



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월19일

(11) 등록번호 10-1900267

(24) 등록일자 2018년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0525 (2010.01) *B01D 69/06* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
H01M 2/14 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
B01D 69/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7013255(분할)
(22) 출원일자(국제) 2010년06월08일
 심사청구일자 2017년06월15일
(85) 번역문제출일자 2017년05월17일
(65) 공개번호 10-2017-0058453
(43) 공개일자 2017년05월26일
(62) 원출원 특허 10-2011-7030304
 원출원일자(국제) 2010년06월08일
 심사청구일자 2015년04월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/037769
(87) 국제공개번호 WO 2010/147802
 국제공개일자 2010년12월23일

(30) 우선권주장
61/218,720 2009년06월19일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

WO2009069533 A1*

JP3106139 B2*

KR1020080022082 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 최준영

(54) 발명의 명칭 미다공막, 이들 막의 제조 방법 및 전지 세퍼레이터막으로서 이들 막의 사용

(57) 요 약

본 발명은 높은 멜트다운 온도, 높은 투기도 및 높은 천공 강도를 갖는 미다공막에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 막의 제조 및 전지 세퍼레이터막으로서 이러한 막의 사용에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B32B 27/32 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
H01M 2/145 (2013.01)
H01M 2/1646 (2013.01)
H01M 2/1686 (2013.01)
B32B 2323/04 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02T 10/7011 (2013.01)

(72) 발명자

코노 코이치

일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도
레이 토넨 기노우마쿠 고도카이샤 나스 플랜트 나
이

브란트 패트릭

미국 텍사스주 77586 씨브룩 쇼어우드 드라이브
1038

(30) 우선권주장

61/298,752	2010년01월27일	미국(US)
61/298,756	2010년01월27일	미국(US)
61/346,675	2010년05월20일	미국(US)
61/351,380	2010년06월04일	미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리메틸펜텐, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함하는 막으로서:

상기 폴리메틸펜텐, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌은 각각 $5.0\text{wt\%}\leq\text{폴리메틸펜텐}<25.0\text{wt\%}$, $5.0\text{wt\%}\leq\text{폴리프로필렌}<25.0\text{wt\%}$, 및 $50.0\text{wt\%}<\text{폴리에틸렌}\leq75.0\text{wt\%}$ 범위의 양으로 존재하고, 상기 폴리메틸펜텐의 양(wt%)은 상기 폴리프로필렌의 양(wt%) 이상이고, 상기 폴리메틸펜텐과 상기 폴리프로필렌의 합계량은 막의 중량에 대하여 25.0wt\% 이상 50.0wt\% 미만으로 막 중에 존재하고,

180.0°C 이상 210°C 이하의 멜트다운 온도, $10.0\text{초}/100\text{cm}^3/\mu\text{m}$ 이상 $75.0\text{초}/100\text{cm}^3/\mu\text{m}$ 이하의 정규화된 투기도 및 $0.90\times10^2\text{mN}/\mu\text{m}$ 이상 $2.5\times10^2\text{mN}/\mu\text{m}$ 이하의 펀 천공 강도를 갖는 것을 특징으로 하는 미다공막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리메틸펜텐은 200.0°C 이상 250°C 이하의 융해온도(T_m) 및 $0.5\text{dg}/\text{분}$ 이상 $80.0\text{dg}/\text{분}$ 이하의 MFR를 갖는 것을 특징으로 하는 미다공막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폴리프로필렌은 6.0×10^5 이상 2.0×10^6 이하의 M_w , 2.0 이상 8.5 이하의 MWD 및 90.0J/g 이상 120.0J/g 이하의 ΔH_m 을 갖는 아이소택틱 폴리프로필렌인 것을 특징으로 하는 미다공막.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 기재된 미다공막을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지 세퍼레이터막.

청구항 7

(1) 희석제와, 양 A_1 의 폴리메틸펜텐, 양 A_2 의 폴리프로필렌 및 양 A_3 의 폴리에틸렌을 포함하고, $5.0\text{wt\%}\leq A_1<25.0\text{wt\%}$, $5.0\text{wt\%}\leq A_2<25.0\text{wt\%}$ 및 $50.0\text{wt\%}<A_3\leq75.0\text{wt\%}$ 이고, $A_2\leq A_1$ 이고, $25.0\text{wt\%}\leq(A_1+A_2)<50.0\text{wt\%}$ 인 폴리머의 혼합물을 압출하는 공정(상기 wt%는 폴리머-희석제 혼합물 중의 폴리머의 중량이 기준임);

(2) 적어도 하나의 평면 방향으로 상기 압출된 혼합물을 연신하는 공정; 및

(3) 상기 연신된 혼합물로부터 상기 희석제의 적어도 일부를 제거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 폴리메틸펜텐은 $210.0^{\circ}\text{C}\sim240.0^{\circ}\text{C}$ 범위의 융해온도(T_m) 및 $0.5\text{dg}/\text{분}$ 이상 $80.0\text{dg}/\text{분}$ 이하의 MFR를 갖는 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 폴리프로필렌은 6.0×10^5 이상 2.0×10^6 이하의 MW, 2.0 이상 8.5 이하의 MWD 및 90.0J/g 이상 120.0J/g 이하의 ΔH_m 을 갖는 아이소택틱 폴리프로필렌인 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 공정(2) 전에 상기 압출된 혼합물을 냉각시키는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 11

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 공정(3)에 이어서 적어도 하나의 평면 방향으로 막을 연신하는 공정 및 상기 공정(3)에 이어서 막에 열처리를 행하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 공정(2)의 연신은 상기 압출된 혼합물을 $90.0^{\circ}\text{C} \sim 125.0^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에 노출시키면서 면적으로 9배~49배 범위의 배율까지 이축으로 행하는 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 14

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 공정(3) 후에 막으로부터 임의의 잔존하는 휘발성 종을 제거하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 15

애노드, 캐소드, 전해질, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하는 전지 세퍼레이터를 포함하는 전지로서:

상기 전지 세퍼레이터는 (i) 전지 세퍼레이터의 중량에 대하여 5.0wt% 이상 25.0wt% 미만의 폴리메틸펜텐, (ii) 5.0wt% 이상 25.0wt% 미만의 폴리프로필렌 및 (iii) 50.0wt% 초과 75.0wt% 이하의 폴리에틸렌을 포함하고,

상기 폴리메틸펜텐의 양(wt%)은 상기 폴리프로필렌의 양(wt%) 이상이고, 상기 폴리메틸펜텐과 상기 폴리프로필렌의 합계량은 전지 세퍼레이터의 중량에 대하여 25.0wt%이상 50.0wt%미만으로 막 중에 존재하고,

상기 전지 세퍼레이터는 180.0°C 이상 210°C 이하의 멜트다운 온도, $10.0\text{초}/100\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 이상 $75.0\text{초}/100\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 이하의 정규화된 투기도, 및 $0.90 \times 10^2 \text{mN}/\mu\text{m}$ 이상 $2.5 \times 10^2 \text{mN}/\mu\text{m}$ 이하의 펀 천공 강도를 갖는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 16

제 15 항에 있어어,

상기 전지 세퍼레이터는 10nm 이상의 지름을 갖는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리메틸펜텐 각각의 폴리머 도메인을 전지 세퍼레이터 중의 폴리머의 전체 중량에 대하여 0.001wt% 이하로 함유하는 것을 특징으로 하는 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2010년 1월 27일에 제출된 미국 특허 출원 제61/298,756호 및 2010년 1월 27일에 제출된 미국 특허 출원 제61/298,752호 및 우선권을 주장하고; 2009년 6월 19일에 제출된 미국 특허 출원 제61/218,720호; 2010년 5월 20일에 제출된 미국 특허 출원 61/346,675호 및 2010년 6월 4일에 제출된 미국 특허 출원 제61/351,380호의 이익 및 우선권을 주장하고, 모두는 그 전체가 참조에 의해 포함된다.

[0002] 본 발명은 높은 멜트다운 온도, 높은 투기도 및 높은 천공 강도를 갖는 미다공막에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 막의 제조 및 전지 세퍼레이터막으로서 이러한 막의 사용에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 미다공막은 일차전지 및 이차전지용 전지 세퍼레이터막("BSF")으로서 유용하다. 이러한 전지는 리튬 이온 이차전지, 리튬-폴리머 이차전지, 니켈-수소 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-아연 전지, 은-아연 전지 등을 포함한다.

[0004] 전지 세퍼레이터막은 내부 단락을 방지하기 위해서, 비교적 낮은 열수축, 특히 고온을 갖는 것이 바람직하다. 약 1.0%~10.0% 범위의 105°C에서의 열수축을 갖는 미다공막은 폴리올레핀을 사용하여 제조되어 왔다. 예를 들면, JP60-242035A에는 용매 및 7.0×10^5 이상의 중량평균 분자량을 갖는 폴리올레핀을 함유하는 용액을 압출함으로써 제조되는 겔상 시트를 몰딩하고, 상기 겔상 시트로부터 용매를 제거한 후에, 상기 겔상 시트를 연신하는 것을 포함하는 공정으로 제조되는 막이 기재되어 있다.

[0005] 미다공막은 비교적 높은 투기도, 편 천공 강도 및 멜트다운 온도를 갖는 것도 바람직하다. 예를 들면, 일본 특허 출원 JP59-196706A 및 JP61-227804A에는 전지 안전성 향상을 위해서 폴리메틸펜텐(PMP)을 사용하여 막의 멜트다운 온도를 증가시키는 것이 기재되어 있다. 그러나, 이들 막은 비교적 높은 셋다운 온도를 갖는다. 일본 특허 출원 JP07-060084A 및 JP3634397B에는 폴리에틸렌 및 폴리메틸펜텐을 포함하고, 폴리에틸렌 및 폴리메틸펜텐을 용매 또는 제3의 폴리머와 혼합함으로써 제조되는 미다공막이 기재되어 있다. 상기 막은 비교적 낮은 셋다운 온도 및 비교적 높은 멜트다운 온도를 갖는다고 알려져 있다. 또한, 미국 특허 제6,096,213호에는 임의의 용매 또는 제3의 폴리머의 사용없이 폴리에틸렌 및 폴리메틸펜텐을 포함하는 막을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 일본 특허 출원 JP2004-161899A에는 비교적 높은 투기도 및 105°C에서의 낮은 열수축을 갖는 폴리에틸렌 및 폴리메틸펜텐을 포함하는 미다공막이 기재되어 있다. 일본 특허 출원 JP2005-145999에는 폴리메틸펜텐 및 α -올레핀 코폴리머를 포함하는 미다공막이 기재되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 폴리메틸펜텐이 미다공막의 특성을 개선시키기 위해 사용되어 왔지만, 새로운 개선이 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 하나의 실시형태에 있어서, 본 발명은 폴리메틸펜텐, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함하는 막에 관한 것이고, 막은 미다공성이고 180.0°C 이상의 멜트다운 온도, 75.0초/100cm²/μm 이하의 정규화된 투기도 및 0.90×10²mN/μm 이상의 편 천공 강도를 갖는다.

