



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0146684  
 (43) 공개일자 2016년12월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B32B 27/18* (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)  
*C08K 5/098* (2006.01) *C08L 23/12* (2006.01)  
*H01M 10/052* (2010.01) *H01M 2/16* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*B32B 27/18* (2013.01)  
*B32B 27/32* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7027304
- (22) 출원일자(국제) 2015년04월21일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년09월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/000829
- (87) 국제공개번호 WO 2015/161920  
 국제공개일자 2015년10월29일
- (30) 우선권주장  
 10 2014 005 890.5 2014년04월25일 독일(DE)  
 10 2015 001 215.0 2015년02월03일 독일(DE)
- (71) 출원인  
 트레오펜 저머니 게엠베하 앤 코. 카게  
 독일연방공화국, 데-66539 너인키르켄, 베르그스  
 트라쎄
- (72) 발명자  
 슈미츠, 베르트람  
 독일, 66133 자르브뤼肯, 브룬넨베그 16  
 크라이튼, 엘런  
 독일, 69123 하이델베르크, 슈발벤베그 13  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 손민

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 입자-함유 다공성 층을 갖는 이축 연신 필름

### (57) 요 약

본 발명은 적어도 하나의 다공성 층을 포함하고, 상기 층은 적어도 하나의 프로필렌 중합체, 적어도 하나의  $\beta$ -핵 생성제 및 입자를 함유하며, 여기서 입자는 200 °C 초과의 용점을 갖고, 10 mm<sup>2</sup>의 필름 샘플에 대해 기록된 REM에서  $> 1 \mu\text{m}$ 의 입자 크기를 가지는 응집물 또는 입자가 최대 하나 검출될 수 있는 것인, 이축 연신 단층 또는 다층 다공성 필름에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08J 5/18* (2013.01)  
*C08K 3/22* (2013.01)  
*C08K 5/098* (2013.01)  
*C08L 23/12* (2013.01)  
*H01M 10/052* (2013.01)  
*H01M 2/1653* (2013.01)  
*H01M 2/1686* (2013.01)  
*B32B 2457/10* (2013.01)  
*Y02E 60/122* (2013.01)

(72) 발명자

모어, 팀로

독일, 66424 홈부르크, 하이데스트라쎄 25

---

슬라흐터, 피터

독일, 66132 비스크미체임, 터너베그 7

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 하나의 프로필렌 중합체, 적어도 하나의  $\beta$ -핵 생성제 및 입자를 함유하는 다공성 층을 적어도 하나 포함하는 이축 연신 단층 또는 다층 다공성 필름으로서, 여기서 상기 입자는 200 °C 초과의 융점을 갖고, 이축 연신 단층 또는 다층 다공성 필름의 10 mm<sup>2</sup> 필름 샘플의 SEM 이미지에서 1  $\mu\text{m}$  초과 입자 크기를 가지는 입자가 최대 하나 또는 응집물이 최대 하나로 검출될 수 있는 것을 특징으로 하는, 이축 연신 단층 또는 다층 다공성 필름.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 필름의 연신 시,  $\beta$ -결정질 폴리프로필렌의 변환에 의해 다공성이 생성되고, 여기서 적어도 하나의  $\beta$ -핵 생성제가 필름 내에 존재하는 것을 특징으로 하는 필름.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 다공성 층의 중량에 대해 2 내지 60 중량%의 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 필름.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,  $\beta$ -핵 생성제가 피멜린산 및/또는 수베르산의 칼슘염 및/또는 산화철 및/또는 피멜린산니켈인 것을 특징으로 하는 필름.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 10 mm<sup>2</sup> 필름 샘플의 SEM 이미지에서 1  $\mu\text{m}$  초과 입자 크기를 가지는 입자뿐만 아니라 응집물도 검출할 수 없는 것을 특징으로 하는 필름.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 입자의 평균 입자 크기가 1  $\mu\text{m}$  미만인 것을 특징으로 하는 필름.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 입자가 공포(vacuole)-개시 입자가 아닌 것을 특징으로 하는 필름.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 필름의 다공성 층이 적어도 65 중량%의 프로필렌 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 필름.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 필름이 적어도 65 중량%의 프로필렌 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 필름.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 필름의 다공성 층이 50 내지 85 중량%의 프로필렌 중합체, 15 내지 50 중량%의 프로필렌 블록 공중합체 및 50 내지 10000 ppm의  $\beta$ -핵 생성제를 함유하는 것을 특징으로 하는 필름.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 필름의 밀도가 0.1 내지 0.5 g/cm<sup>3</sup> 범위이고, 결리값이 150 초 미

만인 것을 특징으로 하는 필름.

### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 입자가 무기 구형 입자인 것을 특징으로 하는 필름.

### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 입자가 공포-캐시 입자가 아니고, 여기서 공포-캐시 입자는  $\beta$ -핵 생성제 없이 폴리프로필렌 필름의 이축 연신 시에, 폴리프로필렌 필름의 밀도를  $0.85 \text{ g/cm}^3$  미만으로 감소시키는 입자인 것을 특징으로 하는 필름.

### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 입자가 무기 입자, 바람직하게는 금속 Al, Zr, Si, Ti 및/또는 Y의 전기 절연 산화물인 것을 특징으로 하는 필름.

### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 입자가  $\text{TiO}_2$ 인 것을 특징으로 하는 필름.

### 청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 입자가 유기 입자인 것을 특징으로 하는 필름.

### 청구항 17

(i) 프로필렌 중합체 및  $\beta$ -핵 생성제와  $200^\circ\text{C}$  초과 융점을 가지는 입자를 압출기에서 용융시키고, 플랫 노즐을 통해 테이크-오프 롤러(take-off roller) 상으로 압출시키는, 적어도 단층의 폴리프로필렌 필름을 압출하는 단계,

(ii) 이어서 상기 압출 용융된 필름을 냉각시킨 다음 고화하여  $\beta$ -결정자를 형성시키는 단계,

(iii) 이어서 상기 필름을 종방향으로 연신한 다음 횡방향으로 연신하는 단계를 포함하고,

(iv) 처리 속도가 5 내지  $200 \text{ m/분}$ 인 것을 특징으로 하는,

다공성 필름의 제조방법.

### 청구항 18

제17항에 있어서, 입자를 적어도 하나의 폴리프로필렌과 혼합하여 배치를 형성하고, 입자-함유 배치를 폴리프로필렌과 혼합하여 압출기에서 용융시키는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 입자-함유 배치의 제조 동안 분산제가 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 20

고에너지 또는 고성능 시스템, 특히 리튬, 리튬 이온, 리튬-중합체 및 알칼리 토류 배터리에서 분리막으로서의 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 필름의 용도.

### 청구항 21

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 필름을 포함하는, 고에너지 또는 고성능 시스템, 특히 리튬, 리튬 이온, 리튬-중합체 및 알칼리 토류 배터리.

### 청구항 22

적어도 하나의 다공성 층을 포함하고, 이 층은 적어도 하나의 프로필렌 중합체,  $\beta$ -핵 생성제 및 입자를 함유하며, 여기서 입자는  $200^\circ\text{C}$  초과의 융점을 갖고 평균 입자 크기가  $1 \mu\text{m}$  미만인 것인, 이축 연신 단층 또는 다층

필름.

### 청구항 23

적어도 하나의 다공성 층을 포함하고, 이 층은 적어도 하나의 프로필렌 중합체 및 입자를 함유하며, 여기서 입자는 200 °C 초과의 융점을 갖고 평균 입자 크기가 1  $\mu\text{m}$  미만인 것이며, 상기 다공성 층은  $\beta$ -핵 생성제를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는, 이축 연신 단층 또는 다층 필름.

### 청구항 24

적어도 하나의 다공성 층을 포함하고, 이 층은 적어도 하나의 프로필렌 중합체 및 입자를 함유하며, 여기서 입자는 200 °C 초과의 융점을 갖고 평균 입자 크기가 1  $\mu\text{m}$  미만인 것이며, 상기 다공성 층은  $\beta$ -핵 생성제 및 블록 공중합체를 함유하지 않으며, 상기 다공성 층이 500 초 미만의 걸리값을 가지는 것을 특징으로 하는, 이축 연신 단층 또는 다층 필름.

### 청구항 25

제22항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 이축 연신 단층 또는 다층 다공성 필름의 10  $\text{mm}^2$  필름 샘플의 SEM 이미지에서 1  $\mu\text{m}$  초과 입자 크기를 가지는 입자가 최대 하나 또는 응집물이 최대 하나로 검출될 수 있는 것을 특징으로 하는, 이축 연신 단층 또는 다층 필름.

### 청구항 26

(i)  $\beta$ -핵 생성제 없이 프로필렌 중합체 및 200 °C 초과 융점을 가지는 입자를 압출기에서 용융시키고, 플랫 노즐을 통해 테이크-오프 롤러 상으로 압출시키는, 적어도 단층의 폴리프로필렌 필름을 압출하는 단계,

(ii) 이어서 상기 압출 용융된 필름을 냉각시킨 다음 고화하여  $\beta$ -결정자를 형성시키는 단계,

(iii) 이어서 상기 필름을 종방향으로 연신한 다음 횡방향으로 연신하는 단계를 포함하고,

상기 필름은 5  $\text{m}/\text{분}$  내지 200  $\text{m}/\text{분}$ 의 처리 속도로 생성되며, 이축 연신 단층 또는 다층 다공성 필름의 10  $\text{mm}^2$  필름 샘플의 SEM 이미지에서 1  $\mu\text{m}$  초과 입자 크기를 가지는 입자가 최대 하나 또는 응집물이 최대 하나로 검출될 수 있는 것을 특징으로 하는,

다공성 필름의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 하나의 입자-함유 다공성 층을 갖는 이축 연신 필름 및 분리막으로서의 그의 용도, 및 상기 필름의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최신 디바이스들은 장소에 상관없이 사용할 수 있도록 배터리 또는 축전지와 같은 에너지원을 필요로 한다. 배터리는 폐기해야 하는 단점이 있다. 따라서 충전 장치의 도움을 받아 주 전원장치로부터 계속해서 충전될 수 있는 축전지(이차 배터리)의 사용이 점점 더 증가하고 있다. 정상적으로 사용하는 경우, 종래 니켈-카드뮴 축전지(NiCd 축전지)는 예를 들어 약 1,000회 충전 주기의 사용 수명을 가질 수 있다. 고에너지 또는 고성능 시스템에서 리튬, 리튬 이온, 리튬-중합체 및 알칼리 토류 배터리가 점점 더 축전지로 사용되고 있다.

[0003] 배터리 및 축전지는 항상 전해액에 침지된 2개의 전극, 및 애노드와 캐소드를 분리하는 분리막으로 구성된다. 다양한 종류의 축전지는 사용되는 전극 재료, 전해질 및 사용되는 분리막이 다르다. 배터리 분리막은 배터리에서 캐소드와 애노드를 공간적으로 분리하거나 축전지에서 음극과 양극을 공간적으로 분리하도록 설계된다. 분리막은 내부 단락을 방지하기 위해 두 개의 전극을 전기적으로 서로 분리하는 장벽이어야 한다. 그러나, 분리막은 동시에, 전기 화학 반응이 셀 내에서 이루어질 수 있도록 이온 투과성이어야 한다.

