 물품은, 예를 들어, 섬유 또는 필름, 예컨대 막의 형태일 수 있다.

[0128] 공정 중에, 가소제의 적어도 일부가 최종 생성물로부터 제거된다. 상대적으로 휘발성인 가소제가 사용되는 경우, 증발로 인해 가소제 제거 공정이 발생할 수 있다. 그렇지 않으면, 추출 액체를 사용하여 가소제를 제거할 수 있다. 추출 액체는, 예를 들어, 탄화수소 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 추출 액체의 한 예는 다이클로로메탄이다. 다른 추출 액체는 아세톤, 클로로포름, 알칸, 헥센, 헵텐, 알코올 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0129] 원하는 경우, 생성된 중합체 물품은 강도 및 모듈러스를 증가시키기 위해 폴리에틸렌 중합체의 융점 미만의 승온에서 연신될 수 있다. 연신에 적합한 온도는 약 주위 온도 내지 약 155℃의 범위이다. 연신 비율(draw ratio)은 일반적으로 약 4 초과, 예컨대 약 6 초과, 예컨대 약 8 초과, 예컨대 약 10 초과, 예컨대 약 15 초과, 예컨대 약 20 초과, 예컨대 약 25 초과, 예컨대 약 30 초과이다. 특정 실시양태에서, 연신 비율은 약 50 초과, 예컨대 약 100 초과, 예컨대 약 110 초과, 예컨대 약 120 초과, 예컨대 약 130 초과, 예컨대 약 140 초과, 예컨대 약 150 초과일 수 있다. 연신 비율은 일반적으로 약 1,000 미만, 예컨대 약 800 미만, 예컨대 약 600 미만, 예컨대 약 400 미만이다. 하나의 실시양태에서, 예컨대 약 4 내지 약 10의 더 낮은 연신 비율이 사용된다. 중합체 물품은 일축 연신 또는 이축 연신될 수 있다.

[0130] 본 발명에 따라 제조된 중합체 물품은 다양한 용도 및 응용 분야를 갖는다. 예를 들어, 하나의 실시양태에서, 공정은 막을 생산하는 데 사용된다. 막 또는 필름은, 예를 들어, 배터리 분리막으로서 사용될 수 있다. 다르게는, 막은 마이크로필터로서 사용될 수 있다. 섬유를 제조할 때, 섬유를 사용하여 부직포, 로프, 그물 등을 제조할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 섬유는 탄도용 의류의 충전제로 사용될 수 있다.

[0131] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따라 제조된 리튬 이온 배터리(10)의 하나의 실시양태가 도시되어 있다. 배터리(10)는 애노드(12) 및 캐소드(14)를 포함한다. 예를 들어, 애노드(12)는 리튬 금속으로 제조될 수 있다. 한편, 캐소드(14)는 황 또는 층간삽입된(intercalated) 리튬 금속 산화물로 만들어질 수 있다. 본 발명에 따르면, 배터리(10)는 애노드(12)와 캐소드(14) 사이에 위치된 다공성 막(16) 또는 분리막을 추가로 포함한다. 다공성 막(16)은 리튬 이온과 같은 이온의 통과를 허용하면서 두 전극 사이의 전기적 단락을 최소화한다. 도 2에 도시된 바와 같이, 하나의 실시양태에서, 다공성 막(16)은 단층 중합체 막이고 다층 구조를 포함하지 않는다. 하나의 양상에서, 단층 중합체 막은 또한 코팅을 포함할 수 있다. 코팅은, 예를 들어 알루미늄 산화물 또는 티타늄 산화물로 제조된 무기 코팅일 수 있다. 다르게는, 단층 중합체 막은 또한 중합체 코팅을 포함할 수 있다. 코팅은 증가된 내열성을 제공할 수 있다.

[0132] 본 발명에 따라 제조된 중합체 조성물 및 중합체 물품은 열 안정화제, 광 안정화제, UV 흡수제, 산 소거제(acid scavenger), 난연제, 윤활제, 착색제 등과 같은 다양한 기타 첨가제를 함유할 수 있다.