[0008] 다른 실시형태에 있어서,

[0009] (1) 희석제와, 양 A₁의 폴리메틸펜텐, 양 A₂의 폴리프로필렌의 및 양 A₃의 폴리에틸렌을 포함하고, 5.0wt.%≤A₁<25.0wt.%, 5.0wt.%≤A₂<25.0wt.% 및 A₃≤90.0wt.%인 폴리머의 혼합물을 압출하는 공정으로서(중량 퍼센트는 폴리머-희석제 혼합물 중의 폴리머 중량이 기준임);

[0010] (2) 적어도 하나의 평면 방향으로 상기 압출물을 연신하는 공정; 및

[0011] (3) 상기 연신된 압출물로부터 상기 희석제 중 적어도 일부를 제거하는 공정을 포함하는 미다공막의 제조 공정에 관한 것이다.

[0012] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 애노드, 캐소드 및 전해질, 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 전지 세퍼레이터를 포함하는 전지로서, 상기 전지 세퍼레이터는 (i) 전지 세퍼레이터 중량에 대하여 5.0wt.% 이상의 폴리메틸펜텐, (ii) 폴리프로필렌 및 (iii) 폴리에틸렌을 포함하고 상기 막은 180.0°C 이상의 멜트다운 온도, 75.0초/100cm³/μm 이하의 정규화된 투기도 및 0.90×10²mN/μm 이상의 편 천공 강도를 갖는 전지에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 미다공막 중의 폴리메틸펜텐의 양을 증가시키면, 막의 멜트다운 온도의 상승 및 막의 강도 및 투기도의 소망하지 않은 감소가 초래되는 것을 발견했다. 하나의 실시형태에 있어서, 본 발명은 비교적 높은 멜트다운 온도 및 개선된 강도 및 투기도를 갖는 미다공막의 발견에 일부 기초하고 있다. 이러한 막은 폴리메틸펜텐, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함한다. 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 폴리프로필렌이 비교적 높은 분자량 및 결정화도를 갖는 아이소택틱 폴리프로필렌일 때 막의 강도는 더욱 향상될 수 있는 발견에 일부 기초하고 있다. 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 혼합 폴리머의 압출물로부터 막을 제조할 때에 사용될 수 있는 이하에 설명하는 혼합 조건 하에서 막 중의 폴리메틸펜텐, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌이 혼합되는 경우, 막의 수율이 증가할 수 있는 발견에 기초하고 있다.

[0014] 본 명세서 및 첨부된 특허청구의 범위에 있어서, 용어 "폴리머"는 복수의 고분자를 포함하는 조성물을 의미하고, 상기 고분자는 하나 이상의 모노머로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 상기 고분자는 크기, 분자구조, 원자 함량이 다를 수 있다. 용어 "폴리머"는 코폴리머, 터폴리머 등의 고분자를 포함한다. 용어 "폴리에틸렌"은 50.0% 이상(수에 대하여)의 반복하는 에틸렌으로부터 유래된 단위, 바람직하게는 폴리에틸렌 호모폴리머 및/또는 반복 단위 중 적어도 85%(수에 대하여)가 에틸렌 단위인 폴리에틸렌 코폴리머를 함유하는 폴리올레핀을 의미한다. 용어 "폴리프로필렌"은 50.0% 초과(수에 대하여)의 반복하는 프로필렌으로부터 유래된 단위, 바람직하게는 폴리프로필렌 호모폴리머 및/또는 반복 단위 중 적어도 85%(수에 대하여)가 프로필렌 단위인 폴리프로필렌 코폴리머를 함유하는 폴리올레핀을 의미한다. 용어 아이소택틱 폴리프로필렌은 (아이소택틱 폴리프로필렌의 총 몰수에 대하여) 약 50.0몰% mmmm 펜타드 이상, 바람직하게는 96.0몰% mmmm 펜타드 이상의 메소 펜타드 분률을 갖는 폴리프로필렌을 의미한다. 용어 "폴리메틸펜텐"은 50.0% 이상(수에 대하여)의 반복하는 메틸펜텐으로부터 유래된 단위, 바람직하게는 폴리메틸펜텐 호모폴리머 및/또는 반복 단위 중 적어도 85%(수에 대하여)가 메틸펜텐 단위인 폴리메틸펜텐 코폴리머를 함유하는 폴리올레핀을 의미한다. "미다공막"은 세공을 갖는 박막이고, 상기 막의 세공 체적의 90.0% 이상(체적에 대하여)이 0.01μm~10.0μm 범위의 평균 지름을 갖는 세공으로 존재한다. 압출물로부터 제조되는 막에 대하여, 기계 방향("MD")은 다이로부터 압출물이 제조되는 방향으로 정의된다. 가로 방향("TD")은 압출물의 MD 및 두께 방향 모두에 대해 수직인 방향으로 정의된다.

미다공막의 조성물

[0016] 하나의 실시형태에 있어서, 본 발명은 폴리메틸펜텐, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함하는 미다공막으로서, 상기 막은 미다공성이고 180.0°C 이상의 멜트다운 온도, 75.0초/100cm³/μm 이하의 정규화된 투기도 및 0.90×10²mN/μm 이상의 편 천공 강도를 갖는 막에 관한 것이다. 하나의 실시형태에 있어서, 미다공막은 폴리메틸펜텐, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌을 포함하고, 폴리메틸펜텐의 양은 5.0wt.%≤폴리메틸펜텐<25.0wt.%의 범위이고, 폴리프로필렌의 양은 5.0wt.%≤폴리프로필렌≤25.0wt.%의 범위이고, 폴리에틸렌의 양은 50.0wt.%<폴리에틸렌≤90.0wt.%의 범위이다(중량 퍼센트는 막 중량이 기준임). 필요에 따라서, 미다공막은 10.0wt.%≤폴리메틸펜텐≤25.0wt.%, 10.0wt.%≤폴리프로필렌≤25.0wt.% 및 50.0wt.%≤폴리에틸렌≤80.0wt.%를 포함한다.

[0017] 상술한 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 막은 이하의 특징 중 하나 이상을 갖는다: (i) 막 중의 폴리메틸펜텐의 양(wt.%)은 막 중의 폴리프로필렌의 양(wt.%) 이상이고(중량 퍼센트는 막의 중량이 기준임); (ii) 폴리메틸펜텐 및 폴리프로필렌은 막의 중량에 대하여 25.0wt.% 이상, 예를 들면 25.0wt.%~35.0wt.% 범위의 양으로 막에 존재하고; (iii) 폴리메틸펜텐은 200.0°C 이상, 예를 들면 210°C~240°C의 범위, 예를 들면 223.0°C~230.0°C 범위의 T_m 및 80.0dg/분 이하, 예를 들면 10dg/분~40dg/분의 범위, 예를 들면 22.0dg/분~28.0dg/분 범위의 MFR를 갖고; (iv) 폴리프로필렌은 6.0×10⁵ 이상, 예를 들면 약 0.8×10⁶~약 3.0×10⁶의 범위, 예를 들면 약 0.9×10⁶~약 2.0×10⁶ 범위의 중량평균 분자량("M_w"), 20.0 이하 또는 8.5 이하 또는 6.0 이하, 예를 들면 2.0~약 8.5의 범위, 예를 들면 2.5~6.0 범위의 분자량 분포("MWD", M_w를 수평균 분자량("M_n")으로 나눈 것으로

정의됨) 및 90.0J/g 이상, 예를 들면 110J/g~120J/g 범위의 융해열("ΔH_m")을 갖는 아이소택틱 폴리프로필렌이고; (v) 폴리에틸렌은 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ 범위의 M_w 및 130.0°C 이상의 융점("T_m")을 갖고; (vi) 폴리에틸렌은 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.14 이하의 막 불포화량을 갖는다. 필요에 따라서, 폴리에틸렌은 복수의 폴리에틸렌, 예를 들면 (a) 1.0×10^6 미만의 M_w 및 132°C 이상의 T_m을 갖는 45.0wt.% 이상, 예를 들면 50.0wt.%~95.0wt.% 범위의 제1의 폴리에틸렌 및 (b) 1.0×10^6 이상의 M_w 및 134°C 이상의 T_m을 갖는 5.0wt.%~55.0wt.%의 제2의 폴리에틸렌의 혼합물(예를 들면 반응기 블렌드)이다(중량 퍼센트는 폴리에틸렌 혼합물 중량이 기준임).

[0018]

상술한 실시형태 중 어느 하나에 있어서, 막은 이하의 특성 중 하나 이상을 갖는다: 5.0% 이하의 105°C에서의 TD 열수축, 20.0% 미만의 130°C에서의 TD 열수축, 40.0% 이하의 170°C에서의 TD 열수축, 25.0μm 이하의 두께 및 20%~80% 범위의 다공도. 예를 들면 하나의 실시형태에 있어서, 막은 (i) 1.0×10^6 이상의 M_w 및 134°C 이상의 T_m을 갖는 25.0wt.%~35.0wt.%의 폴리에틸렌, (ii) 1.0×10^6 미만의 M_w 및 132°C 이상의 T_m을 갖는 25.0wt.%~35.0wt.%의 폴리에틸렌, (iii) 223.0°C~230.0°C 범위의 T_m 및 22.0dg/분~28.0dg/분 범위의 MFR를 갖는 15.0wt.%~24.0wt.%, 예를 들면 18.0wt.%~22.0wt.%의 폴리메틸펜텐, (iv) 약 0.9×10^6 ~약 2.0×10^6 범위의 M_w, 약 2.0~약 8.5 범위의 MWD 및 110J/g~120J/g 범위의 ΔH_m을 갖는 15wt.%~25wt.%의 아이소택틱 폴리프로필렌을 포함하는 미다공막이다. 이러한 미다공막은, 예를 들면 이하의 특성 중 하나 이상(및 필요에 따라서 모두)을 가져도 좋다: 15.0μm~30.0μm 범위의 두께; 190°C~210°C 범위, 예를 들면 197°C~205°C의 멜트다운온도; 0.5% 이하, 예를 들면 0.01%~0.5% 범위의 105°C TD 열수축; 10.0% 이하, 1.0%~7.5%의 130°C TD 열수축; 30초/100cm³/μm 이하, 예를 들면 10초/100cm³/μm~30초/100cm³/μm 범위의 정규화된 투기도; 30.0%~60.0% 범위의 다공도 및 1.0×10^2 mN/μm 이상, 예를 들면 1.0×10^2 mN/μm~ 2.5×10^2 mN/μm 범위의 정규화된 편 천공 강도. 상술한 발명의 실시형태는 본 발명의 특정 실시형태에 대해 제공되지만 본 발명은 그들로 제한되지 않고, 이들 실시형태의 설명은 본 발명의 넓은 범위내의 다른 실시형태를 제외하는 것을 의미하지 않는다. 미다공막은 폴리머를 포함하고, 이들 폴리머를 더욱 상세하게 설명한다.

