



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월12일

(11) 등록번호 10-1777752

(24) 등록일자 2017년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 71/26 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01) B01D 71/76 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7022420

(22) 출원일자(국제) 2010년03월05일

심사청구일자 2015년02월05일

(85) 번역문제출일자 2011년09월23일

(65) 공개번호 10-2011-0132401

(43) 공개일자 2011년12월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/026416

(87) 국제공개번호 WO 2010/114671

국제공개일자 2010년10월07일

(30) 우선권주장

09160964.4 2009년05월25일

유럽특허청(EPO)(EP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP20011176483 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 김정은

(54) 발명의 명칭 미세다공성 폴리머막, 전지 세퍼레이터, 및 그것들의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 전지 세퍼레이터 필름으로서의 사용에 바람직한 다층 미세다공막의 발견에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 막의 제조 방법, 전지 세퍼레이터로서 이러한 막을 함유하는 전지, 및 이러한 전지의 사용 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

코노 코이치

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

야마다 카즈히로

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

크라우더 돈나 제이

미국 텍사스주 77586 씨브룩 모스코트 2725

브란트 패트릭

미국 텍사스주 77586 씨브룩 쇼어우드 드라이브
1038

(56) 선행기술조사문현

KR1020090023345 A*

KR1020110071059 A

KR1020120003865 A

KR1020110095268 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(30) 우선권주장

09160965.1 2009년05월25일

유럽특허청(EPO)(EP)

09160966.9 2009년05월25일

유럽특허청(EPO)(EP)

09160967.7 2009년05월25일

유럽특허청(EPO)(EP)

09163698.5 2009년06월25일

유럽특허청(EPO)(EP)

09168194.0 2009년08월19일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/164,817 2009년03월30일 미국(US)

61/164,824 2009년03월30일 미국(US)

61/164,827 2009년03월30일 미국(US)

61/164,833 2009년03월30일 미국(US)

61/177,060 2009년05월11일 미국(US)

61/220,094 2009년06월24일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

121.0~125.0°C 범위의 T_m 을 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머와 1.0×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 층; 1.0×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 이상의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌과 1.0×10^6 이상의 M_w 를 갖는 폴리에틸렌을 포함하는 제 2 층; 및 121.0°C~125.0°C 범위의 T_m 을 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머와 1.0×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌을 포함하는 제 3 층을 포함하고,

상기 제 2 층은 상기 제 1 층과 상기 제 3 층 사이에 위치하고,

130.5°C 이하의 낮은 온도 및 0.3V 이하의 보존성을 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층의 121.0~125.0°C 범위의 T_m 을 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머는 $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ 의 M_w 를 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 층의 1.0×10^6 이상의 M_w 를 갖는 폴리에틸렌은 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 층의 1.0×10^6 이상의 M_w 를 갖는 폴리에틸렌은 탄소 원자 10,000개당 0.12 미만의 말단 불포화기량을 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항, 제 2 항, 제 7 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
섞다운 온도는 128.5°C 이하인 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 12

제 1 항, 제 2 항, 제 7 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
보존성이 0.2V 미만이고, 18~200μm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 13

제 1 항, 제 2 항, 제 7 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
3900mN/20μm 이상의 정규화 천공 강도 및 300초/100cm²/20μm 이하의 정규화 투기도를 갖는 것을 특징으로 하는
다층 미세다공막.

청구항 14

제 1 항, 제 2 항, 제 7 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
두께는 20미크론~25미크론 범위이고, 정규화 천공 강도는 3900~4300mN/20μm 범위이며, 정규화 투기도는 200~300
초/100cm²/20μm 범위인 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 15

제 1 항, 제 2 항 및 제 7 항 및 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
1%~5% 범위의 105°C에서의 TD 열 수축 및 2%~5.5% 미만 범위의 MD 열 수축, 30%~45% 범위의 다공도, 및 145°C
이상의 멜트다운 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 16

- a. 10~45중량%의 115.0°C~128.0°C 범위의 T_m 및 5.0×10^3 ~ 4.0×10^5 의 M_w를 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머와
55~90중량%의 1.0×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌을
포함하는 제 1 층;
- b. 70~98중량%의 1×10^6 미만의 M_w를 갖는 폴리에틸렌과 2~30중량%의 1.0×10^6 이상의 M_w를 갖는 폴리에틸렌을
포함하는 제 2 층; 및
- c. 10~45중량%의 115.0°C~128.0°C 범위의 T_m 및 5.0×10^3 ~ 4.0×10^5 의 M_w를 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머와
55~90중량%의 1.0×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌을
포함하는 제 3 층을 포함하는 미세다공막으로서:

상기 제 2 층은 상기 제 1 층과 상기 제 3 층 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

3층의 막이고, 상기 제 1 층 및 상기 제 3 층 내의 폴리에틸렌은 동일한 중량 평균 분자량 및 동일한 말단 불포
화기량을 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 18

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

상기 제 2 층은 다층 미세다공막의 전체 두께의 4%~30% 범위의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공

막.