[0004] 배터리용 분리막은 내부 저항이 가능한 한 낮고, 높은 패킹 밀도와 그에 따른 에너지 밀도가 배터리에서 얻어질 수 있도록需아야 한다. 이렇게 해야만 양호한 성능 데이터 및 높은 용량이 가능하다.

- [0005] 또한, 셀이 충전된 경우 분리막은 가스 교환을 보장하고 전해질을 흡수할 수 있어야 한다. 종래에는 직조물이 특히 사용되었지만, 요즘에는 부직포 및 멤브레인과 같은 미소 기공 재료가 주로 채용되고 있다.
- [0006] 리튬 배터리에서는 단락이 발생하는 문제가 있다. 열 부하 하에서 리튬 이온 배터리 내의 배터리 분리막은 용융될 수 있고, 이에 의해 단락으로 치명적인 결과가 초래될 수 있다. 리튬 배터리가 기계적으로 손상되거나, 충전 장비 내 전자 장치의 결함으로 과부하가 걸리는 경우에도 유사한 문제가 발생한다.
- [0007] 리튬 이온 배터리의 안전성을 향상시키기 위해, 종래 셧다운 멤브레인(shut-down membrane)이 개발되었다. 이러한 특수 분리막의 기공은 리튬의 융점 또는 인화점보다 한참 아래인 특정 온도에서 매우 짧은 시간안에 밀폐된다. 이렇게 함으로써 리튬 배터리에서 단락이라는 치명적인 결과가 실질적으로 방지된다.
- [0008] 그러나 동시에, 분리막에 대해 높은 기계적 강도가 또한 요구되는데, 이는 고융점 재료를 사용함으로써 보장된다. 따라서 예를 들어, 폴리프로필렌 멤브레인이 그의 우수한 내천공성 때문에 유리하지만, 약 164 °C의 폴리프로필렌의 융점은 리튬의 발화점(170 °C)에 매우 가깝다.
- [0009] 리튬 기술에 기반한 고에너지 배터리는 최소한의 공간에서 최대량의 전기 에너지를 가능하게 하는 것이 필요한 적용에 사용된다. 이러한 경우의 예는 전기 자동차 뿐만 아니라, 예를 들어 우주항공 분야에서와 같이 저중량에 최대 에너지 밀도가 요구되는 다른 이동식 응용에 사용하기 위한 구동 배터리이다. 현재 고에너지 배터리로 350 내지 400 Wh/L 또는 150 내지 200 Wh/kg의 에너지 밀도를 얻을 수 있다. 이러한 고에너지 밀도는 특수 전극 재료(예를 들면, Li-CoO<sub>2</sub>)의 사용과 최소한의 하우징 재료의 사용에 의해 달성될 수 있다. 요컨대, 파우치 셀 형 Li 배터리에서는, 개별 배터리 유닛이 단순히 필름에 의해 분리된다. 이로 인해, 내부 단락 및 과열이 일어난다면, 폭발 연소 반응이 인접 셀로 번지기 때문에 이러한 셀에 대한 분리막에 더 많은 요구가 존재한다.
- [0010] 이러한 적용을 위한 분리막은 작은 공간 차지를 보장하기 위해 가능한 얇아야 하며; 또한 내부 저항을 작게 유지하기 위해, 높은 공극율을 가져야 한다. 과열 또는 기계적 손상의 경우에, 배터리의 화재 또는 폭발로 이어질 수 있는 추가의 화학 반응이 일어나는 것을 방지하기 위해, 양극 및 음극은 반드시 분리 유지되어야 한다.
- [0011] 폴리프로필렌 멤브레인과, 예를 들어 폴리에틸렌으로부터의 저 융점 물질로 제조된 다른 층을 결합시키는 것이 종래 기술에 공지되었다. 단락 또는 기타 외부 영향에 의해 과열되는 경우, 폴리에틸렌 층은 용융되고, 다공성 폴리프로필렌 필름의 기공은 밀폐되고, 그 결과 배터리에서 이온 흐름, 및 그에 따라 전류 흐름이 중단된다. 그러나 온도가 더 상승(> 160 °C)하는 경우, 폴리프로필렌 층도 용융하게 되고, 애노드와 캐소드의 접촉으로 인한 내부 단락 및 그에 따른 자연 발화 및 폭발과 같은 문제를 더 이상 피할 수 없다. 또한, 폴리프로필렌 층에 폴리에틸렌 층의 접착은 문제가 많아, 이들 층은 적층 수단에 의해서만 결합될 수 있거나, 또는 이러한 두 부류로부터 선택된 중합체는 공압출될 수 있다. 이러한 분리막은 고에너지 응용에 충분히 안전하지 않다. 이러한 유형의 필름이 WO 2010048395호에 기재되어 있다.
- [0012] US 2011171523호는 용매 처리에 의해 수득되는 내열성 분리막을 개시한다. 이와 관련하여, 제1 단계에서 무기 입자(초크, 실리케이트 또는 산화알루미늄)가 오일과 함께 원료물질(UHMW-PE)에 배합된다. 그 후, 혼합물이 노즐을 통해 압출되어 예비 필름을 형성한다. 이어, 오일이 용매에 의해 예비 필름에서 용해되어 기공이 형성된다. 이어서, 필름이 연신되어 분리막을 형성한다. 따라서 이 분리막에서는, 심지어 강한 과열이어도 무기 입자가 배터리에서 애노드와 캐소드를 분리하도록 보장한다.
- [0013] 이 방법은 입자가 분리막의 기계적 성질을 약화시키고, 응집으로 인해 결합 및 불균일한 기공 구조가 발생할 수 있는 단점이 있다.
- [0014] US 2007020525호는 무기 입자를 중합체에 기반한 바인더로 처리하여 얻은 세라믹 분리막을 개시한다. 이 분리막도 역시 심한 과열 하에 배터리 내 애노드와 캐소드가 분리하여 유지되는 것을 보장한다. 그러나, 제조 방법이 복잡하고, 분리막의 기계적 성질이 불충분하다.
- [0015] WO 2013 083280호에 무기, 바람직하게는 세라믹 코팅을 포함하는 이축 연신된 단층 또는 다층 다공성 필름이 개시된다. 필름의 초기 공극률은 세라믹 코팅에 의해 작은 정도로만 저하된다. 다공성 필름의 결리값(Gurley value)은 <1500 초이다. 이 개시에 따르면, 비표면적 구조를 갖는 폴리프로필렌 분리막은 수제 무기, 바람직하게는, 세라믹 코팅과 달리, 프라이머를 사용하지 않고도 충분한 접착성을 나타낸다.
- [0016] 온도 안정층과 결합되었고 분리막의 용융 후에 전극의 상호 분리를 또한 보장하는 다른 멤브레인이 당업계에 공지되었다. 이 경우 빈번하게, 기판에 대한 이들 층의 접착성에 문제가 있어서, 이들은 라미네이션 또는 코팅에 의해서만 실제 멤브레인과 결합될 수 있다. 본 발명에 이르러, 세라믹 코팅의 효과는 코팅의 품질에 또한 좌우

된다는 것이 발견되었다. 전극의 효율적인 분리를 위해, 멤브레인의 용해 후 내열 재료의 연속적인 분리층은 자체로 어떤 결함이나, 훌 또는 두께의 변형 없이 유지되어야 한다. 코팅되는 멤브레인의 제조에 있어서 두께 균일성 및 표면 품질이 특히 도전과제이다.

[0017] 또한, 온도-안정성 보호층을 갖는 분리막 재료는 작은 공간을 확보하고, 낮은 내부 저항을 유지하고, 높은 공극률을 가지도록 가능한 않아야 한다. 코팅은 멤브레인 두께를 증가시키고 공극율을 감소시키기 때문에 상기 성질에 부정적 영향을 미치고, 필름의 표면 구조는 타격을 받는다.

[0018] 원칙적으로, 분리막 필름의 제조 시 더 높은 실행 속도에 대한 요구가 또한 존재한다. 취약한 망상 구조로 인해, 다공성 필름의 제조 동안 높은 속도는 보통 인열(tearing) 및 품질 결함을 수반하여 공정을 전체적으로 덜 경제적으로 만들기 때문에 높은 속도가 특히 결정적이다.

[0019] 폴리올레핀 분리막은 현재 필터 방법; 냉연신(cold stretching), 추출법 및  $\beta$ -결정자 방법과 같은 다양한 방법에 의해 제조할 수 있다. 이들 방법은 기본적으로 기공이 생성되는 다양한 메커니즘으로 구분된다.

[0020] 일례로서, 다공성 필름은 매우 다량의 필터의 첨가에 의해 생성될 수 있다. 기공들은 연신을 통해 중합체 매트릭스와 필터의 비상용성에 의해 발생한다. 그러나, 높은 공극율을 얻기 위해 필요한 40 중량% 이하의 다량의 필터는 높은 연신비에도 불구하고 기계적 강도에 현저하게 손상을 주며, 따라서 이들 생성물은 고에너지 셀에서 분리막으로서 사용할 수 없다.

[0021] 추출법으로서 공지된 것의 경우, 원칙적으로 적절한 용매를 사용하여 중합체 매트릭스로부터 한 성분을 용해시켜서 기공을 생성시킨다. 이와 관련하여, 첨가제 유형 및 적합한 용매를 달리한 많은 변형이 개발되어 왔다. 유기 및 무기 첨가제 모두 추출에 이용될 수 있다. 이러한 추출은 필름의 제조 공정에서 최종 단계로서 수행될 수 있거나, 또는 이후의 연신 단계와 결합될 수 있다. 이 경우, 단점은 추출 단계가 생태적 및 경제적으로 문제가 된다는 것이다.

[0022] 오래되었지만 성공적인 한 방법은 매우 낮은 온도에서 중합체 매트릭스의 연신(냉연신)에 기초한 것이다. 이를 위해, 필름을 우선 압출시킨 후, 결정질 분획을 증가시키기 위해 수 시간 동안 단련시킨다. 다음 공정 단계에서, 냉연신을 매우 낮은 온도에서 종방향으로 수행하여, 매우 작은 미세균열 형태로 다수의 결함을 생성시킨다. 이어서 결함을 갖는 이러한 예비-연신 필름을 더 높은 인자로 고온에서 동일한 방향으로 다시 한번 연신하는데, 여기서 결함은 기공으로 확대되어 망상 구조를 형성하게 된다. 이들 필름은 연신되는 방향, 일반적으로 종방향에서 높은 공극율과 양호한 기계적 강도를 결합시킨다. 그러나 횡방향의 기계적 강도는 여전히 적절하지 않고, 그에 따라 천공에 대한 내성이 약하고, 종방향으로 분열되는 경향이 크다. 전체적으로 상기 방법은 비용-집약적이다.

[0023] 다공성 필름을 제조하기 위한 추가의 공지 방법은 폴리프로필렌에  $\beta$ -핵 생성체를 혼합하는 것에 기초한다.  $\beta$ -핵 생성체 때문에, 폴리프로필렌은 용융물이 냉각되는 경우 고농도의 소위  $\beta$ -결정자를 형성한다. 이후의 종방향 연신 동안,  $\beta$ -상은 폴리프로필렌의 알파-변형으로 변환된다. 이들 다양한 결정 형태는 밀도가 다르기 때문에, 다시 많은 미세 결함이 초기에 생성되고, 연신에 의해 기공으로 된다. 이러한 방법으로 제조되는 필름은 종방향 및 횡방향에서 양호한 다공성 및 양호한 기계적 강도를 갖고 또한 매우 경제적이다. 이들 필름은 이후에 " $\beta$ -다공성 필름"으로 언급될 것이다. 공극율을 향상시키기 위해, 횡방향 연신 전에 종방향으로의 배향을 더 크게 도입할 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0024] 본 발명의 목적은 분리막으로서 매우 높은 온도에서 또는 배터리의 기계적 손상 시에도 전극의 분리를 가능케 하는 필름을 제공하는 것이다. 이러한 분리 기능은 배터리 내부의 온도가 분리막의 중합체의 융점보다 높은 경우에도 여전히 유지되어야 한다. 또, 이 필름은 능률적이고 비용 효율적으로 제조될 수 있어야 한다.