[0019]

폴리메틸펜텐

[0020]

하나의 실시형태에 있어서, 폴리메틸펜텐("PMP")은 반복 단위 중 적어도 80.0%(수에 대하여)가 메틸펜텐 단위인 폴리머 또는 코폴리머를 포함한다. 바람직한 PMP는 200.0°C 이상, 예를 들면 약 200.0°C~약 250.0°C의 범위, 예를 들면 약 210.0°C~약 240.0°C 또는 약 220.0°C~약 230.0°C의 융해온도(T_m)를 갖는다. 막이 240.0°C 초과, 특히 250.0°C 초과의 T_m을 갖는 PMP를 함유하는 경우, 170.0°C 초과의 온도에 막이 노출될 때 기계적 강도의 손실을 나타내지 않는 막을 제조하는 것은 보다 어렵다는 것을 발견했다. 임의의 이론 또는 모델에 의해 제한되는 것은 바람직하지 않지만, 이것은 PE의 T_m과 PMP의 T_m의 차가 클 때 PMP와 PE의 균일한 혼합물을 제조하는 것을 곤란하는 것을 발견했다. 또한, 막이 200.0°C 미만의 T_m을 갖는 PMP를 함유하는 경우, 비교적 높은 멜트다운온도를 갖는 막을 제조하는 것은 보다 을 곤란하다는 것을 발견했다. PMP의 T_m은 "Macromolecules, Vol.38, pp.7181-7183(2005)"에 기재되어 있는 폴리프로필렌에 대해 이하에 설명된 것과 동일한 방법으로 시차주사 열량측정법에 의해 결정할 수 있다.

[0021]

하나의 실시형태에 있어서, PMP는 80.0dg/분 이하, 예를 들면 약 0.5dg/분~약 60.0dg/분, 예를 들면 약 1dg/분~약 30dg/분, 예를 들면 약 10dg/분~약 40dg/분 범위의 멜트 플로우 레이트("MFR", ASTM D 1238에 의해 측정; 260°C/5.0kg)를 갖는다. PMP의 MFR가 80.0dg/분 초과인 경우, 비교적 높은 멜트다운온도를 갖는 막을 제조하는 것은 보다 곤란하다. 하나 이상의 실시형태에 있어서, PMP는 1.0×10^4 ~ 4.0×10^6 범위의 M_w를 갖는다. PMP의 M_w는 폴리프로필렌에 대해 이하에 설명된 것과 동일한 방법으로 젤침투 크로마토그래피법에 의해 결정할 수 있다.

[0022]

PMP는 예를 들면, 지글러-나타 촉매 시스템(티타늄 또는 티타늄과 마그네슘을 함유하는 촉매 시스템 등) 또는 "싱글 사이트 촉매"를 사용하는 중합 공정에서 제조될 수 있다. 하나의 실시형태에 있어서, PMP는 4-메틸펜텐-1 또는 메틸펜텐-1 등의 메틸펜텐-1 모노머를 α-올레핀 등의 하나 이상의 코모노머와 사용하여 배위 중합에 의해 제조된다. 필요에 따라서, 상기 α-올레핀은 부탄-1, 펜텐-1, 3-메틸부텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 헵텐-1, 옥탄-1, 노넨-1 및 데센-1 중 하나 이상이다. 시클로펜텐, 4-메틸시클로펜텐, 노르보르넨, 트리시클로-3-데센 등의 환상 코모노머(복수)가 사용될 수 있다. 하나의 실시형태에 있어서, 코모노머는 헥센-1이다. PMP 중의 코모노머 함량은 일반적으로 20.0몰% 이하이다.

[0023] PMP는 250.0°C 이하, 예를 들면 240.0°C 이하의 T_m 을 갖는 혼합물을 제조하기 위해서, PMP의 혼합물(예를 들면 건조 혼합 또는 반응기 블렌드)이어도 좋다.

폴리에틸렌

[0025] 특정 실시형태에 있어서, 폴리에틸렌("PE")은 2개 이상의 폴리에틸렌(이하에 나타낸 바와 같이 "PE1", "PE2", "PE3", "PE4" 등)의 혼합물 등 폴리에틸렌의 혼합물 또는 반응기 블렌드를 포함할 수 있다. 예를 들면 PE는 (i) 제1의 PE(PE1) 및/또는 제2의 PE(PE2) 및 (ii) 제4의 PE(PE4)의 블렌드를 포함해도 좋다. 필요에 따라서, 이들 실시형태는 제3의 PE(PE3)을 더 포함할 수 있다.

PE1

[0027] 하나의 실시형태에 있어서, 제1의 PE("PE1")는, 예를 들면 1.0×10^6 미만, 예를 들면 약 1.0×10^5 ~ 약 0.90×10^6 범위의 M_w ; 50.0 이하, 예를 들면 약 2.0 ~ 약 50.0의 범위의 MWD; 및 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 PE이어도 좋다. 필요에 따라서, PE1은 약 4.0×10^5 ~ 약 6.0×10^5 범위의 M_w 및 약 3.0 ~ 약 10.0의 MWD를 갖는다. 필요에 따라서, PE1은 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.14 이하 또는 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.12 이하, 예를 들면 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.05 ~ 0.14의 범위(예를 들면, 측정의 검출한계 하에서)의 말단 불포화기량을 갖는다. PE1은, 예를 들면 Asahi Kasei Chemicals Corporation에 의해 제작된 SUNFINE® SH-800® 또는 SH-810® 고밀도 PE이어도 좋다.

PE2

[0029] 하나의 실시형태에 있어서, 제2의 PE("PE2")은, 예를 들면 1.0×10^6 미만, 예를 들면 약 2.0×10^5 ~ 약 0.9×10^6 범위의 M_w , 50.0 이하, 예를 들면 약 2 ~ 약 50의 범위의 MWD 및 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.20 이상의 말단 불포화기량을 갖는 PE이어도 좋다. 필요에 따라서, PE2는 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.30 이상 또는 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.50 이상, 예를 들면 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.6 ~ 10.0 범위의 말단 불포화기량을 갖는다. PE2의 비제한적인 예는 약 3.0×10^5 ~ 약 8.0×10^5 범위, 예를 들면 약 7.5×10^5 의 M_w 및 약 4 ~ 약 15의 MWD를 갖는 것이다. PE2는, 예를 들면 Basell에 의해 제작된 Lupolen®이어도 좋다.

[0030] PE1 및/또는 PE2는, 예를 들면 에틸렌 호모폴리머 또는 코모노머를 코폴리머의 몰비로 100%에 대하여 α -올레핀 등의 하나 이상의 코폴리머의 5.0몰% 이하를 함유하는 에틸렌/ α -올레핀 코폴리머이어도 좋다. 필요에 따라서, 상기 α -올레핀은 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥тен-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 중 하나 이상이다. 이러한 PE는 132°C 이상의 융점을 가질 수 있다. PE1은, 예를 들면 자글러-나타 촉매 또는 성글 사이트 중합 촉매를 사용하는 공정에서 제조할 수 있지만, 이것은 필수적이지 않다. 말단 불포화기량은, 예를 들면 PCT 공개 WO97/23554에 기재된 과정에 따라서 측정할 수 있다. PE2는, 예를 들면 크롬을 함유하는 촉매를 사용하여 제조할 수 있다.

PE3

[0032] 하나의 실시형태에 있어서, PE3은, 예를 들면 130.0°C 이하의 T_m 을 갖는 PE이어도 좋다. 130.0°C 이하의 T_m 을 갖는 PE3을 사용하면, 바람직하게 낮은 셋다운 온도, 예를 들면 130.5°C 이하의 셋다운 온도를 갖는 최종막을 얻을 수 있다.

[0033] 필요에 따라서, PE3은 85.0°C 이상, 예를 들면 105.0°C ~ 130.0°C, 예를 들면 115.0°C ~ 126.0°C의 범위의 T_m 을 갖는다. 필요에 따라서, PE3은 5.0×10^5 이하, 예를 들면 1.0×10^3 ~ 4.0×10^5 의 범위, 예를 들면 1.5×10^3 ~ 약 3.0×10^5 의 범위의 M_w 를 갖는다. 필요에 따라서, PE3은 5.0 이하, 예를 들면 2.0 ~ 5.0, 예를 들면 1.8 ~ 3.5의 범위의 MWD를 갖는다. 필요에 따라서, PE3은 0.905 g/cm^3 ~ 0.935 g/cm^3 범위의 질량밀도를 갖는다. 폴리에틸렌의 질량밀도는 ASTM D1505에 의해서 결정된다.

[0034] 하나의 실시형태에 있어서, PE3은 에틸렌 및 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥тен-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 또는 다른 모노머 중 하나 이상 등의 5.0몰% 이하의 코모노머의 코폴리머이다. 필요에 따라서, 코모노머의 양은 1.0몰% ~ 5.0몰%의 범위이다. 하나의 실시형태에 있어서, 코모노머는

헥센-1 및/또는 옥тен-1이다.

[0035] PE3은 지글러-나타 촉매 또는 싱글 사이트 종합 촉매를 사용하는 것 등의 임의의 편리한 공정에서 제조할 수 있다. 필요에 따라서, PE3은 저밀도 폴리에틸렌("LDPE"), 중밀도 폴리에틸렌, 분기상 LDPE 또는 메탈로센 촉매에 의해 제조되는 PE 등의 직쇄상 LDPE 중 하나 이상이다. PE3은 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함되는 미국 특허 제5,084,534호에 기재되어 있는 방법(예를 들면 본 명세서의 실시예 27 및 41에 기재되어 있는 방법)에 의해서 제조할 수 있다.

[0036] PE4

[0037] 하나의 실시형태에 있어서, 제4의 PE("PE4")는, 예를 들면 1.0×10^6 이상, 예를 들면 약 1.0×10^6 ~ 약 5.0×10^6 의 범위의 M_w 및 약 1.2 ~ 약 50.0의 MWD를 갖는 PE이어도 좋다. PE4의 비제한적인 예는 약 1.0×10^6 ~ 약 3.0 × 10^6 , 예를 들면 약 2.0×10^6 의 M_w 및 20.0 이하, 예를 들면 약 2.0 ~ 약 20.0, 바람직하게는 약 4.0 ~ 약 15.0의 MWD를 갖는 것이 있다. PE4는 예를 들면, 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머의 몰비로 100%에 대하여 5.0몰% 이하의 하나 이상의 α-올레핀을 함유하는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이어도 좋다. 상기 코모노머는, 예를 들면 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥тен-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 중 하나 이상이어도 좋다. 이러한 폴리머 또는 코폴리머는 지글러-나타 촉매 또는 싱글 사이트 촉매를 사용하여 제조할 수 있지만, 이것은 필수적이지 않다. 이러한 PE는 134°C 이상의 융점을 가질 수 있다. PE4는 초고분자량 폴리에틸렌("UHMWPE"), 예를 들면 Mitsui Chemicals, Inc.에 의해 제작된 HI-ZEX MILLION[®] 240-m[®] 폴리에틸렌이어도 좋다. PE1 ~ PE4의 융점은, 예를 들면 PCT 특허 공개 제WO2008/140835호에 기재되어 있는 방법을 사용해서 결정할 수 있다.