[0133] 하나의 실시양태에서, 열 안정화제가 조성물에 존재할 수 있다. 열 안정화제는 포스파이트, 아민계 산화방지제, 페놀계 산화방지제 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0134] 하나의 실시양태에서, 산화방지제가 조성물에 존재할 수 있다. 산화방지제는 2차 방향족 아민, 벤조퓨라논, 입

체장애 페놀 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0135] 하나의 실시양태에서, 광 안정화제가 조성물에 존재할 수 있다. 광 안정화제로는 2-(2'-하이드록시페닐)-벤조트라이아졸, 2-하이드록시-4-알콕시벤조페논, 니켈 함유 광 안정화제, 3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 입체장애 아민(HALS), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0136] 하나의 실시양태에서, UV 흡수제가 광 안정화제 대신에 또는 이에 더하여 조성물에 존재할 수 있다. UV 흡수제는 벤조트라이아졸, 벤조에이트 또는 이들의 조합 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0137] 하나의 실시양태에서, 할로겐화 난연제가 조성물에 존재할 수 있다. 할로겐화 난연제는 테트라브로모비스페놀 A(TBBA), 테트라브로모프탈산 무수물, 데데카클로로펜타사이클로옥타데카다이엔(데클로란), 헥사브로모사이클로데데칸, 염소화 파라핀 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0138] 하나의 실시양태에서, 비-할로겐화 난연제가 조성물에 존재할 수 있다. 비-할로겐화 난연제는 레조시놀 다이포스핀산 테트라페닐 에스터(RDP), 암모늄 폴리포스페이트(APP), 포스핀산 유도체, 트라이아릴포스페이트, 트라이클로로프로필포스페이트(TCPP), 마그네슘 하이드록사이드, 알루미늄 트라이하이드록사이드, 안티몬 삼산화물을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0139] 하나의 실시양태에서, 윤활제가 조성물에 존재할 수 있다. 윤활제는 실리콘 오일, 왁스, 몰리브덴 다이설파이드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0140] 하나의 실시양태에서, 착색제가 조성물에 존재할 수 있다. 착색제는 무기 및 유기 착색 안료를 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0141] 하나의 양상에서, 산 소거제가 조성물에 존재할 수 있다. 산 소거제는, 예를 들어, 알칼리 금속 염 또는 알칼리성 토금속 염을 포함할 수 있다. 염은 지방산의 염, 예컨대 스테아레이트를 포함할 수 있다. 다른 산 소거제는 카보네이트, 산화물 또는 하이드록사이드를 포함한다. 중합체 조성물에 혼입될 수 있는 특정 산 소거제는 금속 스테아레이트, 예컨대 칼슘 스테아레이트를 포함한다. 또 다른 산 소거제는 아연 산화물, 칼슘 카보네이트, 마그네슘 산화물 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0142] 이러한 첨가제는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 일반적으로, 각각의 첨가제는 약 0.05 중량% 이상의 양, 예컨대 약 0.1 중량% 이상, 예컨대 약 0.25 중량% 이상, 예컨대 약 0.5 중량% 이상, 예컨대 약 1 중량% 이상의 양 및 일반적으로 약 20 중량% 미만, 예컨대 약 10 중량% 미만, 예컨대 약 5 중량% 미만, 예컨대 약 4 중량% 미만, 예컨대 약 2 중량% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 중합체 조성물에 사용되는 모든 성분(존재하는 경우, 임의의 첨가제를 포함)의 중량%의 합은 100 중량%일 것이다.

[0143] 다공성 중합체 필름이 본 개시내용에 따라 형성되고, 임의적으로 연신 공정(stretching process)을 거친 후, 필름은 전술한 바와 같이 산소 플라즈마 공정에 노출된다. 하나의 실시양태에서, 필름의 한 측면만 산소 플라즈마 처리를 거친다. 다른 실시양태에서, 필름의 각각의 측면은 산소 플라즈마 처리를 거칠 수 있다.

[0144] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 더욱 잘 이해될 수 있다. 하기 실시예는 예시를 위해 하기에 제공되고, 제한하고자 하는 것이 아니다. 본 발명의 이점 및 이점 중 일부를 보여주기 위해 하기의 실험을 수행하였다.