### 과제의 해결 수단

[0025] 이들  $\beta$ -다공성 필름은 기본적으로 개선이 필요하다. 더 빠른 처리 속도로 작동할 수 있는 다공성 필름의 제조 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 이는 양호한 실행 안전성을 제공하여야 한다. 이것은 필름의 제조 시에 높은 처리 속도에서도 인열이 약간만 발생하거나 또는 심지어는 전혀 발생하지 않아야 함을 의미한다. 특히 필름 표면 상에 약간의 밀폐 존을 통해 낮은 걸리값을 얻으면서 공극률을 개선하는 것이 여전한 관심사이다. 또

다른 목적은 두께가 작은 다공성 필름을 제공하는 것인데, 이때 필름의 두께가 작더라도 여전히 높은 처리 속도로 생산이 가능하여야 하고, 이 필름으로 낮은 결리값을 얻을 수 있어야 한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 따라서, 추가 층면으로, 본 발명은 결리값이 개선된, 즉 투파율이 양호한 다공성 필름을 제공한다.
- [0027] 추가 층면으로, 본 발명은 결리값이 낮은 다공성 필름의 제조에서 높은 처리 속도를 제공한다.
- [0028] 이들 및 다른 목적은 적어도 하나의 다공성 층을 포함하고, 이 층은 적어도 하나의 프로필렌 중합체,  $\beta$ -핵 생성제 및 입자를 함유하며, 여기서 입자는 200 °C 초과의 용점을 갖고, 10 mm<sup>2</sup> 필름 샘플의 SEM 이미지에서 > 1 μm의 입자 크기를 가지는 응집물 또는 입자가 최대 하나 검출될 수 있는 것인, 이축 연신 단층 또는 다층 다공성 필름에 의해 달성된다.
- [0029] 놀랍게도, 본 발명에 따른 필름에 기반한 멤브레인은 고반응성 배터리에서 분리막 및 축전지로서 사용되는 경우 고용점 입자의 첨가에 의해 내부 단락에 대해 충분한 보호를 제공한다. 필름 내 입자는 160 °C 초과의 매우 높은 온도(프로필렌 중합체의 용점)에서 조차도 효과적인 분리를 이루어 전극을 서로 분리하여 유지한다.
- [0030] 또한, 놀랍게도, 다공성 층 내 고용점 입자의 첨가는 다공성 필름의 결리값을 감소시키는 것을 발견하였다. 더욱 놀랍게, 입자의 첨가에 의해 처리 속도를 증가시키는 것이 가능하다. 또한, 놀랍게도, 상기 입자의 첨가는 증가된 처리 속도에서도 인열수를 효과적으로 감소시키는 것으로 발견되었다.
- [0031] 또한, 놀랍게도 예비-필름 내에  $\beta$ -결정질 폴리프로필렌의 양이 더 낮은 데에도 매우 낮은 결리값의 필름을 얻기에 충분한 것으로 발견되었다. 따라서, 본 발명은 다공성 필름 내에  $\beta$ -핵 생성제의 양을 감소시키거나, 또는 심지어  $\beta$ -핵 생성제의 사용을 완전히 배제하는 것이 가능하다.
- [0032] 본 발명과 관련하여, "입자"는 용점이 200 °C를 초과하는 작은 입자이다.
- [0033] 본 발명에 따른  $\beta$ -다공성 필름은 단층 또는 다층으로서 구성될 수 있고, 프로필렌 중합체, 바람직하게는 프로필렌 단독중합체 및/또는 프로필렌 블록 공중합체로부터 구성된 적어도 하나의 다공성 층을 포함하고, 일반적으로 적어도 하나의  $\beta$ -핵 생성제 및 본 발명에 따른 고용점 입자를 함유한다. 선택적으로, 다른 추가 폴리올레핀이 소량으로 첨가될 수 있는데, 단 이들은 다공성 및 기타 필수적인 특성에 악영향을 미치지 않아야 한다. 또한, 다공성 층은 선택적으로 일반적인 첨가제, 예를 들어 안정제 및/또는 중화제를 각각 효과적인 양으로 추가로 포함한다.
- [0034] 다공성 층에 적합한 프로필렌 단독중합체는 98 내지 100 중량%, 바람직하게는 99 내지 100 중량%의 프로필렌 단위를 포함하고, 150 °C 이상, 바람직하게는 155 내지 170 °C의 용점(DSC) 및 일반적으로, 230 °C 및 2.16 kg(DIN 53735)의 부하에서 0.5 내지 10 g/10 분, 바람직하게는 2 내지 8 g/10 분의 용융 유동 지수를 가진다. 15 중량% 미만, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 n-헵탄 가용성 분획을 갖는 아이소탁틱(isotactic) 프로필렌 단독중합체가 상기 층에 바람직한 프로필렌 단독중합체를 구성한다. 적어도 96%, 바람직하게는 97 내지 99%(<sup>13</sup>C-NMR; 3중 방법)의 높은 사슬 아이소탁틱성을 갖는 아이소탁틱 프로필렌 단독중합체가 유리하게 사용된다. 이러한 원료는 종래 기술에서 HIPP(고 아이소탁틱 폴리프로필렌) 중합체 또는 HCPP(고 결정질 폴리프로필렌)으로 알려져 있고, (또한 사용될 수 있는, 90 내지 <96%의 <sup>13</sup>C-NMR 아이소탁틱성을 갖는 프로필렌 중합체와 비교하여) 상기 중합체 사슬의 높은 입체규칙성, 더 높은 결정도 및 더 높은 용점을 특징으로 한다.
- [0035] 프로필렌 블록 공중합체는 140 초과 내지 170 °C, 바람직하게는 145 내지 165 °C, 특히 150 내지 160 °C의 용점 및, 120 °C 초과, 바람직하게는 125 내지 160 °C의 범위의 용융 범위를 갖는다. 공단량체 함량, 바람직하게는 에틸렌 함량은, 예를 들어 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다. 프로필렌 블록 공중합체의 용융 유동 지수는 일반적으로 1 내지 20 g/분, 바람직하게는 1 내지 10 g/분의 범위 내이다.
- [0036] 필요에 따라, 특성, 특히 다공성 및 기계적 강도에 악영향을 주지 않는 한, 다공성 층은 다른 폴리올레핀을 추가로 포함할 수 있다. 다른 폴리올레핀의 예는 20 중량% 이하의 에틸렌 함량을 갖는 에틸렌 및 프로필렌의 랜덤 공중합체, 20 중량% 이하의 올레핀 함량을 갖는 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> 올레핀과 프로필렌의 랜덤 공중합체, 15 중량% 이하의 부틸렌 함량 및 10 중량% 이하의 에틸렌 함량을 갖는 프로필렌, 에틸렌 및 부틸렌의 삼원중합체이다.
- [0037] 바람직한 실시양태에서, 다공성 층은 프로필렌 단독중합체 및/또는 프로필렌 블록 공중합체 및  $\beta$ -핵 생성제 및

입자 단독, 및 임의적인 안정제 및 중화제로부터 생성된다.

[0038] 추가 실시양태에서, 다공성 층은 프로필렌 단독중합체 및/또는 프로필렌 블록 공중합체 및 입자 단독, 및 임의적인 안정제 및 중화제로부터 생성된다. 이들 실시양태는 어떠한  $\beta$ -핵 생성제도 포함하지 않는다.

[0039] 폴리프로필렌 용융물의 냉각 시, 폴리프로필렌의  $\beta$ -결정의 형성을 촉진하는 임의의 공지 첨가제가 다공성 층의  $\beta$ -핵 생성제로서 적합하다. 이러한 유형의  $\beta$ -핵 생성제 및, 또한 폴리프로필렌 매트릭스 내에서의 그의 작용도 일반적으로 당업계에 알려져 있고, 하기에 상세히 기술될 것이다.

[0040] 폴리프로필렌에 대한 다양한 결정질 상이 알려져 있다. 용융물이 냉각됨에 따라, 주로 융점이 155 내지 170 °C, 바람직하게는 158 내지 162 °C의 범위 내인  $\alpha$ -결정질 폴리프로필렌이 일반적으로 대부분 형성된다. 특정 온도 프로파일을 사용함으로써, 용융물 냉각 시, 낮은 비율의  $\beta$ -결정자 상이 생성될 수 있고, 이러한 상은 단사정  $\beta$ -변형체에 비해, 145 내지 152 °C, 바람직하게는 148 내지 150 °C의 훨씬 낮은 융점을 갖는다. 종래 기술에서, 폴리프로필렌의 냉각 시  $\beta$ -변형체의 비율을 증가시키는 것으로 알려진 첨가제로는 예를 들어  $\gamma$ -퀴나크리돈, 디하이드로퀴나크리딘 또는 프탈산의 칼슘 염이 있다.

[0041] 본 발명의 목적상, 바람직하게는 프로필렌 단독중합체 용융물의 냉각 시, 40 내지 95%, 바람직하게는 50 내지 85%(DSC)의 비율로  $\beta$ 를 생성하는 고활성  $\beta$ -핵 생성제가 사용된다.  $\beta$  비율은 냉각된 프로필렌 단독중합체 용융물의 DSC로부터 결정된다. 일례로, 본 명세서에서 참고로 인용되는 DE 3 610 644호에 기술된 바와 같은 탄산 칼슘 및 유기 디카복실산의 2-성분  $\beta$ -핵 생성제가 바람직하게 사용된다. 특히 바람직하게는 본 명세서에서 참고로 또한 인용되는 DE 4 420 989호에 기술되어 있는 바와 같은 디카복실산의 칼슘염, 예컨대 피멜린산칼슘 또는 수베르산칼슘이 사용된다. 또한, EP 0 557 721호에 기술되어 있는 디카복사미드, 특히 N,N-디사이클로헥실-2,6-나프탈렌 디카복사미드가 적합한  $\beta$ -핵 생성제이다.

[0042]  $\beta$ -핵 생성제 외에, 미연신 용융 필름이 냉각되는 경우, 특정의 온도 범위 및 이러한 온도에서 체류 시간을 유지하는 것이 고비율의  $\beta$ -결정자 폴리프로필렌을 수득하기 위해 중요하다. 용융 필름의 냉각은 바람직하게는 60 내지 140 °C, 특히 80 내지 130 °C, 예를 들어 85 내지 128 °C의 온도에서 수행된다. 서냉은  $\beta$ -결정자의 성장을 촉진하고, 따라서 테이크-오프 속도(take-off speed), 즉 용융 필름이 제1 냉각 롤러 상에 통과하는 속도는 선택된 온도에서 필요한 체류 시간이 충분히 길게 느려야 한다. 본 발명은 본 발명에 따른 공정에서 높은 처리 속도를 허용하기 때문에, 테이크-오프 속도는 또한 원칙적으로 다공성 필름에 대해 비교적 넓은 범위 내에서 달라질 수 있다. 테이크-오프 속도는 일반적으로 1 내지 100 m/분, 바람직하게는 1.2 내지 60 m/분, 특히 1.3 내지 40 m/분 및 특히 바람직하게는 1.5 내지 25 m/분 또는 1 내지 20 m/분이다. 체류 시간은 적절히 연장 또는 단축할 수 있고, 그 시간은 예를 들어 10 내지 300 초; 바람직하게는 20 내지 200 초이다.