[0038] 하나의 실시형태에 있어서, PE는 폴리에틸렌의 혼합물, 예를 들면 (a) PE1 및/또는 PE4, (b) PE4 및 필요에 따라서 (c) PE3의 혼합물이다. 예를 들면 막은 45.0wt.% 이상, 예를 들면 45.0wt.% ~ 95.0wt.%의 범위의 PE1; 30.0wt.% 이하의 PE2, 30.0wt.% 이하의 PE3 및 5.0wt.% 이상, 예를 들면 5.0wt.% ~ 55.0wt.%의 PE4를 포함할 수 있다(중량 퍼센트는 PE 혼합물 중량이 기준임). 필요에 따라서, PE1의 양은 PE 혼합물 중량에 대하여 50.0wt.% ~ 65.0wt.%의 범위이고, PE4의 양은 35.0wt.% ~ 50.0wt.%의 범위이다.

[0039] 하나의 실시형태에 있어서, 막은 PE2를 실질적으로 포함하지 않는다. 다른 실시형태에 있어서, 막은 PE3을 실질적으로 포함하지 않는다. 또 다른 실시형태에 있어서, 막은 PE1과 PE3 모두를 실질적으로 포함하지 않는다. 이 문맥에서 실질적으로 포함하지 않는다는 0.1wt.% 이하의 규정된 종을 함유하는 막을 의미한다.

[0040] 폴리프로필렌

[0041] 하나의 실시형태에 있어서, 폴리프로필렌("PP")은, 예를 들면 6.0×10^5 이상, 예를 들면 7.5×10^5 이상, 예를 들면 약 0.8×10^6 ~ 약 3.0×10^6 의 범위, 예를 들면 0.9×10^6 ~ 2.0×10^6 의 범위의 M_w를 갖는 폴리프로필렌이어도 좋다. 필요에 따라서, PP는 160.0°C 이상의 T_m 및 90.0J/g 이상, 예를 들면 100.0J/g 이상, 예를 들면 110J/g ~ 120J/g의 범위의 ΔH_m를 갖는다. 필요에 따라서, PP는 20.0 이하, 예를 들면 약 1.5 ~ 약 10.0의 범위, 예를 들면 약 2.0 ~ 약 8.5의 범위의 MWD를 갖는다. 필요에 따라서, PP는 프로필렌과 5.0몰% 이하의 코모노머의 코폴리머(랜덤 또는 블록)이고, 상기 코모노머는, 예를 들면 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥тен-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌 중 하나 이상의 α-올레핀; 또는 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔 등의 하나 이상의 디올레핀이다.

[0042] 하나의 실시형태에 있어서, PP는 아이소택틱 폴리프로필렌이다. 하나의 실시형태에 있어서, PP는 (a) 약 90.0몰% mmmm 펜타드 이상, 필요에 따라서 96.0몰% mmmm 펜타드 이상, 바람직하게는 96.0몰% mmmm 펜타드 이상의 메소 펜타드 분률; 및 (b) 탄소원자 1.0×10^4 개당 약 50.0 이하, 예를 들면 탄소원자 1.0×10^4 개당 약 20 이하 또는 탄소원자 1.0×10^4 개당 약 10.0 이하, 예를 들면 탄소원자 1.0×10^4 개당 약 5.0 이하의 입체적 결합량을 갖는다. 필요에 따라서, PP는 이하의 특성 중 하나 이상을 갖는다: (i) 162.0°C 이상의 T_m; (ii) 230°C의 온도 및 25초⁻¹의 변형 속도에서 약 5.0×10^4 Pa초 이상의 신장 점도; (iii) 약 230°C의 온도 및 25초⁻¹의 변형 속도에서 측정했을 때 약 15 이상의 트루턴(Trouton)의 비; (iv) 약 0.1dg/분이하, 예를 들면 약 0.01dg/분 이하(즉, 값이 매우 낮아 사실상 MFR은 측정불능)의 멜트 플로우 레이트("MFR"; 230°C 및 2.16kg에서 ASTM D-1238-95 조건 L); 또는 (v) PP의 중량에 대하여 0.5wt.% 이하, 예를 들면 0.2wt.% 이하, 예를 들면 0.1wt.% 이하의 추출가능

한 종의 양(PP와 비등 크실렌을 접촉시킴으로써 추출가능).

[0043] 하나의 실시형태에 있어서, PP는 약 0.9×10^6 ~ 약 2.0×10^6 범위의 M_w, 8.5 이하, 예를 들면 2.0 ~ 8.5의 범위, 예를 들면 2.5 ~ 6.0의 범위의 MWD 및 90.0J/g 이상의 ΔH_m 을 갖는 아이소택틱 PP이다. 일반적으로, 이러한 PP는 94.0몰% ~~mmmm~~ 펜타드 이상의 메소 펜타드 분률, 탄소원자 1.0×10^4 개당 약 5.0 이하의 입체적 결합량 및 162.0 °C 이상의 T_m을 갖는다.

[0044] PP의 비제한적인 예 및 PP의 T_m, 메소 펜타드 분률, 입체규칙성, 고유 점도, 트루턴의 비, 입체적 결합 및 추출 가능한 종의 양을 결정하는 방법은 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함되는 PCT 특허 공개 제 WO2008/140835호에 기재되어 있다.

[0045] PP의 ΔH_m 은 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함되는 PCT 특허 공개 제 WO2007/132942호에 기재되어 있는 방법에 의해 결정된다. T_m은 PerkinElmer Instrument에 의해 제작된 모델 Pyris 1 DSC를 사용하여 얻어진 시차 주사 열량측정(DSC) 데이터로부터 결정할 수 있다. 약 5.5 ~ 6.5mg 중량의 샘플을 알루미늄제 샘플팬에 실링한다. DSC 데이터는 제1의 융해(데이터는 기록되지 않음)라고 하는 10°C/분의 속도로 230°C까지 상기 샘플을 우선 가열함으로써 기록한다. 냉각 가열 사이클을 적용시키기 전에, 상기 샘플은 10분 동안 230°C로 유지된다. 그 후에, 샘플은 10°C/분의 속도로 약 230°C에서 약 25°C로 냉각("결정화"라고 함)시킨 후, 10분 동안 25°C로 유지시키고, 이어서 10°C/분의 속도로 230°C까지 가열("제2의 융해"라고 함)한다. 결정화와 제2의 융해 모두에서 열적 사상을 기록한다. 융해 온도(T_m)는 제2의 융해 곡선의 피크 온도이고, 결정화 온도(T_c)는 결정화 피크의 피크 온도이다.

다른 종

[0046] 필요에 따라서, 무기 종(규소 및/또는 알루미늄 원자를 함유하는 종 등) 및/또는 PCT 공개 WO2007/132942 및 WO2008/016174(모두 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함됨)에 기재된 폴리머 등의 내열성 폴리머는 막에 존재할 수 있다. 하나의 실시형태에 있어서, 막은 막의 중량에 대하여 1.0wt.%의 이러한 재료를 함유한다.

[0047] 예를 들면 가공 보조제로서 소량의 희석제 또는 다른 종도 층 재료의 중량에 대하여 일반적으로 1.0wt.% 미만의 양으로 제1 및/또는 제2의 층 재료에 존재할 수 있다.

[0048] 미다공막이 압출에 의해 제조되는 경우, 최종 미다공막은 일반적으로 압출물의 제조에 사용되는 폴리머를 포함한다. 공정 중에 도입되는 소량의 희석제 또는 다른 종도 막의 중량에 대하여 일반적으로 1wt.% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 공정 중에 폴리머의 분자량이 소량 저하되는 것이 있지만, 이것은 허용가능하다. 하나의 실시 형태에 있어서, 공정 중에 분자량의 저하가 있다면, 막 중의 폴리머의 MWD값과 막의 제조에 사용되는 폴리머의 MWD(예를 들면 압출 전)의 차이는, 예를 들면 약 10% 이하, 약 1% 이하 또는 약 0.1% 이하이다.

M_w 및 MWD의 결정

[0049] 폴리머의 M_w 및 MWD는 시차 굴절계(DRI)를 구비한 고온 사이즈 배제 크로마토그래프, 즉 "SEC"(GPC PL 220, Polymer Laboratories에 의해 제작)를 사용하여 결정할 수 있다. 상기 측정은 "Macromolecules, Vol.34, No.19, pp.6812-6820(2001)"에 기재되어 있는 과정에 의해서 제조된다. 3개의 PLgel Mixed-B 컬럼(Polymer Laboratories에 의해 제작)은 M_w 및 MWD의 결정에 사용된다. PE에 대하여, 공칭 유량은 0.5cm³/분이고; 공칭 주입량은 300μl이고; 트랜스퍼 라인, 컬럼 및 DRI 검출기가 145°C로 유지된 오븐에 포함되어 있다. PP 및 PMP에 대하여, 공칭 유량은 1.0cm³/분이고; 공칭 주입량은 300μl이고; 트랜스퍼 라인, 컬럼 및 DRI 검출기는 160°C에 유지된 오븐에 포함되어 있다.

[0050] 사용되는 GPC 용매는 약 1000ppm의 부틸화된 히드록시톨루엔(BHT)을 함유하는 여과된 Aldrich에 의해 제작된 시약 등급의 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)이다. TCB는 SEC에 도입되기 전에 온라인 탈기 장치로 탈기한다. 동일한 용매가 SEC용 용리액으로서 사용된다. 건조 폴리머를 유리 용기에 넣고 소망의 양의 TCB 용매를 첨가한 후에, 상기 혼합물을 160°C에서 연속적으로 교반하면서 약 2시간 동안 가열하여 폴리머 용액을 제조한다. 폴리머 용액의 농도는 0.25 ~ 0.75mg/ml이다. 샘플 용액은 GPC에 주입하기 전에, 모델 SP260 Sample Prep Station(Polymer Laboratories에 의해 제작)을 사용하여 2μm 필터로 오프라인 여과된다.

[0051] 컬럼 세트의 분리 효율성은 M_p("M_p"는 M_w에서의 피크로 정의됨)이 약 580 ~ 약 10,000,000 범위의 17종 각각의 폴리스티렌 표준을 사용하여 작성된 검량선으로서 을 검량한다. 상기 폴리스티렌 표준은 Polymer Laboratories에 의해 제작(Amherst, MA)으로부터 제공된다. 검량선(logM_p 대 유지 용량)은 각각의 PS 표준에 대한 DRI 신호 피

크에서의 유지 용량을 기록하고 이 데이터 셋트를 이차 다항식에 대입시킴으로써 작성한다. 샘플은 Wave Metrics, Inc.에 의해 제작된 IGOR Pro를 사용하여 분석한다.

[0054] 미다공막의 제조 방법을 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명은 압출에 의해 제조되는 단층막의 관점에서 설명되지만 본 발명은 그들로 제한되지 않고, 이 설명은 본 발명의 넓은 범위내의 다른 실시형태로 제외되는 것을 의미하지 않는다.

막의 제조 방법

[0056] 하나 이상의 실시형태에 있어서, 미다공막은 PMP, PP 및 PE를(예를 들면 전식 혼합 또는 용융 혼합에 의해) 희석제 및 무기 충전제 등의 임의의 구성 성분과 혼합하여 혼합물을 형성한 후에, 상기 혼합물을 압출하여 압출물을 형성함으로써 제조할 수 있다. 희석제 중 적어도 일부를 압출물로부터 제거하여 미다공막을 형성한다. 예를 들면 PMP, PP 및 PE의 블렌드를 유동 파라핀 등의 희석제와 혼합하여 혼합물을 형성하고, 상기 혼합물을 압출하여 단층막을 형성할 수 있다. 필요에 따라서, 추가 층을 상기 압출물에 도포하고, 예를 들면 낮은 셋다운 기능을 가진 최종막으로서 제공된다. 한편, 단층 압출물 또는 단층 미다공막을 적층 또는 공압출하여 다층막을 형성할 수 있다.

