



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월07일
(11) 등록번호 10-1448087
(24) 등록일자 2014년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/32 (2006.01) B32B 37/14 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7007055
(22) 출원일자(국제) 2008년08월29일
심사청구일자 2013년05월02일
(85) 번역문제출일자 2010년03월31일
(65) 공개번호 10-2010-0059933
(43) 공개일자 2010년06월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/066023
(87) 국제공개번호 WO 2009/028734
국제공개일자 2009년03월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-227163 2007년08월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
W02007010878 A1
JP평성10139918 A
JP평성10241659 A
JP평성08250097 A

(73) 특허권자
도레이 배터리 세퍼레이터 필름 주식회사
일본 329-2763 도치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13
(72) 발명자
기쿠치 신타로
일본 사이타마켄 사이타마시 미누마쿠 핫토노 109-14
다키타 고타로
일본 도치기켄 나스시오바라시 다유우즈카 2조메 200-8-202
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

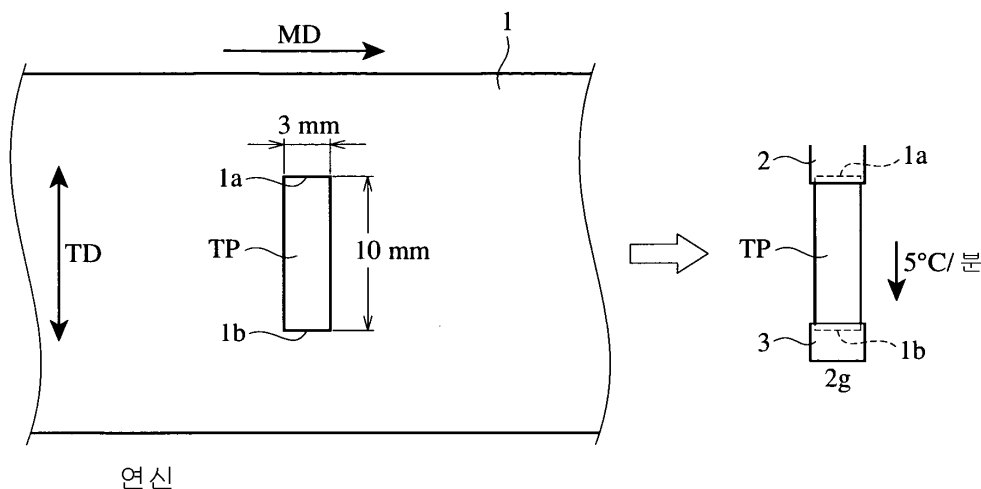
심사관 : 한성호

(54) 발명의 명칭 폴리올레핀 다층 미세 다공막, 그 제조 방법, 전지용 세퍼레이터 및 전지

(57) 요약

본 발명은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀 막 및 막 전구체에 관한 것이다. 상기 폴리올레핀 막은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 함유하는 제1 미세 다공층 및 하나 이상의 제2 미세 다공층을 포함하는, 폴리올레핀 미세 다공막일 수 있으며, 여기서 제1 층 내 폴리에틸렌의 양은 약 80 중량% 이상이고, 제2 층 내 폴리에틸렌의 양은 약 50 중량% 이상이다. 제1 미세 다공층 내 폴리에틸렌의 양이 제2 미세 다공층 내 폴리에틸렌의 양보다 과량이며, 제1 및 제2 미세 다공층 내 폴리에틸렌의 총량은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 중량을 기준으로 약 61중량% 이상이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 함유하는 제1 층 물질 및 제2 층 물질을 포함하는, 폴리올레핀 다층 미세 다공막으로서,

- (i) 상기 제1 층 물질은, 제1 물질의 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99.5 중량%인 제1 함량의 폴리에틸렌을 포함하고;
- (ii) 상기 제2 층 물질은, 제2 물질의 중량을 기준으로 50 중량% 내지 85 중량%인 제2 함량의 폴리에틸렌을 포함하고;
- (iii) 상기 제1 층 물질은 제2 층 물질에 비해 폴리에틸렌을 제1 및 제2 층 물질의 중량을 기준으로 5 중량% 이상 과량으로 포함하고;
- (iv) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막은, 제1 및 제2 층 물질의 결합량을 기준으로 총량이 70 중량% 내지 90 중량%인 폴리에틸렌을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다층 미세 다공막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다층 미세 다공막이 제1 층 물질 함유 제1 미세 다공층, 및 제2 층 물질 함유 제2 미세 다공층을 포함하는, 다층 미세 다공막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다층 미세 다공막이, 제1 층 물질 함유 제1 미세 다공층, 제1 층 물질 함유 제3 미세 다공층, 및 제2 층 물질 함유 제2 미세 다공층을 포함하며, 상기 제2 미세 다공층은 제1 및 제3 미세 다공층 사이에 개재되어 있는 것을 특징으로 하는, 다층 미세 다공막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다층 미세 다공막이, 제2 층 물질 함유 제1 미세 다공층, 제2 층 물질 함유 제3 미세 다공층, 및 제1 층 물질 함유 제2 미세 다공층을 포함하며, 상기 제2 미세 다공층은 제1 및 제3 미세 다공층 사이에 개재되어 있는 것을 특징으로 하는, 다층 미세 다공막.

청구항 5

삭제

청구항 6

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌 및 선택적으로 제2 폴리에틸렌을 포함하고,

(a) 제1 층 물질 내 폴리에틸렌은 하기 (1) 내지 (3)으로부터 선택되는 하나 이상의 성질을 갖고:

- (1) 폴리에틸렌은 Mw가 1×10^4 내지 1×10^7 임;
- (2) 제1 폴리에틸렌은 Mw가 1×10^4 내지 5×10^5 임;
- (3) 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌 및 Mw가 1×10^6 이상인 제2 폴리에틸렌을 포함함;

(b) 제1 또는 제2 층 물질 내 폴리프로필렌은 Mw가 1×10^4 내지 4×10^6 이고;

(c) 제2 층 물질 내 폴리에틸렌은 하기 (1) 내지 (3)으로부터 선택되는 하나 이상의 성질을 갖는 것을 특징으로 하는, 다층 미세 다공막:

(1) 폴리에틸렌은 Mw가 1×10^4 내지 1×10^7 임;

(2) 폴리에틸렌은 Mw가 1×10^4 내지 5×10^5 인 제1 폴리에틸렌을 포함함;

(3) 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌 및 Mw가 1×10^6 이상인 제2 폴리에틸렌을 포함함.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제1 층 물질 내 폴리에틸렌은 Mw가 2×10^5 내지 3×10^6 인, 다층 미세 다공막.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 제2 층 물질 내 폴리에틸렌은, Mw가 1×10^4 내지 5×10^5 인 제1 폴리에틸렌으로 필수적으로 구성되는, 다층 미세 다공막

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 제1 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌이고, 상기 제2 폴리에틸렌은 초고분자량 폴리에틸렌인, 다층 미세 다공막.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 제1 층 물질 내 폴리에틸렌은 중량-평균 분자량이 1×10^6 이상인 폴리에틸렌 10 중량% 이하 및 중량-평균 분자량이 1×10^4 내지 5×10^5 인 폴리에틸렌 90 중량% 이상을 포함하고, 상기 제2 층 물질 내 폴리에틸렌은 중량-평균 분자량이 1×10^4 내지 5×10^5 인, 다층 미세 다공막.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 적절히 밸런스를 이룬 투과성(permeability), 핀 천공 강도(pin puncture strength), 셧다운 온도(shutdown 온도), 셧다운 속도(shutdown speed), 멜트다운 온도(meltdown 온도), 및 두께 균일성(thickness

[0001]

uniformity)을 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막, 이러한 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 의해 형성된 전지용 세퍼레이터, 및 이러한 세퍼레이터를 포함하는 전지에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하는 방법, 이러한 막을 세퍼레이터로 이용하여 전지를 제조하는 방법 및 이러한 전지를 이용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리올레핀 미세 다공막은, 1차 전지, 및 리튬 이온 2차 전지, 리튬 폴리머 2차 전지, 니켈-수소 2차 전지, 니켈-카드뮴 2차 전지, 니켈-아연 2차 전지, 은-아연 2차 전지 등에 이용하는 전지용 세퍼레이터로서 사용될 수 있다. 폴리올레핀 미세 다공막을 특히 리튬 이온 2차 전지용 세퍼레이터로서 이용할 경우, 막 성능은 전지의 특성, 생산성 및 안전성에 큰 영향을 미친다. 따라서, 폴리올레핀 미세 다공막에는 적당한 기계적 특성, 내열성, 투과성, 치수 안정성, 섯다운 특성, 펠트다운 특성 등이 요구된다. 알려진 바와 같이, 특히 제조, 충전, 재충전, 사용 및/또는 저장 중에 고온에 노출되는 전지의 안전성을 개선하기 위하여, 전지가 비교적 낮은 섯다운 온도와 비교적 높은 펠트다운 온도를 가지는 것이 요구된다. 높은 전지 용량을 얻기 위해서 통상 세퍼레이터의 높은 투과성이 요구된다. 특히 전지가 과하중 조건에서 작동하는 경우 전지의 안정성을 개선시키기 위해 높은 섯다운 속도가 바람직하다. 전지 전극의 거칠기는 세퍼레이터를 천공하여 단락이 발생할 수 있기 때문에 개선된 핀 천공 강도가 요구된다. 두께 편차가 크면 코어에서 필름 권취 시 세퍼레이터의 제조에 어려움이 있으므로 두께 균일성의 개선이 요구된다. 또한 큰 두께 편차는 전지 내 비등방성 온도의 원인이 되어, 세퍼레이터가 상대적으로 얇은 경우 전지 핫스팟(고온 영역)을 형성할 수 있다.
- [0003] 일반적으로 폴리에틸렌을 단독으로 포함하는 미세 다공막(즉, 폴리에틸렌으로 (필수적으로) 구성된 막)은 펠트다운 온도가 낮은 반면 폴리프로필렌을 단독으로 포함하는 미세 다공막은 섯다운 온도가 높다. 따라서, 주성분으로 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 미세 다공막이 개선된 전지용 세퍼레이터로서 제안되고 있다. 따라서, 폴리에틸렌 수지 및 폴리프로필렌 수지로부터 제조한 미세 다공막, 및 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 다층 미세 다공막을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0004] 특허 문헌 JP7-216118A는 예를 들어, 적절한 섯다운 온도 및 기계적 강도를 가진 전지용 세퍼레이터를 개시하고 있다. 본 특허 문헌은 2개의 다공층을 가지는 다층 다공막을 포함하는 전지용 세퍼레이터를 개시하고 있다. 이들 2개의 다공층은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하지만, 상대적인 함량이 상이하다. 예를 들어, 폴리에틸렌의 함량은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 혼합 중량을 기준으로, 제1 미세 다공층에서 0 중량% 내지 20 중량%이고, 제2 미세 다공층에서 21 중량% 내지 60 중량%이다. 필름 (즉, 2개의 미세 다공층) 내 폴리에틸렌의 총량은 다층 미세 다공 필름의 중량을 기준으로 2 중량% 내지 40 중량%이다.
- [0005] 특허 문헌 JP10-195215A는 허용가능한 섯다운 및 핀풀링(pin-pulling) 특성을 지닌 상대적으로 얇은 전지용 세퍼레이터를 개시하고 있다. 용어 "핀풀링"은 핀 주변에서 권취하여 원환체형(toroidal) 적층을 형성하는 세퍼레이터, 양극판 및 음극판의 적층물로부터 금속 핀을 상대적으로 용이하게 당길 수 있는 특성을 의미한다. 다층 다공성 필름은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하지만, 상대적 함량은 상이하다. 예를 들어, 폴리에틸렌의 함량은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 총중량을 기준으로, 내부층에서 0 중량% 내지 20 중량%이고, 외부층에서 61 중량% 내지 100 중량%이다.
- [0006] 특허 문헌 JP10-279718A는 리튬 전지의 과충전으로 인한 온도의 과도한 상승을 방지하도록 고안된 세퍼레이터를 개시하고 있다. 이 세퍼레이터는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 제조된 다층 다공성 필름으로 이루어져 있는데, 각 층에서 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 상대적 함량이 상이하다. 이 필름은 폴리에틸렌 결핍층의 중량을 기준으로 폴리에틸렌 함량이 0 중량% 내지 20 중량%인 폴리에틸렌 결핍층을 가진다. 제2 층은 폴리에틸렌이 풍부한 층의 중량을 기준으로 폴리에틸렌 함량이 61중량% 내지 100 중량%이고, 용융 지수가 3 이상인 폴리에틸렌 0.5 중량% 이상을 포함하는, 폴리에틸렌이 풍부한 층이다.
- [0007] 따라서 폴리올레핀 미세 다공막은 투과성, 핀 천공 강도, 및 섯다운 속도를 더욱 개선할 것이 요구된다. 또한 폴리올레핀 미세 다공막을 전지용 세퍼레이터로 이용시 단락이 발생할 가능성이 낮추기 위하여, 두께 균일성을 더욱 개선할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 따라서 일 실시예로 본 발명은 적절히 밸런스를 이룬 투과성, 편 천공 강도, 섯다운 온도, 섯다운 속도, 벨트다운 온도, 및 두께 균일성을 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막 형태인 폴리올레핀에 관한 것이다. 본 명세서에서 용어 "적절히 밸런스를 이룬(well-balanced)"은 다른 막 특성(예컨대, 두께 균일성)을 최적화함에 있어 막의 특정한 특성(예컨대, 투과성)에 손상을 초래하지 않는 범위를 의미한다.
- [0009] 다른 실시예로 본 발명은 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 의해 제조되는 전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [0010] 다른 실시예로서 본 발명은 상기 세퍼레이터를 포함하는 전지에 관한 것이다. 또 다른 예로 본 발명은 예컨대, 전기 및/또는 전자 장치용 전원으로서의 상기 전지의 용도에 관한 것이다.
- [0011] 다른 실시예로서 본 발명은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법, 이러한 막을 세퍼레이터로 사용하는 전지의 제조 방법, 및 이러한 전지를 사용하는 방법에 관한 것이다.
- [0012] 일 실시예로 본 발명은 폴리올레핀 막 또는 막 전구체에 관한 것이다. 폴리올레핀 막 전구체는 폴리올레핀 막으로 제조될 수 있는 (또는 폴리올레핀 막의 제조 중에 형성되는), 예컨대, 폴리올레핀 조성물, 폴리올레핀 용액, 압출물, 겔상 시트, 연신된 시트 등이다. 따라서, 일 예로 본 발명은 제1 미세 다공층 및 제2 미세 다공층을 포함하는 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 관한 것으로, 여기서
- [0013] (i) 상기 제1 및 제2 미세 다공층은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하고;
- [0014] (ii) 상기 제1 미세 다공층은 폴리에틸렌을 제1 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 80 중량% 이상의 제1 함량으로 포함하고;
- [0015] (iii) 상기 제2 미세 다공층은 폴리에틸렌을 제2 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 50 중량% 이상의 제2 함량으로 포함하고;
- [0016] (iv) 상기 제1 미세 다공층에서 폴리에틸렌의 양은 제2 미세 다공층에서의 폴리에틸렌 양보다 많고;
- [0017] (v) 상기 제1 미세 다공층에서 폴리에틸렌의 양 및 상기 제2 미세 다공층에서의 폴리에틸렌 양은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 중량을 기준으로 약 61중량% 이상이다.
- [0018] 따라서, 일 실시예로서 본 발명은 제1 미세 다공층 및 제2 미세 다공층을 포함하는 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 관한 것으로, 여기서
- [0019] (i) 상기 제1 및 제2 미세 다공층은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하고;
- [0020] (ii) 상기 제1 미세 다공층에서 폴리에틸렌이 제1 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 80 중량% 내지 약 99.5 중량%의 양으로 존재하고;
- [0021] (iii) 상기 제2 미세 다공층에서 폴리에틸렌이 제2 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 50 중량% 내지 약 85 중량%의 양으로 존재하고;
- [0022] (iv) 상기 제1 미세 다공층에서 폴리에틸렌의 양은 제2 미세 다공층에서의 폴리에틸렌 양보다 많고;
- [0023] (v) 상기 제1 미세 다공층에서 폴리에틸렌의 양 및 상기 제2 미세 다공층에서의 폴리에틸렌 양(즉, 폴리에틸렌의 총량)은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 중량을 기준으로 약 61 중량% 내지 약 95 중량%이다.
- [0024] 관련 예로 제1 미세 다공층에 폴리에틸렌의 양은 제1 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 85 중량% 내지 약 99 중량%이고; 제2 미세 다공층에서 폴리에틸렌의 양은 제2 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 60 중량% 내지 약 83 중량%이고; 제1 미세 다공층에서 폴리에틸렌의 양은 제2 미세 다공층에서의 폴리에틸렌 양보다 적어도 약 5 중량% 많고; 제1 미세 다공층에서의 폴리에틸렌의 양 및 제2 미세 다공층에서의 폴리에틸렌 양(즉, 폴리에틸렌의 총량)은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 중량을 기준으로 약 70 중량% 내지 약 90 중량%이다.
- [0025] 일 실시예로 전술한 폴리올레핀 다층 미세 다공막은,
- [0026] (i) 폴리프로필렌, 중량-평균 분자량이 적어도 약 1×10^6 인 초고분자량 폴리에틸렌, 중량-평균 분자량이 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 고밀도 폴리에틸렌을 포함하는 제1 미세 다공층(여기서 초고분자량 폴리에틸렌은 제1

층의 중량을 기준으로 15 중량% 이하의 양으로 제1 층에 존재함); 및

(ii) 폴리프로필렌 및 고밀도 폴리에틸렌 함유 제2 미세 다공층을 포함한다.

본 발명은 또한 전술한 임의의 실시예에 기술된 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 의해 제조되는 전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

본 발명은 또한 전술한 임의의 실시예에 기술된 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 의해 제조되는 세퍼레이터를 포함하는 전지에 관한 것이다.

관련 실시예로서 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 독립적으로 선택되는 하기 특성들을 단독 또는 조합하여 충족시키는 것을 특징으로 한다:

(1) (a) 제1 미세 다공층에서 폴리에틸렌의 양이 제1 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 85 중량% 내지 약 99 중량%이고, 제2 미세 다공층에서 폴리에틸렌의 양이 제2 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 60 중량% 내지 약 83 중량%이다;

(b) 제1 미세 다공층에서 폴리에틸렌의 양은 제2 미세 다공층에서의 폴리에틸렌 양보다 적어도 약 5 중량% 많다;

(c) 제1 미세 다공층에서 폴리에틸렌의 양 및 상기 제2 미세 다공층에서의 폴리에틸렌 양(즉, 제1 및 제2 미세 다공층에서의 폴리에틸렌 총량)은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 중량을 기준으로 약 70 중량% 내지 약 90 중량%이다.

(2) 제1 미세 다공층에서 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 1×10^7 또는 약 1×10^5 내지 약 5×10^6 , 또는 약 2×10^5 내지 약 3×10^6 이다.

(3) 제1 미세 다공층은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 제1 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함한다.

(4) 제1 미세 다공층에서 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌으로 (필수적으로) 구성된다.

(5) 제1 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌 또는 사슬형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상으로부터 선택된다.

(6) 제1 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^5 내지 약 5×10^5 , 또는 약 2×10^5 내지 약 4×10^5 인 고밀도 폴리에틸렌이다.

(7) 제1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제3 α -올레핀 및 에틸렌의 공중합체 중 적어도 하나이다.

(8) 제2 폴리에틸렌은 Mw가 적어도 약 1×10^6 인 폴리에틸렌이다.

(9) 제2 폴리에틸렌은 초고분자량 폴리에틸렌이다.

(10) 제2 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제4 α -올레핀 및 에틸렌의 공중합체 중 적어도 하나이다.

(11) 제2 폴리에틸렌은 제1 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 15 중량% 이하의 양으로 제1 미세 다공층에 존재한다.

(12) 제1 미세 다공층에서 폴리에틸렌은 분자량 분포 ("Mw/Mn")가 약 5 내지 약 300, 또는 약 5 내지 약 100, 또는 약 5 내지 약 30이다.

(13) 제1 미세 다공층은 폴리에틸렌을 제1 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 80 중량% 내지 약 99.5 중량% 포함한다.

(14) 제1 및 제2 미세 다공층은 (i) 프로필렌의 단독 중합체 또는 (ii) 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 및 1,9-데카디엔과 같은 하나 이상의 α -올레핀으로부터 선택되는 제5 올레핀과 프로필렌의 공중합체 중 하나 이상인 폴리프로필렌을 포함한다.