[0043] 다공성 층은 일반적으로 다공성 층의 중량에 대해 40 내지 <98 중량%, 바람직하게는 40 내지 90 중량%의 프로필렌 단독중합체 및/또는 프로필렌 블록 공중합체와 일반적으로 0.001 내지 5 중량%, 바람직하게는 50 내지 1000 ppm의 적어도 하나의  $\beta$ -핵 생성제 및 2 내지 < 70 중량%의 입자를 함유한다. 다공성 층 내에  $\beta$ -핵 생성제를 함유하지 않는 실시양태의 경우, 프로필렌 단독중합체 및/또는 프로필렌 블록 공중합체의 비율은 이에 따라 증가한다. 층에 추가의 폴리올레핀이 함유된 경우, 프로필렌 단독중합체 또는 블록 성분의 비율은 그에 따라 감소한다. 일반적으로, 다공성 층 내 추가적인 중합체의 양은 첨가될 경우, 0 내지 < 10 중량%, 바람직하게는 0 내지 5 중량%, 특히 0.5 내지 2 중량%이다. 유사한 방식으로, 5 중량% 이하의 다량의 핵 생성제가 사용되는 경우, 상기 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌 블록 공중합체의 비율은 감소할 것이다. 또한, 층은 통상적인 안정제 및 중화제, 필요에 따라 추가의 첨가제를 2 중량% 미만의 통상적인 소량으로 함유할 수 있다.

[0044] 바람직한 실시양태에서, 다공성 층은 중합체로서 프로필렌 단독중합체 및 프로필렌 블록 공중합체의 블렌드를 함유한다. 이들 실시양태에서 다공성 층은 일반적으로 다공성 층의 중량에 대해 10 내지 93 중량%, 바람직하게는 20 내지 90 중량%의 프로필렌 단독중합체 및 5 내지 88 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%의 프로필렌 블록 공중합체, 및 0.001 내지 5 중량%, 바람직하게는 50 내지 10000 ppm의 적어도 하나의  $\beta$ -핵 생성제, 및 2 내지 60 중량%의 입자와 상기 언급된 임의적인 첨가제, 예컨대 안정제 및 중화제를 함유한다. 여기서도 마찬가지로, 추가의 폴리올레핀이 0 내지 < 10 중량%, 바람직하게는 0 내지 5 중량%, 특히 0.5 내지 2 중량%의 양으로 포함될 수 있고, 프로필렌 단독중합체 또는 블록 공중합체의 비율은 이에 따라 감소할 것이다.

[0045] 본 발명에 따른 다공성 필름의 특히 바람직한 실시양태는 다공성 층 내  $\beta$ -핵 생성제로서 50 내지 10000 ppm, 바람직하게는 50 내지 5000 ppm, 특히 50 내지 2000 ppm의 피멜린산칼슘 또는 수베르산칼슘을 함유한다.

- [0046] 다공성 필름은 단층 또는 다층일 수 있다. 필름의 두께는 일반적으로 10 내지 100  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 15 내지 60  $\mu\text{m}$ , 예를 들어 15 내지 40  $\mu\text{m}$  범위 내이다. 필름 표면은 예를 들어 전해질로의 충전을 향상시키고/시키거나, 접착성을 향상시키기 위해 코로나, 불꽃 또는 플라즈마 처리될 수 있다. 본 발명에 따른 입자의 첨가는 또한 25  $\mu\text{m}$  미만 두께의 다공성 필름이 고속 처리 속도 및/또는 더 적은 인열로 생성될 수 있다는 것을 의미하는 것이기도 하다.
- [0047] 간단한 실시양태에서, 필름은 단층이고, 따라서 상술된 입자-함유 다공성 층 만으로 이루어진다. 이 경우, 입자의 비율은 필름의 중량에 대해 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 특히 10 내지 40 중량%이다.
- [0048] 추가 실시양태에서, 필름은 다층이고, 입자 함량 및/또는 중합체가 상이한 상술된 적어도 두 입자-함유 다공성 층으로 이루어진다.
- [0049] 추가 실시양태에서, 입자-함유 다공성 층은 추가의 다공성 층 II 상의 단면 외부 커버층 I이다. 이 경우, 커버층 I 내 입자의 비율은 커버층 I의 중량에 대해 바람직하게는 10 내지 70 중량%, 특히 15 내지 60 중량%이다. 따라서 이들 필름은 적어도 입자-함유 다공성 커버층 I 및 추가의 다공성 층 II를 포함한다.
- [0050] 추가 실시양태에서, 입자-함유 다공성 층이 외부 커버층으로서 양 측의 다공성 층 II에 적용된다. 이 경우, 두 커버층 I 내 입자의 비율은 각각 서로 독립적으로 각 커버층의 중량에 대해 바람직하게는 10 내지 70 중량%, 특히 15 내지 60 중량%이다.
- [0051] 이들 실시양태에서 공통적인 것은 필름의 모든 층이 다공성이고 따라서 이러한 층 구성으로 생성된 필름 자체가 다공성 필름이라는 것이다. 다층 실시양태에서, 입자-함유 층/들 I 및/또는 층/들 II의 각 조성은 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0052] 원칙적으로, 추가의 다공성 층/들 II는 상술된 입자-함유 다공성 층과 동일한 방식으로 구성되지만, 어떤 입자도 함유하지 않는다. 이들 다공성 층 II 내 프로필렌 중합체의 비율은 이에 상응하게 증가한다. 따라서 추가의 다공성 층/들은 다음과 같이 구성된다.
- [0053] 추가의 다공성 층 II는 다공성 층의 중량에 대해 일반적으로 45 내지 < 100 중량%, 바람직하게는 50 내지 95 중량%의 프로필렌 단독중합체 및/또는 프로필렌 블록 공중합체 및 0.001 내지 5 중량%, 바람직하게는 50 내지 10000 ppm의 적어도 하나의  $\beta$ -핵 생성제를 함유한다. 추가의 폴리올레핀이 층 II에 함유된 경우, 프로필렌 단독중합체 또는 블록 공중합체의 비율은 그에 상응하게 감소한다. 일반적으로, 층 II 내 추가적인 중합체의 양은 첨가될 경우, 0 내지 <10 중량%, 바람직하게는 0 내지 5 중량%, 특히 0.5 내지 2 중량%이다. 유사한 방식으로, 5 중량% 이하의 다량의 핵 생성제가 사용되는 경우, 상기 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌 블록 공중합체의 비율은 감소한다. 또, 층 II는 통상적인 안정제 및 중화제, 선택적으로 추가의 첨가제를 2 중량% 미만의 통상적인 소량으로 함유할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 예를 들어 다른 목적상 특수 기공 구조가 사용될 경우, 다공성 층은 또한 추가적인 비-다공성 층과 결합될 수 있다. 이들 필름은 가스 불투과성이며, 다층 필름 실시양태의 커버층/들, 내부 중간층/들 또는 베이스층으로서 적어도 하나의 다공성 입자-함유 층 I를 포함한다.
- [0055] 다공성 필름 또는 다공성 층의 밀도는 일반적으로 0.1 내지 0.6  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 바람직하게는 0.2 내지 0.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 추가의 비다공성 층을 가지는 실시양태에 대한 필름의 밀도는 넓은 범위 내에서 달라질 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 다공성 필름은 다음과 같은 추가 특성을 특징으로 한다:
- [0057] (포점(bubble point)을 사용하여) 측정된 본 발명에 따른 다공성 필름의 최대 기공 크기는 일반적으로 < 350 nm이고, 바람직하게는 20 내지 350 nm, 특히 40 내지 300 nm, 특히 바람직하게는 40 내지 200 nm의 범위이다. 평균 기공 직경은 일반적으로 20 내지 150 nm의 범위, 바람직하게는 30 내지 100 nm의 범위, 특히 30 내지 80 nm의 범위이어야 한다. 다공성 필름의 공극율은 일반적으로 30 내지 80%, 바람직하게는 50 내지 70%의 범위이다. 본 발명에 따른 필름은 바람직하게는 걸리값이 500  $\text{s}/100 \text{cm}^3$  미만, 특히 200  $\text{s}/100 \text{cm}^3$  미만, 특히 10 내지 150  $\text{s}/100 \text{cm}^3$ 인 것이 특징이다.
- [0058] 다공성 층에 입자의 첨가는 유리하게는 상이한 방식으로 이용될 수 있는 놀라운 효과를 이끈다. 이 입자는 배터리 내부의 온도가 중합체의 용융 온도를 초과하는 경우에도, 전극의 분리를 보장하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 보호 작용은 분리막이 온도가 상승하는 경우 닫히는 기공을 가지면서, 또한 분리막이 셧다운 기능(고온에서 다공성 필름의 걸리값 증가)을 갖지 않도록 기능한다. 이러한 방식으로, 본 발명에 따른 다공성 필름으로부터 형

성된 분리막은 단락, 기계적 손상 또는 과열의 결과로 인한 배터리 화재 또는 심지어는 폭발에 대해 개선된 보호 기능을 제공한다.