[0145] 실시예 1

[0146] 다공성 중합체 필름을 생산하고, 본 개시내용에 따라 산소 플라즈마 처리에 노출하였다. 필름을 흡습 거리와 습윤성에 대해 시험하고, 산소 플라즈마 처리에 노출되지 않은 필름과 비교하였다.

[0147] 단일 고밀도 폴리에틸렌 중합체를 사용하여 필름을 생산하였다. 폴리에틸렌 중합체는 600,000 g/mol의 분자량 및 115 μm의 평균 입자 크기(d50)를 가졌다. 폴리에틸렌 중합체는 밀도가 950 $kg/m^3$의 밀도 및 1.1 g/10분의 용융 유량을 가졌다.

[0148] 폴리에틸렌 중합체는 가소제와 조합되어 기존의 겔 압출, 이축 연신 및 용매 추출을 통해 다공성 중합체 필름으로 형성되었다. 압출된 겔 조성물은 파라핀 오일에서 30 중량% 수지의 고형물 함량을 가졌다. 겔 압출은 190℃ 내지 240℃의 온도 및 200 rpm의 스크류 속도(screw speed)에서 수행되었다. 압출 후, 생성된 다공성 중합체 필름은 40℃로 설정된 칠 롤러(chill roller)에서 응고되었다. 연신은 120℃의 온도에서 7 x 7 비율(MD/TD)로 수행되었다. 연신된 필름의 추출은 아세톤에서 수행되었다. 다공성 중합체 필름은 130℃에서 10분 동안 어닐링

(annealing)되었다.

[0149] 이어서, 전술한 다공성 중합체 필름의 샘플은 본 개시내용에 따라 산소 플라즈마 공정을 거쳤다. 한 필름은 한 측면 상에 산소 플라즈마 처리를 거친 상태로 생산되었다. 다른 샘플은 필름의 양쪽 측면에 산소 플라즈마 처리를 거친 상태로 생산되었다.

[0150] 이어서, 필름은 프로필렌 카보네이트로 전술한 바와 같이 침지 시험를 거쳤다. 플라즈마 처리를 거치지 않은 필름도 시험하였다. 하기 결과를 수득하였다.

| 샘플 번호 | 플라즈마 처리 | 흡습 거리(mm) | 비교 (대조군과 비교되는 증가) |
|---|---|---|---|
| 1 | 처리되지 않음 | 5 | - |
| 2 | 한 측면 처리됨 | 10.5 | 110% |
| 3 | 양쪽 측면 처리됨 | 17 | 240% |

[0151]

[0152] 상기 제시된 바와 같이, 다공성 중합체 필름을 산소 플라즈마 처리하면 흡습 거리가 100% 초과만큼 증가하였고, 10 ㎜ 초과(및 일반적으로 30 ㎜ 미만)의 흡습 거리를 나타냈다. 필름의 양쪽 측면을 처리하였을 때, 흡습 거리는 225% 초과만큼 증가하였다. 또한, 기계적 특성의 눈에 띄는 저하도 없었다. 필름은 전술한 범위 내에서 기계적 특성을 갖는 것으로 나타났다.

[0153] 상기 샘플 번호 1 및 2는 또한 물에 대한 접촉각에 대해 시험되었다. 플라즈마 처리된 샘플은 효과를 측정하기 위해 상이한 시간 동안 플라즈마 처리되었다. 특히, 플라즈마 처리가 5초, 10초, 30초 또는 60초 동안 지속된 샘플이 생산되었다. 하기 결과가 수득되었다.

| 샘플 번호 | 플라즈마 처리 시간 (초) | 접촉각 |
|---|---|---|
| 1 | 0 | 118° |
| 2 | 5 | 59° |
| 2 | 10 | 59° |
| 2 | 30 | 59° |
| 2 | 60 | 58° |