- [0047] (15) 폴리프로필렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 , 또는 약 3×10^5 내지 약 3×10^6 이다.
- [0048] (16) 폴리프로필렌은 Mw/Mn이 약 1.01 내지 약 100, 또는 약 1.1 내지 약 50이다. 선택적으로, 폴리프로필렌은 다음 특성 중 하나 이상을 충족시킨다: 폴리프로필렌은 동일배열(isotactic)이고, 폴리프로필렌은 적어도 약 90 Joules/gram의 용해열을 가지고; 폴리프로필렌은 적어도 약 160℃의 용융 피크(2차 용융)를 가진다.
- [0049] (17) 제2 미세 다공층은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 1×10^7 , 또는 약 1×10^5 내지 약 5×10^6 , 또는 약 2×10^5 내지 약 3×10^6 인 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0050] (18) 제2 미세 다공층은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 제1 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0051] (19) 제2 미세 다공층은, 제1 폴리에틸렌으로 (필수적으로) 구성된 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0052] (20) 제2 미세 다공층의 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0053] (21) 제2 미세 다공층의 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^5 내지 약 5×10^5 , 또는 약 2×10^5 내지 약 4×10^5 인 고 밀도 폴리에틸렌을 하나 이상 포함한다.
- [0054] (22) 제2 미세 다공층의 제1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제3 α -올레핀 및 에틸렌의 공중합체 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0055] (23) 제2 미세 다공층의 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌 및 Mw가 약 1×10^6 이상인 제2 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0056] (24) 제2 미세 다공층의 제2 폴리에틸렌은 초고분자량 폴리에틸렌이다.
- [0057] (25) 제2 미세 다공층의 제2 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제4 α -올레핀 및 에틸렌의 공중합체 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0058] (26) 제2 폴리에틸렌은 제2 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 15 중량% 이하의 양으로 제2 미세 다공층에 존재한다.
- [0059] (27) 제2 미세 다공층의 폴리에틸렌은 분자량 분포 ("Mw/Mn")가 약 5 내지 약 300, 또는 약 5 내지 약 100, 또는 약 5 내지 약 30이다.
- [0060] (28) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 하나의 제1 미세 다공층 및 하나의 제2 미세 다공층을 가진다. 이 층은 예컨대, 적어도 약 1 μ m 두께이다.
- [0061] (29) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 제1 미세 다공층, 제2 미세 다공층, 및 제1 미세 다공층과 대략 동일한 조성을 가진 제3 미세 다공층을 포함하여, 적어도 3개의 층을 가진다. 여기서 제1 및 제3 미세 다공층은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 외부 또는 "스킨"층으로 구성되고, 제2 미세 다공층은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제1 및 제3 층과 평면형으로 접촉되어 개재되어 있는 내부층이다. 본 실시예에서 제1 및 제3 층은 제1 층 물질을 포함하고 제2 층은 제2 층 물질을 포함한다.
- [0062] (30) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 제1 미세 다공층, 제2 미세 다공층, 및 제1 미세 다공층과 대략 동일한 조성을 가진 제3 미세 다공층을 포함하여, 적어도 3개의 층을 가진다. 여기서 제1 및 제3 미세 다공층은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 외부 또는 "스킨"층으로 구성되고, 제2 미세 다공층은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제1 및 제3 층과 평면형으로 접촉되어 개재되어 있는 내부층이다. 본 실시예에서 제1 및 제3 층은 제2 층 물질을 포함하고 제2 층은 제1 층 물질을 포함한다.
- [0063] (31) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 약 25% 내지 약 80%의 공극율(porosity)을 가진다.
- [0064] (32) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 약 20 초/100 cm³ 내지 약 400 초/100 cm³의 공기 투과도(air permeability)를 가진다 (20 μ m 두께에서의 값으로 환산).
- [0065] (33) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 적어도 약 2,000 mN/20 μ m의 핀 천공 강도를 가진다.
- [0066] (34) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 적어도 약 49,000 kPa의 인장 강도를 가진다.
- [0067] (35) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 적어도 약 100%의 인장 신도를 가진다.

- [0068] (36) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 폴리올레핀 미세 다공막을 105℃에서 8시간 유지했을 때의 길이 방향 및 측면 방향의 열수축율이 약 12% 이하이다.
- [0069] (37) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 두께 변형율이 약 15%를 초과하지 않는다.
- [0070] (38) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 약 140℃ 이하의 섀다운 온도를 가진다.
- [0071] (39) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 적어도 약 150℃의 멜트다운 온도를 가진다.
- [0072] (40) 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 섀다운 속도가 약 10 초를 초과하지 않는다.

과제의 해결 수단

- [0073] [1] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 조성 및 구조
- [0074] 일 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 2개의 층을 포함한다. 제1 층(예; 최상층)은 제1 미세 다공층 물질을 포함하고, 제2 층(예; 저면층)은 제2 미세 다공층 물질을 포함한다. 예를 들면, 막은 막의 측면 방향 및 기계 방향에 대략 수직인 축 상에서 위에서 보았을 때 평면형 최상층 및 최상층에 의해 가려진 저면층을 가진다. 또 다른 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 3개 이상의 층을 포함하고, 여기서 외부층("표면" 또는 "스킨"층이라고도 함)은 제1 미세 다공층 물질을 포함하고, 하나 이상의 중간층은 제2 미세 다공층 물질을 포함한다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 2개 층을 포함하는 관련된 실시예에서, 제1층은 (필수적으로) 제1 미세 다공층 물질로 구성되고, 제2층은 (필수적으로) 제2 미세 다공층 물질로 구성된다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 3개 이상의 층을 포함하는 관련된 실시예에서, 외부층은 (필수적으로) 제1 미세 다공층 물질로 구성되고, 하나 이상의 중간층은 (필수적으로) 제2 미세 다공층 물질로 구성된다. 이 막은 폴리올레핀을 포함하므로 "폴리올레핀 막"이라고 한다. 이 막은 폴리올레핀을 단독으로 포함할 수 있으나 반드시 그러한 것은 아니며, 폴리올레핀 및 폴리올레핀이 아닌 물질을 포함하는 막도 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0075] 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 3개 이상의 층을 포함하는 또 다른 실시예에서, 표면층은 제2 미세 다공층 물질을 포함하고(또는 (필수적으로) 구성되고), 하나 이상의 중간층은 제1 미세 다공층 물질을 포함한다(또는 (필수적으로) 구성된다).
- [0076] 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 3개 이상의 층을 가질 때, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 제1 미세 다공층 물질을 포함하는 하나 이상의 층과 제2 미세 다공층 물질을 포함하는 하나 이상의 층을 가진다.
- [0077] 제1 및 제2 미세 다공층 물질은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함한다. 제1 미세 다공층 물질은 제2 미세 다공층 물질보다 다량의 폴리에틸렌을 포함하고, 폴리올레핀 다층 미세 다공막 내 폴리에틸렌의 총량은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 중량을 기준으로 61 중량% 이상이다. 선택적으로, 폴리올레핀 다층 미세 다공막 내 폴리에틸렌의 총량은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 중량을 기준으로 약 61 중량% 내지 약 95 중량%, 또는 약 70 중량% 내지 약 90 중량%이다. 제1 미세 다공층 물질 내 폴리에틸렌의 양은 제1 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 약 80 중량% 이상이다. 선택적으로, 제1 미세 다공층 물질 내 폴리에틸렌의 양은 제1 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 약 80 중량% 내지 약 99.5 중량%이다. 제2 미세 다공층 물질 내 폴리에틸렌의 양은 제2 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 약 50 중량% 이상이다. 선택적으로, 제2 미세 다공층 물질 내 폴리에틸렌의 양은 제2 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 약 50 중량% 내지 약 85 중량%이다.
- [0078] 일 실시예로서 제1 미세 다공층 물질은 제1 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 약 85 중량% 내지 약 99 중량%의 폴리에틸렌을 포함한다. 제2 미세 다공층 물질은 제2 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 약 60 중량% 내지 약 83 중량%의 폴리에틸렌을 포함한다. 이 실시예에서, 제1 미세 다공층 물질은 제2 미세 다공층 물질 내 폴리에틸렌 양보다 (제1 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로) 약 5 중량% 이상 과량의 폴리에틸렌을 포함한다. 다시 말해서 제1 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 한 제1 미세 다공층 물질 내 폴리에틸렌의 중량%가 제2 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 한 제2 미세 다공층 물질 내 폴리에틸렌의 중량%를 5 중량% 이상 초과한다.
- [0079] 일 실시예로서 제1 미세 다공층 물질은 제1 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 적어도 약 85 중량% 이상의 제1 폴리에틸렌 및 약 15 중량% 이하의 제2 폴리에틸렌을 포함한다. 제1 폴리에틸렌은 예컨대, 고밀도 폴리에틸렌 ("HDPE")이고, 제2 폴리에틸렌은 예컨대, 초고분자량 폴리에틸렌 ("UHMWPE")일 수 있다. 선택적으로, 제1 미세 다공층 물질 내 폴리에틸렌은 제2 폴리에틸렌과의 균형을 맞추면서, 제1 미세 다공층 물질의 중량을 기준

으로 약 91 중량% 이상의 제1 폴리에틸렌을 포함한다. 다른 실시예로서 제1 미세 다공층 물질 내 제1 폴리에틸렌의 양은 제1 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 약 94 중량% 내지 약 97 중량%인 반면, 제1 미세 다공층 물질 내 제2 폴리에틸렌의 양은 제1 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 약 6 중량% 내지 약 3 중량%이다.

[0080] 일 실시예로서 제2 미세 다공층 물질은 제1 폴리에틸렌을 포함한다. 다른 실시예로서 제2 미세 다공층 물질 내 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌으로 (필수적으로) 구성된다. 다시 말해서 일 실시예로서 제2 미세 다공층 물질은 제1 폴리에틸렌을 단독으로 (예컨대, HDPE 단독) 포함한다. 다른 실시예로서 제2 미세 다공층 물질은 제1 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함한다. 예를 들어, 일 실시예에서 제2 미세 다공층 물질은 제2 미세 다공층 물질의 중량으로 기준으로 약 15 중량% 이하의 UHMWPE 및 약 85 중량% 이상의 HDPE를 포함한다. 관련 실시예로서 제2 미세 다공층 물질 내 초고분자량 폴리에틸렌의 양은 제2 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 약 9 중량% 이하, 또는 약 6 중량% 이하이다.

[0081] 예를 들어, 일 실시예로서 폴리에틸렌 다층 미세 다공막은 제1 및 제2 미세 다공층 물질을 포함하며, 여기서 제1 미세 다공층 물질 내 폴리에틸렌은, 중량-평균 분자량이 약 1×10^6 이상인 초고분자량 폴리에틸렌 (UHMWPE) 10 중량% 이하 및 중량-평균 분자량이 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 고밀도 폴리에틸렌 90 중량% 이상을 포함하고, 제2 미세 다공층 물질 내 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)이다.

[0082] 이하 제1 및 제2 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌에 관하여 상세히 기술한다.

[0083] A. 제1 폴리에틸렌

[0084] 일 실시예로서 제1 폴리에틸렌은 Mw가 1×10^6 미만, 예를 들어 Mw가 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 폴리에틸렌이다. 선택적으로, 제1 폴리에틸렌은 HDPE, 고밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌 또는 사슬형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상일 수 있다. 고밀도 폴리에틸렌의 Mw는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 약 1×10^5 내지 약 5×10^5 , 또는 약 2×10^5 내지 약 4×10^5 일 수 있다. 일 실시예로서 제1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제3 α -올레핀(일반적으로 에틸렌의 양에 비해 상대적으로 소량임) 및 에틸렌의 공중합체 중 적어도 하나이다. 이러한 공중합체는 싱글 사이트 촉매(single-site catalyst)에 의해 제조된다.

[0085] B. 제2 폴리에틸렌

[0086] 일 실시예로서 제2 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^6 이상인 폴리에틸렌이며, 예를 들어, 제2 폴리에틸렌은 UHMWPE일 수 있다. 일 실시예에서 제2 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 에틸렌 및 일반적으로 에틸렌의 양에 비해 상대적으로 소량인 제4 α -올레핀의 공중합체 중 적어도 하나이다. 제4 α -올레핀은 예를 들어, 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 또는 스티렌 중 하나 이상일 수 있다. 제2 폴리에틸렌의 Mw는 특별히 한정되지 않지만, 약 1×10^6 내지 약 15×10^6 , 또는 약 1×10^6 내지 약 5×10^6 , 또는 약 1×10^6 내지 약 3×10^6 일 수 있다.

[0087] C. 폴리프로필렌

[0088] 제1 및 제2 미세 다공층 물질은 폴리에틸렌 이외에 폴리프로필렌을 더 포함한다. 폴리프로필렌은 예를 들어, (i) 프로필렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌과 제5 올레핀의 공중합체 중 하나 이상일 수 있다. 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다. 제5 올레핀은 예컨대, 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 및 스티렌 등과 같은 α -올레핀; 및 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔 등과 같은 디올레핀 중 하나 이상일 수 있다. 제5 올레핀은 공중합체에서 바람직하게는 내열성, 내압성, 내열수축성 등과 같은 다층 미세 다공막의 물성에 부정적인 영향을 미치지 않는 범위의 양으로 존재한다. 예를 들어, 제5 올레핀의 양은 전체 공중합체 100몰%를 기준으로 10몰% 미만이다. 폴리프로필렌은 선택적으로 다음 특성을 하나 이상 가질 수 있다: (i) 폴리프로필렌은 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 , 또는 약 3×10^5 내지 약 3×10^6 의 Mw를 가진다; (ii) 폴리프로필렌은 약 1.01 내지 약 100, 또는 약 1.1 내지 약 50의 Mw/Mn를 가진다; (iii) 폴리프로필렌의 입체규칙도(tacticity)는 동일배열(isotactic)이다; (iv) 폴리프로필렌은 적어도 약 90 Joules/gram의 용융열을 가진다; (v) 폴리프로필렌은 적어도 약 160°C의 용융 피크(2차 용융)를 가진다, (vi) 폴리프로필렌은 약 230°C의 온도 및 25 sec⁻¹의 변형율 조건에서 측정시 적어도 약 15의

트루톤(Trouton) 비율을 가진다; 및/또는 (vii) 폴리프로필렌은 230℃의 온도 및 25 sec⁻¹의 변형율 조건에서 측정시 적어도 약 50,000 Pa sec의 연신 점도(elongational viscosity)를 가진다.

- [0089] 이하 제1 및 제2 층 물질의 조성 및 막에 대해 상세히 기술한다. 일 실시예로서 제1 미세 다공층 물질 내 폴리에틸렌은 독립적으로 선택되는 하기 특성들을 하나 이상 가지는 것을 특징으로 한다:
- [0090] (1) 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 1×10^7 또는 약 1×10^5 내지 약 5×10^6 , 또는 약 2×10^5 내지 약 3×10^6 이다.
- [0091] (2) 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 제1 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0092] (3) 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌으로 (필수적으로) 구성된다.
- [0093] (4) 제1 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌 또는 사슬형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상이다.
- [0094] (5) 제1 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^5 내지 약 5×10^5 , 또는 약 2×10^5 내지 약 4×10^5 인 고밀도 폴리에틸렌이다.
- [0095] (6) 제1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제3 α -올레핀 및 에틸렌의 공중합체 중 적어도 하나이다.
- [0096] (7) 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌 및 Mw가 약 1×10^6 이상인 제2 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0097] (8) 제2 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^6 내지 약 15×10^6 , 또는 선택적으로 약 1×10^6 내지 약 5×10^6 , 또는 선택적으로 약 1×10^6 내지 약 3×10^6 이다.
- [0098] (9) 제2 폴리에틸렌은 초고분자량 폴리에틸렌이다.
- [0099] (10) 제2 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제4 α -올레핀 및 에틸렌의 공중합체 중 적어도 하나이다.
- [0100] (11) 제2 폴리에틸렌은 제1 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 15 중량% 이하의 양으로 제1 미세 다공층에 존재한다.
- [0101] (12) 폴리에틸렌은 분자량 분포 ("Mw/Mn")가 약 5 내지 약 300, 또는 약 5 내지 약 100, 또는 선택적으로 약 5 내지 약 30이다.
- [0102] (13) 제1 미세 다공층 내 폴리에틸렌의 양은 제1 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 80 중량% 내지 약 99.5 중량%이다.
- [0103] 일 예로, 제1 또는 제2 미세 다공막 물질 내 폴리프로필렌은 하기로부터 독립적으로 선택되는 성질을 하나 이상 가질 수 있다:
- [0104] (14) 폴리프로필렌은 (i) 프로필렌의 단독 중합체 또는 (ii) 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 및 1,9-데카디엔과 같은 하나 이상의 α -올레핀으로부터 선택되는 제5 올레핀과 프로필렌의 공중합체 중 하나 이상이다.
- [0105] (15) 폴리프로필렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 , 또는 약 3×10^5 내지 약 3×10^6 이다.
- [0106] (16) 폴리프로필렌은 Mw/Mn이 약 1.01 내지 약 100, 또는 약 1.1 내지 약 50이다.
- [0107] 일 예로 폴리에틸렌은 하기로부터 독립적으로 선택되는 성질을 하나 이상 가질 수 있다:
- [0108] (17) 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 1×10^7 , 또는 약 1×10^5 내지 약 5×10^6 , 또는 약 2×10^5 내지 약 3×10^6 인 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0109] (18) 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 제1 폴리에틸렌을 포함한다.

- [0110] (19) 폴리에틸렌은, 제1 폴리에틸렌으로 (필수적으로) 구성된다.
- [0111] (20) 제1 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌 또는 사슬형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상이다.
- [0112] (21) 제1 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^5 내지 약 5×10^5 , 또는 약 2×10^5 내지 약 4×10^5 인 고밀도 폴리에틸렌을 하나 이상 포함한다.
- [0113] (22) 제1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제3 α -올레핀 및 에틸렌의 공중합체 중 적어도 하나이다.
- [0114] (23) 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌 및 Mw가 약 1×10^6 이상인 제2 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0115] (24) 제2 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^6 내지 약 15×10^6 , 또는 선택적으로 약 1×10^6 내지 약 5×10^6 , 또는 선택적으로 약 1×10^6 내지 약 3×10^6 이다.
- [0116] (25) 제2 폴리에틸렌은 초고분자량 폴리에틸렌이다.
- [0117] (26) 제2 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제4 α -올레핀 및 에틸렌의 공중합체 중 적어도 하나이다.
- [0118] (27) 제2 폴리에틸렌은 제2 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 15 중량% 이하, 약 9 중량% 이하, 또는 약 6 중량% 이하의 양으로 제2 미세 다공층에 존재한다.
- [0119] (28) 폴리에틸렌은 분자량 분포 ("Mw/Mn")가 약 5 내지 약 300, 또는 약 5 내지 약 100, 또는 선택적으로 약 5 내지 약 30이다.
- [0120] (29) 제2 미세 다공층 내 폴리에틸렌의 양은 제2 미세 다공층의 중량을 기준으로 약 60 중량% 내지 약 83 중량%, 또는 약 65 중량% 내지 약 80 중량%이다.
- [0121] [2] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조에 사용되는 물질
- [0122] A. 제1 미세 다공층 물질의 제조에 사용되는 중합체 수지
- [0123] 일 실시예로서 제1 미세 다공층 물질은 제1 폴리올레핀 용액으로부터 제조된다. 제1 폴리올레핀 용액은 제1 폴리올레핀 조성물 및 제1 공정 용매를 포함한다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하는 공정이므로, 공정 용매는 또한 희석제 또는 성막용 용제라고도 한다. 제1 폴리올레핀 조성물은 제1 폴리에틸렌 수지 및 제1 폴리프로필렌 수지를 포함한다. 제1 폴리올레핀 조성물 내 제1 폴리에틸렌 수지의 양은 제1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 80 중량% 이상이다. 이하 제1 폴리올레핀 조성물의 제조에 사용되는 수지에 관하여 상세히 기술한다.
- [0124] (1) 제1 폴리에틸렌 수지
- [0125] 일 실시예로서 제1 폴리에틸렌 수지는 상기 단락 [I]에서 기술한 제1 폴리에틸렌을 포함한다. 다른 실시예로서 제1 폴리에틸렌 수지는 제1 폴리에틸렌 및 상기 단락 [I]에서 기술한 제2 폴리에틸렌을 포함한다. 예를 들어, 제1 폴리에틸렌 수지는 UHMWPE (HDPE 등)보다 Mw가 낮은 폴리에틸렌 수지 및 UHMWPE 수지의 혼합물일 수 있다. 제1 폴리에틸렌 수지의 Mw는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 약 1×10^4 내지 약 1×10^7 또는 약 1×10^5 내지 약 5×10^6 , 또는 약 2×10^5 내지 약 3×10^6 이다. 제1 폴리에틸렌 수지가 UHMWPE를 포함하는 경우, UHMWPE의 양은 통상 제1 폴리에틸렌 수지의 중량을 기준으로 약 15 중량%를 초과하지 않으며, 또는 선택적으로 약 9 중량%를 초과하지 않는다. 예를 들어, 제1 폴리에틸렌 수지 내 UHMWPE의 양은 제1 폴리에틸렌 수지의 중량을 기준으로 약 3 중량% 내지 약 6 중량%일 수 있다.
- [0126] 제1 폴리에틸렌 수지 내 폴리에틸렌의 분자량 분포 (Mw/Mn)는 특별히 한정되지 않는다. Mw/Mn은 분자량 분포의 척도이며, 이 값이 클수록 분자량 분포의 폭은 크다. 제1 폴리에틸렌 수지 내 폴리에틸렌의 Mw/Mn는 특별히 한정되지 않지만, 약 5 내지 약 300, 또는 약 5 내지 약 100, 또는 약 5 내지 약 30일 수 있다. Mw/Mn가 5 미만이면 제1 폴리에틸렌 수지의 압출이 곤란하다. 한편, Mw/Mn이 300을 초과하면 다층 미세 다공막의 강도 저하를 초래한다. 제1 폴리에틸렌 수지의 원하는 Mw/Mn 비를 얻기 위해 다단 중합이 이용될 수 있다. 예를 들어, 다단 중합법으로서는, 1단에서 상대적으로 고분자량 중합체 성분을 생성하고, 2단에서 상대적으로 저분자량 중

합체 성분을 생성하는 2단 중합이 이용될 수 있다. 반드시 그러한 것은 아니나, 예를 들어, 제1 폴리에틸렌 수지가 제1 폴리에틸렌을 포함할 때 이 방법을 사용할 수 있다. 제1 폴리에틸렌 수지가 제1 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함하면, 폴리에틸렌 수지의 Mw/Mn 비는 제1 및 제2 폴리에틸렌의 상대적인 양 및 분자량에 의해 적절하게 조정할 수 있다.