- [0059] 놀랍게도, 첨가된 입자는 필름의 가스 투과성에 유리한 효과를 갖는다. 입자의 첨가로, 결리값은 입자가 없는 유사한 조성을 갖는 필름에 비해 감소된다. 이것은 입자 단독이 일반적으로 어떤  $\beta$  핵생성 작용도 유발하지 않는다는 배경에 비추어 볼 때 놀라운 일이다. 또한, 종래 기술에는 폴리프로필렌 매트릭스에서  $1 \mu\text{m}$  미만의 입자 크기를 가지는 입자는 어떤 공포(vacuole)-형성 또는 기공-형성 작용도 하지 않는다고 알려져 있다. 따라서, 이들 입자가 어떻게 또는 왜 낮은 결리값에 기여하는지는 이해되지 않는다.
- [0060] 이와 관련하여, 입자의 첨가는, 당초 예상했던 것과 달리, 필름의 제조에서 보다 빈번한 인열을 일으키지 않는다는 것 또한 전혀 예기치 못했었던 것이다. 이는, 종래 기술에 예를 들어 핵 생성제의 응집물은 인열 빈도를 상당히 증가시킨다고 공지되어 있기 때문에 놀라운 일이다. 최근 특히 출원에  $\beta$ -다공성 필름의 제조동안 공정 안정성을 증대시키기 위해 폴리프로필렌의 응집없이 5 내지 50 nm의 입자 크기를 갖는 핵 생성제의 균일한 분포를 달성할 수 있는 방법에 대해 설명되었다(WO 2011047797 A1).
- [0061] 200 °C 초과 응점을 갖는 본 발명에 따라 첨가된 입자는 무기 및 유기 입자를 포함한다. 본 발명에 있어서, 입자는 높은 비율의  $\beta$ -결정질 폴리프로필렌으로 이어지는 물질이 아니다. 따라서 이들은  $\beta$ -핵 생성제가 아니다. 본 발명에서 "입자"는 비-공포 개시 입자이다. 바람직하게, 본 발명에 따라 사용된 입자는 거의 구형 입자 또는 구형 입자이다.
- [0062] 공포-개시 입자는 당업계에 공지되었으며, 폴리프로필렌 필름이 연신되는 경우 공포를 생성한다. 공포는 폐쇄된 보이드이며, 따라서 출발 물질의 수학적 밀도와 비교하여 필름의 밀도를 저하시킨다. 이것으로, 다공성 필름 또는 충은 상호연결된 기공의 네트워크를 가진다. 따라서 "기공들"은 폐쇄된 보이드가 아니다. 다공성 필름 및 공포-함유 필름 모두  $0.9 \text{ g/cm}^3$  미만의 밀도를 가진다. 공포-함유 이축 연신 폴리프로필렌 필름의 밀도는 일반적으로 0.5 내지  $< 0.85/\text{cm}^3$ 이다. 일반적으로, 폴리프로필렌 매트릭스에서 공포-개시 입자로서 작용하기 위해서는  $1 \mu\text{m}$  초과 입자들이 필요하다. 입자들은 프로필렌 단독중합체의 기준 필름을 이용하여 공포-개시 입자 또는 비-공포-개시 입자인지에 대해 검사될 수 있다.
- [0063] 이를 위해, 검사할 입자 8 중량% 및 프로필렌 단독중합체로부터 형성된 이축 연신 필름을 통상의 BOPP 방법에 따라 제조한다. 이 경우, 통상적인 연신 조건이 이용된다(종적 연신 인자 5와 연신 온도 110 °C 및 횡적 연신 인자 9와 횡적 연신 온도 140 °C). 이어서, 필름의 밀도를 결정한다. 필름의 밀도가  $\leq 0.85 \text{ g/cm}^3$ 인 경우, 입자는 공포-개시 입자이다. 필름의 밀도가  $0.85 \text{ g/cm}^3$  초과, 바람직하게는  $0.88 \text{ g/cm}^3$  초과, 특히  $\geq 0.90 \text{ g/cm}^3$  초과인 경우, 이들은 본 발명의 의미에서 비-공포-개시 입자이다.
- [0064] 본 발명에 있어서, "무기 입자"는 전술한 200 °C 초과 응점을 가지는 조건의 임의의 천연 또는 합성 광물을 의미한다. 본 발명에 있어서, "무기 입자"는 실리케이트 화합물에 기반한 물질, 산화성 원료물질, 예를 들어 금속성 산화물, 및 비산화성 및 비금속성 원료물질을 포함한다.
- [0065] 무기 입자의 예로는 산화알루미늄, 황산알루미늄, 황산바륨, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 실리케이트, 예컨대 규산알루미늄(카울린 점토), 규산마그네슘(탈크) 및 이산화규소를 들 수 있으며; 이들 중에서 이산화티탄, 탄산칼슘 및 이산화규소가 바람직하게 사용된다.
- [0066] 적합한 실리케이트는  $\text{SiO}_4$  사면체, 예를 들어 펠로실리케이트 또는 텍토실리케이트를 포함하는 물질을 포함한다. 적합한 산화 원료물질, 특히 금속 산화물의 예는 산화알루미늄, 산화지르코늄, 티탄산바륨, 티탄산지르코늄납, 페라이트 및 산화아연이다. 적합한 비-산화성 및 비금속성 원료물질의 예는 탄화규소, 질화규소, 질화알루미늄, 질화붕소, 붕화티탄 및 규화몰리브덴이다.
- [0067] 금속 Al, Zr, Si, Sn, Ti 및/또는 Y의 산화물이 바람직하다. 일례로서, 이러한 형태의 입자 제조는 DE-A-10208277호에 상세히 기술되어 있다.
- [0068] 분자식  $\text{SiO}_2$ 를 가지는 실리콘 산화물뿐 아니라 분자식  $\text{AlNaSiO}_2$ 를 가지는 혼합 산화물 및 분자식  $\text{TiO}_2$ 를 가지는 티타늄 산화물에 기반한 입자가 특히 바람직하며, 이들은 결정질, 무정형 또는 혼합 형태일 수 있다.
- [0069] 일반적으로, 바람직한 이산화티탄 입자는 적어도 95 중량%의 금홍석 비율로 사용되며, 바람직하게는 내광성을 향상시키기 위한 코팅으로서 또는 보통 종이에  $\text{TiO}_2$  백색 안료용 코팅을 가지는 경우와 같이 무기 산화물의 코팅

을 가진다. 코팅과 함께  $TiO_2$  입자가 예를 들어 EP-A-0 078 633호 및 EP-A-0 044 515호에 설명되어 있다.

[0070] 코팅은 선택적으로 또한 극성 및 비극성기를 가지는 유기 화합물을 함유한다. 바람직한 유기 화합물은 알킬기에 8 내지 30개의 C 원자를 가지는 알칸올 및 음이온성 및 양이온성 계면활성제, 특히 12 내지 24개의 C 원자를 가지는 지방산 및 일차 n-알칸올, 뿐만 아니라 폴리디메틸실록산 및 폴리메틸하이드로게노실록산과 같은 폴리디오가노실록산 및/또는 폴리오가노하이드로겐실록산이다.

[0071]  $TiO_2$  입자 상의 코팅은 일반적으로 각각  $TiO_2$  입자 100 g에 대해 1 내지 12 g, 특히 2 내지 6 g의 무기 산화물, 선택적으로 추가적으로 0.5 내지 3 g, 특히 0.7 내지 1.5 g의 유기 화합물로 이루어진다. 특히 유리하게는,  $TiO_2$  입자는  $Al_2O_3$  또는  $Al_2O_3$  및 폴리디메틸실록산으로 코팅된다.

[0072] 추가의 적합한 무기 산화물은 알루미늄, 규소, 아연, 마그네슘 또는 이들 중 2가지 이상의 화합물의 혼합물의 산화물이다. 이들은 수성 혼탁액에서 수성 화합물, 예를 들어 알칼리류, 특히 알루민산나트륨, 수산화알루미늄, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 규산나트륨 또는 규산으로부터 침전된다.

[0073] 유기 입자는 다공성 입자-함유층의 프로필렌 중합체와 비상용성인 중합체에 기반한다. 유기 입자는 바람직하게는 EP-A-0 623 463호에 기술된 바와 같은 사이클릭 올레핀(COC)의 공중합체, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리아미드, 할로겐화 유기 중합체에 기반하며, 여기서는 폴리부틸렌테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르 및 사이클로올레핀 공중합체가 바람직하다. 유기 입자는 폴리프로필렌과 비상용성이어야 한다. 본 발명에서 "비상용성"이란 물질 또는 중합체가 필름에서 분리된 입자로서 존재함을 의미한다.

[0074] 입자는, 적어도 200 °C, 특히 적어도 250 °C, 더욱 특히 바람직하게는 적어도 300 °C의 융점을 가진다. 또, 상기 입자들은 또한 일반적으로, 언급한 온도에서 어떤 분해도 일어나서는 안된다. 상기 정보는 공지된 방법, 예를 들어 DSC(시차주사열량계) 또는 TG(열무게법)를 이용하여 결정될 수 있다.

[0075] 바람직한 무기 입자는 일반적으로 500 °C 내지 4000 °C, 바람직하게는 700 °C 내지 3000 °C, 특히 800 °C 내지 2500 °C 범위의 융점을 가진다.  $TiO_2$ 의 융점은 예를 들어 약 1850 °C이다.

[0076] 200 °C 초과의 융점을 가지며 특히 이 온도에서 분해가 전혀 발생하지 않는 유기 입자가 사용된다.

[0077] 유리하게, 큰 입자들은 필름의 생산동안 더 잘 인열되기 때문에, 평균 입자 크기는 최대 1  $\mu m$ 이다. 평균 입자 크기가 10 내지 800 nm, 특히 50 내지 500 nm인 것이 바람직하다. 심지어 > 1  $\mu m$ , 예를 들어, 특히 1 내지 3  $\mu m$ 의 특정 임계 치수를 벗어나는 약간의 응집물은 소수인 경우에도 인열 빈도를 증가시킬 수 있기 때문에, 입자는 다공성 층에 가능한 응집물이 없는 분포로 존재하여야 한다. 요컨대 평균 입자 크기가, 필름이 > 1  $\mu m$ 의 입자 크기를 갖는 응집물을 1 미만으로 포함하거나 또는 전혀 포함하지 않는다는 것에 기여하며, 이는 10 mm<sup>2</sup>의 필름 샘플에서 SEM 이미징을 사용하여 결정된다. 유사한 방식으로, 개별 비-응집 입자들은 1  $\mu m$  미만의 (절대) 크기를 가진다. 상응하게, 상기 10 mm<sup>2</sup>의 필름 샘플은 또한 1  $\mu m$  초과 입자 크기를 갖는 비-응집 입자를 1 미만으로 포함하거나 또는 실제로 전혀 포함하지 않아야 한다. 응집 경향이 거의 없거나, 심지어 전혀 없고 평균 입자 크기가 작으며, 1  $\mu m$  초과 입자 크기를 갖는 입자가 없거나 아주 조금밖에 없는 입자 크기 분포를 가지는 입자를 선택함으로써, 다공성 필름을 생성할 수 있고 본 발명의 아주 다른 이점들을 실현할 수 있다.

[0078] 약간의 응집물을 확실시 하기 위해, 필름 생성 시, 기본적으로 입자를 배치를 통해 또는 예비혼합에 의해 작업하는 것이 바람직하다. 배치 또는 프리믹스는 프로필렌 중합체 및 입자뿐만 아니라, 임의의 추가적인 통상의 첨가제를 함유한다. 배치 제조에 있어서, 중합체에서 입자들이 보다 효율적으로 분산되도록, 이축 압출기가 바람직하게는 사용되고/되거나 혼합이 고전단 속도로 수행된다. 표면 활성 물질의 첨가가 또한 중합체 내 입자의 균일한 분포에 기여한다. 초기 단계에 코팅을 입자에 제공하는 것이 또한 유리하다. 이러한 조치는 특히 무기 입자를 사용하는 경우 권장된다. 당업계에 공지된 이들 및 다른 방법들을 사용함으로써 응집물이 없는 배치 또는 프리믹스를 얻는 것이 보장된다.

[0079] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 입자-함유 다공성 필름의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라, 처리 속도는 넓은 범위 내에서 변할 수 있다. 본 발명은 높은 처리 속도의 사용을 허용한다; 이들은 더 이상 불량한 가스 투과성이나 상당량의 인열을 수반하지 않는다. 본 발명에 따른 처리 속도는 일반적으로 3 내지 400 m/분, 바람직하게는 5 내지 250 m/분, 특히 6 내지 150 m/분 또는 6.5 내지 100 m/분이다.