[0057] 막의 제조 공정은, 예를 들면 희석제 제거 후에 임의의 시점에서 임의의 잔존하는 휘발성 종 중 적어도 일부를 막으로부터 제거하는 공정, 희석제 제거 전 또는 후에 막을 열적으로 처리(열처리 또는 어닐링 등)를 행하는 공정, 희석제 제거 전에 압출물을 적어도 하나의 평면 방향으로 연신하는 공정 및/또는 희석제 제거 후에 막을 적어도 하나의 평면 방향으로 연신하는 공정에 대해 선택적으로 공정을 더 포함할 수 있다. PCT 공개 WO2008/016174에 기재된 바와 같이, 선택적으로 열용매 처리 공정, 선택적으로 열처리 공정, 선택적으로 이온화 방사선으로 가교 공정 및 선택적으로 친수성 처리 공정 등을 필요에 따라서 행할 수 있다. 이들 선택적인 공정의 수 또는 순서 모두 중요하지 않다.

폴리머-희석제 혼합물의 제조

[0059] 하나 이상의 실시형태에 있어서, (상술한 바와 같이) PMP, PP 및 PE는 혼합하여 폴리머 블렌드를 형성하고, 상기 블렌드는 희석제(희석제의 혼합물, 예를 들면 용매 혼합물이어도 좋음)와 혼합하여 폴리머-희석제 혼합물을 제조한다. 혼합은, 예를 들면 반응 압출기 등의 압출기내에서 행할 수 있다. 이러한 압출기는 제한되지 않지만, 이축 스크류 압출기, 링 압출기 및 유성형 압출기를 포함한다. 본 발명의 실시형태는 사용되는 반응 압출기의 타입으로 제한되지 않는다. 임의의 좋은 폴리머-희석제 혼합물, 예를 들면 충전제, 산화 방지제, 안정제 및/또는 내열성 폴리머에 포함될 수 있다. 이러한 임의의 종의 종류 및 양은 PCT 공개 제WO2007/132942호, 제 WO2008/016174호 및 제WO2008/140835호에 기재된 것과 같고, 모두는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0060] 희석제는 일반적으로 압출물의 제조에 사용되는 폴리머와 상용한다. 예를 들면 희석제는 압출 온도에서 수지와 함께 단상을 형성할 수 있는 임의의 종 또는 종의 조합이어도 좋다. 희석제의 예는 노난, 데칸, 데칼린 및 파라핀 오일 등의 지방족 또는 환상 탄화수소, 및 디부틸 프탈레이트 및 디옥틸 프탈레이트 등의 프탈산 에스테르 중 하나 이상을 포함한다. 예를 들면, 40°C에서 20~200cSt의 동적 점도를 갖는 파라핀 오일이 사용될 수 있다. 상기 희석제는 그 전체가 참조에 의해 포함되는 미국 특허 공개 제2008/0057388호 및 제2008/0057389호에 기재된 것과 동일하다.

[0061] 하나의 실시형태에 있어서, 폴리머-희석제 혼합물 중의 블렌드된 폴리머는 양 A₁의 PMP, 양 A₂의 PP 및 양 A₃의 PE로 요약되어 있고, 여기서, 5.0wt.%≤A₁<25.0wt.%, 5.0wt.%≤A₂<25.0wt.% 및 A₃≤90.0wt.% 이다(중량 퍼센트는 폴리머-희석제 혼합물 중의 폴리머 중량이 기준임). 필요에 따라서, A₁은 10.0wt.%≤A₁<25.0wt.%의 범위이고, A₂는 10.0wt.%≤A₂<25.0wt.%의 범위이고, A₃은 50.0wt.%<A₃<80.0wt.%의 범위이다. 필요에 따라서, A₁≥A₂ 및/또는 A₁+A₂≥25.0wt.%이다.

[0062] 필요에 따라서, PMP는 200.0°C~250.0°C 범위의 T_m 및 80.0dg/분 이하의 MFR를 갖는다. 필요에 따라서, PP는 6.0×10⁵ 이상의 M_w, 8.5 이하의 MWD 및 90.0J/g 이상의 ΔH_m을 갖는 아이소택틱 폴리프로필렌이다. 필요에 따라서, PE는 1.0×10⁵~2.0×10⁶ 범위의 M_w 및 130.0°C 이상의 T_m을 갖는다.

[0063] 하나의 실시형태에 있어서, 폴리머 및 희석제는 0.50KWh/kg 미만의 혼합 에너지, 예를 들면 0.20KWh/kg>혼합 에너지≥0.39KWh/kg 범위를 사용하여 혼합한다. 혼합 에너지가 상기 범위내인 경우, 상기 압출물은 찢어짐없이 보

다 큰 배율로 연신되는 것이 가능하여 (a) 상기 공정으로부터 보다 높은 막의 수율 및 (b) 최종막에서의 보다 높은 강도 등을 모두 야기시키는 것을 발견했다. 혼합 에너지는 KWh/kg 단위를 갖는다. 임의의 이론 또는 모델로 계산되지 않지만, 0.50KWh/kg 이하의 혼합 에너지를 사용하면, 혼합물에 PMP의 분산이 개선됨으로써 기술적으로 유용한 천공 강도를 가진 막이 제조된다고 생각된다. 예를 들면 하나의 실시형태에 있어서, 막은 실질적으로 균질한 폴리머(예를 들면 폴리머 종의 상분리가 실질적으로 없음)를 포함하고, 예를 들면 막은 10nm 이상의 지름을 갖는 PE, PP 또는 PMP의 폴리머 도메인을 실질적으로 포함하지 않는다. 필요에 따라서, 막 중의 폴리머의 전체 중량에 대하여 0.01wt.% 이하, 예를 들면 0.001wt.% 이하의 막 중의 폴리머는 10nm 이상의 지름을 갖는 도메인에 존재한다.

[0064] $0.20\text{KWh/kg} > \text{혼합 에너지} \geq 0.39\text{KWh/kg}$ 을 사용하면, 폴리머 분해의 양이 감소하고 유용한 투과도 등의 유리한 작동 특성이 유지된다고 생각된다. 보다 높은 혼합 에너지에서, 폴리머의 분자량 저하가 일어난다고 생각되고(예를 들면 혼합 중에 전단 박화), 열악한 투과도를 발견했다.

[0065] 하나 이상의 실시형태에 있어서, 폴리울레핀은 400rpm 이하에서 작동하는 압출기내에서 혼합하고, 다른 실시형태에 있어서는 350rpm 이하, 다른 실시형태에 있어서는 300rpm 이하, 다른 실시형태에 있어서는 275rpm 이하, 다른 실시형태에 있어서는 250rpm 이하, 또 다른 실시형태에 있어서는 225rpm 이하이다. 하나의 실시형태에 있어서, 압출 중의 폴리머-희석제 혼합물은 140°C~250°C, 예를 들면 210°C~240°C 범위의 온도에 노출된다. 하나의 실시형태에 있어서, 압출물의 제조에 사용되는 희석제의 양은 폴리머-희석제 혼합물의 중량에 대하여 예를 들면 약 20.0wt.%~약 99.0wt.%의 범위이고, 나머지가 폴리머이다. 예를 들면 희석제의 양은 약 60.0wt.%~약 80.0wt.%의 범위이어도 좋다.

압출물의 제조

[0066] 어떤 형태에 있어서, 폴리머-희석제 혼합물은 다이를 통하여 압출기로부터 운반되어 압출물이 제조된다. 압출물은 연신 공정 후에 소망의 두께(일반적으로 1.0μm 이상)를 갖는 최종막을 제조하는데 적합한 두께를 가져야 한다. 예를 들면 압출물은 약 0.1mm~약 10.0mm 또는 약 0.5mm~5mm 범위의 두께를 가질 수 있다. 압출은 일반적으로 용융 상태에서 폴리머-희석제 혼합물로 행한다. 시트 형성 다이가 사용되는 경우, 다이 런은 일반적으로 고온, 예를 들면 140°C~250°C 범위에서 가열된다. 압출을 달성하기 위한 적합한 처리 조건은 PCT 공개 WO2007/132942 및 WO2008/016174에 기재되어 있다.

[0067] 필요에 따라서, 압출물은 약 15°C~약 25°C 범위의 온도에 노출되어 냉각된 압출물을 형성할 수 있다. 냉각 속도는 특별히 중요하지 않다. 예를 들면 압출물은 압출물의 온도(냉각된 온도)가 압출물의 젤화 온도와 거의 동일하게(또는 그 이하) 될 때까지 적어도 약 30°C/분의 냉각 속도로 냉각할 수 있다. 냉각하기 위한 공정 조건은, 예를 들면 PCT 공개 제WO2007/132942호, 제WO2008/016174호 및 제WO2008/140835호에 기재되어 있는 것과 동일하다.

압출물의 연신(상류 연신)

[0068] 압출물 또는 냉각된 압출물은 적어도 하나의 방향으로 연신될 수 있다(연신이 압출물 중의 폴리머 연신이 야기될 때 상류 연신이라고 함). 상기 압출물은, 예를 들면 PCT 공개 제WO2008/016174호에 기재되어 있는 바와 같이, 텐터법, 률법, 인플레이션법 또는 그 조합에 의해 연신될 수 있다. 연신은 단축으로 또는 이축으로 행해도 좋지만, 이축 연신이 바람직하다. 이축 연신의 경우에 있어서, 동시 이축 연신, 순차 연신 또는 다단계 연신(예를 들면 동시 이축 연신과 순차 연신의 조합) 중 어느 하나가 사용될 수 있지만, 동시 이축 연신이 바람직하다. 이축 연신이 사용되는 경우, 배율의 크기는 각각의 연신 방향과 동일할 필요는 없다.

[0069] 연신 배율은 단축 연신의 경우에 있어서, 예를 들면 2배 이상, 바람직하게는 3~30배이어도 좋다. 이축 연신의 경우에 있어서, 연신 배율은, 예를 들면 임의의 방향으로 3배 이상, 즉 면적배율로 9배 이상, 예를 들면 16배 이상, 예를 들면 25배 이상이어도 좋다. 이 연신 공정의 예는 면적배율로 약 9배~약 49배의 연신을 포함한다. 또한, 어느 방향 중 하나로 연신의 양은 동일할 필요는 없다. 배율은 막 사이즈에 곱셈적으로 작용한다. 예를 들면, TD로 4배의 배율로 연신된 2.0cm의 최초의 폭(TD)을 갖는 막은 8.0cm의 최종폭이 된다.