[0127] (2) 제1 폴리프로필렌 수지

[0128] 제1 폴리올레핀 조성물은 제1 폴리에틸렌 수지 이외에 제1 폴리프로필렌 수지를 추가로 포함한다. 제1 폴리프로필렌 수지는 예를 들어, (i) 프로필렌의 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌 및 제5 올레핀의 공중합체 중 하나 이상일 수 있다. 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다. 제5 올레핀은 예컨대, 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 및 스티렌 등과 같은 α -올레핀; 및 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔 등과 같은 디올레핀 중 하나 이상일 수 있다. 제5 올레핀은 공중합체에서 바람직하게는 내열성, 내압성, 내열수축성 등과 같은 다층 미세 다공막의 물성에 부정적인 영향을 미치지 않는 범위의 양으로 존재한다. 예를 들어, 제5 올레핀의 양은 전체 공중합체 100몰%를 기준으로 10몰% 미만이다.

[0129] 제1 폴리프로필렌 수지 내 폴리프로필렌의 Mw는 특별히 한정되지 않지만, 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 , 또는 약 3×10^5 내지 약 3×10^6 일 수 있다. 제1 폴리프로필렌 수지 내 폴리프로필렌의 Mw/Mn은 특별히 한정되지 않지만, 약 1.01 내지 약 100, 또는 약 1.1 내지 약 50일 수 있다.

[0130] (3) 성형

[0131] 일 실시예로서 제1 폴리올레핀 조성물 내 제1 폴리에틸렌 수지의 양은 제1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 80 중량% 내지 약 99.5 중량%이다. 제1 폴리에틸렌 수지의 양이 약 80 중량% 미만이면, 비교적 낮은 섀다운 온도 및 비교적 빠른 섀다운 속도를 가지는 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기 곤란하다. 제1 폴리에틸렌 수지의 양이 99.5 중량%를 초과하면, 멜트다운 온도가 비교적 높은 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기 곤란하다. 일 실시예로서 제1 폴리올레핀 조성물 내 제1 폴리에틸렌 수지의 양은 제1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 85 중량% 내지 약 99 중량%, 또는 약 87 중량% 내지 약 98 중량%이다.

[0132] B. 제2 미세 다공층 물질의 제조에 사용되는 중합체 수지

[0133] 일 실시예로서 제2 미세 다공층 물질은 제1 폴리올레핀 용액으로부터 독립적으로 선택되는 제2 폴리올레핀 용액으로부터 제조된다. 제2 폴리올레핀 용액은 제2 폴리올레핀 조성물 및 제1 공정 용매와 동일할 수 있는 제2 공정 용매를 포함한다. 제1 폴리올레핀 용액의 경우와 마찬가지로, 제2 공정 용매는 제2 성막용 용제 또는 제2 회석제라고도 할 수 있다. 일 실시예로서 제2 폴리올레핀 조성물은 제2 폴리에틸렌 수지 및 제2 폴리프로필렌 수지를 포함한다. 예를 들어, 제2 폴리올레핀 조성물 내 제2 폴리에틸렌 수지의 양은 제2 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 50 중량% 내지 약 85 중량%이다. 제2 폴리올레핀 조성물 내 제2 폴리에틸렌 수지의 양이 약 50 중량% 미만이면, 비교적 고무과성인 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조가 곤란하다. 제2 폴리올레핀 조성물 내 제2 폴리에틸렌 수지의 양이 약 85 중량%를 초과하면, 멜트다운 온도가 비교적 높은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조가 곤란하다. 일 실시예에서 제2 폴리올레핀 조성물 내 제2 폴리에틸렌 수지의 양은 제2 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 60 중량% 내지 약 83 중량%, 또는 약 65 중량% 내지 약 80 중량%이다.

[0134] 제2 폴리에틸렌 수지는 예컨대, (i) 제1 폴리에틸렌 또는 (ii) 제1 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함할 수 있다. 제2 폴리에틸렌 수지는 제1 폴리에틸렌 수지와 동일한 양의 동일 물질을 포함할 수 있지만, 제2 폴리에틸렌 수지는 일반적으로 제1 폴리에틸렌 수지로부터 독립적으로 선택되기 때문에 본 발명에서는 그러하지 아니다. 유사하게, 제2 폴리프로필렌 수지는 제1 폴리프로필렌 수지와 동일한 양의 동일 물질을 포함할 수 있다. 제2 폴리프로필렌 수지가 제1 폴리프로필렌 수지와 동일할 수 있지만, 제2 폴리프로필렌 수지는 일반적으로 제1 폴리프로필렌 수지로부터 독립적으로 선택되기 때문에 본 발명에서는 그러하지 아니하다.

[0135] 이론적인 것에 제한되고자 하는 것은 아니지만, 제1 및/또는 제2 폴리에틸렌 수지가 제1 폴리에틸렌을 단독으로 포함하면(예컨대, HDPE만 포함하고 UHMWPE는 포함하지 않으면), 두께가 균일한 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 어렵지 않게 제조할 수 있다. 일 실시예로서 제2 폴리에틸렌 수지가 제1 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함하는 경우, 제2 폴리에틸렌 수지 내 제2 폴리에틸렌의 양은 제2 폴리에틸렌 수지의 중량을 기준으로 선택적으로 약 15 중량% 이하, 또는 약 9 중량% 이하, 또는 약 6 중량% 이하이다.

[0136] C. 제3 폴리올레핀

- [0137] 반드시 그러한 것은 아니나 제1 및 제2 폴리올레핀 조성물은 각각 폴리부텐-1, 폴리펜텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리헥센-1, 폴리옥텐-1, 폴리비닐아세테이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌 및 에틸렌· α -올레핀 공중합체 (에틸렌-프로필렌 공중합체는 제외)로 이루어진 군으로부터 선택되는 제3 폴리올레핀을 추가로 포함할 수 있다. 일 실시예로서 제3 폴리올레핀이 사용되는 경우, 제3 폴리올레핀의 Mw는 예를 들어, 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 일 수 있다. 제1 및/또는 제2 폴리올레핀 조성물은 제3 폴리올레핀 이외에 예컨대, Mw가 약 1×10^3 내지 약 1×10^4 인 폴리에틸렌 왁스를 추가로 포함할 수 있다. 폴리에틸렌 왁스가 사용되는 경우, 다층 미세 다공막의 바람직한 물성 (예컨대 펠트다운, 섯다운 등)에 손상을 초래하지 않는 범위로 사용된다. 제3 폴리올레핀은 폴리부텐-1, 폴리펜텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리헥센-1, 폴리옥텐-1, 폴리비닐아세테이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 및 폴리스티렌 중 하나 이상이며, 제3 폴리올레핀은 단독 중합체일 필요는 없지만, 다른 α -올레핀을 포함하는 공중합체일 수 있다.
- [0138] D. 제1 및 제2 폴리올레핀 조성물에 사용되는 폴리에틸렌 수지의 양
- [0139] 폴리올레핀 다층 미세 다공막 내 제1 미세 다공층 물질은 제2 미세 다공층 물질에 비해 고농도의 폴리에틸렌을 포함해야 하므로, 제1 폴리올레핀 용액에서 폴리에틸렌의 농도는 통상 제2 폴리올레핀 용액의 폴리에틸렌 농도에 비해 고농도이다. 따라서, 일 실시예로서 특히 제1 폴리올레핀 용액 내 제1 성막용 용매의 농도가 제2 폴리올레핀 용액 내 제2 성막용 용매의 농도가 거의 동일한 경우, 제1 폴리올레핀 조성물은 통상 제2 폴리올레핀 조성물에 비해 고농도의 폴리에틸렌을 포함한다. 제1 폴리올레핀 조성물에 사용되는 폴리에틸렌 수지의 상대량이 제2 폴리올레핀 조성물에서 사용되는 폴리에틸렌 수지의 상대량 이하일 때, 적절히 밸런스를 이룬 섯다운 온도, 섯다운 속도, 및 펠트다운 온도를 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기 곤란할 수 있다. 일 실시예로서 제1 폴리올레핀 조성물에 사용되는 폴리에틸렌 수지의 상대량은 제2 폴리올레핀 조성물에서 사용되는 폴리에틸렌 수지의 상대량보다 제1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 적어도 약 5 중량%, 또는 적어도 약 8중량%를 초과한다.
- [0140] E. 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조에 사용되는 폴리에틸렌 수지의 총량
- [0141] 일 실시예로서 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조에 사용되는 폴리에틸렌 수지의 총량은 제1 및 제2 폴리에틸렌 수지의 결합량을 기준으로 약 61 중량% 이상이거나, 또는 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 중량을 기준으로 약 61 중량% 이상이다. 폴리에틸렌의 총량이 약 61 중량% 미만이면, 비교적 낮은 섯다운 온도 및 비교적 빠른 섯다운 속도를 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조가 곤란하다. 폴리에틸렌의 총량이 약 95 중량%를 초과하면, 펠트다운 온도가 비교적 높은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조가 곤란하다. 일 실시예로서 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조에 사용되는 폴리에틸렌의 총량은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 중량을 기준으로 약 70 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 약 80 중량% 내지 약 90 중량%이다.
- [0142] 다층 미세 다공막은 통상 폴리올레핀 용액의 제조에 사용되는 폴리올레핀을 포함한다. 또한 소량의 세정 용매 및/또는 공정 용매가 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 1 wt% 미만으로 존재할 수 있다. 공정 중 약간의 폴리올레핀 분자량 분해가 발생할 수 있으나, 수용가능한 정도이다. 일 실시예로, 공정 중 분자량이 분해됨에 따라, 막 내 폴리올레핀의 Mw/Mn 값이 폴리올레핀 용액의 Mw/Mn과 약 50% 이하, 또는 약 1% 이하, 또는 약 0.1% 이하로 차이가 난다.
- [0143] [3] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법
- [0144] 일 실시예로서 폴리올레핀 미세 다공막은 2층 막이다. 다른 실시예로 폴리올레핀 미세 다공막은 3층 이상을 가진다. 간략히 설명하기 위해 이하 2층 및 3층막을 중심으로 기술하지만, 당업자는 동일한 기술이 4층 이상 막 또는 그의 제조에도 적용될 수 있다는 것을 이해할 것이다.
- [0145] 일 실시예로서 3층 폴리올레핀 미세 다공막은, 폴리올레핀 미세 다공막의 외부층을 구성하는 제1 및 제3 미세 다공층과, 제1 및 제3 층 사이에 (선택적으로 평면적으로 접촉하여) 개재되어 있는 제2 층을 포함한다. 일 실시예로서, 제1 및 제3 층은 제1 폴리올레핀 용액으로부터 제조되고, 제2 (또는 내부) 층은 제2 폴리올레핀 용액으로부터 제조된다. 다른 실시예로서, 제1 및 제3 층은 제2 폴리올레핀 용액으로부터 제조되고 제2 층은 제1 폴리올레핀 용액으로부터 제조된다.
- [0146] 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하는데 사용되는 폴리에틸렌 수지의 총량이 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 중량을 기준으로 약 61 중량% 내지 약 95 중량% 범위인 한, 층의 순서 및 폴리에틸렌 함량은 특별히 한정되지 않는다.

- [0147] A. 제1 제조 방법
- [0148] 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기 위한 제1 방법은, (1) 제1 폴리올레핀 조성물과 성막용 용매를 (용융-혼련에 의해) 결합하여 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 제2 폴리올레핀 조성물과 제2 성막용 용매를 결합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (3) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 적어도 하나의 다이를 통해 (바람직하게는 동시에) 압출하여 압출물을 제조하는 단계, (4) 상기 압출물을 냉각하여 냉각된 압출물, 즉, 다층의 겔상 시트(gel-like sheet)를 제조하는 단계, (5) 상기 다층의 겔상 시트로부터 성막용 용매를 제거하여 용매가 제거된 겔상 시트를 제조하는 단계, 및 (6) 상기 용매가 제거된 겔상 시트를 건조하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하는 단계를 포함한다. 필요에 따라 선택적으로 연신 단계 (7), 및 선택적인 열용매 처리 단계 (8) 등을 상기 단계 (4) 및 (5) 중간에 행할 수 있다. 단계 (6) 이후, 필요에 따라 선택적으로 다층 미세 다공막의 연신 단계 (9), 열처리 단계 (10), 전리 방사에 의한 가교 처리 단계 (11), 및 친수화 처리 단계 (12) 등을 행할 수 있다.
- [0149] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조
- [0150] 제1 폴리올레핀 조성물은 예컨대, 건조 혼합 또는 용융 혼련에 의해 적절한 성막용 용제와 결합되어 폴리올레핀 용액을 제조할 수 있는, 전술한 폴리올레핀 수지를 포함한다. 선택적으로, 제1 폴리올레핀 용액은 폴리올레핀 미세 다공막의 원하는 특성을 현저하게 손상하지 않는 범위에서 하나 이상의 향산화제, 실리케이트 미세 분말 (공극 형성제) 등과 같은 각종 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0151] 제1 성막용 용매는 바람직하게는 실온에서 액상인 용매이다. 이론적인 것에 제한되고자 하는 것은 아니지만, 제1 폴리올레핀 용액을 형성하는데 액체 용매를 사용하면, 상대적으로 고연신 배율에서 겔상 시트를 연신할 수 있는 것으로 이해된다. 일 실시예로서, 제1 성막용 용매로서는, 노난, 데칸, 데칼린(decalin), p-크실렌, 운데칸(undecane), 도데칸, 유동 파라핀 등과 같은 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소; 이들 탄화수소의 비등점과 대등한 비등점을 가진 미네랄 오일 증류물(mineral oil distillate); 및 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트 등과 같은 실온에서 액상인 프탈레이트를 들 수 있다. 일 실시예로서 액체 용매의 함유량이 안정적인 다층 겔상 시트를 얻기 위하여, 유동 파라핀과 같은 비휘발성 액상 용매를 단독 또는 다른 용매와 함께 이용할 수 있다. 선택적으로, 용융 혼련 상태에서는 폴리에틸렌과 혼합하지만 실온에서는 고체인 용매를 단독으로 또는 액체 용매와 함께 사용할 수 있다. 이러한 고체 용매로서는, 예컨대, 스테아릴 알콜, 세틸 알콜, 파라핀 왁스 등을 들 수 있다. 반드시 그러한 것은 아니나, 용매가 액체 용매를 포함하지 않는 경우에는 겔상 시트 또는 생성된 막을 균일하게 연신하기가 어려울 우려가 있다.
- [0152] 액체 용매의 점도는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 액체 용매의 점도는 25 °C의 온도에서 약 30 cSt 내지 약 500 cSt, 또는 약 30 cSt 내지 약 200 cSt일 수 있다. 반드시 그러한 것은 아니나, 25 °C에서의 점도가 약 30 cSt 미만이면 폴리올레핀 용액의 발포를 방지하기 어려워, 혼련이 곤란해진다. 한편 점도가 약 500 cSt를 초과하면 폴리올레핀 미세 다공막으로부터 액체 용매의 제거가 곤란해질 수 있다.
- [0153] 일 실시예로서, 제1 폴리올레핀 조성물의 제조에 사용되는 수지 등은 예컨대, 2축(double screw) 압출기 또는 혼합기에서 용융-혼련된다. 예를 들어, 2축 압출기와 같은 통상적인 압출기(또는 혼합기 또는 혼합기-압출기)가 수지 등이 결합하여 제1 폴리올레핀 조성물을 형성하는데 이용될 수 있다. 성막용 용매는 공정 중에 임의의 시점에서 폴리올레핀 조성물에 (또는 대안적으로 폴리올레핀 조성물을 제조하는데 사용되는 수지에) 첨가될 수 있다. 예를 들어, 일 예로 제1 폴리올레핀 조성물과 제1 성막용 용매가 용융-혼련되는 경우, (i) 용융-혼련 시작 전, (ii) 제1 폴리올레핀 조성물의 용융 혼련 중, 또는 (iii) 용융-혼련 후의 임의의 시점에서, 예컨대, 폴리올레핀 조성물을 용융-혼련하는데 사용되는 압출기 구역의 하류에 위치하는 압출기 구역 또는 제2 압출기에서, 성막용 용매를 용융-혼련되거나 부분적으로 용융-혼련된 폴리올레핀 조성물에 공급함으로써, 용매가 폴리올레핀 조성물에 (또는 그 성분)에 첨가될 수 있다.
- [0154] 용융-혼련 시, 용융-혼련 온도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 제1 폴리올레핀 용액의 용융-혼련 온도는 제1 폴리에틸렌 수지의 융점 T_{m1} 보다 약 10°C 높은 온도 내지 T_{m1} 보다 약 120°C 높은 온도 범위일 수 있다. 간단히 말해서, 상기 범위는 $T_{m1} + 10^{\circ}\text{C}$ 내지 $T_{m1} + 120^{\circ}\text{C}$ 로 표시될 수 있다. 일 실시예로서 제1 폴리에틸렌 수지의 융점이 약 130°C 내지 약 140°C인 경우, 용융-혼련 온도는 약 140°C 내지 약 250°C, 또는 약 170°C 내지 약 240°C 범위이다.
- [0155] 2축 압출기와 같은 압출기가 용융-혼련에 이용되는 경우, 축의 파라미터는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 2축 압출기의 축은 축 직경 D에 대한 축 길이 L의 비율인 L/D가 약 20 내지 약 100, 또는 약 35 내지 약

70일 수 있다. 이 파라미터는 특별히 한정되지 않지만 L/D가 약 20 미만이면 용융-혼련이 곤란해질 수 있고, L/D가 약 100를 초과하면 (바람직하지 못한 분자량 저하를 초래하는) 2축 압출기 내 폴리올레핀 용액의 과도한 잔류를 방지할 목적으로 압출기 속도를 더욱 빠르게 조정해야 한다. 2축 압출기의 실린더 (또는 보어(bore))의 내부 직경은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 약 40 mm 내지 약 100 mm일 수 있다.

[0156] 제1 폴리올레핀 용액 내 제1 폴리올레핀 조성물의 양은 특별히 한정되지 않는다. 일 실시예로, 제1 폴리올레핀 용액 내 제1 폴리올레핀 조성물의 양은 폴리올레핀 용액의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 75 중량%, 예를 들어 약 20 중량% 내지 약 70 중량%일 수 있다. 제1 폴리올레핀 용액 내 제1 폴리올레핀 조성물의 양은 특별히 한정되지 않지만, 약 1 중량% 미만이면 수용가능한 효율로 폴리올레핀 미세 다공막을 제조하는 것이 곤란해질 수 있다. 또한, 1 중량% 미만이면 압출시 다이 출구에서의 팽창 또는 넥인(neck-in)의 방지가 어려워, 제조 공정 중에 형성되는 막의 전구체에 해당하는 다층 겔상 시트를 형성하거나 지지하기 곤란해질 수 있다. 한편, 제1 폴리올레핀 조성물 용액의 양이 약 75 중량%를 초과하면 냉각된 다층 겔상 시트의 제조가 곤란해질 수 있다.

[0157] (2) 제2 폴리올레핀 용액의 제조

[0158] 제2 폴리올레핀 용액은 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는데 사용된 방법과 동일한 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 제2 폴리올레핀 용액은 제2 폴리올레핀 조성물을 제2 성막용 용매와 용융-혼련하여 제조할 수 있다. 제2 성막용 용매는 제1 성막용 용매와 동일한 용매 가운데 선택될 수 있다. 그리고 제2 성막용 용매는 제1 성막용 용매로부터 독립적으로 선택될 수 있고 (일반적으로는 선택되고), 제2 성막용 용매는 제1 성막용 용매와 동일할 수 있고, 그 함량은 제1 폴리올레핀 용액 중에 사용되는 제1 성막용 용매의 농도와 상대량이 동일할 수 있다.

[0159] 제2 폴리올레핀 조성물은 통상 제1 폴리올레핀 조성물로부터 독립적으로 선택된다. 제2 폴리올레핀 조성물은 제1 폴리올레핀 조성물과 동일한 수지 등 (예컨대, 동일한 폴리에틸렌 수지 또는 수지들, 및 동일한 폴리프로필렌 수지 또는 수지들)을 포함할 수 있는 제2 폴리에틸렌 수지를 포함한다. 제1 및 제2 미세 다공층 물질은 통상 조성이 상이하므로, 제2 폴리올레핀 조성물의 제조에 사용되는 제2 폴리에틸렌 수지 (또는 수지들) 및 제2 폴리프로필렌 수지 (또는 수지들)의 상대량과 수지 종류가 제1 폴리올레핀 조성물의 제조에 사용되는 제1 폴리에틸렌 수지 (또는 수지들) 및 제1 폴리프로필렌 수지 (또는 수지들)와는 상이할 수 있다.