청구항 19

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

상기 제 1 층 및 상기 제 3 층 중 어느 하나 이상의 층 내의 폴리에틸렌은 1×10^6 이상의 M_w 를 갖는 폴리에틸렌을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 20

삭제

청구항 21

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

상기 제 1 층 및 상기 제 3 층의 폴리에틸렌의 말단 불포화기량은 탄소 원자 10,000개당 0.14 이하이고, 상기 제 2 층의 폴리에틸렌은 1.0×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 이상의 말단 불포화기량을 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 22

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

1×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 이상의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌의 총량은 다층 미세다공막의 전체 중량에 대하여 3.0중량%~17.0중량% 범위인 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 23

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

셋다운 온도는 130.5°C 이하이고, 천공 강도는 20미크론당 3900~4300mN인 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 24

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

80.0mAh 이하의 전기 화학적 안정성을 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 130.5°C 이하의 셋다운 온도 및 0.3볼트 이하의 보존성을 갖는 다층 미세다공막에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 다층 미세다공막에 의해 형성되는 전지 세퍼레이터, 및 이러한 세퍼레이터를 포함하는 전지에 관한 것이다. 본 발명의 다른 형태는 다층 미세다공막의 제조 방법, 세퍼레이터로서 이러한 막을 사용하는 전지의 제조 방법, 및 이러한 전지의 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 미세다공막은 예를 들면 1차 및 2차 리튬 전지, 리튬 폴리머 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 카드뮴 전지, 니켈 아연 전지, 은 아연 2차 전지 등에 있어서의 전지 세퍼레이터로서 사용할 수 있다. 미세다공막을 전지 세퍼레이터, 특히 리튬 이온 전지 세퍼레이터로서 사용하는 경우, 막의 성능이 전지의 특성, 생산성, 및 안전성에 현저한 영향을 미친다. 따라서, 미세다공막은 바람직한 기계적 특성, 내열성, 투과성, 치수 안정성, 셋다운 특성, 멜트다운 특성 등을 가져야 한다. 전지 안전성을 향상시키기 위해서는 전지, 특히 제조, 충전, 재충전, 과충전, 사용 및/또는 보관 중에 고온에 노출되는 전지에 관해서는 비교적 낮은 셋다운 온도 및 비교적 높은 온도 안정성을 갖는 것이 바람직하다. 세퍼레이터의 투과도를 향상시키는 것은 일반적으로 전지의 파워 및 용량을 향상시킨다. 낮은 셋다운 온도는 특히 전지가 과충전 조건 하에서 작동하는 경우에 전지의 안전성을 향상시키는데 바람직하다. 고온에서의 세퍼레이터의 열화는 전지 전압을 감소시키기 때문에 세퍼레이터의 보존 안정성의

향상이 소망된다.

[0003] 탄소 원자 10,000개당 약 0.2를 초과하는 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌을 포함하는 미세다공막이 전지 세퍼레이터로서의 용도로서 개시되어 있다. 이들 세퍼레이터는 비교적 낮은 강도를 갖지만, 낮은 셋다운 온도도 제공하고, 이것은 WO1997/23554A 및 JP2002-338730A에 개시되어 있는 바와 같이 전지의 안전성을 향상시킨다. 그러나, 이러한 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌을 포함하는 미세다공막은 전지의 보관 및 사용 중에 열화되는 것도 관찰되었다. 이러한 열화는 적어도 일부는 폴리에틸렌의 산화 반응이 원인인 것으로 생각된다. 또한, 탄소 원자 10,000개당 약 0.2 미만의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌을 포함하는 미세다공막도 전지 세퍼레이터로서 유용한 것으로 개시되어 있다. 이들 세퍼레이터를 함유하는 전지는 전지의 보관 및 사용 중의 열화가 보다 적지만, 이들 전지는 보다 높은 셋다운 온도를 갖는다.