[0070] 연신은 압출물을 약 T_{cd} 온도에서 T_m 범위의 온도(상류 연신 온도)에 노출시키면서 행할 수 있고, T_{cd} 및 T_m은 결정 분산 온도 및 압출물의 제조에 사용되는 폴리에틸렌 중에 낮은 용점을 갖는 PE(일반적으로 PE1 또는 PE3 등의 PE)의 용점으로 정의된다. 결정 분산 온도는 ASTM D 4065에 의해서 동적 점탄성의 온도 특성을 측정함으로써 결정된다. T_{cd}가 약 90°C~약 100°C의 범위인 실시형태에 있어서, 연신 온도는 약 90°C~125°C, 예를 들면 약 100°C~125°C, 예를 들면 105°C~125°C이어도 좋다.

- [0073] 상기 샘플(예를 들면 압출물, 건조된 압출물, 막 등)을 고온에 노출시키는 경우, 이 노출은 공기를 가열시킨 후에, 상기 가열된 공기를 샘플 가까이 운반함으로써 행할 수 있다. 상기 가열된 공기의 온도는 일반적으로 소망의 온도와 동등한 설정값으로 제어된 후에, 예를 들면 플레늄(plenum)을 통하여 상기 샘플을 향하여 운반된다. 상기 샘플을 가열된 표면에 노출시키는 방법, 오븐에서 적외선 가열하는 방법 등의 종래의 방법을 포함하는 상기 샘플을 고온에 노출시키는 기타 방법은 가열된 공기로 또는 가열된 공기 대신에 사용될 수 있다.
- [0074] 희석제 제거
- [0075] 하나의 실시형태에 있어서, 희석제 중 적어도 일부를 연신된 압출물로부터 제거(또는 치환)하여 건조된 막을 형성한다. 예를 들면 PCT 공개 제WO2008/016174호에 기재된 바와 같이, 치환(또는 "세정") 용매를 사용하여 희석제를 제거(세정 또는 치환)할 수 있다.
- [0076] 하나의 실시형태에 있어서, 임의의 잔존하는 휘발성 종(예를 들면 세정 용매) 중 적어도 일부를 희석제 제거 후에 건조된 막으로부터 제거한다. 세정 용매를 제거할 수 있는 임의의 방법은 가열 건조, 바람 건조(공기 이동) 등의 종래의 방법을 포함하는 방법으로 사용될 수 있다. 세정 용매 등의 휘발성 종을 제거하기 위한 공정 조건은, 예를 들면 PCT 공개 제WO2008/016174호에 기재되어 있는 것과 동일하다.
- [0077] 막의 연신(하류 연신)
- [0078] 건조된 막은 TD로 연신할 수 있(희석제 중 적어도 일부가 제거 또는 치환되므로, "하류 연신" 또는 건조 연신이라고 함). 하류 연신 전에, 건조된 막은 MD의 최초 크기(제1의 건조 길이) 및 TD의 최초 크기(제1의 건조 폭)을 갖는다. 본 명세서에 사용되는 용어 "제1의 건조 폭"은 건조 연신 시작 전에 TD로 건조된 막의 크기를 의미한다. 용어 "제1의 건조 길이"는 건조 연신 시작 전에 MD로 건조된 막의 크기를 의미한다. 예를 들면, WO2008/016174에 기재된 종류의 텐터 연신 장치를 사용할 수 있다.
- [0079] 상기 건조된 막은 제1의 건조 길이로부터 약 1.1~약 1.5 범위의 배율("MD 건조 연신 배율")에 의해 제1의 건조 길이보다 긴 제2의 건조 길이로 MD로 연신할 수 있다. TD 건조 연신이 사용되는 경우, 건조된 막은 제1의 건조 폭으로부터 배율("TD 건조 연신 배율")에 의해 제1의 건조 폭보다 넓은 제2의 건조 폭으로 TD로 연신할 수 있다. 필요에 따라서, TD 건조 연신 배율은 MD 건조 연신 배율 이하이다. 상기 TD 건조 연신 배율은 약 1.1~약 1.6의 범위이어도 좋다. 상기 건조 연신(희석제를 함유하는 압출물이 이미 연신되므로 재연신이라고 함)은 MD 및 TD로 순차적 또는 동시적이어도 좋다. TD 열수축은 일반적으로 MD 열수축보다 전지 특성에 큰 영향을 주므로, TD 건조 배율의 크기는 일반적으로 MD 건조 배율의 크기를 초과하지 않는다. 이축 건조 연신이 사용되는 경우, 건조 연신은 MD 및 TD로 동시적 또는 순차적이어도 좋다. 건조 연신이 순차적인 경우, 일반적으로 MD 연신은 TD 연신을 따라서 최초로 행해진다.
- [0080] 상기 건조 연신은 T_m 이하, 예를 들면 약 $T_{cd}-30^\circ\text{C} \sim T_m$ 범위의 온도에 상기 건조된 막을 노출시키면서 행할 수 있다. 하나의 실시형태에 있어서, 연신 온도는 일반적으로 약 $70\text{ }^\circ\text{C} \sim \text{약 }135^\circ\text{C}$, 예를 들면 약 $120^\circ\text{C} \sim \text{약 }132^\circ\text{C}$ 또는 약 $122^\circ\text{C} \sim \text{약 }130^\circ\text{C}$ 의 온도에 노출된 막으로 행한다.
- [0081] 하나의 실시형태에 있어서, MD 연신 배율은 약 1.0~약 1.5, 예를 들면 1.2~1.4의 범위이고; TD 건조 연신 배율은 1.6 이하, 예를 들면 약 1.1~약 1.55, 예를 들면 1.15~1.5 또는 1.2~1.4의 범위이고; MD 건조 연신은 TD 건조 연신 전에 행하고, 상기 건조 연신은 약 $80^\circ\text{C} \sim \text{약 }132^\circ\text{C}$ 의 범위, 예를 들면 약 $122^\circ\text{C} \sim \text{약 }130^\circ\text{C}$ 범위의 온도에 상기 막을 노출시키면서 행할 수 있다.
- [0082] 연신율은 연신 방향(MD 또는 TD)으로 3%/초 이상이 바람직하고, 이 비율은 MD 및 TD 연신에 대해 독립적으로 선택될 수 있다. 연신율은 바람직하게 5%/초 이상, 보다 바람직하게는 10%/초 이상, 예를 들면 5%/초~25%/초의 범위이다. 중요하지 않지만, 연신율의 상한은 막의 파괴를 방지하기 위해서 50%/초가 바람직하다.
- [0083] 제어된 막의 폭 감소
- [0084] 건조 연신에 따라서, 건조된 막은 제2의 건조 폭으로부터 제3의 폭으로 제어된 폭의 감소를 행할 수 있지만, 제3의 건조 폭은 제1의 건조 폭으로부터 제1의 건조 폭의 약 1.1배의 범위이다. 폭의 감소는 일반적으로 $T_{cd}-30^\circ\text{C}$ 이상이지만 T_m 미만인 온도에 막을 노출시키면서 행한다. 예를 들면 막은 약 $70^\circ\text{C} \sim \text{약 }135^\circ\text{C}$, 예를 들면 약 $120^\circ\text{C} \sim \text{약 }132^\circ\text{C}$ 또는 약 $125^\circ\text{C} \sim \text{약 }130^\circ\text{C}$ 범위의 온도에 노출될 수 있다. 상기 온도는 하류 연신 온도와 같아도 좋다. 하나의 실시형태에 있어서, 막의 폭 감소는 T_m 보다 낮은 온도에 막을 노출시키면서 행한다. 하나의 실시형태에 있어서, 제3의 건조 폭은 제1의 건조 폭의 약 1.4배~제1의 건조 폭의 약 1.4배의 범위이다.
- [0085] 제어된 폭의 감소 중에 TD 연신 중에 막이 노출되는 온도 이상의 온도에 막을 노출시키면 최종막의 내열 수축성

이 보다 높아진다고 생각된다.

[0086] 열처리

필요에 따라서, 막은 회석제의 제거 후에, 예를 들면 하류 연신 후, 제어된 폭의 감소 후 또는 둘 모두 후에 하나 이상의 열적 처리(열처리)를 행한다. 열처리는 결정이 안정화되어 막에 균일한 라멜라가 제조된다고 생각된다. 하나의 실시형태에 있어서, 열처리는 $T_{cd} \sim T_m$ 의 범위, 예를 들면 약 $100^{\circ}\text{C} \sim$ 약 135°C 의 범위, 예를 들면 약 $120^{\circ}\text{C} \sim$ 약 132°C 또는 약 $122^{\circ}\text{C} \sim$ 약 130°C 범위의 온도에 막을 노출시키면서 행한다. 상기 열처리 온도는 상기 하류 연신 온도와 같아도 좋다. 일반적으로, 열처리는 충분한 시간, 예를 들면 1~600초 등의 1,000초 이하 동안 행하여 막에 균일한 라멜라를 형성한다. 하나의 실시형태에 있어서, 열처리는 종래의 열처리 "열적 고정" 조건 하에서 작용한다. 용어 "열적 고정"은, 예를 들면 열처리 중에 텐터 클립으로 막의 외주를 유지함으로써 막의 길이 및 폭을 실질적으로 일정하게 유지하면서 행해지는 열처리를 의미한다.

[0088] 필요에 따라서, 어닐링 처리는 열처리 공정 후에 행해질 수 있다. 상기 어닐링은 막에 하중을 적용시키지 않는 가열 처리이고, 예를 들면 벨트 컨베이어를 구비한 가열 챔버 또는 에어 플로팅 타입(air-floating-type)의 가열 챔버 등을 사용함으로써 행할 수 있다. 상기 어닐링은 열처리 후에 텐터를 늦춘 상태로 연속적으로 행해도 좋다. 어닐링 중에, 상기 막은 T_m 또는 그 이하 범위, 예를 들면 약 $60^{\circ}\text{C} \sim$ 약 $T_m-5^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에 노출시킬 수 있다. 어닐링은 향상된 투과도 및 강도를 가진 미다공막을 제공한다고 생각된다.

[0089] 선택적으로 가열된 롤러, 열 용매, 가교, 친수성 및 코팅 처리는, 예를 들면 PCT 공개 제WO2008/016174호에 기재되어 있는 것과 같이 필요에 따라서 행할 수 있다.

[0090] 막의 구조 및 특성

[0091] 막은 상압에서 액체(수성 및 비수성)를 투과시키는 미다공막이다. 따라서, 상기 막은 전지 세퍼레이터, 여과막 등으로서 사용할 수 있다. 열가소성막은 니켈-수소 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-아연 전지, 은-아연 전지, 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 등의 이차전지용 BSF로서 특히 유용하다. 하나의 실시형태에 있어서, 본 발명은 열가소성막을 포함하는 BSF를 함유하는 리튬 이온 이차전지에 관한 것이다. 이러한 전지는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함되는 PCT 특허 공개 WO2008/016174에 기재되어 있다. 필요에 따라서, 막은 이하의 특성 중 하나 이상을 갖는다.