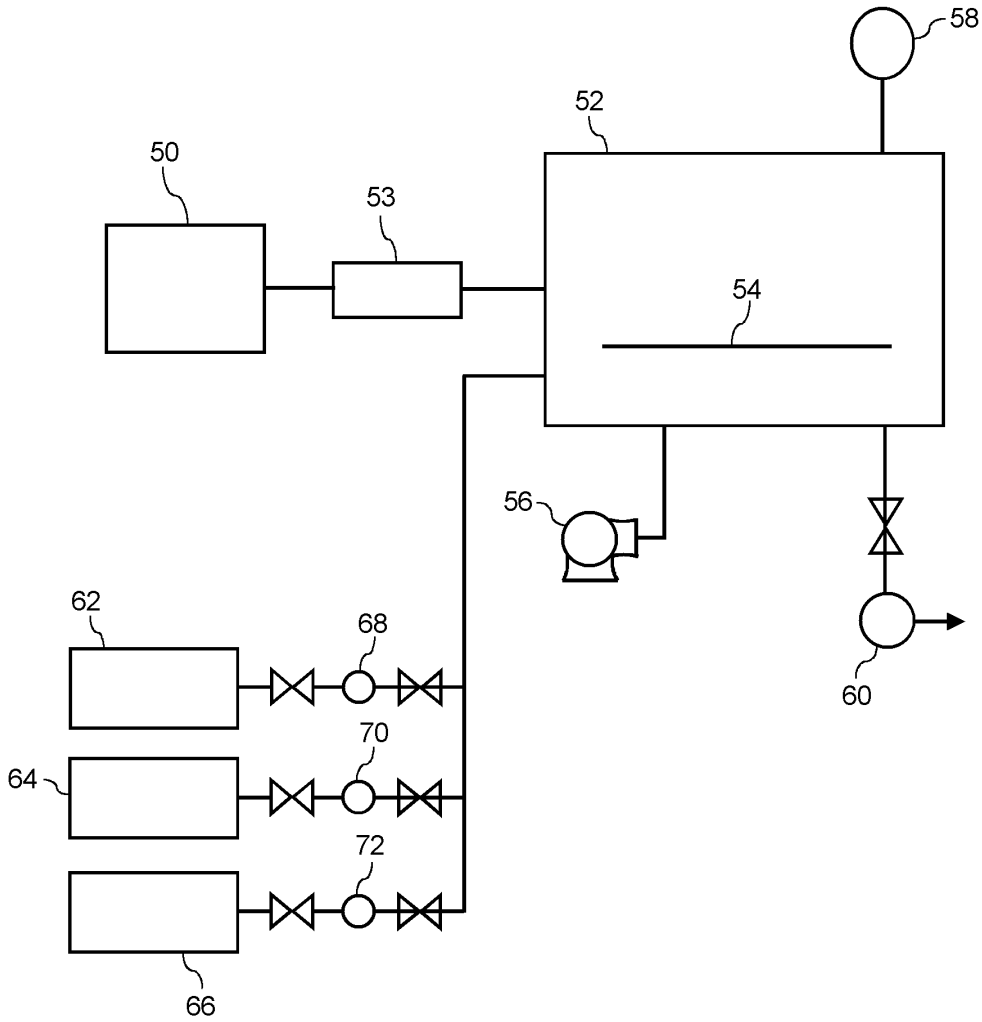
[0154]

[0155] 상기 제시된 바와 같이, 플라즈마 처리된 샘플의 접촉각은 처리되지 않은 샘플을 기준으로 50% 초과만큼 감소되었다. 또한, 상기 제시된 바와 같이, 노출 시간은 접촉각에 어떠한 유의한 영향을 미치지 않았다. 그러나, 노출 시간은 필름의 물리적 특성에 영향을 미칠 수 있고, 필름이 수축되도록 할 수 있다. 따라서, 하나의 양상에서, 본 개시내용은 약 30초 미만, 예를 들어 약 20초 미만, 예를 들어 약 10초 미만, 예를 들어 심지어 약 5초 미만의 노출 시간을 갖는 플라즈마 산화된 필름을 생산하는 것에 관한 것이다.

[0156] 본 발명의 상기 및 다른 변경 및 변형은 청구범위에 더욱 구체적으로 기재된 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않으면서 당업자에 의해 실시될 수 있다. 또한, 다양한 실시양태의 양상은 전체적으로 또는 부분적으로 교환될 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 당업자는 전술한 설명이 단지 예시일 뿐이고, 첨부된 청구범위에서 추가로 설명된 본 발명을 제한하려는 의도가 아님을 이해할 것이다.

도면

도면1



도면2