[0004] 따라서, 셋다운 온도와 산화 내성의 밸런스가 개선된 다층 폴리에틸렌막을 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0005] 한 형태에 있어서, 본 발명의 실시형태는 폴리머를 포함하고, 130.5°C 이하의 셋다운 온도 및 0.3볼트(V) 이하의 보존성을 갖는 다층 미세다공막을 제공한다.

[0006] 다른 형태에 있어서, 본 발명의 실시형태는 10~45중량%의 115.0°C~130.0°C 범위의 응점 T_m , 및 $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ 의 중량 평균 분자량 M_w 를 갖는 제 1 폴리머, 55~90중량%의 1.0×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 제 1 폴리에틸렌을 서로 독립적으로 포함하는 제 1 층 및 제 3 층; 및 70~98중량%의 1.0×10^6 미만의 M_w 를 갖는 제 2 폴리에틸렌, 및 2~30중량%의 1.0×10^6 이상의 M_w 를 갖는 폴리에틸렌을 포함하는 제 2 층을 포함하고, 제 2 층이 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치하는 다층 미세다공막을 제공한다.

[0007] 다른 형태에 있어서, 본 발명의 실시형태는 (a) 적어도 115.0°C~130.0°C 범위의 T_m 및 $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ 의 M_w 를 갖는 제 1 폴리머와 1.0×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 제 1 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 폴리머 조성물과 적어도 제 1 희석제를 혼합하는 공정; (b) 적어도 1.0×10^6 미만의 M_w 를 갖는 제 2 폴리에틸렌을 포함하는 제 2 폴리머 조성물과 적어도 제 2 희석제를 혼합하는 공정; (c) 제 1 폴리머 조성물을 함유하는 제 1 층, 제 2 폴리머 조성물을 함유하는 제 2 층을 갖는 다층 압출물을 형성하는 공정; 및 (d) 제 1 희석제 및 제 2 희석제의 적어도 일부를 다층 압출물로부터 제거하여 막을 제조하는 공정을 포함하는 미세다공막의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 또 다른 형태에 있어서, 본 발명의 실시형태는 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 적어도 1 개의 세퍼레이터를 포함하는 전지를 제공하고, 여기에서 상기 세퍼레이터는 115.0°C~130.0°C 범위의 T_m 및 $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ 의 M_w 를 갖는 제 1 폴리머 및 1.0×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 제 1 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 층을 포함한다. 이 형태에 있어서, 세퍼레이터는 1.0×10^6 미만의 M_w 를 갖는 폴리에틸렌을 포함하는 제 2 층도 포함한다. 이러한 전지는 예를 들면 리튬 이온 1차 전지 또는 2차 전지일 수 있고, 예를 들면 전동 톱 또는 드릴 등의 전동 공구용, 또는 전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차용의 전력원으로서 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 청구된 본 발명은 전지의 보관 및 사용 중에 있어서 낮은 셋다운 온도 및 보다 양호한 세퍼레이터 안정성을 모두 갖는 다층 미세다공 필름의 발견에 관한 것이다.

[0010] 일 실시형태에 있어서, 다층 미세다공막은 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌 및 115.0°C 이상 130.0°C 이하의 T_m 및 $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ 의 M_w 를 갖는 폴리머(이하, "저융점 폴리머"라고 칭함)를 포함하는 적어도 1층을 갖는다. 이 실시형태에 있어서, 막은 1.0×10^6 미만의 M_w 를 갖는 폴리에틸렌을 포함하는 다른 층을 포함하고, 여기에서 폴리에틸렌 중에 특정 말단 불포화기량이 층 내에 요구되는 것은 아니다.

[0011] 특정 실시형태를 3층의 막에 관해서 설명할 것이다. 이러한 실시형태에 있어서, 막은 제 1 폴리머(P1) 및 제 3

폴리머(P3)를 각각 포함하는 제 1 층 및 제 3 층을 포함한다. 제 1 폴리머 및 제 3 폴리머는 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌의 혼합물과 혼합된 저용점 폴리머를 포함한다. 선택적으로, P3에 사용되는 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌의 혼합물은 P1에 사용되는 것과 동일한 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌의 혼합물에서 선택된다. P1 및 P3용으로 선택되는 폴리에틸렌은 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는다. 또한, 다층 미세다공막은 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치하는 제 2 층도 함유하고, 제 2 층은 1.0×10^6 미만의 M_w 를 갖는 폴리에틸렌 등의 제 2 폴리머(P2)를 포함한다. 제 1 층 및 제 3 층용으로의 말단 불포화기량이 적은 폴리에틸렌의 선택은 전지의 보관 및 사용 중의 막의 열화를 저감하는 보존성을 제공하는 것으로 생각된다. 저용점 폴리머를 특히 외층 내에 포함함으로써, 제 2 층에 의해 얻어지는 천공 강도 및 내수축성을 포함하는 다른 특성의 양호한 밸런스를 유지하면서 보다 낮은 셋다운 온도가 가능하게 된다고 생각된다. 또한, 셋다운 속도는 막의 표면에 보다 가까운 층에 셋다운 기능을 제공함으로써 향상시킬 수도 있다. 당업자는 3층의 막에 관한 설명이 3개를 초과하는 층을 갖는 막에 적용할 수 있는 것 및 이 설명이 제 1 층 또는 제 3 층 중 하나가 존재하지 않는 2층의 막에도 모순되지 않는 것을 이해할 것이다.