[0092] 두께

[0093] 하나의 실시형태에 있어서, 최종막의 두께는 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 이상, 예를 들면 약 $1.0\text{ }\mu\text{m} \sim$ 약 $1.0 \times 10^2\text{ }\mu\text{m}$ 의 범위이다. 예를 들면, 단층막은 약 $1.0\text{ }\mu\text{m} \sim$ 약 $30.0\text{ }\mu\text{m}$ 범위의 두께를 가져도 좋고 다층막은 $7.0\text{ }\mu\text{m} \sim$ $30.0\text{ }\mu\text{m}$ 범위의 두께를 가져도 좋지만, 이를 값은 단순히 대표적인 것이다. 막의 두께는, 예를 들면 세로 방향으로 1cm 간격으로 10cm의 폭에 걸쳐서 접촉식 두께 측정계에 의해 측정한 후에, 평균하여 막두께를 얻을 수 있다. Maysun, Inc. (746-3 Gokanjima, Fuji City, Shizuoka, Japan 416-0946)에 의해 제작된 Model RC-I Rotary Caliper 또는 Mitsutoyo Corporation에 의해 제작된 "Litematic" 등의 두께 측정계가 적합하다. 예를 들면 광학적 두께 측정법 등의 비접촉식 두께 측정 방법도 적합하다. 하나의 실시형태에 있어서, 막은 $30.0\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 두께를 갖는다.

[0094] 다공도 $\geq 20.0\%$

[0095] 막의 다공도는 막의 실중량과 100% 폴리머의 동등한 비다공성 막(동일한 폴리머 조성물, 길이, 폭 및 두께를 갖는 의미에 있어서 동등함)의 중량을 비교함으로써 종래법에 의해 측정한다. 그 후에, 다공도는 이하의 식을 사용하여 결정한다: $\text{다공도}(\%) = 100 \times (w_2 - w_1) / w_2$, 여기서, "w₁"은 막의 실중량이고, "w₂"는 동일한 크기 및 두께를 갖는 동등한 비다공성 막(같은 폴리머)의 중량이다. 하나의 실시형태에 있어서, 막의 다공도는 25.0%~85.0%의 범위이다.

[0096] 정규화된 투기도 $\leq 75.0\text{초}/100\text{cm}^3/\mu\text{m}$

[0097] 하나의 실시형태에 있어서, 막은 $75.0\text{초}/100\text{cm}^3/1.0\text{ }\mu\text{m}$ 이하, 예를 들면 $50.0\text{초}/100\text{cm}^3/1.0\text{ }\mu\text{m}$ 이하, 예를 들면 $30.0\text{초}/100\text{cm}^3/1.0\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 정규화된 투기도(JIS P8117에 의해서 측정)를 갖는다. 필요에 따라서, 막은 $10.0\text{초}/100\text{cm}^3/1.0\text{ }\mu\text{m} \sim 30.0\text{초}/100\text{cm}^3/1.0\text{ }\mu\text{m}$ 범위의 정규화된 투기도를 갖는다. 투기도값은 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 의 막 두께를 갖는 동등한 막에 대한 값을 정규화하므로, 막의 투기도값은 "초/ $100\text{cm}^3/1.0\text{ }\mu\text{m}$ "의 단위로 나타낸다. 필요에 따라서, 막의 정규화된 투기도는 약 $1.0\text{초}/100\text{cm}^3/1.0\text{ }\mu\text{m} \sim$ 약 $25\text{초}/100\text{cm}^3/1.0\text{ }\mu\text{m}$ 의 범위이다. 정규화된 투기도는 JIS P8117에 의해서 측정하고, 그 결과를 $A = 1.0\text{ }\mu\text{m} \times (X) / T_1$ 의 식을 사용하여 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 동등한 막의 투기도값을 정규

화하고, 여기서, X는 실두께(T_1)를 갖는 막의 투기도의 값이고, A는 $1.0\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 동등한 막의 정규화된 투기도이다.

[0098] 정규화 편 천공 강도 $\geq 0.90 \times 10^2 \text{ mN}/\mu\text{m}$

[0099] 막의 편 천공 강도는 $1.0\mu\text{m}$ 의 두께 및 50%의 투기도를 갖는 동등한 막의 편 천공 강도 [$\text{mN}/\mu\text{m}$]로서 나타낸다. 편 천공 강도는 T_1 의 두께를 갖는 막이 구상의 밀단(곡률반경(R): 0.5mm)을 가진 지름이 1mm인 바늘을 2mm/초의 속도로 찔렀을 때 주위 온도에서 측정된 최대 하중으로 정의된다. 이 편 천공 강도("S")는 $S_2 = [50\% * 20\mu\text{m}] * (S_1) / [T_1 * (100\% - P)]$, 여기서, S_1 은 측정된 편 천공 강도값이고 T_1 은 막의 평균 두께인 식을 사용하여 $1.0\mu\text{m}$ 의 두께 및 50%의 다공도를 갖는 동등한 막의 편 천공 강도값으로 정규화된다. 필요에 따라서, 막의 정규화된 편 천공 강도는 $1.0 \times 10^2 \text{ mN}/\mu\text{m}$ 이상, 예를 들면 $1.5 \times 10^2 \text{ mN}/\mu\text{m}$ 이상 또는 $2.0 \times 10^2 \text{ mN}/\mu\text{m}$ 이상, 예를 들면 $0.9 \times 10^2 \text{ mN}/\mu\text{m}$ ~ 약 $2.5 \times 10^2 \text{ mN}/\mu\text{m}$ 이다.

[0100] 셧다운 온도 $\leq 140^\circ\text{C}$

[0101] 미다공막의 셧다운 온도는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함되는 PCT 특허 공개 제WO2007/052663호에 기재되어 있는 방법에 의해 측정된다. 이 방법에 의해서, 막의 투기도를 측정하는 동안에 미다공막은 상승하는 온도(30°C 에서 시작하여 $5^\circ\text{C}/\text{분}$)에 노출된다. 미다공막의 셧다운 온도는 미다공막의 투기도(결리(Gurley)값)이 $1.0 \times 10^5 \text{ 초}/100\text{cm}^3$ 을 최초 초과할 때의 온도로 정의된다. 막의 멜트다운 온도 및 셧다운 온도를 측정하기 위해서, 투기도는 JIS P8117에 의해서, 예를 들면 투기도 측정계(Asahi Seiko Co., Ltd.에 의해 제작된 EGO-IT)를 사용하여 측정할 수 있다. 하나의 실시형태에 있어서, 셧다운 온도는 140.0°C 또는 약 130.0°C , 예를 들면 128.0°C ~ 133.0°C 범위이다.

[0102] 멜트다운 온도(막의 파괴에 의한 측정) $\geq 180.0^\circ\text{C}$

[0103] 하나의 실시형태에 있어서, 미다공막은 180.0°C 이상, 예를 들면 190.0°C 이상, 예를 들면 200.0°C 이상의 멜트다운 온도를 갖는다. 필요에 따라서, 막은 약 190.0°C ~ 약 210.0°C 범위, 예를 들면 197.0°C ~ 210.0°C 범위의 멜트다운 온도를 갖는다. 멜트다운 온도는 이하와 같이 측정된다. $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 로 측정된 미다공막의 샘플은 각각 지름 12mm 의 원형 개구부를 갖는 금속 블록 사이에 샌드위치함으로써 그 외주를 따라 고정된다. 그 후에, 상기 블록은 막의 평면이 수평해지도록 배치된다. 지름 10mm 의 탄화 텅스텐 볼은 상부 블록의 원형 개구부의 미다공막 상에 배치된다. 30°C 에서 시작하여 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 상승하는 온도에 막을 노출시킨다. 막의 멜트다운 온도는 볼이 샘플을 완전히 관통하는 온도, 즉 샘플이 파괴되는 온도로 정의된다.

[0104] 105°C TD 열수축 $\leq 5.0\%$

[0105] 하나의 실시형태에 있어서, 막은 5.0% 이하, 예를 들면 0.5% 이하, 예를 들면 약 0.01% ~ 약 0.5% 범위의 105.0°C 에서의 TD 열수축을 갖는다. 필요에 따라서, 막은 2.5% 이하, 예를 들면 약 0.5% ~ 약 2.0% 범위의 105.0°C 에서의 MD 열수축을 갖는다.

[0106] 105.0°C 에서의 직교면 방향(예를 들면 MD 또는 TD)으로 막의 열수축("105.0°C 열 수축")은 이하와 같이 측정된다: (i) MD 및 TD 모두로 23.0°C 에서의 미다공막의 시험편의 크기를 측정하고, (ii) 상기 시험편을 하중을 적용시키지 않고 8시간 동안 105.0°C 의 온도에 노출시킨 후에, (iii) MD 및 TD 모두로 막의 크기를 측정한다. MD 또는 TD 중 어느 하나로 열(또는 "열적")수축은 측정 결과(i)를 측정 결과로 나누고, (ii) 얻어진 봇을 백분률로 나타냄으로써 얻을 수 있다.

[0107] 130°C TD 열수축 및 170°C TD 열수축

[0108] 하나의 실시형태에 있어서, 막은 20.0% 이하, 예를 들면 10.0% 이하, 예를 들면 약 1.0% ~ 약 7.5% 범위의 130°C 에서의 TD 열수축을 갖는다. 하나의 실시형태에 있어서, 막은 40.0% 이하, 예를 들면 30.0% 이하, 예를 들면 약 15.0% ~ 약 40.0%의 170°C 에서의 TD 열수축을 갖는다.

[0109] 130°C 및 170°C 의 열수축 측정값은 105°C 에서의 열수축 측정값과 조금 다르고, 가로 방향으로 평행한 막의 가장자리가 일반적으로 전지내에 고정되고, 특히 MD로 평행한 가장자리의 중심 부근에서 TD로 확대 또는 축소(수축)를 가능하게 하는 자유도가 제한되어 있는 사실을 반영하고 있다. 따라서, TD에 따라 50mm 및 MD에 따라 50mm의 정사각형 미다공막의 샘플을 프레임에 고정하고(예를 들면, 테이프에 의해) 23.0°C 의 온도에

노출시키고, TD로 평행한 가장자리는 MD로 35mm 및 TD로 50mm의 개구부가 남도록 프레임에 고정시킨다. 그 후에, 샘플과 부착된 프레임을 30분 동안 130°C 또는 170°C의 온도에 노출시킨 후에 냉각한다. TD 열수축은 일 반적으로 MD로 평행한 막의 가장자리를 야기하여 안쪽으로(프레임의 개구의 중심을 향하여) 조금 휘어진다. TD로의 수축(퍼센트로 나타냄)은 가열 전의 TD로 샘플의 길이를 가열 후의 TD로 샘플의 최단 길이로(프레임내) 나누어 100퍼센트를 곱한 것과 동등하다.

[0110] 본 발명은 본 발명의 범위를 제한하지 않고 이하의 실시예를 참조에 의해 상세하게 설명한다.

[0111] (실시예)

[0112] 실시예 1

[0113] (1) 폴리머-희석제 혼합물의 제조

[0114] 폴리머-희석제 혼합물은 희석제와 PMP, PP 및 2개의 폴리에틸렌, PE_a 및 PE_b의 폴리머 블렌드를 혼합함으로써 이하와 같이 제조했다. 폴리머 블렌드는 (a) 21dg/분의 MFR 및 222°C의 T_m을 갖는 20.0wt.%의 폴리메틸렌(Mitsui Chemicals, Inc. TPX: MX002), (b) 1.1×10^6 의 M_w 및 114J/g의 ΔH_m 을 갖는 10.0wt.%의 아이소택틱 PP(PP1), (c) 5.6×10^5 의 M_w, 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.14 이하의 말단 불포화기량 및 136.0°C의 T_m을 갖는 40.0wt.%의 PE(PE1) 및 (d) 1.9×10^6 의 M_w 및 136.0°C의 T_m을 갖는 30.0wt.%의 PE(PE4)를 포함한다(중량 퍼센트는 혼합한 폴리머의 중량이 기준임).