[0080] 이러한 방법을 이용함으로써, 다공성 필름은 공지된 플랫 필름 압출 또는 공압출 방법에 의해 생성된다. 이러한

방법과 관련하여, 중합체(프로필렌 단독중합체 및/또는 프로필렌 블록 공중합체) 및 일반적으로  $\beta$ -핵 생성제 및 입자와 각 층의 임의적인 추가 중합체를 혼합하고, 압출기에서 용융한 후, 플랫 노즐을 통해 테이크-오프 롤러 상으로 동시에 함께 압출하거나 또는 공압출하고, 단층 또는 다층의 용융 필름을 고화시키고 냉각하여  $\beta$ -결정자를 형성한다. 냉각 온도 및 냉각 시간은 가능한 예비 필름의 다공성 층에서 가능한 높은 비율의  $\beta$ -결정자 폴리프로필렌이 형성되도록 선택한다. 일반적으로, 테이크-오프 롤러 또는 테이크-오프 롤러들의 이러한 온도는 60 내지 140 °C, 바람직하게는 80 내지 130 °C이다. 이 온도에서의 체류 시간은 변경될 수 있고, 적어도 20 내지 300 초, 바람직하게는 30 내지 100 초이어야 한다. 이렇게 얻어진 예비 필름은 일반적으로 다공성 층에 40 내지 70%, 바람직하게는 50 내지 90% 비율의  $\beta$ -결정자(일차 가열)를 포함한다.

[0081] 이어서, 다공성 층에 높은 비율의  $\beta$ -결정자 폴리프로필렌을 포함하는 이 예비 필름을, 연신에 의해  $\beta$ -결정자가  $\alpha$ -결정질 폴리프로필렌으로 변환되고, 망상 다공성 구조가 형성되도록 하는 방식으로 이축 방향으로 연신한다. 이축 연신(배향)은 일반적으로 연속적으로 수행되고, 여기서는 바람직하게 먼저 종방향(기계 방향)으로, 이어서 횡방향(기계 방향에 대해 수직 방향)으로 연신시킨다.

[0082] 종방향 연신의 경우, 예비 필름을 먼저 적절한 온도에서 필름을 가열하는 하나 이상의 가열 롤러 상에 배치한다. 이 온도는 일반적으로 140 °C 미만, 바람직하게는 70 내지 120 °C이다. 이어서, 종방향 연신을 일반적으로, 선택된 연신비에 따라 상이한 속도로 작동하는 2 개의 롤러에 의해 수행한다. 여기서, 종방향 연신비는 2:1 내지 6:1, 바람직하게는 3:1 내지 5:1의 범위 내이다.

[0083] 종방향 연신 후, 필름을 먼저 적절히 온도-조절되는 롤러 상에서 다시 냉각시킨다. 이어서, 가열 존에서, 일반적으로 120 내지 145 °C의 온도 내인 횡방향 연신 온도로 재가열시킨다. 이어서, 적절한 텐터 프레임을 이용하여 횡방향 연신을 수행하는데, 여기서 횡방향 연신비는 2:1 내지 9:1, 바람직하게는 3:1 내지 8:1 범위 내이다. 본 발명에 따른 높은 공극율을 얻기 위해, 횡방향 연신은 >0 내지 40%/s, 바람직하게는 0.5 내지 30 %/s, 특히 1 내지 15 %/s의 범위의 느린 횡방향 연신 속도로 적당하게 수행한다.

[0084] 선택적으로, 최종 연신, 일반적으로 횡방향 연신 후, 필름의 표면을 공지된 방법에 따라 코로나, 플라즈마 또는 불꽃 처리하여 전해질에 의한 충전을 촉진한다.

[0085] 마지막으로, 열고정(열처리)을 선택적으로 수행하며, 이때 필름은, 예를 들어 롤러 또는 가열 박스 상에서 110 내지 150 °C, 바람직하게는 125 내지 145 °C의 온도에서, 약 5 내지 500 초, 예를 들어 10 내지 300 초 동안 유지된다. 선택적으로, 필름은 열고정 직전 또는 열고정 중에 수렴적으로 주행되고, 여기서 수렴도는 바람직하게는 5 내지 25%, 특히 8 내지 20%이다. 용어 "수렴(convergence)"은 횡방향 연신 공정 종점에서의 프레임의 최대 너비가 열고정 종점에서의 너비보다 더 크도록 횡방향 연신 프레임이 함께 경미하게 이동하는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 이는 필름 웹의 너비에 대해서도 동일하게 적용된다. 횡방향 연신 프레임의 수렴도는 수렴성으로서 주어지고, 이는 하기 식에 따라 횡방향 연신 프레임의 최대 너비  $B_{\max}$  및 최종 필름 너비  $B_{\text{필름}}$ 로부터 계산된다:

$$\text{수렴도 [%]} = 100 \times (B_{\max} - B_{\text{필름}})/B_{\max}$$

[0086] 마지막으로, 필름을 권취 장치(winding device) 상에 일반적인 방법으로 권치한다.

[0087] 종방향 및 횡방향 연신이 한 공정에서 교대로 수행되는 공지된 일련의 방법에서, 처리 속도에 의존하는 것은 횡방향 연신 속도뿐만이 아니다. 테이크-오프 속도 및 냉각 속도도 처리 속도에 따라 또한 달라진다. 따라서 이러한 파라미터는 서로 독립적으로 선택할 수 없다. 별도의 동일한 조건 하에서, 처리 속도가 더 빠른 경우, 횡방향 연신 속도뿐 아니라 테이크-오프 속도도 증가하며, 동시에 예비 필름에 대한 냉각 속도는 떨어진다. 이것은 반드시 그렇지는 않지만, 추가의 문제를 만들 수 있다.

[0088] 전술한 처리 속도는 필름이 최종 롤러 상에서 실행/권취되는 각각의 속도, 예를 들어 m/분을 의미한다.

[0089] 다공성 필름을 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법에서 공정 조건들은 이축 연신 필름의 제조에서 일반적으로 채용되는 공정 조건과 상이하다. 높은 공극율 및 투과성을 얻기 위해, 예비 필름의 형성을 위한 고화 중의 냉각 조건 및 연신 중의 인자 및 온도도 중요하다. 우선, 예비 필름에서 고비율의  $\beta$ -결정자는 적당히 느리고 적정한 냉각에 의해, 즉 비교적 고온에서 얻어야 한다. 이후의 종방향 연신 동안,  $\beta$ -결정은 알파 변형으로 변환되고, 그리하여 미세균열의 형태로 결함이 발생한다. 이러한 결함이 충분한 수와 바른 형태로 생성되도록, 종방향 연신은 비교적 저온에서 수행해야 한다. 횡방향 연신 동안, 이러한 결함은 기공으로 되어 이러한 다공성 필름의 특징적인 망 구조가 생성된다.

- [0091] 특히 종방향 연신 동안 통상적인 BOPP 처리와 비교하여 낮은 이러한 온도는 더 높은 연신력을 필요로 하는데, 이는 한편으로 중합체 매트릭스에 고배향성을 도입하고, 다른 한편으로는 인열 위험을 증가시킨다. 원하는 공극율이 높을수록, 연신에 더 낮은 온도가 선택되어야 하고, 연신 인자는 더 높아야 한다. 따라서, 공정에 있어서 원칙적으로 더욱 중요한 것은 필름의 더 높은 공극율과 투파성이다. 따라서, 공극율은 더 높은 연신 인자 또는 더 낮은 연신 온도를 통한 임의의 인자로 증가될 수 없다. 특히, 종방향 연신 온도의 감소는, 포일의 심각하게 악화된 실행 안정성 및 의도하지 않은 분열 경향의 증가를 초래한다. 따라서, 공극율은 예를 들어 70 °C 미만의 더 낮은 종방향 연신 온도에 의해 더 이상 개선될 수 없다.
- [0092] 또한, 횡방향 연신 동안 연신 속도를 통해 필름의 공극율 및 투파성에 영향을 미치는 것이 가능하다. 저속 횡방향 연신 속도는 제조 공정 중에 더 이상의 인열 또는 다른 분열을 초래하지 않고 공극율 및 투파성을 더욱 증가시킨다. 그러나, 저속 처리 속도는 이에 상응하게 제조 비용을 증가시킨다.
- [0093] 본 발명에 따른 입자의 첨가는, 비록 입자 단독으로는 기공을 형성하는 작용을 하지 못할지라도, 다공성 구조의 생성을 아주 효과적으로 지원한다. 입자는 특정량의  $\beta$ -결정질 폴리프로필렌과 결합하는 경우 기공 구조의 형성을 놀라운 방식으로 지원하고, 따라서 예비-필름 내 주어진 비율의  $\beta$ -결정자에 대해 입자의 첨가없이는 주어진  $\beta$ -분획에서 이를 수 없는 실질적으로 더 높은 공극율을 달성한다. 입자들은  $\beta$ -결정자와 상승적인 방식으로 함께 작용하고, 따라서 필름 내에  $\beta$  비율의 감소는 낮은 결리값으로 이어지지 않는다. 입자는 결리값의 개선에 기여하기 때문에, 즉 동일한 결리값을 가지는 본 발명에 따른 입자-함유 필름이 더 빨리, 즉 보다 비용 효율적으로 제조될 수 있기 때문에, 처리 속도의 증가로 개선된 가스 투파성이 긍정적인 방식으로 촉진될 수 있다.
- [0094] 놀랍게도, 처리 속도의 증가에도 불구하고, 필름이 본 발명의 입자를 함유하는 경우 인열량은 상당히 증가하지 않는 것으로 나타났다.
- [0095] 다시 말해서, 본 발명에 의해, 특히 높은 투파율로 인해 고에너지 배터리 응용에 특히 적합한 필름이 제공될 수 있다.
- [0096] 필름은 또한 매우 높은 투파성이 요구되거나 유리할 수 있는 다른 응용에 유리하게 사용될 수 있다. 그의 일례는 배터리, 특히 고전력 수요를 요하는 리튬 배터리 내 고 공극율 분리막이다.
- [0097] 원료물질 및 필름의 특성화를 위해, 하기 측정 방법이 사용되었다:
- [0098] 입자 크기:
- [0099] 평균 입자 크기는 ISO 13320-1에 따라 레이저 산란법에 의해 측정하였다. 분석에 적합한 측정 장비의 일례는 Microtrac S 3500이다.
- [0100] 응집물 크기 및 절대 입자 크기는 주사 전자 현미경을 이용하여 조사할 수 있다. 이와 관련하여, 샘플 담체 상에 도포된 입자의 SEM 이미지를 선택하거나, 백금 또는 금으로 스파터링된 필름 샘플 상에 10 mm<sup>2</sup>의 크기를 가지는 필름 샘플의 SEM 이미지를 선택하거나, 또는 마스터 배치로부터 입상의 SEM 이미지를 선택하였다. 필름 샘플 또는 입자 또는 배치의 다른 적절한 이미지가 1  $\mu\text{m}$  초과 입자 크기를 가지는 입자의 존재에 대해 광학적으로 조사되었다.
- [0101] 용융 유동 지수
- [0102] 프로필렌 중합체의 용융 유동 지수는 2.16 kg 부하 하에 230 °C에서 DIN 53 735에 따라 측정하였다.
- [0103] 융점
- [0104] 본 발명의 맥락에서, 융점을 DSC 곡선의 최고점이다. 융점을 측정하기 위해, 20 내지 200 °C의 범위에서 10 K/1 분의 가열 및 냉각 속도로 DSC 곡선을 기록하였다. 융점을 측정하기 위해, 일반적인 경우와 같이, 200 °C에서 20 °C로 10 K/1 분의 냉각 후, 이차 가열 곡선을 평가하였다.
- [0105]  $\beta$ -함량
- [0106]  $\beta$ -결정질 폴리프로필렌의 비율을 DSC에 의해 측정하였다. 이러한 특성화는 Varga에 의한 [Journal of Applied Polymer Science, vol. 74, pp:2357-2368, 1999]에 기술되어 있고, 다음과 같이 수행한다: 우선  $\beta$ -핵 형성제가 제공된 샘플을 DSC에서 20 °C/분의 가열속도로 220 °C로 가열하고 용융시킨다(1차 가열). 그런 다음, 10 °C/분의 냉각 속도로 냉각시킨 후, 10 °C/분의 가열 속도로 재가열한다(2차 가열).