[0160] 제2 폴리올레핀 용액의 용융-혼련 조건은 특별히 한정되지 않지만, 제2 폴리올레핀 용액의 용융-혼련 온도가 제2 폴리에틸렌 수지의 용점 T_m 보다 약 10℃ 높은 온도 내지 T_m 보다 120℃ 높은 온도 범위라는 점에서, 제1 폴리올레핀 조성물의 제조와 관련하여 전술된 용융-혼련 조건과는 구별된다.

[0161] (3) 압출

[0162] 일 실시예로서, 제1 폴리올레핀 용액이 제1 압출기로부터 제1 다이로 공급되고, 제2 폴리올레핀 용액이 제2 압출기로부터 제2 다이로 공급된다. 시트 형상의 적층된 압출물 (즉, 두께 방향에 비해 평면 방향으로 현저히 더 넓은 몸체)을 제1 및 제2 다이로부터 압출할 수 있다. 선택적으로, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액은, 제2 폴리올레핀 용액으로부터 형성된 제2 압출층의 평면과 제1 폴리올레핀 용액으로부터 형성된 제1 압출층의 평면이 접촉한 상태로 제1 및 제2 다이로부터 공압출된다. 압출물의 평면은 압출물의 기계 방향 (MD)에서 제1 벡터로, 압출물의 측면 방향 (TD)에서 제2 벡터로 정의될 수 있다.

[0163] 일 실시예로서, 예를 들어 제1 다이 및 제2 다이가, 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 다이 어셈블리의 구역과 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 다이 어셈블리의 제2 구역 사이를 일부 공유하는 경우와 같이, 다이 어셈블리가 제1 및 제2 다이를 포함하는 경우에는 다이 어셈블리가 사용된다.

[0164] 다른 실시예로서, 제1 또는 제2 폴리올레핀 용액을 다이에 공급하는 압출기와 각각 연결된 다수의 다이가 사용된다. 예를 들어, 일 실시예로서 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 제1 압출기가 제1 다이 및 제3 다이에 연결되고, 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 제2 압출기가 제2 다이에 연결된다. 전술한 실시예의 경우와 같이, 생성된 적층 압출물은 제1, 제2 및 제3 다이로부터 (예컨대, 동시에) 공압출되어, 제1 폴리올레핀 용액으로부터 제조되는 표면층 (예컨대, 최상층 및 저면층)을 구성하는 제1 및 제3 층; 및 이러한 제1 및 제3 층과 평면 접촉하여 그 사이에 개재되는 압출물의 중간 또는 중앙층을 구성하는 제2 층(여기서 제2 층은 제2 폴리올레핀 용액으로부터 제조됨)을 포함하는, 적층 압출물을 형성한다.

[0165] 또 다른 실시예로서 동일한 다이 어셈블리가 사용되지만, 각 폴리올레핀 용액 함유 압출기가 다이에 역으로 연결되는데, 즉, 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 제2 압출기가 제1 다이 및 제3 다이에 연결되고, 제1 폴리올레

핀 용액을 포함하는 제1 압출기가 제2 다이에 연결된다.

[0166] 전술한 실시예에서 다이 압출은 공지된 다이 압출 장치를 이용하여 행해질 수 있다. 예를 들어, 평탄형 다이 또는 인플레이션 다이를 압출에 사용할 수 있다. 다층 겔상 시트의 공압출에 유용한 일 실시예로서, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액이 다층 압출 다이에 있는 분리된 매니폴드에 공급되어, 다이 립 입구에서 적층되는 다중-매니폴드 압출법(multi-manifold extrusion)에 의해 수행될 수 있다. 또 다른 실시예로서, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액이 (미리) 층류(laminar flow)로 결합되어 다이에 공급되는 블록 압출법(block extrusion)에 의해 수행될 수 있다. 다중-매니폴드 및 블록법은 폴리올레핀 필름의 제조 분야에서 당업자에 공지되어 있으므로 (예컨대, 특허 문헌 JP06-122142A, JP06-106599A에 공지), 이들 방법은 통상적인 방법으로 생각되는바 본 명세서에서는 상세히 기술하지 않는다.

[0167] 다이의 선택은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 통상의 다층 시트 형성용 다이 또는 인플레이션(inflation) 다이가 사용될 수 있다. 다이 갭은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 다층 시트 형성용 다이인 경우, 다이 갭은 약 0.1mm 내지 약 5 mm이다. 다이 온도 및 압출 속도 역시 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 압출중 다이 온도가 약 140℃ 내지 약 250℃의 범위가 되도록 다이를 가열할 수 있다. 압출 속도는 예를 들어, 약 0.2 m/분 내지 약 15 m/분일 수 있다. 적층된 압출물 층의 두께는 독립적으로 선택될 수 있다. 예를 들어, 겔상 시트는 적층된 압출물의 내부층의 두께에 비해 상대적으로 두꺼운 표면층 (또는 "스킨" 층)을 가질 수 있다.

[0168] 2층 및 3층 압출물의 제조에 대한 실시예에서 압출에 관해 기술하였으나, 압출 단계는 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 전술한 실시예의 압출 방법을 이용하여 4층 이상의 다층 아바출물을 제조하는데 다수의 다이 및/또는 다이 어셈블리가 사용될 수 있다. 적층된 압출물에서, 각 표면층 또는 중간층을 제1 폴리올레핀 용액 및/또는 제2 폴리올레핀 용액을 이용하여 제조할 수 있다.

[0169] (4) 다층 겔상 시트의 성형

[0170] 다층 압출물은 예를 들어 냉각에 의해 다층 겔상 시트로 성형될 수 있다. 냉각 속도 및 냉각 온도는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 다층 겔상 시트의 냉각은 50℃/분 이상의 냉각 속도로 다층 겔상 시트의 온도(냉각 온도)가 다층 겔상 시트의 겔화 온도 이하가 될 때까지 수행된다. 일 실시예로서, 압출물은 약 25℃ 이하의 온도로 냉각되어 다층 겔상 시트를 형성한다. 이론적인 것에 제한되고자 하는 것은 아니지만, 적층된 압출물의 냉각은 성막용 용매 또는 용매들에 의해 분리된 제1 및 제2 폴리올레핀 용액의 마이크로상(micro-phase)을 고정시킨다. 일반적으로, 냉각 속도가 낮으면(예컨대 50℃/분 이하) 유사-셀 단위(pseudo-cell unit)가 더 큰 다층 겔상 시트가 형성되어, 고차(higher-order) 구조가 거칠어진다. 반대로, 냉각 속도가 높으면(예컨대, 80℃/분) 조밀한 셀 단위를 초래할 수 있다. 냉각 속도는 특별히 한정되지 않지만, 50℃/분 미만의 냉각 속도는 층 내 폴리올레핀 결정성을 증가시킬 수 있어서, 적합한 연신성을 가진 다층 겔상 시트를 제조하기 어려워진다. 냉각 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 시트 냉각 방법이 이용될 수 있다. 일 예로 냉각 방법으로서, 적층된 압출물을 냉풍, 냉각수 등의 냉매에 접촉시키는 방법이 포함된다. 또한 압출물을 냉매 등에 의해 냉각된 물과 접촉시키는 방법을 통하여 냉각시킬 수 있다.

[0171] (5) 제1 및 제2 성막용 용매의 제거

[0172] 일 실시예로서, 용매가 제거된 겔상 시트를 제조하기 위하여 제1 및 제2 성막용 용매의 적어도 일부분을 다층 겔상 시트로부터 제거(또는 이동)한다. 제1 및 제2 성막용 용매의 제거(세척 또는 이동)에 이동(displacing)(또는 "세정") 용매가 이용될 수 있다. 이론적인 것에 제한되고자 하는 것은 아니지만, 제1 폴리올레핀 용액 및 제2 폴리올레핀 용액 (즉, 제1 폴리올레핀 및 제2 폴리올레핀)으로부터 제조된 다층 겔상 시트의 폴리올레핀 상은 성막용 용매 상과 상분리되어 있으므로, 성막용 용매를 제거하면, 미세 삼차원 네트워크 구조를 형성하고 삼차원적, 불규칙적으로 연결된 공극을 가지는 피브릴로 구성된 다공막이 얻어지는 것으로 생각된다. 세정 용매는 제1 및/또는 제2 성막용 용매의 적어도 일부를 용해시키거나 이동시킬 수 있는 한, 특별히 한정되지 않는다. 적당한 세정 용매의 예로서는, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 포화 탄화수소; 염화메틸렌, 사염화탄소 등의 염소화탄화수소; 디에틸에테르, 디옥산 등의 에테르류; 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 트리플루오로에탄, C₆F₁₄, C₇F₁₆ 등의 직쇄형 플루오로카본; C₅H₃F₇ 등의 환형 하이드로플루오로카본; C₄F₉OCH₃, C₄F₉OC₂H₅ 등의 하이드로플루오로에테르; 및 C₄F₉OCF₃, C₄F₉OC₂F₅ 등의 퍼플루오로에테르 등의 하나 이상의 휘발성 용매를 들 수 있다.

[0173] 성막용 용매의 제거 방법은 특별히 한정되지 않으며, 통상의 용매 제거 방법을 포함하여, 용매의 상당량을 제거할 수 있는 임의의 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 다층 겔상 시트의 세정은 시트를 세정 용매에 침지하는 방법 및/또는 시트를 세정 용매로 샤워하는 방법에 의해 실시할 수 있다. 세정 용매의 양은 특별히 한정되지

않으나, 통상 성막용 용매의 제거를 위해 선택된 방법에 따라 달라진다. 예를 들어, 세정 용매의 양은 겔상 시트 중량에 대하여, 약 300 중량부 내지 약 30,000 중량부일 수 있다. 제거되는 성막용 용매의 양은 특별히 한정되지 않지만, 통상 제1 및 제2 성막용 용매의 적어도 대부분이 겔상 시트로부터 제거된다면, 양질의 (더욱 다공성인) 막을 제조할 수 있다. 일 실시예로서 다층 겔상 시트 내 성막용 용매의 잔류량이 겔상 시트의 중량을 기준으로 1중량% 미만이 될 때까지, 성막용 용매를 겔상 시트로부터 제거한다.

[0174] (6) 용매가 제거된 겔상 시트의 건조

[0175] 일 실시예로서, 성막용 용매의 적어도 일부를 제거하여 얻어진, 용매가 제거된 다층 겔상 시트는 세정 용매를 제거할 목적으로 건조된다. 가열 건조법, 공기(이동 공기) 건조법과 같은 공지된 방법을 포함하여, 세정 용매를 제거할 수 있는 임의의 건조 방법이 이용될 수 있다. 건조 중 겔상 시트의 온도 (즉, 건조 온도)는 특별히 한정되는 것은 아니나, 예컨대, 결정 분산 온도 T_{cd} 이하일 수 있다. T_{cd} 는 제1 폴리에틸렌 수지의 결정 분산 온도 T_{cd1} 및 제2 폴리에틸렌 수지 (사용 시)의 결정 분산 온도 T_{cd2} 의 합이다. 예를 들어, 건조 온도는 결정 분산 온도 T_{cd} 보다 5°C 이상 낮을 수 있다. 제1 및 제2 폴리에틸렌 수지의 결정 분산 온도는 ASTM D-4065에 따라 측정된 폴리에틸렌 수지의 키네틱 용융 점탄성의 온도 특성으로부터 측정될 수 있다. 일 실시예로서, 제1 또는 제2 폴리에틸렌 수지 중 하나 이상은 결정 분산 온도가 약 90 내지 약 100°C 이다.

[0176] 이에 제한되는 것은 아니나, 건조는, 건조된 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 건조 중량을 기준으로, 잔존 세정 용매가 5중량% 이하가 될 때까지 실시할 수 있다. 다른 실시예로서, 건조는 건조 중량을 기준으로 잔존 세정 용매가 3중량% 이하가 될 때까지 실시할 수 있다. 건조가 불충분하면, 다층 미세 다공막의 공극율이 저하된다. 이 경우, 건조 온도 및/또는 건조 시간을 증가시켜야 한다. 건조 등에 의해 세정 용매를 제거하면, 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 형성된다.

[0177] (7) 연신

[0178] 성막용 용매의 제거 단계 이전에 (즉 단계 5 이전에), 다층 겔상 시트를 연신하여 연신된 다층 겔상 시트를 제조할 수 있다. 다층 겔상 시트 내에 제1 및 제2 성막용 용매가 존재하면, 상대적으로 균일한 연신 배율을 얻을 수 있는 것으로 생각된다. 특히 연신을 시작할 때 또는 연신의 비교적 초기 단계에서 (예컨대 연신율이 50%를 달성하기 전에), 다층 겔상 시트를 가열하면 균일하게 연신할 수 있는 것으로 생각된다.

[0179] 연신 방법이나 연신 배율의 선택은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 다층 겔상 시트를 미리 정해진 배율로 (선택적으로 가열과 동시에) 연신할 수 있는 임의의 방법이 이용될 수 있다. 일 실시예로, 연신은 텐터 연신, 롤 연신, 또는 인플레이션 연신 (예컨대, 공기를 수반하여) 중 하나 이상에 의해 수행된다. 연신 방법의 선택은 중요하게 작용하지는 않으나, 연신은 (기계 또는 측면 방향으로) 1축 연신 또는 (기계 및 측면 방향 모두로) 2축 연신일 수 있다. 일 실시예로서, 2축 연신 (2축 방향(orientation)이라고도 함)의 경우, 동시 2축 연신, 1축과 함께 축차(sequential) 연신 (예를 들면, 우선 측면 방향으로 연신하고 이후에 기계 방향으로 연신) 또는 단단 연신 (예를 들면, 동시 2축 연신 및 축차 연신의 조합) 중 어느 것일 수 있다. 일 실시예로, 동시 2축 연신이 이용된다.

[0180] 연신 배율은 특별히 한정되지 않는다. 일 실시예로, 1축 연신의 경우, 선형 (linear) 연신 배율은 예컨대 약 2 배 이상, 또는 약 3 배 내지 약 30 배일 수 있다. 일 실시예로서 2축 연신에서는 임의의 평면 방향으로 선형 연신 배율이 예컨대, 약 3 배 이상일 수 있다. 다른 실시예로서, 연신으로부터의 면적 배율은 적어도 약 9 배 또는 적어도 약 16 배, 또는 적어도 약 25 배이다. 특별히 한정되는 것은 아니나, 연신에 의한 면적 배율이 약 9배 이상이면, 상대적으로 큰 핀 천공 강도를 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조할 수 있게 된다. 면적 배율이 400 배를 초과하면, 연신 장치를 조작하는데 제약이 생긴다.

[0181] 연신 중 다층 겔상 시트의 온도 (즉, 연신 온도)는 특별히 한정되지 않는다. 일 실시예로서, 연신 중 겔상 시트의 온도는 약 $(T_m + 10^{\circ}\text{C})$ 이하, 또는 선택적으로 T_{cd} 내지 T_m 의 범위 (여기서 T_m 은 제1 폴리에틸렌의 융점 T_{m1} 및 제2 폴리에틸렌 수지(사용 시)의 융점 T_{m2} 보다 낮음)일 수 있다. 이 파라미터는 특별히 한정되지 않지만, 연신 온도가 융점 $T_m + 10^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면, 제1 또는 제2 폴리에틸렌 중 적어도 하나가 연화되어, 연신에 의해 다층 겔상 시트 내 폴리올레핀의 분자쇄가 방향성을 잃게 된다. 그리고 연신 온도가 약 T_{cd} 미만이면, 제1 또는 제2 폴리에틸렌 중 적어도 하나의 연화가 불충분해져서, 연신 동안 다층 겔상 시트가 파손 또는 찢어지기 쉬워, 원하는 연신 배율을 달성하기 어려울 수 있다. 일 실시예로서, 연신 온도는 약 90°C 내지 약 140°C , 또는 약 100°C 내지 약 130°C 이다.

- [0182] 이론적인 것에 제한되고자 하는 것은 아니지만, 이상과 같은 연신에 의해 폴리에틸렌 라멜라(lamella) 사이에 개열이 일어나고, 폴리에틸렌상이 미세화되고, 다수의 피브릴이 형성되는 것으로 생각된다. 이러한 피브릴은 삼차원 네트워크 구조(삼차원적, 불규칙적으로 연결된 네트워크 구조)를 형성한다. 따라서, 연신에 의해 상대적으로 큰 공경을 가진 폴리오레핀 다층 미세 다공막의 기계적 강도가 상대적으로 향상된다. 이러한 폴리오레핀 미세 다공막은 특히 전지용 세퍼레이터에 적합한 것으로 생각된다.
- [0183] 선택적으로, 두께 방향(즉, 폴리오레핀 다층 미세 다공막의 수평면에 대략 직각인 방향)으로 온도 분포를 두어서 연신할 수도 있다. 이 경우, 폴리오레핀 다층 미세 다공막의 기계적 강도가 더욱 향상될 수 있다. 상세한 방법은 일본 특허 제3347854호에 기재되어 있다.
- [0184] (8) 열용매 처리 단계
- [0185] 반드시 그러한 것은 아니나, 다층 겔상 시트는 단계 (4) 및 (5) 사이에 열용매로 처리할 수 있다. 열용매 처리는 상대적으로 두꺼운 엽맥(leaf-vein)형 구조로 (다층 겔상 시트의 연신에 의해 형성되는 피브릴과 같은) 피브릴을 형성하는 것으로 생각된다. 이러한 구조는 상대적으로 고강도 및 고투과성인 다공성 다층 미세 다공막이 용이하게 제조되도록 한다. 용어 "엽맥형"은 피브릴이 네트워크 구조 내에 두꺼운 줄기와 이로부터 확장되는 얇은 피부를 가지는 구조를 의미한다. 보다 상세한 방법은 공개 문헌 제WO 2000/20493호에 기재되어 있다.
- [0186] (9) 다층 미세 다공막의 연신 ("건조 연신")
- [0187] 일 실시예로서, 단계 (6)의 건조된 다층 미세 다공막을 적어도 1축으로 연신할 수 있다. 연신 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 텐터법 등과 같은 공지된 연신법이 사용될 수 있다. 반드시 그러한 것은 아니나 막은 연신 중에 가열될 수 있다. 연신은 1축 연신일 수도 있고, 2축 연신일 수도 있으나, 특별히 한정되지는 않는다. 2축 연신의 경우, 연신이 양축 방향으로 동시에 실시되거나, 예컨대 우선 기계 방향으로 연신한 후 측면 방향으로 연신하는 방법처럼 순차적으로 실시될 수 있다. 일 실시예로, 동시 2축 연신이 사용된다. 상기 단계 (7)에서 다층 겔상 시트가 연신되는 경우, 본 단계 (9)에서의 건조된 폴리오레핀 다층 미세 다공막의 연신을 소위 건조 연신, 재연신 또는 건조 배열(orientation)이라고 할 수 있다.
- [0188] 연신 중 건조된 다층 미세 다공막의 온도 ("건조 연신 온도")는 특별히 한정되지 않는다. 일 실시예로서, 건조 연신 온도는 대략 용점 T_m 이하, 예를 들어 약 결정 분산 온도 T_{cd} 내지 약 용점 T_m 의 온도 범위이다. 건조 연신 온도가 T_m 을 초과하면, 건조된 폴리오레핀 다층 미세 다공막이 측면으로 연신되는 경우 특히 측면 방향으로, 비교적 균일한 공기 투과성을 가진 비교적 고내압성의 폴리오레핀 다층 미세 다공막의 제조가 곤란할 수 있다. 연신 온도가 T_{cd} 미만이면, 제1 및 제2 폴리오레핀의 연화가 불충분해져서, 연신 동안 막이 파손되기 쉽고, 균일하게 연신할 수 없다. 일 실시예로서, 건조 연신 온도는 약 90℃ 내지 약 135℃, 또는 약 95℃ 내지 약 130℃이다.
- [0189] 건조 연신에서 연신 배율은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 다층 미세 다공막의 연신 배율은 적어도 하나의 측면 (평면) 방향으로 약 1.1 배 내지 약 1.8 배일 수 있다. 따라서 1축 연신의 경우 연신 배율은 막이 연신되는 방향에 따라, 길이 방향 (즉, "기계 방향") 또는 측면 방향으로 약 1.1 배 내지 약 1.8 배일 수 있다. 또한 길이 및 폭 측면 방향 사이의 평면축을 따라 1축 연신할 수 있다.
- [0190] 일 실시예로서, 양 연신축을 따라, 예컨대 길이 및 측면 방향으로 배율을 약 1.1 배 내지 약 1.8 배로 하여, 2축 연신(즉, 2개의 평면축을 따라 수행되는 연신)한다. 길이 방향으로의 연신 배율은 측면 방향으로의 연신 배율과 동일할 필요는 없다. 다시 말해서, 2축 연신에서 연신 배율은 독립적으로 선택될 수 있다. 일 실시예로서, 건조 연신 배율은 양 연신 방향에서 동일하다. 그런데 재연신은 통상 연신된 다층 겔상 시트로부터 얻어진 긴 시트 형태의 다층 미세 다공막 상에서 이루어지므로, 재연신에서 MD 및 TD 방향은 다층 겔상 시트의 연신에서의 방향과 동일하다. 이는 다른 제조 방법에도 적용된다.
- [0191] (10) 열 처리
- [0192] 일 실시예로서, 건조된 다층 미세 다공막은 단계 (6) 이후에 열처리될 수 있다. 열처리는 건조된 폴리오레핀 다층 미세 다공막 내 폴리오레핀 결정을 안정화시켜, 라멜라를 균일하게 형성하는 것으로 생각된다. 일 실시예로서, 열 처리는 열고정(heat-setting) 및/또는 열완화 처리(annealing)를 포함한다. 열고정 처리는 텐터법 또는 롤러법과 같은 통상의 방법에 의해 행해질 수 있다. 열고정 중 건조된 폴리오레핀 다층 미세 다공막의 온도 (즉, "열고정 처리 온도")는 특별히 한정되지 않지만, T_{cd} 내지 약 T_m 의 온도 범위일 수 있다. 일 실시예로서, 열고정 온도는 대략 폴리오레핀 다층 미세 다공막의 건조 연신 온도 $\pm 5^\circ\text{C}$, 또는 대략 폴리오레핀 다층 미세 다

공막의 건조 연신 온도 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 이다.