[0012]

[1] 미세다공막의 조성 및 구조

[0013]

일 실시형태에 있어서, 미세다공막은 1.0×10^6 미만, 전형적으로는 $1.0 \times 10^5 \sim 0.95 \times 10^6$ 의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 1개 이상의 폴리에틸렌(PE1)을 서로 독립적으로 포함하는 제 1 층 및 제 3 층을 포함한다. 제 1 층 또는 제 3 층 중 적어도 하나는 저용점 폴리머를 포함한다. 또한, 막은 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치하는 제 2 층도 포함하고, PE1 등의 1개 이상의 폴리에틸렌을 포함한다. 강도의 향상이 소망되는 실시형태에 있어서, 1.0×10^6 미만, 전형적으로는 $1.0 \times 10^5 \sim 0.95 \times 10^6$ 의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 이상, 예를 들면 0.25 이상의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌(PE2)을 제 2 층에 사용한다. 막 중의 PE2의 총량은 일반적으로 3중량%~25중량%, 예를 들면 5중량%~18중량% 범위이다(중량%는 막 중의 폴리머의 전체 중량 기준). 제 2 층의 두께는 일반적으로 제 1 층, 제 2 층, 및 제 3 층을 조합한 두께의 약 4%~약 25%, 또는 약 10%~약 20%, 또는 10%~약 15% 범위이다. 일 실시형태에 있어서, 제 1 층 및 제 3 층은 5중량% 미만 또는 1중량% 미만의 PE1을 함유하고, 또한 제 3 층은 5중량% 미만 또는 1중량% 미만의 PE1을 함유한다. 일 실시형태에 있어서, 제 1 층, 제 2 층, 및 제 3 층은 본질적으로 폴리에틸렌으로 이루어진다.

[0014]

다른 실시형태에 있어서, 다층 미세다공막은 1.0×10^6 이상, 전형적으로는 약 $1.8 \times 10^6 \sim 2.3 \times 10^6$ 의 M_w 를 갖는 제 3 폴리에틸렌(PE3)을 더 포함한다. 일 실시형태에 있어서, 제 1 층은 본질적으로 PE1, 저용점 폴리머, 및 PE3으로 이루어진다. 일 실시형태에 있어서, 제 1 층은 본질적으로 선택적 PE3과의 조합으로 PE1 및 저용점 폴리머로 이루어지고, 제 2 층은 본질적으로 선택적 PE3과의 조합으로 PE1로 이루어지며, 제 3 층은 본질적으로 선택적 PE3과의 조합으로 PE1 및 저용점 폴리머로 이루어진다.

[0015]

일 실시형태에 있어서, 다층 미세다공막은 제 1 층 및 제 3 층("표면"층 또는 "스킨"층이라고도 칭함)이 막의 외층을 구성하고, 제 2 층이 제 1 층과 제 2 층의 사이에 위치하는 중간층(또는 "코어"층)인 3층을 포함한다. 관련된 실시형태에 있어서, 다층 미세다공막은 추가의 층, 즉 2개의 스키층 및 코어층 이외의 층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 막은 추가의 코어층을 함유할 수 있다. 막은 코팅된 막일 수 있고, 즉 제 1 층 및 제 3 층 상에 1개 이상의 추가의 층을 가질 수 있고, 또는 제 1 층 및/또는 제 3 층에 1개 이상의 층이 도포되어 있을 수 있다. 필수적인 것은 아니지만, 코어층은 A/B/A 등의 적층 배열로 1개 이상의 스키층과 평면 접촉할 수 있다. 막이 폴리올레핀을 함유하는 경우, 막을 "폴리올레핀막"이라고 칭할 수 있다. 막은 폴리올레핀만을 함유할 수 있지만, 필수적인 것은 아니고, 폴리올레핀막이 폴리올레핀 및 폴리올레핀이 아닌 재료를 함유하는 것은 본 발명의 특히 청구 범위의 범위 내이다. 일 실시형태에 있어서, 막은 폴리에틸렌으로 이루어지거나 또는 본질적으로 폴리에틸렌으로 이루어진다.