[0115] 이어서, 25.0wt.%의 폴리머 블렌드를 58mm의 내부 지름 및 42의 L/D를 갖는 강한 혼합형 이축 스크류 압출기에 충전하고, 75.0wt.%의 유동 파라핀(40°C에서 50cst)을 사이드 피더를 통하여 이축 스크류 압출기에 공급했다. 220°C 및 200rpm으로 혼합을 행하여 폴리머-희석제 혼합물을 제조했다(중량 퍼센트는 폴리머-희석제 혼합물 중량이 기준임).

[0116] (2) 막의 제조

[0117] 상기 폴리머-희석제 혼합물을 압출기로부터 시트 형성 다이로 운반하여 압출물(시트 형태)을 형성했다. 다이의 온도는 210°C이었다. 압출물을 20°C로 제어된 냉각 롤러와 접촉시킴으로써 냉각시켰다. 냉각된 압출물을 텐터 연신기로 MD 및 TD 모두로 5배의 배율로 115°C에서 동시 이축 연신(상류 연신)했다. 상기 연신된 시트를 20cm × 20cm의 알루미늄 프레임에 고정시켰다. 25°C로 제어된 염화 메틸렌의 배스에 침지하여 3분 동안 100rpm의 진동으로 유동 파라핀을 제거하고, 실온에서 기류로 건조시켰다. 그 후에, 막의 크기를 거의 일정하게 유지시키면서, 막을 10분 동안 125°C로 열처리하여 최종 미다공막을 제조했다. 선택된 출발 물질, 공정 조건 및 막 특성을 표 1에 나타낸다.

[0118] 실시예 2~8 및 비교예 1~16

[0119] 표 1에 기재된 것을 제외하고 실시예 1을 반복했다. 출발 물질 및 공정 조건은 표에 기재된 것을 제외하고 실시예 1에 사용된 것과 동일하다. 예를 들면, 실시예 2에서는 PP1가 5.3×10^5 의 M_w 및 114J/g의 ΔH_m 을 갖는 폴리프로필렌(PP2)으로 교체되고, 실시예 7 및 8에서는 PE1가 7.46×10^5 의 M_w, 134.0°C의 T_m 및 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.20 이상의 말단 불포화기량을 갖는 PE로 교체됐다.

표 1

실시예 번호		1	2	3	4	5	6	7	8
PMP	함량 (wt.%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
PP	등급	PP1	PP2	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1	PP1
	함량 (wt.%)	10.0	10.0	20.0	20.0	20.0	5.0	10.0	10.0
PE	등급	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE1	PE2	PE2
	함량 (wt.%)	40.0	40.0	30.0	30.0	30.0	57.0	40.0	52.0
		PE4							
		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	18.0	30.0	18.0
공정 조건									
폴리머-희석제 중의 폴리머 함량 (wt.%)									
압출									
압출 온도 (°C)									
연신									
온도 (°C)									
배율 (MDxTD)									
건조 연신									
온도 (°C)									
배율									
특성									
평균두께 (㎛)									
다공도 (%)									
정규화된 투기도 (초/100㎠/㎛)									
천공 강도 (mN/㎛)									
105°C에서의 TD 열수축 (%)									
130°C에서의 TD 열수축 (%)									
170°C에서의 TD 열수축 (%)									
벨트다운 온도 (°C)									

[0120]

비교예 번호		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
PMP	합성 (wt.%)	10.0	30.0	25.0	30.0	10.0	10.0	10.0	40.0	40.0	30.0	20.0	...	30.0	30.0	35.0	20.0
PP	등급	PP1															
	합성 (wt.%)	10.0	10.0	15.0	5.0	20.0	35.0	45.0	5.0	20.0	30.0	40.0	10.0	0.0	0.0	10.0	35.0
PE	등급	PE1															
	합성 (wt.%)	63.0	42.0	42.0	47.0	52.0	37.0	27.0	37.0	22.0	22.0	22.0	85.0	52.0	40.0	37.0	27.0
PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4	PE4
	합성 (wt.%)	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0

[0121]

[0122]

결론

실시예 1~8에서는 180.0°C 이상의 렘프트다운 온도, 75.0초/100cm³/μm 이하의 정규화된 투기도 및 1.0×10^2 mN/μm 이상의 편 천공 강도를 갖는 미다공막은 PMP, PP 및 PE로부터 제조되는 것을 알았다. 비교적 높은 ΔH_m 을 갖는 아이소택틱 PP(PP1)를 사용하면, 실시예 1 및 2를 비교하여 나타낸 바와 같이 향상된 막의 강도를 야기했다. 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.20 이상의 말단 불포화기량을 갖는 PE를 사용하면, 실시예 7 및 8에 나타낸 바와 같이, 투기도의 감소를 야기했다. 막에 하류 연신을 행하면, (a) 실시예 4 및 5와 (b) 실시예 1~3을 비교하여 나타낸 바와 같이, 향상된 강도 및 투과도를 야기했다. 비교예 1에 나타낸 바와 같이, 막 중의 PMP+PP의 총량은 막의 중량에 대하여 25.0wt.% 이상일 때 렘프트다운 온도가 향상되는 것을 알았다. 비교예 2, 3, 4, 8, 9, 10 및 15에서는 막 중의 PMP의 양이 막의 중량에 대하여 25.0wt.% 이상일 때 막의 투과도가 저하되는 것을 알았다. 비교예 170°C에서의 TD 열수축 (%)

170°C에서의 TD 열수축 (%)
멜트다운 온도 (°C)

5, 6, 7, 11 및 16에서는 PP의 양(wt.%)이 막 중의 PMP의 양(wt.%)을 초과할 때 막은 보다 낮은 멜트다운 온도 및/또는 강도를 갖는다는 것을 알았다. 비교예 12에서는 PMP는 향상된 멜트다운 온도를 야기하는 것을 알았다. 비교예 13 및 14에서는 PP를 생략하면 투기도의 저하를 야기하는 것을 알았다.

[0124] 실시예 9

실시예 1의 폴리머 블렌드와 같은 방법으로 폴리머 블렌드를 제조했다. 상기 블렌드는 (a) 21dg/분의 MFR 및 222°C의 T_m 을 갖는 20.0wt.%의 폴리메틸펜텐(Mitsui Chemicals, Inc. TPX: MX002)(PMP), (b) 1.1×10^6 의 M_w 및 114J/g의 ΔH_m 을 갖는 20.0wt.%의 아이소택틱 PP(PP1), (c) 5.6×10^5 의 M_w , 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.14 이하의 말단 불포화기량 및 136.0°C의 T_m 을 갖는 30.0wt.%의 PE(PE1) 및 (d) 1.9×10^6 의 M_w 및 136.0°C의 T_m 을 갖는 30.0wt.%의 PE(PE4)를 포함한다(중량 퍼센트는 혼합한 폴리머의 중량이 기준임).

이어서, 28.5wt.%의 폴리머 블렌드를 58mm의 내부 지름 및 42의 L/D를 갖는 강한 혼합형 이축 스크류 압출기에 충전하고, 71.5wt.%의 유동 파라핀(40°C에서 50cst)을 사이드 피더를 통하여 이축 스크류 압출기에 공급했다. 225°C, 200rpm 및 0.167KWh/kg의 혼합 에너지에서 혼합을 행하여 폴리머-희석제 혼합물을 제조했다(중량 퍼센트는 폴리머-희석제 혼합물의 중량이 기준임). 상기 폴리머-희석제 혼합물을 압출기로부터 시트 형성 다이에 운반하여 시트 형태의 압출물을 형성했다. 다이의 온도는 210°C이었다. 상기 압출물을 20°C로 제어된 냉각 롤러와 접촉함으로써 냉각시켰다. 상기 냉각된 압출물을 115°C에 노출시키면서 텐터 연신기로 동시에 이축 연신(상류 연신)하고, MD 및 TD 모두로 5배의 배율로 행했다. 상기 막은 표 2에 나타낸 바와 같이, 4.5×4.5의 배율로(예를 들면 5×5의 소망의 연신 배율로 달성되기 전에) 찢어졌다.

표 2

실시예 번호	혼합 온도 °C	혼합 rpm	혼합 에너지 kg/kW	상류 연신 결과
9	225	200	0.167	4.5 x 4.5
10	223	200	0.180	4.5 x 4.5
11	224	200	0.208	5 x 5
12	224	200	0.267	5 x 5
13	229	300	0.200	4 x 4
14	228	300	0.388	5 x 5
15	230	400	0.391	4 x 4
16	232	400	0.500	3 x 3
17	233	450	0.667	찢어짐

[0127]

[0128] 실시예 10~17

표 2에 나타낸 바와 같이 실시예 9를 반복하고, 찢어짐없이 달성될 수 있는 최대 연신 배율을 표에 기록했다. 예를 들면 실시예 10에서는 혼합은 223°C의 혼합 온도 및 0.180KWh/kg의 혼합 에너지로 행했다. 압출물이 찢어짐없이 달성될 수 있는 최대 상류 연신 배율은 표에 나타낸 바와 같이 4.5×4.5(MD×TD)이었다.

[0130] 결론

[0131] 상류 연신의 양을 증가시키면, 최종막의 수율(kg/초)은 증가하고 보다 강한 막의 강도가 야기되었다. 표 2의 결과에서는 찢어짐없이 얻을 수 있는 최대 상류 연신 배율은 5×5(MD×TD)인 것을 알았고, 혼합 에너지가 0.50KWh/kg 이하, 예를 들면 0.20KWh/kg<혼합 에너지≤0.39KWh/kg 범위인 경우에 달성되었다.

[0132] 우선권 서류를 포함하는 본 명세서에서 인용된 모든 특허, 시험 과정 및 기타 문헌은 본 발명에 모순되지 않는 범위로 참조에 의해 모두 포함되고, 포함되는 모든 권한에 대해 허용한다.

[0133] 본 명세서에 기재된 예시적 형태는 특정한 것을 설명하지만, 각종 기타 변형은 본 명세서의 정신 및 범위로부터 벗어남 없이 당업자에 의해서 용이하게 제조될 수 있다. 따라서, 본 명세서에 첨부된 특허청구의 범위의 범위는

본 명세서에서 나타낸 실시예 및 설명으로 제한되지 않고, 상기 특허청구의 범위는 본 명세서에 포함되는 기술 분야의 당업자에 의해 등가물로서 취급되는 모든 특징을 포함하고, 본 명세서에 포함되는 모든 발명의 특징을 포함함으로써 해석된다고 생각된다.

[0134] 수치의 하한 및 수치의 상한이 본 명세서에 열거되는 경우, 임의의 하한에서 임의의 상한까지의 범위라고 생각된다.