[0107] 1차 가열의 DSC 곡선으로부터, 분석 샘플(미연신 필름, 사출 성형 부분)에 존재하는 결정도  $K_{\beta,DSC}$  ( $\beta$ -결정질 폴리프로필렌의 비율)를  $\beta$ - 및  $\alpha$ -결정질 상의 용융 엔탈피 합 ( $H_{\beta} + H_{\alpha}$ )에 대한  $\beta$ -결정질 상의 용융 엔탈피 ( $H_{\beta}$ )의 비율로부터 결정한다. 백분율 값은 하기와 같이 계산한다:

$$K_{\beta,DSC}[\%] = 100 \times (H_{\beta} / (H_{\beta} + H_{\alpha}))$$

[0109] 2차 가열에 대한 DSC 곡선으로부터, 결정도  $K_{\beta,DSC}$  (2차 가열)를  $\beta$ - 및  $\alpha$ -결정질 상의 용융 엔탈피 합 ( $H_{\beta} + H_{\alpha}$ )에 대한  $\beta$ -결정질 상의 용융 엔탈피 ( $H_{\beta}$ )의 비율로부터 결정한다[이는 달성될 수 있는 각각의 폴리프로필렌 샘플의 최대  $\beta$ -비율을 제공한다].

#### 밀도

[0111] 밀도는 DIN 53 479에 따라 측정하였다.

#### 최대 및 평균 기공 크기

[0113] 최대 및 평균 기공 크기는 ASTM F316에 따라 포점법에 의해 측정하였다.

#### 공극율

[0115] 순수한 폴리프로필렌의 밀도  $\rho_{pp}$ 에 대한 필름의 밀도 감소 ( $\rho_{film} - \rho_{pp}$ )는 하기와 같이 공극율로 계산된다:

$$\text{공극율}[\%] = 100 \times (\rho_{film} - \rho_{pp}) / \rho_{pp}$$

#### 투과성(결리값)

[0118] 필름의 투과성은 ASTM 726-58에 따라 Gurley Tester 4110을 사용하여 측정하였다. 이를 위해,  $100 \text{ cm}^3$ 의 공기가 1 인치<sup>2</sup> ( $6.452 \text{ cm}^2$ )의 필름 표면적을 통과하는데 필요한 시간(초)을 측정하였다. 여기서 필름을 통한 압력자는  $12.4 \text{ cm}$  높이의 물 기둥의 압력에 해당한다. 필요 시간은 결리값에 해당하며, 즉 단위는 초/ $100 \text{ cm}^3$ 이다.

[0119] 이하, 본 발명이 실시예에 의해 더욱 상세히 설명될 것이다.

#### 실시예:

##### 실시예 A: 배치 제조:

[0122] 제1 단계에서, 중합체 및 입자로부터 형성된 배치를 제조하고, 이후 실험에 사용하였다. 이 배치는 다음과 같이 제조되었다:

[0123] 60 중량%의  $TiO_2$  안료(Huntsmann TR28)를 핵 생성제(피멜린산칼슘)로서 0.04 중량%의 피멜린산칼슘과 혼합하여 용융한 후, 이축 압출기에서 230 °C의 온도 및 270 rpm의 스크류 회전 속도로 39.96 중량%의 입상화 아이소탁틱 폴리프로필렌 단독중합체(융점 162 °C, MFI 3 g/10 분)와 함께 과립화하였다. 배치의 SEM 이미지는 입자 크기가 20 내지 500 nm이고 1  $\mu\text{m}$  초과의 웅집물을 갖지 않는 미분  $TiO_2$  입자를 나타내었다. 배치의  $\beta$  활성은 2차 가열에 대해 91%의 값을 보였다.

##### 실시예 B: 필름 제조

##### 필름 실시예: 1

[0126] 압출 공정 후, 이중층의 예비-필름을 240 °C 내지 250 °C의 압출 온도에서 와이드 슬릿 노즐로부터 압출하였다. 이때 압출기의 처리량은 총 A:B의 두께비가 1:2이 되도록 선택하였다. 다층 예비-필름을 먼저 냉각 룰러 상에서 연신하고 냉각하였다. 이어서, 예비-필름을 종횡 방향으로 배향하고, 마지막으로 고정시켰다. 필름의 층은 다음의 조성을 가졌다:

[0127] 층 A의 조성:

[0128] 각각 배치에 대해,

[0129] 60 중량%의  $TiO_2$

- [0130] 약 39.96 중량%의 프로필렌 단독중합체
- [0131] 0.04 중량%의  $\beta$ -핵 생성제
- [0132]로부터 형성된 실시예 A에 따른  $TiO_2$  배치 40 중량%,
- [0133] 각각 혼합물에 대해,
- [0134] 4.5 중량%(100% PP에 대해)의 n-헵탄 가용성 분획을 갖고 융점 165 °C와 230 °C 및 2.16 kg 부하(DIN 53 735)에서 3.2 g/10 분의 용융 유동 지수를 가지는 약 60 중량%의 프로필렌 단독중합체(PP) 및
- [0135] 블록 공중합체에 대해 약 5 중량%의 에틸렌 분획을 갖고 용융 유동 지수(230 °C 및 2.16 kg)가 6 g/10 분인 약 39.96 중량%의 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체,
- [0136]  $\beta$ -핵 생성제로서 0.04 중량%의 나노 피넬린산칼슘
- [0137]으로부터 형성된 폴리프로필렌 혼합물 60 중량%.
- [0138] 층 B의 조성:
- [0139] 4.5 중량%(100% PP에 대해)의 n-헵탄 가용성 분획을 갖고 융점 165 °C와 230 °C 및 2.16 kg 부하(DIN 53 735)에서 3.2 g/10 분의 용융 유동 지수를 가지는 약 80 중량%의 프로필렌 단독중합체(PP) 및
- [0140] 블록 공중합체에 대해 약 5 중량%의 에틸렌 분획을 갖고 용융 유동 지수(230 °C 및 2.16 kg)가 6 g/10 분인 약 19.96 중량%의 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체,
- [0141]  $\beta$ -핵 생성제로서 0.04 중량%의 나노 피넬린산칼슘.
- [0142] 필름 층은 통상적인 양의 안정제 및 중화제를 추가로 포함하였다. 나노 피넬린산칼슘은 WO2011047797호의 실시예 1a 또는 1b에 기술된 바와 같이 제조되었다.
- [0143] 압출 후, 중합체 혼합물을 제1 테이크-오프 롤러 및 추가의 롤러 트리오 상에서 연신하고, 냉각시키고, 고화한 다음, 종방향으로 연신하고, 횡방향으로 연신한 후, 고정시켰다. 특히 하기 조건이 선택되었다:
- [0144] 압출: 압출 온도 245 °C
- [0145] 냉각 롤러: 온도 125 °C
- [0146] 테이크-오프 속도: 1.5 m/분(테이크-오프 롤러 상 체류 시간: 55 초)
- [0147] 종방향 연신: 예열 롤러: 92
- [0148] 연신 롤러 T = 90 °C
- [0149] 3.6 인자에 의한 종방향 연신
- [0150] 횡방향 연신: 가열 존 T = 145 °C
- [0151] 연신 존 T = 145 °C
- [0152] 4.8 인자에 의한 횡방향 연신
- [0153] 수렴도 13%
- [0154] 1500 m 실행 길이의 롤이 인열없이 실행되었다. 이렇게 제조된 다공성 필름은 두께가 약 30  $\mu m$ 이고, 밀도가 0.33 g/cm<sup>3</sup>이었으며, 균일한 흰색의 불투명한 외관을 나타내었다. 공극율은 66%이고, 결리값은 160 초였다. A 측 표면의 SEM 이미지는 조사한 10 mm<sup>2</sup>의 표면적에서 입자 크기가 1  $\mu m$ 을 초과하는 입자도,  $TiO_2$  응집물도 나타내지 않았다.
- [0155] 필름 실시예 2
- [0156] 테이크-오프 속도를 2.5 m/분으로 증가시킨 것만을 제외하고 필름 실시예 1에 기술된 바와 같이 이중층 필름을 제조하였다. 층의 조성과 다른 공정 조건은 달라지지 않았다. 테이크-오프 속도의 증가에도 불구하고, 800 m 실행 길이가 인열없이 제조되었다. 이 경우 두께가 20  $\mu m$ 로 감소하였다. 테이크-오프 롤러 상에서의 체류 시간이

더 짧음에도 불구하고, 걸리값은 놀랍게도 약 140 초로 감소하였다. 이 필름에서도 역시, SEM에 의한 바 A 면상  $10 \text{ mm}^2$ 의 표면적에서 입자 크기가  $1 \mu\text{m}$ 를 초과하는 입자도,  $\text{TiO}_2$  응집물도 나타내지 않았다.

#### [0157] 필름 실시예 3

총 B의 조성이 총 A의 것과 동일한 것만을 제외하고 필름 실시예 1에 기술된 바와 같이 이중층 필름을 제조하였다. 총 A의 조성과 공정 조건은 달라지지 않았다. 따라서, 실제로 단층 필름이 제조되었다. 필름 두께는  $31 \mu\text{m}$ 이고, 걸리값은 놀랍게도 100 초 미만으로 감소하였다. 이 조성물도 또한 매우 우수한 실행 안정성을 나타내었으며, 1000 m 실행 길이의 롤이 생성되었다. 필름의 양 면은 SEM에 의한 바  $10 \text{ mm}^2$ 의 표면적에서 입자 크기가  $1 \mu\text{m}$ 를 초과하는 입자도,  $\text{TiO}_2$  응집물도 나타내지 않았다.

#### [0159] 필름 실시예 4

24 중량%의  $\text{TiO}_2$ 를 갖는 실질적으로 단층의 필름을 필름 실시예 3에 기술된 바와 같이 제조하였다. 테이크-오프 속도는(필름 실시예 2에서와 같이)  $2.5 \text{ m}/\text{분}$ 으로 증가하였다. 총 A 및 B의 (동일한) 조성과 나머지 공정 조건은 달라지지 않았다. 테이크-오프 속도가  $2.5 \text{ m}/\text{분}$ 으로 증가되었는 데에도, 1000 m 실행 길이의 롤이 인열없이 생성되었다. 두께  $20 \mu\text{m}$ 로 감소하였고, 걸리값은 놀랍게도 실시예 3의 경우와 같이 100 초 아래로 유지되었다. SEM에 의한 바 이 필름은 양면이  $10 \text{ mm}^2$ 의 표면적에서 입자 크기가  $1 \mu\text{m}$ 를 초과하는 입자도, 응집물도 나타내지 않았다.