[0193] 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 응력을 가하지 않고 열 처리한다는 점에서, 열완화 처리는 열고정과 구별된다. 열완화 처리 방법은 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 벨트 컨베이어 또는 에어 플로팅 방식(air-floating-type) 가열로를 사용하여 실시할 수 있다. 또한, 열고정 처리 후 텐터 클립을 느슨하게 하여 열완화 처리를 실시할 수도 있다. 열완화 처리 중 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 온도(즉, 열완화 처리 온도)는 특별히 한정되지는 않는다. 일 실시예로서, 열완화 처리 온도는 약 용점 T_m 이하, 또는 약 60°C 내지 ($T_m-10^{\circ}\text{C}$)의 온도 범위일 수 있다. 열완화 처리로 비교적 고투과성, 고강도인 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 용이하게 제조되는 것으로 생각된다.

[0194] (11) 가교 처리

[0195] 일 실시예로, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 단계 (6) 이후에 (예컨대, α 선, β 선, γ 선, 전자선 등의 전리 방사선의 조사에 의해) 가교 처리를 실시할 수도 있다. 가교 처리로 전자선 조사가 이용되는 경우, 예컨대, 약 100 내지 약 300kV의 가속 전압을 이용하여 전자선량이 약 0.1Mrad 내지 약 100Mrad일 수 있다. 가교 처리에 의해 멜트다운 온도가 충분히 상승된 폴리올레핀 미세 다공막이 용이하게 얻어질 수 있는 것으로 생각된다.

[0196] (12) 친수화 처리

[0197] 일 실시예로, 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 친수화 처리 (즉, 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 보다 친수화하는 처리)를 실시할 수도 있다. 친수화 처리는 모노머그래프트(monomer-grafting) 처리, 계면활성제 처리, 코로나 방전(corona-discharging) 처리 등에 의해 실시할 수 있다. 일 실시예로서, 모노머그래프트 처리는 가교 처리 후에 실시한다.

[0198] 계면활성제 처리의 경우, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제 및 양쪽이온계 계면활성제 중 임의의 계면활성제를 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 일 실시예로, 비이온계 계면활성제가 사용된다. 계면활성제 처리 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 계면활성제와 물 또는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 저급 알코올의 용액 중에 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 침지하거나, 닥터 블레이드법(doctor blade method)에 의해 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 용액으로 코팅할 수 있다.

[0199] B. 제2 제조 방법

[0200] 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기 위한 제2 방법은, (1) 제1 폴리올레핀 조성물과 성막용 용매를 (용융-혼련에 의해) 결합하여 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 제2 폴리올레핀 조성물과 제2 성막용 용매를 결합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (3) 상기 제1 폴리올레핀 용액을 제1 다이를 통하여, 제2 용액을 제2 다이를 통하여 압출한 후 압출된 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 적층하여 다층 압출물을 제조하는 단계, (4) 상기 다층 압출물을 냉각하여 다층 겔상 시트를 제조하는 단계, (5) 상기 다층 겔상 시트로부터 성막용 용매를 적어도 일부 제거하여 용매가 제거된 겔상 시트를 제조하는 단계, 및 (6) 상기 용매가 제거된 겔상 시트를 건조하여 다층 미세 다공막을 제조하는 단계를 포함한다. 필요에 따라 선택적으로 연신 단계 (7), 및 선택적인 열완화 처리 단계 (8) 등을 상기 단계 (4) 및 (5) 중간에 행할 수 있다. 단계 (6) 이후, 필요에 따라 선택적으로 다층 미세 다공막의 연신 단계 (9), 열처리 단계 (10), 전리 방사선에 의한 가교 처리 단계 (11), 및 친수화 처리 단계 (12) 등을 행할 수 있다.

[0201] 제2 제조 방법의 공정 단계 및 조건은 단계 (3)을 제외하고는 제1 제조 방법과 관련하여 기술한 유사 단계들과 통상 동일하다. 따라서 이하 단계 (3)에 관하여 상세히 기술한다.

[0202] 다이가 적층될 수 있는 압출물을 형성하는 한, 다이 종류의 선택은 특별히 한정되지 않는다. 일 실시예로서, (인접 또는 연결 가능한) 시트형 다이가 압출물을 형성하는데 사용된다. 제1 및 제2 시트형 다이가 각각 제1 및 제2 압출기에 연결되며, 여기서 제1 압출기는 제1 폴리올레핀 용액을 포함하고, 제2 압출기는 제2 폴리올레핀 용액을 포함한다. 반드시 그러한 것은 아니나, 압출된 제1 및 제2 폴리올레핀 용액의 온도가 여전히 압출 온도에 근접한 경우, 적층이 용이하게 수행된다. 다른 조건들은 제1 방법과 동일할 수 있다.

[0203] 다른 실시예로서, 제1, 제2 및 제3 시트형 다이가 제1, 제2 및 제3 압출기와 연결되며, 여기서 제1 및 제3 시트형 다이는 제1 폴리올레핀 용액을 포함하고, 제2 시트형 다이는 제2 폴리올레핀 용액을 포함한다. 일 실시예로서, 적층된 압출물은 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 외부층 및 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 중간층으로 이루어진다.

[0204] 또 다른 실시예로서, 제1, 제2 및 제3 시트형 다이가 제1, 제2 및 제3 압출기와 연결되며, 이때 제2 시트형 다

이는 제1 폴리올레핀 용액을 포함하고, 제1 및 제3 시트형 다이는 제2 폴리올레핀 용액을 포함한다. 일 실시예로서, 적층된 압출물은 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 외부층 및 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 중간층으로 이루어진다.

[0205] C. 제3 제조 방법

[0206] 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기 위한 제3 방법은, (1) 제1 폴리올레핀 조성물과 성막용 용매를 (용융-혼련에 의해) 결합하여 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 제2 폴리올레핀 조성물과 제2 성막용 용매를 결합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (3) 상기 제1 폴리올레핀 용액을 적어도 하나의 제1 다이를 통해 압출하여 하나 이상의 제1 압출물을 제조하는 단계, (4) 상기 제2 폴리올레핀 용액을 적어도 하나의 제2 다이를 통해 압출하여 하나 이상의 제2 압출물을 제조하는 단계, (5) 상기 제1 및 제2 압출물을 냉각하여 하나 이상의 제1 겔상 시트 및 제2 겔상 시트를 제조하는 단계, (6) 상기 제1 및 제2 겔상 시트를 적층하여 다층 겔상 시트를 제조하는 단계, (7) 생성된 다층 겔상 시트로부터 성막용 용매를 적어도 일부 제거하여 용매가 제거된 겔상 시트를 제조하는 단계, 및 (8) 상기 용매가 제거된 겔상 시트를 건조하여 다층 미세 다공막을 제조하는 단계를 포함한다. 필요에 따라 선택적으로 연신 단계 (9), 및 선택적인 열용매 처리 단계 (10) 등을 상기 단계 (5) 및 (6) 중간에 또는 단계 (6) 및 (7) 중간에 행할 수 있다. 단계 (8) 이후, 필요에 따라 선택적으로 다층 미세 다공막의 연신 단계 (11), 열처리 단계 (12), 전리 방사에 의한 가교 처리 단계 (13), 및 친수화 처리 단계 (14) 등을 행할 수 있다.

[0207] 제3 제조 방법과 제2 제조 방법 간의 주요한 차이는 적층 및 냉각 단계의 순서에 있다.

[0208] 제2 제조 방법에서, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액의 적층 단계는 냉각 단계 이전에 수행된다. 제3 제조 방법에서는, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액이 적층 단계 이전에 냉각된다.

[0209] 제3 제조 방법의 단계 (1), (2), (7) 및 (8)은 전술한 제1 제조 방법의 단계 (1), (2), (5) 및 (6)과 동일할 수 있다. 제1 다이를 통한 제1 폴리올레핀 용액의 압출 단계에서, 제2 제조 방법의 단계 (3)의 조건이 제3 제조 방법의 단계 (3)에도 적용될 수 있다. 제2 다이를 통한 제2 용액의 압출 단계에서, 제3 제조 방법의 단계 (4)의 조건이 제2 제조 방법의 단계 (3)의 조건과 동일할 수 있다. 일 실시예로서, 제1 또는 제2 폴리올레핀 용액이 제3 다이를 통해 압출된다. 이로써 다층 적층물은 제1 폴리올레핀 용액으로부터 제조된 2개 층 및 제2 폴리올레핀 용액으로부터 제조된 1개 층 (또는 그 반대의 경우)을 가지도록 제조될 수 있다.

[0210] 제3 제조 방법에서 제1 및 제2 겔상 시트가 별개로 형성된다는 점을 제외하고는 제3 제조 방법의 단계 (5)는 제1 제조 방법의 단계 (4)와 동일할 수 있다.

[0211] 제1 및 제2 겔상 시트를 적층하는 단계 (6)에 관하여 이하 상세히 기술한다. 적층 방법은 특별히 제한되지는 않지만, 열-유도 적층법과 같은 일반적인 적층법이 다층 겔상 시트의 적층에 이용될 수 있다. 다른 적절한 적층법의 예로는, 열-밀봉법(heat-sealing), 충격-밀봉법(impulse-sealing), 초음파-결합법(ultrasonic-bonding) 등을 단독 또는 조합하여 이용할 수 있다. 열-밀봉법은 예컨대 한 쌍 이상의 히트 롤을 통해 겔상 시트가 열-밀봉되는 방법을 이용할 수 있다. 열-밀봉 온도와 압력은 특별히 제한되지 않지만, 비교적 균일하고 분리 경향이 낮은 다층 미세 다공막을 형성하도록, 겔상 시트가 충분히 결합되기에 충분한 시간 동안 충분한 열 및 압력이 적용되어야 한다. 일 실시예로서, 열-밀봉 온도는, 예를 들면, 약 90℃ 내지 약 135℃, 또는 약 90℃ 내지 약 115℃일 수 있다. 열-밀봉 압력은 약 0.01MPa 내지 약 -50MPa일 수 있다.

[0212] 제1 및 제2 제조 방법에서와 마찬가지로, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액으로부터 형성되는 층(즉, 제1 및 제2 미세 다공층 물질을 포함하는 층)의 두께는, 제1 및 제2 겔상 시트의 두께 및 연신 단계가 하나 이상인 경우에는 연신 양 (연신 배율 및 건조 연신 배율)을 조정함으로써, 조절될 수 있다. 선택적으로, 겔상 시트를 다단계 가열 롤러를 통과시켜, 적층 단계를 연신 단계와 결합할 수 있다.

[0213] 일 실시예로서, 제3 제조 방법은 3층 이상을 가지는 다층 폴리올레핀 겔상 시트를 형성한다. 예를 들어, 2개의 압출된 제1 폴리올레핀 용액과 1개의 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 냉각시켜 겔상 시트를 형성한 후, 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 외부층 및 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 중간층을 가지도록 다층 겔상 시트를 적층할 수 있다. 다른 실시예로서, 2개의 압출된 제2 폴리올레핀 용액과 1개의 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 냉각시켜 겔상 시트를 형성한 후, 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 외부층 및 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 중간층을 가지도록 다층 겔상 시트를 적층할 수 있다.

[0214] 연신 단계 (9) 및 열용매 처리 단계 (10)는, 연신 단계 (9) 및 열용매 처리 단계 (10)가 제1 및/또는 제2 겔상 시트에 대해 수행된다는 것 이외에는, 제1 제조 방법에서 기술한 연신 단계 (7) 및 열용매 처리 단계 (8)와 동

일할 수 있다. 제1 및 제2 겔상 시트의 연신 온도는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 제1 겔상 시트의 연신 온도는 예컨대, $T_{m1} + 10^{\circ}\text{C}$ 이하, 또는 선택적으로 약 T_{cd1} 내지 약 T_{m1} 일 수 있다. 제2 겔상 시트의 연신 온도는 예컨대, $T_{m2} + 10^{\circ}\text{C}$ 이하, 또는 선택적으로 약 T_{cd2} 내지 약 T_{m2} 일 수 있다.

[0215] D. 제4 제조 방법

[0216] 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기 위한 제4 방법은, (1) 제1 폴리올레핀 조성물과 성막용 용매를 (용융-혼련에 의해) 결합하여 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 제2 폴리올레핀 조성물과 제2 성막용 용매를 결합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (3) 상기 제1 폴리올레핀 용액을 적어도 하나의 제1 다이를 통해 압출하여 하나 이상의 제1 압출물을 제조하는 단계, (4) 상기 제2 폴리올레핀 용액을 적어도 하나의 제2 다이를 통해 압출하여 하나 이상의 제2 압출물을 제조하는 단계, (5) 상기 제1 및 제2 압출물을 냉각하여 하나 이상의 제1 겔상 시트 및 제2 겔상 시트를 제조하는 단계, (6) 상기 제1 및 제2 겔상 시트로부터 제1 및 제2 성막용 용매를 적어도 일부 제거하여 용매가 제거된 제1 및 제2 겔상 시트를 제조하는 단계, (7) 상기 용매가 제거된 제1 및 제2 겔상 시트를 건조하여 하나 이상의 제1 폴리올레핀 막 및 하나 이상의 제2 폴리올레핀 막을 제조하는 단계, 및 (8) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 미세 다공막을 적층하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하는 단계를 포함한다.

[0217] 필요에 따라 연신 단계 (9), 열용매 처리 단계 (10) 등을 상기 단계 (5) 및 (6) 중간에 행할 수 있다. 필요에 따라 연신 단계 (11), 열 처리 단계 (12) 등을 상기 단계 (7) 및 (8) 중간에 행할 수 있다. 단계 (8) 이후, 필요에 따라 다층 미세 다공막의 연신 단계 (13), 열처리 단계 (14), 전리 방사에 의한 가교 처리 단계 (15), 및 친수화 처리 단계 (16) 등을 행할 수 있다.

[0218] 제4 제조 방법의 단계 (1) 및 (2)는 제1 제조 방법의 단계 (1) 및 (2)와 동일한 조건으로 실시될 수 있다. 제4 제조 방법의 단계 (3), (4), 및 (5)는 제3 방법의 단계 (3), (4), 및 (5)와 동일한 조건으로 실시될 수 있다. 제4 제조 방법의 단계 (6)은 제1 및 제2 겔상 시트로부터 성막용 용매를 제거하는 것을 제외하고는, 제1 제조 방법의 단계 (5)와 동일한 조건에서 실시될 수 있다. 제4 제조 방법에서 제1 및 제2 용매가 제거된 겔상 시트가 별개로 건조된다는 것 이외에는, 제4 제조 방법의 단계 (7)은 제1 제조 방법의 단계 (6)과 동일한 조건에서 실시될 수 있다. 제4 제조 방법의 단계 (8)은 제1 및 제2 폴리올레핀 미세 다공막을 적층하는 것을 제외하고는 제3 제조 방법의 단계 (6)과 동일한 조건에서 실시될 수 있다. 제4 제조 방법에서 연신 단계 (9) 및 열용매 처리 단계 (10)는 제3 제조 방법의 단계 (9) 및 (10)과 동일한 조건에서 실시될 수 있다. 제4 제조 방법에서 제1 및 제2 폴리올레핀 미세 다공막이 연신되고/연신되거나 열 처리된다는 것 이외에는, 제4 제조 방법에서 연신 단계 (11) 및 열 처리 단계 (12)는 제1 제조 방법의 단계 (9) 및 (10)과 동일한 조건에서 실시될 수 있다.

[0219] 일 실시예로서, 제4 제조 방법의 연신 단계 (11)에서, 제1 폴리올레핀 미세 다공막의 연신 온도는 약 T_{m1} 이하, 또는 선택적으로 약 T_{cd1} 내지 약 T_{m1} 이고, 제2 폴리올레핀 미세 다공막의 연신 온도는 T_{m2} 이하, 또는 선택적으로 약 T_{cd2} 내지 약 T_{m2} 일 수 있다.

[0220] 일 실시예로서, 제4 제조 방법의 열 처리 단계 (12)는 열고정(heat-setting) 및/또는 열완화 처리(annealing) 단계일 수 있다. 예를 들어, 제4 제조 방법의 열 처리 단계 (12)에서, 제1 폴리올레핀 미세 다공막의 열고정 온도는 약 T_{cd1} 내지 약 T_{m1} 의 온도 범위이거나, 선택적으로 약 건조 연신 온도 $\pm 5^{\circ}\text{C}$, 또는 선택적으로 약 건조 연신 온도 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 일 실시예로서, 제4 제조 방법의 열 처리 단계 (12)에서, 제2 미세 다공막의 열고정 온도는 약 T_{cd2} 내지 약 T_{m2} 의 온도 범위이거나, 선택적으로 약 건조 연신 온도 $\pm 5^{\circ}\text{C}$, 또는 선택적으로 약 건조 연신 온도 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 열 처리는 예컨대 텐터법 또는 롤러법에 의해 행해질 수 있다.

[0221] 일 실시예로서, 제4 제조 방법의 열 처리 단계 (12)에서, 제1 미세 다공막의 열완화 처리 온도는 약 T_{m1} 이하, 또는 선택적으로 약 60°C 내지 약 $(T_{m1} - 10^{\circ}\text{C})$ 의 온도 범위일 수 있다. 일 실시예로서, 제4 제조 방법의 열 처리 단계 (12)에서, 제2 미세 다공막의 열완화 처리 온도는 약 T_{m2} 이하, 또는 선택적으로 약 60°C 내지 약 $(T_{m2} - 10^{\circ}\text{C})$ 의 온도 범위일 수 있다.

[0222] 제4 제조 방법의 다층 미세 다공막의 연신 단계 (13), 열처리 단계 (14), 전리 방사에 의한 가교 처리 단계 (15), 및 친수화 처리 단계 (16)의 조건은 제1 제조 방법의 단계 (9), (10), (11) 및 (12)의 조건과 동일할 수 있다.

- [0223] [4] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 특성
- [0224] 일 실시예로서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 두께가 약 3 μm 내지 약 200 μm , 또는 약 5 μm 내지 약 50 μm 이다. 선택적으로, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 하기 특성을 하나 이상 가진다.
- [0225] A. 약 25% 내지 약 80%의 공극율
- [0226] 공극률이 25% 미만이면, 폴리올레핀 미세 다공막은 전지용 세퍼레이터로 사용되기 위한 양호한 공기 투과성을 가질 수 없다. 공극률이 80%를 넘으면, 강도가 불충분해져, 전지의 전극이 단락될 가능성이 커질 수 있다.
- [0227] B. 20 초/100 cm^3 내지 400 초/100 cm^3 의 공기 투과도 (20 μm 두께에서의 값으로 환산함)
- [0228] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 공기 투과도가 약 20 초/100 cm^3 내지 약 400 초/100 cm^3 (JIS P8117에 준거하여 측정) 범위일 때, 폴리올레핀 미세 다공막으로부터 제조된 전지는 양호한 충전 성능 및 사이클 성능을 가진다. 공기 투과도가 약 20 초/100 cm^3 미만이면, 전지의 내부 온도가 상승될 때 원하는 섀다운 특성을 지닌 전지를 제조하기 곤란하다. 막 두께 T_1 인 다층 미세 다공막에 대하여 측정된 공기 투과도 P_1 을, 식: $P_2=(P_1 \times 20)/T_1$ 에 의해, 막 두께를 20 μm 으로 할 경우의 공기 투과도 P_2 로 환산한다.
- [0229] C. 2,000 mN/20 μm 이상의 핀 천공 강도
- [0230] 핀 천공 강도(20 μm 두께에서의 값으로 환산)는 단부가 구면(곡률 반경 R: 0.5mm)인 직경 1mm의 침으로, 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 2mm/초의 속도로 찢었을 때의 최대 하중이다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 핀 천공 강도가 2,000 mN/20 μm 미만이면, 전지의 기계적 강도(mechanical integrity), 내구성 및 인성(toughness)이 떨어진다.
- [0231] D. 약 49,000 kPa 이상의 인장 강도
- [0232] ASTM D882에 의해 측정된 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 인장 강도가 길이 방향 및 측면 방향 중 어디로도 49,000kPa 이상이면, 전지가 적절한 내구성을 가진다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 인장 강도는 바람직하게는 80,000 kPa 이상이다.
- [0233] E. 약 100% 이상의 인장 신도
- [0234] ASTM D882에 의해 측정된 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 인장 신도가 길이 방향 및 측면 방향 중 어디로도 100% 이상이면, 전지가 양호한 기계적 강도, 내구성 및 인성을 가진다.
- [0235] F. 12% 이하의 열수축율
- [0236] 막 온도 105 $^{\circ}\text{C}$ 로 8시간 유지시킨 후의 폴리올레핀 미세 다공막의 열수축율이 길이 방향 및 측면 방향 모두 12%를 초과하면, 전지에 열 발생 시 세퍼레이터가 수축되어, 단락이 발생할 가능성이 높아진다.
- [0237] G. 약 15% 이하의 두께 변형율
- [0238] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 두께 변형율이 약 15%를 초과하면, 전지에 단락이 발생할 가능성이 높아진다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 두께 변형율은 30 cm 막 길이에 걸쳐서 5 mm의 측면 방향 간격으로 접촉 두께 측정기에 의해 각 두께를 측정하고 다음 식을 이용하여 구할 수 있다: 두께 변형율 (%) = [(최대 두께)-(최소 두께))/(평균 두께)] x 100.
- [0239] H. 약 140 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 섀다운 온도
- [0240] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 섀다운 온도가 140 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면, 전지 과열 시 전지용 세퍼레이터의 적절한 섀다운 반응을 나타내기 어렵다. 섀다운 온도를 측정하는 하나의 방법으로는, 10mm(측면 방향)x3mm(길이 방향) 크기의 시편을, 2gf의 하중으로 길이 방향으로 당기면서, 실온으로부터 5 $^{\circ}\text{C}$ /분의 속도로 가열한 상태에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막 시편의 융점 근방에서 관찰한 변곡점(inflexion point)에서의 온도를 측정하는 것을 포함한다.
- [0241] I. 약 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 멜트다운 온도
- [0242] 일 실시예로서, 멜트다운 온도는 약 150 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 190 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 멜트다운 온도를 측정하는 하나의 방법으로는, 10mm(측면 방향)x3mm(길이 방향) 크기의 폴리올레핀 다층 미세 다공막 시편을, 2gf의 하중으로 길이 방향

으로 당기면서, 실온으로부터 5℃/분의 가열 속도로 가열한 상태에서, 용융에 의해 시편이 파열되는 온도를 측정하는 것을 포함한다.

[0243] J. 약 10 초 이하의 섯다운 속도

[0244] 135℃에서 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 섯다운 속도가 10 초를 초과하면, 전지 과열 시 전지용 세퍼레이터의 적절한 섯다운 반응을 나타내기 어렵다. 섯다운 속도를 측정하는 하나의 방법으로, 복수의 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 135℃로 온도 조절된 평판에 고정시킨다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 가열된 평판과 평면 접촉한 시점부터 시작하여, 공기 투과도를 측정하면서 지속 시간을 기록한다. 공기 투과도에 대한 지속 시간(초)이 $100,000 \text{ 초}/100 \text{ cm}^3$ (두께 20 μm 에서의 값으로 환산)에 도달한 때를 "섯다운 속도"로 정의한다.

[0245] K. 70% 이상의 전지 용량 회복율 (리튬 2차 전지의 보존성)

[0246] 다층 미세 다공막에 의해 형성된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이온 2차 전지를 30일간 80℃에서 보관하는 경우, 전지 용량 회복율 [(고온 저장 후 용량)/(초기 용량)] x 100 (%)은 70% 이상이어야 한다. 전지 용량 회복율은 바람직하게는 75% 이상이다.

[0247] [5] 전지용 세퍼레이터

[0248] 일 실시예로서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 의해 형성된 전지용 세퍼레이터는 두께가 약 3 μm 내지 약 200 μm , 또는 약 5 μm 내지 약 50 μm 이다. 예컨대, 전해질의 섯택에 따라 세퍼레이터 팽윤으로 최종 두께가 200 μm 를 초과할 수 있다.

[0249] [6] 전지

[0250] 일 실시예로서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 1차 및 2차 전지, 예를 들면 리튬 이온 전지, 리튬-폴리머 2차 전지, 니켈-수소 2차 전지, 니켈-카드뮴 2차 전지, 니켈-아연 2차 전지, 은-아연 2차 전지 등으로 사용될 수 있으며, 특히 리튬 이온 2차 전지용 세퍼레이터로 바람직하다. 이하 리튬 이온 2차 전지에 관하여 설명한다.

[0251] 리튬 이온 2차 전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함된다. 세퍼레이터는 통상적으로 전해액(전해질)을 함유하고 있다. 전극의 구조는 특별히 한정되지 않고, 공지된 구조일 수 있다. 전극 구조는, 예를 들면, 원반형 양극 및 음극이 대향하도록 배치된 코인형, 평판형 양극 및 음극이 양극과 음극 사이에 개재된 적어도 하나의 세퍼레이터와 교대로 적층된 적층형, 띠형 양극 및 음극을 중첩하여 권취한 원환체형(toroidal type)일 수 있다.

[0252] 양극은 통상 집전체와, 그 표면에 형성되며 리튬 이온을 흡수 방출할 수 있는 양극 활성물질 층을 포함한다. 양극 활성물질로서는, 예컨대 전이 금속 산화물, 리튬과 전이 금속의 복합 산화물(리튬 복합 산화물), 전이 금속 황화물 등의 무기 화합물 등을 들 수 있다. 전이 금속으로서는, V, Mn, Fe, Co, Ni 등을 들 수 있다. 일 실시예로서, 리튬 복합 산화물의 예로서는, 니켈산리튬, 코발트산리튬, 망간산리튬, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 등을 모체로 하는 층형 리튬 복합 산화물 등을 들 수 있다. 음극은 통상 집전체와, 그 표면에 형성되는 음극 활성물질 층을 포함한다. 음극 활성물질로서는, 예컨대 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본블랙 등의 탄소질 재료를 들 수 있다.

[0253] 전해액은 리튬염을 유기 용매에 용해함으로써 얻어질 수 있다. 용매 및/또는 리튬염은 특별히 한정되지 않고, 공지된 용매 및 염이 사용될 수 있다. 리튬염으로서는, LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, 저급 지방족 카르복시산 리튬염, LiAlCl_4 등을 들 수 있다. 리튬염은 단독 또는 혼합물로 이용할 수 있다. 유기 용매는 (전지의 섯다운 온도와 비교하여) 상대적으로 고비점 및 고유전율 유기 용매일 수 있다. 적절한 유기 용매로서는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, γ -부티로락톤 등; 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 디메톡시에탄, 디옥솔란, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 저비점 및 저점도 유기 용매, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 고유전율 유기 용매는 통상 점도가 높고, 저점도의 유기 용매는 유전율이 낮기 때문에, 양자의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0254] 전지를 조립할 때, 세퍼레이터에 전해액을 함침시키면, 이에 의해 세퍼레이터(다층 미세 다공막)에 이온 투과성이 부여된다. 함침 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 함침 처리는 다층 미세 다공막을 상온에서 전해액에 침지함으로써 실시할 수 있다.

[0255] 전지의 조립 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 전지 조립 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 원통형 전지를 조립할 경우, 양극 시트, 다층 미세 다공막으로 형성되는 세퍼레이터, 및 음극 시트를 상기 순서로 적층하고, 생성된 적층물을 권취하여 원환체형 전극 어셈블리로 한다. 원환체형 전극의 단락을 방지하기 위해 제2 세퍼레이터가 필요할 수 있다. 제조된 전극 어셈블리를 전지캔에 삽입하고, 상기 전해액에 함침시키고, 안전 밸브를 구비한 양극 단자를 겸하는 전지 뚜껑을 개스킷을 개재시켜 체결하여 전지를 제조한다.

발명의 효과

[0256] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 전지 용량 회복율, 공기 투과성, 편 천공 강도, 섯다운 온도, 섯다운 속도 및 멜트다운 온도가 적절히 밸런스를 이루고 있다. 이러한 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 세퍼레이터로 사용한 본 발명의 전지는 안정성, 내열성, 보존성 및 생산성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0257] 도 1은 멜트다운 온도를 측정하는 방법을 보여주는 도식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0258] [7] 실시예

[0259] 본 발명을 아래 실시예를 참조하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0260] 실시예 1

[0261] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조

[0262] 중량평균 분자량(M_w)이 2.5×10^6 인 초고분자량 폴리에틸렌 (UHMWPE) 5 중량%, M_w 가 3.5×10^5 인 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 90 중량%, 및 M_w 가 5.3×10^5 인 폴리프로필렌 단독 중합체 (PP) 5 중량%를 포함하는 폴리올레핀 (PO) 수지 99.8 중량부를, 산화 방지제로서 0.2 중량부의 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디터셔리-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트]메탄과 건조 혼련하였다. (UHMWPE 및 HDPE 함유) 혼합물 내 폴리에틸렌의 용점은 135°C 이고, 결정 분산 온도는 100°C 였다.

[0263] UHMWPE, HDPE 및 PP의 M_w 는 아래의 조건으로 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법에 의해 구하였다.

[0264] · 측정 장치: Waters Corporation 제품 GPC-150C

[0265] · 컬럼: Showa Denko K.K. 제품 Shodex UT806M

[0266] · 컬럼 온도: 135°C

[0267] · 용매(이동상): o-디클로로벤젠

[0268] · 용매 유속: 1.0ml/분

[0269] · 시료 농도: 0.1 질량%(용해 조건: $135^\circ\text{C}/1\text{h}$)

[0270] · 주입량: 500 μl

[0271] · 검출기: Waters Corporation 제품 디프렌셜 리플렉토미터(Differential Refractometer)

[0272] · 검량선: 단분산 폴리스티렌 표준 시료를 사용하여 얻어진 검량선으로부터 소정의 환산 상수를 사용하여 작성함.

[0273] 얻어진 혼합물 30 중량부를 강혼련 타입의 2축 압출기(내경 58mm, L/D=52.5)에 투입하고, 2축 압출기의 사이드 피더를 통하여 유동 파라핀[50cst(40°C)] 70 중량부를 공급하였다. 230°C 및 250rpm의 조건으로 용융 혼련하여, 제1 폴리에틸렌 용액을 조제하였다.

[0274] (2) 제2 폴리올레핀 용액의 제조

- [0275] HDPE (융점: 135℃, 결정 분산 온도: 100℃) 70 중량% 및 PP 30 중량%를 포함하는 수지 성분 99.8 중량부를, 상기 사용된 산화방지제 0.2 중량부와 건조 혼련하고 수지 농도가 35 중량%인 것 이외에는, 상기와 동일한 방법으로, 제2 폴리올레핀 용액을 제조하였다.
- [0276] (3) 막의 제조
- [0277] 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 2축 압출기로부터 3층 압출 T 다이로 공급하고, 이로부터 압출하여 두께 비율이 35/30/35인 제1 폴리올레핀 용액 층/제2 폴리올레핀 용액 층/제1 폴리올레핀 용액 층의 압출물 (적층물이라고도 함)을 형성하였다. 압출물을 0℃로 온도 조절된 냉각 롤러를 통과시키면서 냉각하여, 3층 겔상 시트를 형성하고, 텐터 연신기를 사용하여, 115℃에서 기계(길이) 방향 및 측면 방향 모두 연신 배율이 5배가 되도록 동시 2축 연신하였다. 연신된 3층 겔상 시트를 20cm×20cm의 알루미늄 프레임에 고정하고, 25℃로 온도 조절된 염화메틸렌 욕조 중에 침지하고, 100rpm으로 3분간 요동시켜서 유동 파라핀을 제거하였다. 세척된 막은 실온에서 공기 건조하고, 텐터에 고정하고, 125℃에서 10분간 열완화 처리하여 3층의 폴리올레핀 미세 다공막을 제조하였으며, 여기서 폴리에틸렌의 총량은 3층 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 87.5 중량%였다.
- [0278] (4) 리튬 2차 전지의 제조
- [0279] (a) 양극의 제조
- [0280] 리튬-코발트 산화물 (LiCoO₂) 87 중량부, 편상 흑연 10 중량부, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 3 중량부를 N-메틸-2-피롤리돈에 가하고, 1 시간 동안 교반하면서 충분히 혼합하여 양극 활성 물질 페이스트를 제조하였다.
- [0281] 상기 양극 활성 물질을 닥터 블레이드법(doctor blade method)으로 알루미늄 박막 집전기에 적용하여 두께가 균일한 층을 형성하고, 건조하여 양극 활성 물질 층을 제조하였다. 생성된 적층물을 14 mm 직경의 원으로 펀칭하여, 집전기 상에 형성된 양극 활성 물질 층을 포함하는 양극을 제조하였다.
- [0282] (b) 음극의 제조
- [0283] 메조페이스 탄소질 소구체(mesophase carbon microbead) 95 중량부 및 PVDF 5 중량부를 N-메틸-2-피롤리돈에 가하고, 충분히 혼합하여 음극 활성 물질 페이스트를 제조하였다. 음극 활성 물질을 닥터 블레이드법(doctor blade method)으로 알루미늄 박막 집전기에 적용하여 두께가 균일한 층을 형성하고, 건조하여 음극 활성 물질 층을 제조하였다. 생성된 적층물을 14 mm 직경의 원으로 펀칭하여, 집전기 상에 형성된 음극 활성 물질 층을 포함하는 음극을 제조하였다.
- [0284] (c) 전해액의 제조
- [0285] LiPF₆ 1 몰/ℓ를 부피비가 30/70인 에틸렌 카르보네이트 (EC) 및 디에틸 카르보네이트 (DEC)의 혼합 용매에 가하여 전해액을 제조하였다.
- [0286] (d) 전지의 조립
- [0287] 양극 및 음극을 감압하에서 150℃로 가열하여, 전극으로부터 수분 및 N-메틸-2-피롤리돈을 완전히 제거하였다. 건조된 양극 및 음극을 각각 양극기재 및 음극기재에 부착 (권취)하여, 상기 단계 (3)에서 제조된 3층 폴리올레핀 미세 다공막으로 형성된 세퍼레이터 사이에 이들 양극 및 음극이 개재하도록 하였다. 전해액을 부은 후, 개스킷을 체결하여 코인형 리튬 2차 전지를 제조하였다.
- [0288] 실시예 2
- [0289] (1) 제1 폴리올레핀 미세 다공막의 제조
- [0290] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 제1 폴리올레핀 용액을, 실시예 1과 동일한 방법으로, 2축 압출기의 첨단에 장착된 T 다이로부터 압출하고, 0℃로 온도 조절된 냉각 롤러를 통과시키면서 냉각하여 제1 겔상 시트를 형성하고, 115℃에서 동시 2축 연신하고, 세척 후 공기 건조하고, 열완화 처리하여, 두께가 18.1 μm인 제1 폴리올레핀 미세 다공막을 제조하였다.
- [0291] (2) 제2 폴리올레핀 미세 다공막의 제조
- [0292] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한 제2 폴리올레핀 용액을 사용하는 것 이외에는 상기 단계 (1)과 동일한 방법으로 제조된 겔상 시트를, 실시예 1과 동일한 방법으로, 115℃에서 동시 2축 연신하고, 세척 후 공기 건조하고,

열완화 처리하여, 두께가 15.5 μm 인 제2 폴리올레핀 미세 다공막을 제조하였다.

[0293] (3) 적층

[0294] 제1 폴리올레핀 미세 다공막/제2 폴리올레핀 미세 다공막/제1 폴리올레핀 미세 다공막의 순서로 층 두께 비율이 35/30/35가 되도록 제1 및 제2 폴리올레핀 미세 다공막을 적층하고, 110℃ 온도로 가열된 다단계 롤러를 통과시키고, 0.05 MPa로 가압 접합하고, 기계 및 측면 방향으로 연신 배율 1.6 배가 되도록 연신하였다. 층 두께 비율은 다음의 방법으로 측정하였다:

[0295] 3층 폴리올레핀 미세 다공막 시편 일부를 박피하여 3개의 막을 얻은 후, 막 두께를 막 너비 30 cm에 걸쳐서 10 mm의 길이 방향 간격으로 접촉 두께 측정기에 의해 측정하고, 평균을 구하였다. 3층 폴리올레핀 미세 다공막의 잔류물은 다음 단계로 열완화 처리하였다.

[0296] (4) 열완화 처리(annealing)

[0297] 생성된 적층 폴리올레핀 막은 텐터에 고정하고, 125℃에서 10분간 열완화 처리하여 3층의 폴리올레핀 미세 다공막을 제조하였으며, 여기서 폴리에틸렌의 총량은 3층 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 87.5 중량%였다.

[0298] (5) 리튬 2차 전지의 제조

[0299] 실시예 1에서와 동일한 방법으로 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 이용하여 리튬 2차 전지를 제조하였다.

[0300] 실시예 3

[0301] 제1 폴리올레핀 수지가 UHMWPE 8 중량%, HDPE 90 중량% 및 PP 2 중량%를 포함하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 폴리올레핀 용액을 제조하였다. 제2 폴리올레핀 용액은 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 2축 압출기로부터 3층 압출 T 다이로 공급하고, 이로부터 압출하여 두께 비율이 30/40/30인 제1 폴리올레핀 용액 층/제2 폴리올레핀 용액 층/제1 폴리올레핀 용액 층의 압출물을 형성하고, 0℃로 온도 조절된 냉각 롤러를 통과시키면서 냉각하여, 3층 겔상 시트를 형성하였다. 이 3층 겔상 시트를 실시예 1과 동일한 방법으로 115℃에서 동시 2축 연신하고, 세척 후 공기 건조하고, 열완화 처리하여 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 형성하였으며, 여기서 폴리에틸렌의 총량은 3층 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 86.8 중량%였다. 이러한 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.

[0302] 실시예 4

[0303] 제1 폴리올레핀 수지가 UHMWPE 10 중량%, HDPE 80 중량% 및 PP 10 중량%를 포함하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 폴리올레핀 용액을 제조하였다. 제2 폴리올레핀 수지가 HDPE 80 중량% 및 PP 20 중량%를 포함하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제2 폴리올레핀 용액을 제조하였다. 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 2축 압출기로부터 3층 압출 T 다이로 공급하고, 이로부터 압출하여 두께 비율이 30/40/30인 제1 폴리올레핀 용액 층/제2 폴리올레핀 용액 층/제1 폴리올레핀 용액 층의 압출물을 형성하고, 0℃로 온도 조절된 냉각 롤러를 통과시키면서 냉각하여, 3층 겔상 시트를 형성하였다. 이 3층 겔상 시트를 실시예 1과 동일한 방법으로 115℃에서 동시 2축 연신하고, 세정 후 공기 건조하고, 열완화 처리하여 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 형성하였으며, 여기서 폴리에틸렌의 총량은 3층 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 86.0 중량%였다. 이러한 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.

[0304] 실시예 5

[0305] 실시예 3과 동일한 방법으로 제조된 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 2축 압출기로부터 2층 압출 T 다이로 공급하고, 이로부터 동시 압출하여 두께 비율이 70/30인 제1 폴리올레핀 용액 층/제2 폴리올레핀 용액 층의 압출물을 형성하고, 0℃로 온도 조절된 냉각 롤러를 통과시키면서 냉각하여, 2층 겔상 시트를 형성하였다. 이 2층 겔상 시트를 실시예 1과 동일한 방법으로 115℃에서 동시 2축 연신하고, 세정 후 공기 건조하고, 열완화 처리하여 2층 폴리올레핀 미세 다공막을 형성하였으며, 여기서 폴리에틸렌의 총량은 2층 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 89.6 중량%였다. 이러한 2층 폴리올레핀 미세 다공막을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.

[0306] 비교예 1

- [0307] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조
- [0308] UHMWPE 10 중량% 및 HDPE 90 중량%를 포함하는 폴리에틸렌 수지를 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 폴리올레핀 용액을 제조하였다. 제1 폴리올레핀 용액에 폴리프로필렌은 포함되지 않았다.
- [0309] (2) 제2 폴리올레핀 용액의 제조
- [0310] 실시예 1의 제2 폴리올레핀 용액에서와 동일한 폴리올레핀 수지를 가진 제2 폴리올레핀 용액을 제조하였다.
- [0311] (3) 막의 제조
- [0312] 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 2축 압출기로부터 3층 압출 T 다이로 공급하고, 이로부터 압출하여 두께 비율이 30/40/30인 제1 폴리올레핀 용액/제2 폴리올레핀 용액/제1 폴리올레핀 용액의 압출물을 형성하고, 0℃로 온도 조절된 냉각 롤러를 통과시키면서 냉각하여, 제1 폴리올레핀 층/제2 폴리올레핀 층/제1 폴리올레핀 층을 포함하는 3층 겹상 시트를 형성하였다. 이 3층 겹상 시트를 실시예 1과 동일한 방법으로 115℃에서 동시 2축 연신하고, 세척 후 공기 건조하고, 열완화 처리하여 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 형성하였으며, 여기서 폴리에틸렌의 총량은 3층 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 88.0 중량%였다.
- [0313] (4) 리튬 2차 전지의 제조
- [0314] 상기 제조된 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.
- [0315] 비교예 2
- [0316] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조
- [0317] 실시예 3의 제1 폴리올레핀 용액과 동일한 조성의 제1 폴리올레핀 용액을 제조하였다.
- [0318] (2) 제2 폴리올레핀 용액의 제조
- [0319] HDPE 30 중량% 및 PP 70 중량%를 포함하는 폴리올레핀 수지 조성물을 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제2 폴리올레핀 용액을 제조하였다.
- [0320] (3) 막의 제조
- [0321] 상기 제조된 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 이용하는 것 이외에는 비교예 1과 동일한 방법으로, 제1 폴리올레핀 미세 다공막/제2 폴리올레핀 미세 다공막/제1 폴리올레핀 미세 다공막을 포함하는 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 제조하였으며, 여기서 폴리에틸렌의 총량은 3층 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 70.8 중량%였다.
- [0322] (4) 리튬 2차 전지이 제조
- [0323] 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 제조된 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 이용하여 리튬 2차 전지를 제조하였다.
- [0324] 비교예 3
- [0325] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조
- [0326] 실시예 4의 제1 폴리올레핀 용액과 동일한 조성의 제1 폴리올레핀 용액을 제조하였다.
- [0327] (2) 제2 폴리올레핀 용액의 제조
- [0328] 제2 폴리올레핀 수지의 중량을 기준으로 HDPE 50 중량% 및 PP 50 중량%를 포함하는 제2 폴리올레핀 수지를 사용하는 것 이외에는 비교예 1과 동일한 방법으로 제2 폴리올레핀 용액을 제조하였다.
- [0329] (3) 막의 제조
- [0330] 상기 제조된 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 압출하여, 두께 비율이 10/80/10인 제1 폴리올레핀 용액 층/제2 폴리올레핀 용액 층/제1 폴리올레핀 용액 층의 압출물을 이용하는 것 이외에는 비교예 1과 동일한 방법으로, 제1 미세 다공층/제2 미세 다공층/제1 미세 다공층을 포함하는 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 제조하였으며, 여기서 폴리에틸렌의 총량은 3층 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 58 중량%였다.
- [0331] (4) 리튬 2차 전지의 제조
- [0332] 상기 제조된 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.