#### [0161] 필름 실시예 5

폴리프로필렌 혼합물이 핵 생성체를 함유하지 않고 따라서 하기 조성을 가진다는 것만을 제외하고 필름 실시예 3에 기술된 바와 같이 24 중량%의  $\text{TiO}_2$ 를 가지는 단층 필름을 제조하였다: 4.5 중량%(100% PP에 대해)의 n-헵탄 가용성 분획을 갖고 용점  $165^\circ\text{C}$ 와  $230^\circ\text{C}$  및  $2.16 \text{ kg}$  부하(DIN 53 735)에서  $3.2 \text{ g}/10 \text{ 분}$ 의 용융 유동 지수를 가지는 약 60 중량%의 프로필렌 단독중합체(PP), 및 블록 공중합체에 대해 약 5 중량%의 에틸렌 분획을 갖고  $6 \text{ g}/10 \text{ 분}$ 의 용융 유동 지수( $230^\circ\text{C}$  및  $2.16 \text{ kg}$ )를 가지는 약 40 중량%의 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체.

그 밖에, 총의 조성 및  $\text{TiO}_2$  배치의 조성과 공정 조건은 실시예 3과 같았다.

여기서도, 1000 m 실행 길이의 롤을 인열없이 제조할 수 있었다. 필름의 두께는  $28 \mu\text{m}$ 이었다. 놀랍게도, 걸리값은 필름 실시예 3의 경우와 마찬가지로 100 초 아래로 유지되었다. 이 필름도 마찬가지로, SEM에 의한 바 양면이  $10 \text{ mm}^2$ 의 표면적에서 입자 크기가  $1 \mu\text{m}$ 를 초과하는 입자도, 응집물도 나타내지 않았다.

#### [0165] 필름 실시예 6

총 A에서,  $\text{TiO}_2$  배치의 농도를 60%로 증가시키고 폴리프로필렌 혼합물의 비율을 40%로 감소시킴으로써 36 중량%의  $\text{TiO}_2$ 가 총 A에 존재하는 것만을 제외하고 필름 실시예 1에 기술된 바와 같이 이중층 필름을 제조하였다. 총 B의 조성과 공정 조건은 달라지지 않았다. 이 경우도 마찬가지로, 이 조성물은 매우 우수한 실행 안정성을 나타내었으며, 1000 m 실행 길이의 롤이 제조되었다. 필름의 두께는  $27 \mu\text{m}$ 이었고, 걸리값은 놀랍게도 100 초 미만으로 감소하였다. 필름의 A 면은 SEM에 의한 바  $10 \text{ mm}^2$ 의 표면적에서  $1 \mu\text{m}$ 를 초과하는 응집물을 나타내지 않았다. 그러나, 입자 크기가 약  $1.2 \mu\text{m}$ 인 입자 하나가 관찰되었다.

#### [0167] 필름 실시예 7

필름 실시예 2와 동일한 제제를 동일한 조건 하에 사용하여 이중층 필름을 제조하였다. 그러나, 테이크-오프 속도를  $5 \text{ m}/\text{분}$ 으로 증가시켰고, 이에 따라 최종 필름 속도는  $19 \text{ m}/\text{분}$ 으로 증가하였다. 이러한 조건에서 동일한 두께의 필름을 제조하기 위해 압출 처리량도 배가되도록 하였다. 이 조성물도 또한 더 높은 처리 속도에서 매우 우수한 실행 안정성을 나타내었으며, 1000 m 실행 길이의 롤이 제조되었다. 필름의 두께는  $27 \mu\text{m}$ 이었으며, 걸리값은 실시예 2에 비해 170 초까지 증가하였고, 여기서 예비-필름에 대해 측정된  $\beta$ -함량은 57%로 다소 감소하였다. 필름의 A 면은 SEM에 의한 바  $10 \text{ mm}^2$ 의 표면적에서 입자 크기가  $1 \mu\text{m}$ 를 초과하는 입자도, 응집물도 나타내지 않았다.

#### [0169] 필름 실시예 8

[0170] 필름 실시예 2와 동일한 제제를 동일한 조건 하에 사용하여 이중층 필름을 제조하였다. 그러나, 테이크-오프 속도를 7.5 m/분으로 증가시켰고, 이에 따라 최종 필름 속도는 28 m/분으로 증가하였다. 이러한 조건에서 동일한 두께의 필름을 제조하기 위해 압출 처리량도 배가되도록 하였다. 이 조성물도 또한 더 높은 처리 속도에서 매우 우수한 실행 안정성을 나타내었으며, 1000 m 실행 길이의 롤이 제조되었다. 필름의 두께는 24  $\mu\text{m}$ 이었으며, 걸리값은 실시예 7에 비해 198 초까지 증가하였고, 여기서 예비-필름에 대해 측정된  $\beta$ -함량은 54%로 다소 감소하였다. 필름의 A 면은 SEM에 의한 바 10  $\text{mm}^2$ 의 표면적에서 입자 크기가 1  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자도, 응집물도 나타내지 않았다.

#### 필름 실시예 9

[0172] 필름 실시예 2와 동일한 제제를 동일한 조건 하에 사용하여 이중층 필름을 제조하였다. 그러나, 테이크-오프 속도를 10 m/분으로 증가시켰고, 이에 따라 최종 필름 속도는 37 m/분으로 증가하였다. 이러한 조건에서 동일한 두께의 필름을 제조하기 위해 압출 처리량도 배가되도록 하였다. 이 조성물도 또한 더 높은 처리 속도에서 매우 우수한 실행 안정성을 나타내었으며, 1000 m 실행 길이의 롤이 제조되었다. 필름의 두께는 24  $\mu\text{m}$ 이었으며, 걸리값은 실시예 8에 비해 222 초까지 증가하였고, 여기서 예비-필름에 대해 측정된  $\beta$ -함량은 51%로 다소 감소하였다. 필름의 A 면은 SEM에 의한 바 10  $\text{mm}^2$ 의 표면적에서 입자 크기가 1  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자도, 응집물도 나타내지 않았다.

#### 필름 실시예 10

[0174] 필름 실시예 2와 동일한 제제를 동일한 조건 하에 사용하여 이중층 필름을 제조하였다. 그러나, 프로필렌 단독 중합체(PP)의 비율을 증가시킴으로써 층 A 및 층 B에서의 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체가 변경되었다. 이 조성물도 또한 더 높은 처리 속도에서 매우 우수한 실행 안정성을 나타내었으며, 1000 m 실행 길이의 롤이 제조되었다. 필름의 두께는 27  $\mu\text{m}$ 이었으며, 걸리값은 170 초였다. 이 조성물도 또한 매우 우수한 실행 안정성을 나타내었으며, 1000 m 실행 길이의 롤이 제조되었다. 필름의 A 면은 SEM에 의한 바 10  $\text{mm}^2$ 의 표면적에서 입자 크기가 1  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자도, 응집물도 나타내지 않았다.

#### 비교예 1

[0176] 층 A에 대해 층 B와 동일한 혼합물이 사용되었고 이에 따라  $\text{TiO}_2$  첨가를 생략한 것만을 제외하고 필름 실시예 1과 동일한 조건 하에서 필름을 제조하였다. 층 B의 조성과 공정 조건은 달라지지 않았다. 실제로, 단층 필름이 제조되었다. 필름의 두께는 29  $\mu\text{m}$ 이고, 걸리값은 200 초이었다.

#### 비교예 2

[0178] 테이크-오프 속도를 2.5 m/분으로 증가시킨 것만을 제외하고 필름 실시예 1과 동일한 조건 하에서 필름을 제조하였다. 더 높은 테이크-오프 속도로, 500 m 실행 길이가 인열없이 제조되었다. 두께는 20  $\mu\text{m}$ 로 감소하였고, 걸리값은 280 초로 증가하였다.

#### 비교예 3

[0180] 층 A에 대한 배치의 조성을 변경한 것만을 제외하고 필름 실시예 1과 동일한 조건 하에서 이중층 필름을 제조하였다.  $\text{TiO}_2$ 는 평균 입경이 3  $\mu\text{m}$ 인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 대체되었다. 층 A에 대한 폴리프로필렌 혼합물의 조성과 층 B의 조성 및 공정 조건은 달라지지 않았다. 그러나, 다량의 인열 때문에 필름을 사실상 제조할 수 없었다.

#### 비교예 4

[0182] 필름 실시예 1과 동일한 조건 하에서 이중층 필름을 제조하였다. 그러나,  $\text{TiO}_2$ 는 배치를 이용하는 것 대신에 압출기에 직접 첨가로 도입되었다. 제조 동안 빈번한 인열이 발생하였다. 원칙적으로 실시예 1의 필름과 동일한 성질을 가지는 필름은 몇개 제조되지 않았다. 필름의 A 면은 SEM에 의한 바 10  $\text{mm}^2$ 의 표면적에서 1 내지 3  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 가지는 다수의 응집물을 나타내었다.

		비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
입자 물질		/	/	TiO <sub>2</sub>					
평균 입자 크기	nm		200	200	200	200	200	200	200
입자 형태			구형	구형	구형	구형	구형	구형	구형
해생성체의 농도	%	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0	0.04
필름 구조		단층	단층	이중층-	이중층-	단층	단층	단층-	단층-
총 A 내 TiO <sub>2</sub> 의 농도	중량%	0	0	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B
A/B 비			1:2	1:2	24	24	24	24	36
부인별 실행 길이	m	500	500	1600	800	2000	1000	1000	800
테이크-오프 속도	m/ <sup>1/2</sup> s	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5	2.5	1.5	1.5
10 nm <sup>2</sup> 에서 1 μm 초과 크기를 가지는 응집체				0	0	0	0	0	1
처리 속도	m/분	5.92	9.25	5.92	9.25	5.92	9.25	5.92	5.92
두께	μm	29	20	30	20	31	20	28	27
밀도	kg/m <sup>3</sup>	0.32	0.33	0.34	0.35	0.35	0.37	0.37	0.33
공극율	%	60.5	59.5	58.5	57.5	57.5	55.5	55.5	59.5
최대 기공 크기	nm	65	63	79	76	146	152	146	84
평균 기공 크기	nm	57	54	58	57	119	109	112	67
결리값	s/100 cm <sup>3</sup>	199	280	160	138	91	98.9	99.9	144
β-합성, 예비-필름	%	66	64	63	64	66	62	61	66

	실험 예 7	실험 예 8	실험 예 9	실험 예 10
입자 물질	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
평균 입자 크기	nm	200	200	200
입자 형태	구형	구형	구형	구형
해성성분의 농도	%	0.04	0.04	0.04
필름 구조	이온-액-액/A/B	이온-액-액/A/B	이온-액-액/A/B	이온-액-액/A/B
$\frac{A}{B}$ 내 TiO <sub>2</sub> 의 농도	중량%	24	24	24
A/B H		1:2	1:2	1:2
무인열 실행 길이	m	1000	1000	1000
레이크-오프 속도	m/ $\text{min}^{\frac{1}{2}}$	5	7.5	10
10 mm <sup>2</sup> 에서 1 μm <sup>2</sup> 까지 크기를 가지는 응집체	0	0	0	0
처리 속도	m/ $\text{min}^{\frac{1}{2}}$	18.50	27.75	37.00
두께	μm	27	24	21
밀도	kg/m <sup>3</sup>	0.37	0.39	0.41
공극율	%	55.5	53.5	51.5
최대 기공 크기	nm	64	66	69
평균 기공 크기	nm	56	57	57
$\beta$ -한방, 예비-필름	%	55	53	50
걸리 시간	s/100 cm <sup>3</sup>	170	196	222
				170