- [0333] 비교예 4
- [0334] 제2 폴리올레핀 조성물이 제2 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 HDPE 92 중량% 및 PP 8 중량%를 포함하는 것 이외에는 비교예 2와 동일한 방법으로, 제1 미세 다공막/제2 미세 다공막/제1 미세 다공막을 포함하는 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 제조하였으며, 여기서 폴리에틸렌의 총량은 3층 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 95.6 중량%였다. 이러한 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.
- [0335] 비교예 5
- [0336] 제1 폴리올레핀이 제1 폴리올레핀 수지의 중량을 기준으로 UHMWPE 5중량%, HDPE 70 중량% 및 PP 25 중량%를 포함하는 것 이외에는 비교예 1과 동일한 방법으로, 제1 폴리올레핀 미세 다공막/제2 폴리올레핀 미세 다공막/제1 폴리올레핀 미세 다공막을 포함하는 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 제조하였으며, 여기서 폴리에틸렌의 총량은 3층 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 73.0 중량%였다. 이러한 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.
- [0337] 비교예 6
- [0338] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조
- [0339] 제1 폴리올레핀의 중량을 기준으로 UHMWPE 5 중량%, HDPE 80 중량% 및 PP 15 중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물을 사용하는 것 이외에는 비교예 1과 동일한 방법으로 제1 폴리올레핀 용액을 제조하였다.
- [0340] (2) 제2 폴리올레핀 용액의 제조
- [0341] 상기 단계 (1)에서와 동일한 조성을 가진 제2 폴리올레핀 용액을 제조하였다.
- [0342] (3) 막의 제조
- [0343] 상기 제조된 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 이용하는 것 이외에는 비교예 1과 동일한 방법으로, 제1 폴리올레핀 미세 다공막/제2 폴리올레핀 미세 다공막/제1 폴리올레핀 미세 다공막을 포함하는 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 제조하였으며, 여기서 폴리에틸렌의 총량은 3층 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 85.0 중량%였다.
- [0344] (4) 리튬 2차 전지의 제조
- [0345] 상기 제조된 3층 폴리올레핀 미세 다공막을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.
- [0346] 물성
- [0347] 실시예 1-5 및 비교예 1-6에서 얻어진 폴리에틸렌 다층 미세 다공막의 물성을 아래의 방법에 의해 측정하였다. 결과를 표 1 및 4에 나타낸다.
- [0348] (1) 평균 두께 (μm)
- [0349] 각 다층 미세 다공막의 두께를 30 cm 막 너비에 걸쳐서 5 mm의 측면 방향 간격으로 접촉 두께 측정기에 의해 측정하고, 평균하였다.
- [0350] (2) 공기 투과도 ($\text{초}/100 \text{ cm}^3/20 \mu\text{m}$)
- [0351] JIS P8117에 준거하여 두께 T_1 의 각 다층 미세 다공막에서 측정한 공기 투과도 P_1 을, 식: $P_2=(P_1 \times 20)/T_1$ 에 의해, 막 두께를 $20\mu\text{m}$ 로 했을 때의 공기 투과도 P_2 로 환산하였다.
- [0352] (3) 공극율 (%)
- [0353] 예컨대 동일한 질량의 공극성 막에 대한 비공극성 막의 상대적인 밀도를 비교하여, 공지된 질량법에 의해 측정하였다.
- [0354] (4) 핀 천공 강도 ($\text{mN}/20 \mu\text{m}$)
- [0355] 단부가 구면(곡률 반경 R: 0.5mm)인 직경 1mm의 침으로, 두께가 T_1 인 각 다층 미세 다공막을 2mm/초의 속도로 찢었을 때의 최대 하중을 측정하였다. 측정된 최대 하중 L_1 을, 식: $L_2=(L_1 \times 20)/T_1$ 에 의해, 두께가 $20\mu\text{m}$ 일 때의

최대 하중 L_2 로 환산하여, 편 천공 강도로 하였다.

[0356]

(5) 인장 강도 및 인장 신도

[0357]

ASTM D882에 준거하여 너비가 10 mm인 직사각형 시험편 상에서 측정하였다.

[0358]

(6) 열수축율 (%)

[0359]

다층 미세 다공막을 105℃에서 8시간 유지했을 때의 길이 방향 및 측면 방향의 수축률을 각각 3회씩 측정하고, 평균함으로써 열수축율을 구하였다.

[0360]

(7) 섯다운 온도

[0361]

도 1에 도시된 바와 같이, 각각 3 mm (MD 방향) x 10 mm (TD 방향) 크기의 시편 TP를 폴리에틸렌 다공막으로부터 잘라낸다. 이 시편 TP의 상단(1a)은 홀더(2)에 고착시키고 그 하단(1b)에는 추(3)를 부착시키면서, 열기계 분석기(thermomechanical analyzer) (Seiko Instruments Inc. 제품, TMA/SS6000)를 사용하여, 시편 TP를 실온으로부터 5℃/분의 속도로 가열하였다. 융점 근방에서 관찰한 변곡점(inflexion point)에서의 온도를 "섯다운 온도"로 정의했다.

[0362]

(8) 섯다운 속도

[0363]

다층 미세 다공막을 135℃로 온도 조절된 평판에 표면 접촉 방식으로 고정시키고 열처리하였다. 이러한 열 처리는 다수의 다층 미세 다공막 상에서 접촉 시간을 달리하여 수행하였다. 이들 다층 미세 다공막의 공기 투과도를 측정하였다. 공기 투과도(두께 20 μm 에서의 값으로 환산)가 100,000 초/100 cm^3 에 도달할 때까지의 경과 시간(초)을 섯다운 속도로 정의하였다.

[0364]

(9) 멜트다운 온도 (℃)

[0365]

도 1에 나타난 방법과 같이, 상기 열기계 분석기를 사용하여, 10 mm (TD) x 3 mm (MD) 크기의 시편 TP를 2gf의 일정한 하중으로 실온으로부터 5℃/분의 속도로 가열하였다. 실온에서 시편 TP의 총 길이(100%)의 50%가 신장되는 때의 온도를 "멜트다운 온도"로 정의했다.

[0366]

(10) 두께 변형율

[0367]

다층 미세 다공막의 두께 변형율(%)은 30 cm 막 길이에 걸쳐서 5 mm의 측면 방향 간격으로 접촉 두께 측정기에 의해 다층 미세 다공막의 두께를 측정하고 다음 식을 이용하여 구할 수 있다: 두께 변형율 (%) = [(최대 두께) - (최소 두께)] / (평균 두께) x 100.

[0368]

(11) 리튬 2차 전지의 용량 회복율 (고온 보존성)

[0369]

리튬 2차 전지의 용량 회복율은 다음의 방법으로 측정되었다. 우선 리튬 이온 전지의 방전 용량 (초기 용량)을 고온 저장 전에 충전/방전 시험기에 의해 측정하였다. 30일간 80℃에서 보관 후, 동일한 방법으로 방전 용량을 재측정하여 고온 저장 후 용량을 도출하였다. 전지의 용량 회복율 (%)은 다음 식을 이용하여 측정하였다: 전지 용량 회복율 (%) = [(고온 저장 후 용량) / (초기 용량)] x 100.

표 1

[0370]

번호	실시예 1	실시예 2	실시예 3
폴리올레핀			
제1 폴리올레핀			
UHMWPE Mw/질량%	$2.0 \times 10^6/5$	$2.0 \times 10^6/5$	$2.0 \times 10^6/8$
HDPE Mw/질량%	$3.5 \times 10^5/90$	$3.5 \times 10^5/90$	$3.5 \times 10^5/90$
PP Mw/질량%	$5.3 \times 10^5/5$	$5.3 \times 10^5/5$	$5.3 \times 10^5/2$
PE 조성물의 $T_m^{(1)}/T_{cd}^{(2)}$ (℃)	135/100	135/100	135/100

제2 폴리오레핀 UHMWPE Mw/질량%	-/-	-/-	-/-
HDPE Mw/질량%	$3.5 \times 10^5/70$	$3.5 \times 10^5/70$	$3.5 \times 10^5/70$
PP Mw/질량%	$5.3 \times 10^5/30$	$5.3 \times 10^5/30$	$5.3 \times 10^5/30$
PE 조성물의 $T_m^{(1)}/T_{cd}^{(2)}$ (°C)	135/100	135/100	135/100
PE 수지의 총량(질량%)	86.7	86.7	85.75
제조 조건			
농도 ⁽⁴⁾ (질량%)	30/35	30/35	30/35
압출물 층 구조	(I)/(II)/(I) ⁽⁵⁾	-	(I)/(II)/(I)
층 두께율	35/30/35	-	30/40/30
연신 다층 겔상 시트 온도(°C)/배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	115/5 x 5	-/-	115/5 x 5
제1 겔상 시트 온도(°C)/배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	-/-	115/5 x 5	-/-
제2 겔상 시트 온도(°C)/배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	-/-	115/5 x 5	-/-
적층 온도(°C)/압력(MPa)	-/-	110/0.05	-/-
배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	-	1.6 x 1.6	-
층 구조	-	(I)/(II)/(I)	-
층 두께율	-	35/30/35	-
열완화 처리 온도(°C)/시간(분)	125/10	125/10	125/10
다층 미세 다공막의 성질			
평균 두께(μm)	19.8	20.2	20.1
공기 투과도(초/100cm ³ /20μm)	280	300	290
공극율(%)	43	41	43
핀 천공 강도(mN/20μm)	2,744	2,646	2,842
인장 강도(kPa)			
MD	121,520	125,440	120,540
TD	112,700	114,660	109,760
인장 신도(%) (MD/TD)	110/130	100/120	120/140
열 수축율(%) (MD/TD)	4/3	3/2	4/3
젖다운 속도(초)	5	5	4
젖다운 온도(°C)	133	133	131
멜트다운 온도(°C)	173	172	172
두께 변형율(%)	5	5	5
전지의 용량 회복율(%)	81	80	78

표 2

[0371]

번호	실시예 4	실시예 5
폴리오레핀		
제1 폴리오레핀		
UHMWPE Mw/질량%	$2.0 \times 10^6/10$	$2.0 \times 10^6/8$
HDPE Mw/질량%	$3.5 \times 10^5/80$	$3.5 \times 10^5/90$
PP Mw/질량%	$5.3 \times 10^5/10$	$5.3 \times 10^5/2$
PE 조성물의 $T_m^{(1)}/T_{cd}^{(2)}$ (°C)	135/100	135/100

제2 폴리올레핀		
UHMWPE Mw/질량%	-/-	-/-
HDPE Mw/질량%	3.5 x 10 ⁵ /80	3.5 x 10 ⁵ /70
PP Mw/질량%	5.3 x 10 ⁵ /20	5.3 x 10 ⁵ /30
PE 조성물의 Tm ⁽¹⁾ /Tcd ⁽²⁾ (℃)	135/100	135/100
PE 수지의 총량(질량%)	86.0	89.6
제조 조건		
농도 ⁽⁴⁾ (질량%)	30/35	30/35
압출물		
층 구조	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)
층 두께율	30/40/30	70/30
연신		
다층 겔상 시트		
온도(℃)/배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	115/5 x 5	115/5 x 5
제1 겔상 시트		
온도(℃)/배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	-/-	-/-
제2 겔상 시트		
온도(℃)/배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	-/-	-/-
적층		
온도(℃)/압력(MPa)	-/-	-/-
배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	-	-
층 구조	-	-
층 두께율	-	-
열완화 처리		
온도(℃)/시간(분)	125/10	125/10
다층 미세 다공막의 성질		
평균 두께(μm)	19.9	20.2
공기 투과도(초/100cm ³ /20 μm)	280	290
공극율(%)	42	41
핀 천공 강도(mN/20 μm)	2,940	3,626
인장 강도(kPa)		
MD	133,280	138,180
TD	122,500	125,440
인장 신도(%) (MD/TD)	110/140	120/140
열 수축율(%) (MD/TD)	3/2	5/4
셋다운 속도(초)	5	2
셋다운 온도(℃)	135	132
멜트다운 온도(℃)	173	170
두께 변형율(%)	4	5
전지의 용량 회복율(%)	80	77

- [0372] 주: (1) Tm은 폴리에틸렌 (조성물)의 용점을 나타냄.
- [0373] (2) Tcd는 폴리에틸렌 (조성물)의 결정 분산 온도를 나타냄.
- [0374] (3) 전체 막 100 질량%를 기준으로 제1 및 제2 미세 다공층에서 폴리에틸렌 수지의 총량.
- [0375] (4) 제1 및 제2 폴리올레핀의 농도.
- [0376] (5) (I) 및 (II)는 각각 제1 및 제2 폴리올레핀을 나타냄.
- [0377] (6) MD는 길이 방향을 나타내고, TD는 측면 방향을 나타냄.

표 3

[0378]

번호	비교예 1	비교예 2	비교예 3
폴리올레핀			
제1 폴리올레핀			
UHMWPE Mw/질량%	$2.0 \times 10^6/10$	$2.0 \times 10^6/8$	$2.0 \times 10^6/10$
HDPE Mw/질량%	$3.5 \times 10^5/90$	$3.5 \times 10^5/90$	$3.5 \times 10^5/80$
PP Mw/질량%	-/-	$5.3 \times 10^5/2$	$5.3 \times 10^5/10$
PE 조성물의 $T_m^{(1)}/T_{cd}^{(2)}$ (℃)	135/100	135/100	135/100
제2 폴리올레핀			
UHMWPE Mw/질량%	-/-	-/-	-/-
HDPE Mw/질량%	$3.5 \times 10^5/70$	$3.5 \times 10^5/30$	$3.5 \times 10^5/50$
PP Mw/질량%	$5.3 \times 10^5/30$	$5.3 \times 10^5/70$	$5.3 \times 10^5/50$
PE 조성물의 $T_m^{(1)}/T_{cd}^{(2)}$ (℃)	135/100	135/100	135/100
PE 수지의 총량(질량%)	86.88	68.25	57.06
제조 조건			
농도 ⁽⁴⁾ (질량%)	30/35	30/35	30/35
압출물			
층 구조	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)
층 두께율	30/40/30	30/40/30	10/80/10
연신			
다층 겔상 시트			
온도(℃)/배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	115/5 x 5	115/5 x 5	115/5 x 5
제1 겔상 시트			
온도(℃)/배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	-/-	-/-	-/-
제2 겔상 시트			
온도(℃)/배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	-/-	-/-	-/-
적층			
온도(℃)/압력(MPa)	-/-	-/-	-/-
배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	-	-	-
층 구조	-	-	-
층 두께율	-	-	-
열완화 처리			
온도(℃)/시간(분)	125/10	125/10	125/10
다층 미세 다공막의 성질			
평균 두께(μm)	20.3	20.0	19.8
공기 투과도(초/100cm ³ /20μm)	290	1,200	1,100
공극율(%)	40	36	38
핀 천공 강도(mN/20μm)	2,842	2,058	1,960
인장 강도(kPa)			
MD	124,460	93,100	88,200
TD	112,700	88,200	83,300
인장 신도(%) (MD/TD)	100/120	80/110	80/90
열 수축율(%) (MD/TD)	4/3	4/2	3/2
셋다운 속도(초)	3	4	9
셋다운 온도(℃)	130	133	136
멜트다운 온도(℃)	174	180	179
두께 변형율(%)	5	15	10
전지의 용량 회복율(%)	64	69	72

표 4

[0379]

번호	비교예 4	비교예 5	비교예 6
폴리올레핀			
제1 폴리올레핀			
UHMWPE Mw/질량%	$2.0 \times 10^6/8$	$2.0 \times 10^6/5$	$2.0 \times 10^6/5$
HDPE Mw/질량%	$3.5 \times 10^5/90$	$3.5 \times 10^5/70$	$3.5 \times 10^5/80$
PP Mw/질량%	$5.3 \times 10^5/2$	$5.3 \times 10^5/25$	$5.3 \times 10^5/15$
PE 조성물의 Tm ⁽¹⁾ /Tcd ⁽²⁾ (℃)	135/100	135/100	135/100
제2 폴리올레핀			
UHMWPE Mw/질량%	-/-	-/-	$2.0 \times 10^6/5$
HDPE Mw/질량%	$3.5 \times 10^5/92$	$3.5 \times 10^5/70$	$3.5 \times 10^5/80$
PP Mw/질량%	$5.3 \times 10^5/8$	$5.3 \times 10^5/30$	$5.3 \times 10^5/15$
PE 조성물의 Tm ⁽¹⁾ /Tcd ⁽²⁾ (℃)	135/100	135/100	135/100
PE 수지의 총량(질량%)	95.38	72.81	85.0
제조 조건			
농도 ⁽⁴⁾ (질량%)	30/35	30/35	30/35
압출물			
층 구조	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)
층 두께율	30/40/30	30/40/30	30/40/30
연신			
다층 겹상 시트			
온도(℃)/배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	115/5 x 5	115/5 x 5	115/5 x 5
제1 겹상 시트			
온도(℃)/배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	-/-	-/-	-/-
제2 겹상 시트			
온도(℃)/배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	-/-	-/-	-/-
적층			
온도(℃)/압력(MPa)	-/-	-/-	-/-
배율(MD x TD) ⁽⁶⁾	-	-	-
층 구조	-	-	-
층 두께율	-	-	-
열완화 처리			
온도(℃)/시간(분)	125/10	125/10	125/10
다층 미세 다공막의 성질			
평균 두께(μm)	20.3	19.8	20
공기 투과도(초/100cm ³ /20μm)	320	270	250
공극율(%)	39	44	43
핀 천공 강도(mN/20μm)	3,430	2,548	2,254
인장 강도(kPa)			
MD	134,260	113,680	117,600
TD	120,540	106,820	105,840
인장 신도(%) (MD/TD)	140/220	90/110	80/100
열 수축율(%) (MD/TD)	7/6	7/5	6/4
셋다운 속도(초)	2	12	12
셋다운 온도(℃)	132	138	136
멜트다운 온도(℃)	156	177	168
두께 변형율(%)	3	5	4
전지의 용량 회복율(%)	62	82	80

[0380]

주: (1) Tm은 폴리에틸렌 (조성물)의 융점을 나타냄.

- [0381] (2) Tcd는 폴리에틸렌 (조성물)의 결정 분산 온도를 나타냄.
- [0382] (3) 전체 막 100 질량%를 기준으로 제1 및 제2 미세 다공층에서 폴리에틸렌 수지의 총량.
- [0383] (4) 제1 및 제2 폴리올레핀의 농도.
- [0384] (5) (I) 및 (II)는 각각 제1 및 제2 폴리올레핀을 나타냄.
- [0385] (6) MD는 길이 방향을 나타내고, TD는 측면 방향을 나타냄.
- [0386] 표 1-2는 실시예 1-5의 다층 미세 다공막이 적절히 밸런스를 이룬 공기 투과성, 핀 천공 강도, 인장 강도, 인장 신도, 섯다운 온도, 섯다운 속도 및 멜트다운 온도, 특히 적절히 밸런스를 이룬 섯다운 온도, 섯다운 속도 및 멜트다운 온도를 가짐을 보여준다. 실시예 1-5의 다층 미세 다공막을 포함하는 리튬 2차 전지는 75% 이상의 용량 회복율을 보이는데, 이는 고온 보존성이 우수하다는 것을 의미한다.
- [0387] 표 3-4로부터 명확한 바와 같이, 비교예 1의 다층 미세 다공막은 실시예 1-5의 다층 미세 다공막에 비해 고온 보존성 (용량 회복율)이 뒤떨어졌다. 이러한 결과는, 제2 미세 다공층 내 폴리에틸렌 함량이 제2 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 50 중량% 내지 85중량%임에도 불구하고 제1 미세 다공층이 폴리프로필렌을 포함하지 않는데 원인이 있는 것으로 생각된다. 비교예 2의 다층 미세 다공막은 실시예 1-5의 다층 미세 다공막에 비해 공기 투과도가 현저히 낮았다. 이러한 결과는, 제1 미세 다공층 내 폴리에틸렌 양이 제1 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99.5 중량%임에도 불구하고, 제2 미세 다공층 내 폴리에틸렌 함량이 제2 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 30중량% 정도로 낮기 때문인 것으로 생각된다. 비교예 3의 다층 미세 다공막은 실시예 1-5의 다층 미세 다공막에 비해 공기 투과성, 핀 천공 강도 및 인장 신도가 뒤떨어졌다. 이러한 결과는, 제1 미세 다공층 내 폴리에틸렌의 함량이 80 내지 99.5 중량%로, 제1 미세 다공층에 제2 미세 다공층보다 과량의 폴리에틸렌이 존재함에도 불구하고, 제1 및 제2 미세 다공층 내 폴리에틸렌의 총량이 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 총량을 기준으로 61 중량% 미만인데 원인이 있는 것으로 생각된다. 비교예 4의 다층 미세 다공막은 실시예 1-5의 다층 미세 다공막에 비해 멜트다운 성질 및 고온 저장성이 뒤떨어졌다. 이것은, 폴리올레핀 다층 미세 다공막 내 폴리에틸렌의 총량이 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 중량을 기준으로 95 중량%를 초과하기 때문인 것으로 생각된다. 비교예 5의 다층 미세 다공막은 실시예 1-5의 다층 미세 다공막에 비해 섯다운 온도는 높고 섯다운 속도는 낮았다. 이러한 결과는, 제1 및 제2 미세 다공층 내 폴리에틸렌의 함량이 제1 및 제2 미세 다공층의 중량을 기준으로 80 중량% 미만인데 원인이 있는 것으로 생각된다. 비교예 6의 다층 미세 다공막은 실시예 1-5의 다층 미세 다공막에 비해 섯다운 온도는 높고 섯다운 속도는 낮으며, 멜트다운 온도는 낮았다. 이것은, 제1 및 제2 미세 다공층에서의 폴리에틸렌 함량이 제1 및 제2 미세 다공층 물질의 중량을 기준으로 85 중량%인 점에 원인이 있는 것으로 생각된다.
- [0388] 결론적으로, 이하 본 발명의 일부 실시예를 기술한다.
- [0389] [1] 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 함유하는 제1 층 물질 및 제2 층 물질을 포함하는, 폴리올레핀 다층 미세 다공막으로서,
- [0390] (i) 상기 제1 층 물질은, 제1 물질의 중량을 기준으로 약 80 중량% 이상인 제1 함량의 폴리에틸렌을 포함하고;
- [0391] (ii) 상기 제2 층 물질은, 제2 물질의 중량을 기준으로 약 50 중량% 이상인 제2 함량의 폴리에틸렌을 포함하고;
- [0392] (iii) 중량%를 기준으로 할 때, 상기 제1 함량은 상기 제2 함량보다 과량이고;
- [0393] (iv) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막은, 제1 및 제2 층 물질의 결합량을 기준으로 총량이 약 61 중량% 이상인 폴리에틸렌을 포함하는, 다층 미세 다공막.
- [0394] [2] 상기 다층 미세 다공막이 제1 층 물질 함유 제1 미세 다공층 및 제2 층 물질 함유 제2 미세 다공층을 포함하는, [1]의 다층 미세 다공막.
- [0395] [3] 상기 다층 미세 다공막이 제1 층 물질 함유 제1 미세 다공층, 제1 층 물질 함유 제3 미세 다공층, 및 제2 층 물질 함유 제2 미세 다공층을 포함하며, 제2 미세 다공층은 제1 및 제3 미세 다공층 사이에 개재되어 있는, [1]의 다층 미세 다공막.
- [0396] [4] 상기 다층 미세 다공막이 제2 층 물질 함유 제1 미세 다공층, 제2 층 물질 함유 제3 미세 다공층, 및 제1 층 물질 함유 제2 미세 다공층을 포함하며, 제2 미세 다공층은 제1 및 제3 미세 다공층 사이에 개재되어 있는,

[1]의 다층 미세 다공막.

[5] 상기 제1 함량은 약 80 중량% 내지 약 99.5 중량% 범위이고, 상기 제2 함량은 약 50 중량% 내지 약 85 중량% 범위이며, 상기 제1 층 물질은 제2 층 물질에 비해 폴리에틸렌을 제1 및 제2 층 물질의 중량을 기준으로 약 5 중량% 이상 과량으로 포함하고, 폴리에틸렌의 총량은 약 70 중량% 내지 약 90 중량% 범위인, [2], [3], 또는 [4]의 다층 미세 다공막.

[6] 상기 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌 및 선택적으로 제2 폴리에틸렌을 포함하고,

(a) 제1 층 물질 내 폴리에틸렌은 하기 (1) 내지 (8) 중 하나 이상의 성질을 갖는 것을 특징으로 하고:

(1) 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 1×10^7 임;

(2) 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 제1 폴리에틸렌을 포함함;

(3) 제1 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌 또는 사슬형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상임;

(4) 제1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제3 α -올레핀 및 에틸렌의 공중합체 중 하나 이상임;

(5) 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌 및 Mw가 약 1×10^6 이상인 제2 폴리에틸렌을 포함함;

(6) 제2 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제4 α -올레핀 및 에틸렌의 공중합체 중 하나 이상임;

(7) 제2 폴리에틸렌의 양은 제1 층 물질의 중량을 기준으로 약 15 중량% 이하임;

(8) 폴리에틸렌은 분자량 분포 ("Mw/Mn")가 약 5 내지 약 300임;

(b) 제1 및/또는 제2 층 물질 내 폴리프로필렌은 하기 (1) 내지 (6) 중 하나 이상의 성질을 갖는 것을 특징으로 하고:

(1) 폴리프로필렌은 (i) 프로필렌의 단독 중합체 또는 (ii) 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 및 1,9-데카디엔과 같은 하나 이상의 α -올레핀으로부터 선택되는 제5 올레핀과 프로필렌의 공중합체 중 하나 이상임;

(2) 폴리프로필렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 임;

(3) 폴리프로필렌은 Mw/Mn가 약 1.01 내지 약 100임;

(4) 폴리프로필렌은 동일배열(isotactic)임;

(5) 폴리프로필렌은 적어도 약 90 Joules/gram 이상의 용해열을 가짐;

(6) 폴리프로필렌은 약 160°C 이상의 용융 피크(2차 용융)를 가짐;

(c) 제2 층 물질 내 폴리에틸렌은 하기 (1) 내지 (8) 중 하나 이상의 성질을 갖는 것을 특징으로 하는, [2] 내지 [5]의 다층 미세 다공막:

(1) 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 1×10^7 임;

(2) 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 제1 폴리에틸렌을 포함함;

(3) 제1 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌 또는 사슬형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상임;

(4) 제1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제3 α -올레핀 및 에틸렌의 공중합체 중 하나 이상임;

(5) 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌 및 Mw가 약 1×10^6 이상인 제2 폴리에틸렌을 포함함;

(6) 제2 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독 중합체 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1으로 이루어진 군으

로부터 선택되는 제4 α -올레핀 및 에틸렌의 공중합체 중 하나 이상임;

[0422] (7) 제2 폴리에틸렌의 양은 제2 층 물질의 중량을 기준으로 약 15 중량% 이하임;

[0423] (8) 폴리에틸렌은 분자량 분포 ("Mw/Mn")가 약 5 내지 약 300임.

[0424] [7] 상기 제1 층 물질 내 폴리에틸렌은 Mw가 약 2×10^5 내지 약 3×10^6 인, [6]의 다층 미세 다공막.

[0425] [8] 상기 제2 층 물질 내 폴리에틸렌은, Mw가 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 제1 폴리에틸렌으로 필수적으로 구성되는, [6]의 다층 미세 다공막.

[0426] [9] 상기 제1 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌이고, 상기 제2 폴리에틸렌은 초고분자량 폴리에틸렌인, [6]의 다층 미세 다공막.

[0427] [10] 상기 제1 층 물질 내 폴리에틸렌은 중량-평균 분자량이 약 1×10^6 이상인 폴리에틸렌 10 중량% 이하 및 중량-평균 분자량이 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 폴리에틸렌 90 중량% 이상을 포함하고, 상기 제2 층 물질 내 폴리에틸렌은 중량-평균 분자량이 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인, [6]의 다층 미세 다공막.

[0428] [11] 하기 단계 (A) 내지 (C)를 포함하는 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법:

[0429] (A) 제1 폴리올레핀 조성물과 제1 용매를 결합하여 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계 (여기서 제1 폴리올레핀 조성물은 제1 폴리에틸렌 수지 및 제1 폴리프로필렌 수지를 포함하고; 제1 폴리에틸렌 수지의 양은 제1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 80 중량% 이상임);

[0430] (B) 제2 폴리올레핀 조성물과 제2 용매를 결합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계 (여기서 제2 폴리올레핀 조성물은 제2 폴리에틸렌 수지 및 제2 폴리프로필렌 수지를 포함하고; 제2 폴리에틸렌 수지의 양은 제2 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 50 중량% 이상임);

[0431] (i) 상기 제1 폴리올레핀 조성물은 중량%를 기준으로 제2 폴리올레핀 조성물보다 과량의 폴리에틸렌을 포함하고;

[0432] (ii) 제1 폴리올레핀 조성물 내 폴리에틸렌의 양 및 제2 폴리올레핀 조성물 내 폴리에틸렌의 양은 제1 및 제2 폴리올레핀 조성물의 결합량을 기준으로 약 61 중량% 이상임;

[0433] (C) (C-I) (i) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 하나 이상의 다이를 통해 공압출하여 다층 압출물을 제조하는 단계, (ii) 상기 다층 압출물을 냉각하는 단계, 및 (iii) 제1 및 제2 용매의 적어도 일부를 제거하는 단계;

[0434] (C-II) (i) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 하나 이상의 다이를 통해 압출하여 복수의 압출물을 제조하는 단계, (ii) 상기 복수의 압출물을 적층하여 다층 압출물을 제조하는 단계, (iii) 상기 다층 압출물을 냉각하는 단계, 및 (iv) 제1 및 제2 용매의 적어도 일부를 제거하는 단계;

[0435] (C-III) (i) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 하나 이상의 다이를 통해 압출하여 복수의 압출물을 제조하는 단계, (ii) 상기 복수의 압출물을 냉각하는 단계, (iii) 상기 냉각된 복수의 압출물을 적층하는 단계, 및 (iv) 제1 및 제2 용매의 적어도 일부를 제거하는 단계; 또는

[0436] (C-IV) (i) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 하나 이상의 다이를 통해 압출하여 복수의 압출물을 제조하는 단계, (ii) 상기 복수의 압출물을 냉각하는 단계, (iii) 제1 및 제2 용매의 적어도 일부를 제거하여 복수의 폴리올레핀 미세 다공막을 제조하는 단계, 및 (iv) 상기 복수의 폴리올레핀 미세 다공막을 적층하는 단계.

[0437] [12] 상기 단계 (C-I)은

[0438] (C-I)-(i) (a) 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제1 다이를 통해 압출하고, (b) 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제2 다이를 통해 공압출하고, (c) 제1 또는 제2 폴리올레핀 용액 중 어느 하나의 적어도 일부를 제3 다이를 통해 공압출하는 단계 (여기서, 압출물은 (i) 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 제1 층 및 제3 층; 및 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하며 상기 제1 및 제3 층 사이에 개재된 제2 층, 또는 (ii) 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 제1 층 및 제3 층; 및 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하며 상기 제1 및 제3 층 사이에 개재된 제2 층을 포함하는 다층 압출물임)

- [0439] 인 것을 특징으로 하고,
- [0440] 하기 단계를 추가로 포함하는, [11]의 방법:
- [0441] (C-I)-(ii) 상기 다층 압출물을 냉각하여 냉각된 압출물을 형성하는 단계,
- [0442] (C-I)-(iii) 상기 냉각된 압출물로부터 제1 및 제2 용매의 적어도 일부를 제거하여, 용매가 제거된 압출물을 형성하는 단계, 및
- [0443] (C-I)-(iv) 상기 용매가 제거된 압출물을 건조하여, 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하는 단계.
- [0444] [13] 하기 단계 중 하나 이상을 임의의 순서로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 [12]의 방법:
- [0445] (C-I)-(v) 상기 냉각된 압출물을 하나 이상의 측면 방향으로 연신하는 단계,
- [0446] (C-I)-(vi) 상기 냉각된 압출물을 열용매 처리하여, 막에서 엽맥형(leaf-vein-like) 구조를 형성하는 단계,
- [0447] (C-I)-(vii) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 하나 이상의 측면 방향으로 연신하는 단계,
- [0448] (C-I)-(viii) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 열처리하는 단계,
- [0449] (C-I)-(ix) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 가교 처리하는 단계, 및/또는
- [0450] (C-I)-(x) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 친수화 처리하여 막이 더욱 친수성이 되도록 하는 단계.
- [0451] [14] 상기 단계 (C-II)은
- [0452] (C-II)-(i) (a) 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제1 다이를 통해 압출하여 제1 압출물을 제조하고, (b) 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제2 다이를 통해 압출하여 제2 압출물을 제조하고, (c) 제1 또는 제2 폴리올레핀 용액 중 어느 하나의 적어도 일부를 제3 다이를 통해 압출하여 제3 압출물을 제조한 후,
- [0453] (C-II)-(ii) 상기 제1, 제2 및 제3 압출물을 적층하여, 하기 (i) 및 (ii)를 포함하는 다층 압출물을 제조하는 단계인 것을 특징으로 하고:
- [0454] (i) 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 제1 층 및 제3 층; 및 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하며 상기 제1 및 제3 층 사이에 개재된 제2 층; 또는
- [0455] (ii) 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 제1 층 및 제3 층; 및 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하며 상기 제1 및 제3 층 사이에 개재된 제2 층;
- [0456] 하기 단계를 추가로 포함하는, [11]의 방법:
- [0457] (C-II)-(iii) 상기 다층 압출물을 냉각하여 냉각된 압출물을 형성하는 단계,
- [0458] (C-II)-(iv) 상기 냉각된 압출물로부터 제1 및 제2 용매의 적어도 일부를 제거하여 용매가 제거된 압출물을 형성하는 단계, 및
- [0459] (C-II)-(v) 상기 용매가 제거된 압출물을 건조하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하는 단계.
- [0460] [15] 하기 단계 중 하나 이상을 임의의 순서로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 [14]의 방법:
- [0461] (C-II)-(vi) 상기 냉각된 압출물을 하나 이상의 측면 방향으로 연신하는 단계,
- [0462] (C-II)-(vii) 상기 냉각된 압출물을 열용매 처리하는 단계,
- [0463] (C-II)-(viii) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 하나 이상의 측면 방향으로 연신하는 단계,
- [0464] (C-II)-(ix) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 열처리하는 단계,
- [0465] (C-II)-(x) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 가교 처리하는 단계, 및/또는
- [0466] (C-II)-(xi) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 친수화 처리하여 막이 더욱 친수성이 되도록 하는 단계.
- [0467] [16] 상기 단계 (C-III)은
- [0468] (C-III)-(i) 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제1 다이를 통해 압출하여 제1 압출물을 제조하고, 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제2 다이를 통해 압출하여 제2 압출물을 제조하고, 제1 또는 제2 폴리올레핀 용액

중 어느 하나의 적어도 일부를 제3 다이를 통해 압출하여 제3 압출물을 제조하는 것을 특징으로 하고,

하기 단계를 추가로 포함하는 [11]의 방법:

(C-III)-(ii) 제1, 제2 및 제3 압출물을 냉각하여 냉각된 제1, 제2 및 제3 압출물을 형성하는 단계,

(C-III)-(iii) 상기 냉각된 제1, 제2 및 제3 압출물을 적층하여 적층물을 형성하는 단계,

(C-III)-(iv) 상기 적층물로부터 제1 및 제2 용매의 적어도 일부를 제거하여 용매가 제거된 적층물을 형성하는 단계, 및

(C-III)-(v) 상기 용매가 제거된 적층물을 건조하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하는 단계.

[17] 하기 단계 중 하나 이상을 임의의 순서로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 [16]의 방법:

(C-III)-(vi) 상기 적층물 및/또는 상기 냉각된 제1 또는 제2 압출물 중 하나 이상을 하나 이상의 측면 방향으로 연신하는 단계,

(C-III)-(vii) 상기 적층물 및/또는 상기 냉각된 제1 또는 제2 압출물을 열용매 처리하는 단계,

(C-III)-(viii) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 하나 이상의 측면 방향으로 연신하는 단계,

(C-III)-(ix) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 열처리하는 단계,

(C-III)-(x) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 가교 처리하는 단계, 및/또는

(C-III)-(xi) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 친수화 처리하여 막이 더욱 친수성이 되도록 하는 단계.

[18] 상기 단계 (C-III)은

(C-IV)-(i) 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제1 다이를 통해 압출하여 제1 압출물을 제조하고, 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제2 다이를 통해 압출하여 제2 압출물을 제조하고, 제1 또는 제2 폴리올레핀 용액 중 어느 하나의 적어도 일부를 제3 다이를 통해 압출하여 제3 압출물을 제조하는 것을 특징으로 하고,

하기 단계를 추가로 포함하는 [11]의 방법:

(C-IV)-(ii) 제1, 제2 및 제3 압출물을 냉각하여 제1, 제2 및 제3 냉각 압출물을 형성하는 단계,

(C-IV)-(iii) 상기 제1, 제2 및 제3 냉각 압출물로부터 제1 및 제2 용매의 적어도 일부를 제거하고, 상기 용매가 제거된 제1, 제2 및 제3 냉각 압출물을 건조하여 제1, 제2 및 제3 폴리올레핀 미세 다공막을 형성하는 단계, 및

(C-IV)-(iv) 상기 제1, 제2 및 제3 폴리올레핀 미세 다공막을 적층하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하는 단계.

[19] 하기 단계 중 하나 이상을 임의의 순서로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 [18]의 방법:

(C-IV)-(v) 상기 제1, 제2 및 제3 냉각 압출물 중 하나 이상을 하나 이상의 측면 방향으로 연신하는 단계,

(C-IV)-(vi) 상기 제1, 제2 및 제3 냉각 압출물 중 하나 이상을 열용매 처리하는 단계,

(C-IV)-(vii) 상기 제1, 제2 또는 제3 폴리올레핀 미세 다공막 중 하나 이상을 하나 이상의 측면 방향으로 연신하는 단계,

(C-IV)-(viii) 상기 제1, 제2 또는 제3 폴리올레핀 미세 다공막 중 하나 이상을 열처리하는 단계,

(C-IV)-(ix) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 하나 이상의 측면 방향으로 연신하는 단계,

(C-IV)-(x) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 열처리하는 단계,

(C-IV)-(xi) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 가교 처리하는 단계,

(C-IV)-(xii) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 친수화 처리하여 막이 더욱 친수성이 되도록 하는 단계.

[20] [12] 내지 [19] 중 적어도 어느 하나의 방법에 의해 제조된 다층 미세 다공막.

[21] 상기 제1 폴리에틸렌 수지는 (i) Mw가 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 제1 폴리에틸렌 또는 (ii) Mw가 약 1

$\times 10^6$ 이상인 제1 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함하는, [12]-[19]의 방법.

[0498] [22] 상기 제2 폴리에틸렌 수지는 (i) Mw가 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 제1 폴리에틸렌 또는 (ii) Mw가 약 1×10^6 이상인 제1 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함하는, [12]-[19]의 방법.

[0499] [23] 상기 제1 폴리프로필렌 수지는 분자량이 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 인 제1 폴리프로필렌을 포함하고; 상기 제2 폴리프로필렌 수지는 제1 폴리프로필렌으로부터 독립적으로 선택되며, 분자량이 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 인 제2 폴리프로필렌을 포함하는, [12]-[19]의 방법.

[0500] [24] 상기 제1 용매는 (i) 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소; (ii) 상기 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소의 비등점과 대등한 비등점을 가진 미네랄 오일 증류물(mineral oil distillate); (iii) 스테아릴 알콜, (iv) 세틸 알콜, 및 (v) 파라핀 왁스 중 하나 이상을 포함하는, [12]-[19]의 방법.

[0501] [25] 상기 제2 용매는 (i) 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소; (ii) 상기 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소의 비등점과 대등한 비등점을 가진 미네랄 오일 증류물(mineral oil distillate); (iii) 스테아릴 알콜, (iv) 세틸 알콜, 및 (v) 파라핀 왁스 중 하나 이상을 포함하는, [12]-[19]의 방법.

[0502] [26] 음극, 양극, 및 양극과 음극 사이에 개재된 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 함유하는 하나 이상의 선택된 이터를 포함하는 전지의 제조 단계를 추가로 포함하는, [12]-[19]의 방법.

[0503] [27] 상기 전지는 2차 전지인, [26]의 방법.

[0504] [28] 상기 전지는 리튬 이온 2차 전지인, [27]의 방법.

[0505] [29] 상기 전지를 전하원 또는 전하 싱크로서 사용하는 것을 추가로 포함하는, [28]의 방법.

[0506] [30] 공기 투과도가 약 $1,000 \text{ 초}/100 \text{ cm}^3$ (두께 $20 \mu\text{m}$ 에서의 값으로 환산함)을 초과하지 않고, 핀 천공 강도가 약 2000 mN 내지 약 3700 mN (두께 $20 \mu\text{m}$ 에서의 값으로 환산함) 범위이고, 섯다운 속도가 약 2 초 내지 약 5 초 범위이고, 섯다운 온도가 약 130°C 내지 약 135°C 범위이고, 멜트다운 온도가 약 170°C 이상이고, 용량 회복율이 약 65 이상인 것을 특징으로 하는, 폴리올레핀 다층 미세 다공막.

도면

도면1