[0016]

필수적인 것은 아니지만, 제 1 층 및 제 3 층은 동일한 두께 및 조성을 가질 수 있다. 제 1 층 및 제 3 층의 조합된 두께는 선택적으로 다층 미세다공막의 전체 두께의 70%~96% 범위일 수 있다. 예를 들면, 두께는 75%~85%, 또는 77%~83% 범위일 수 있다. 제 1 층 중의 PE1의 양은 선택적으로 제 1 층의 중량에 대하여 50~90중량%, 또는 55~70중량% 범위일 수 있다. 저용점 폴리머의 양은 약 10~약 50중량%, 특히 약 15~30중량% 범위일 수 있다. 제 1 층이 PE3을 함유하는 경우, 층 중의 P4의 양은 층의 중량에 대하여 45중량% 이하, 또는 약 10~25중량%일 수 있다. 제 3 층 중의 PE1, 저용점 폴리머, 및 선택적인 PE3의 양은 일반적으로 제 1 층에 관하여 설명한 범위와 동일하다. 특정 실시형태에 있어서, 제 3 층의 조성은 제 1 층과 실질적으로 동일해도 좋지만, 반드시 동일할 필요는 없다.

- [0017] 일 실시형태에 있어서, 제 2 층의 두께는 다층 미세다공막의 전체 두께의 약 4%~약 30%, 약 15%~약 25%, 또는 17%~약 23% 범위이다. 제 2 층 중의 PE2의 양은 선택적으로 층의 중량에 대하여 55~100중량%, 또는 75~95중량% 범위일 수 있다. 제 2 층이 PE3을 함유하는 경우, 층 중의 PE3의 양은 층의 중량에 대하여 0~45중량% 이하, 또는 5~25중량% 범위일 수 있다.
- [0018] PE1, PE2, 및 PE3 이외에 막은 특히 멜트다운 성능의 향상이 소망되는 경우에는 선택적으로 폴리프로필렌 등의 다른 폴리올레핀을 함유할 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 막은 제 1 층 및 제 3 층의 두께가 동일하고, 각각 막의 전체 두께의 약 35%~약 45% 범위, 예를 들면 약 40%인 폴리에틸렌막이다. 일 실시형태에 있어서, 제 1 층 및 제 3 층은 모두 약 50중량%~65중량% 범위, 예를 들면 55중량%의 양의 PE1을 포함한다. 제 1 층 및 제 3 층 중의 저용점 폴리머의 양은 동일하고, 각각 20~30중량% 범위이다. 제 1 층 및 제 3 층 중의 PE3의 양은 15중량%~30중량% 범위, 예를 들면 17~20중량%이다. 제 2 층 중의 PE1의 양은 약 75중량%~85중량% 범위, 예를 들면 80~83중량%이고, 제 2 층 중의 PE3의 양은 15중량%~25중량% 범위, 예를 들면 17~20중량%이다.
- [0020] 암출물 및 미세다공막을 제조하는데 사용되는 PE1, PE2, PE3, 및 희석제를 보다 상세하게 설명할 것이다.
- [0021] [2] 다층 미세다공막을 제조하는데 사용되는 재료
- [0022] 본 발명에 기재되어 있는 폴리머 조성물은 1종 이상의 폴리머, 특히 폴리올레핀, 예를 들면 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 코폴리머를 포함하는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함한다. 본 발명에서 사용된 용어 폴리에틸렌은 에틸렌 유래의 반복 단위를 함유하는 폴리올레핀 호모폴리머 또는 코폴리머를 나타낸다. 이러한 폴리에틸렌으로는 한정되는 것은 아니지만, 폴리에틸렌 호모폴리머 및/또는 반복 단위의 적어도 85%(개수 기준)가 에틸렌 유래인 코폴리머가 열거된다. 본 발명에서 사용된 용어 폴리프로필렌은 프로필렌 유래의 반복 단위를 함유하는 폴리올레핀 호모폴리머 또는 코폴리머를 나타낸다. 이러한 폴리프로필렌으로는 한정되는 것은 아니지만, 폴리프로필렌 호모폴리머 및/또는 반복 단위의 적어도 85%(개수 기준)가 프로필렌 유래인 코폴리머가 열거된다. 이러한 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 각각 독립적으로 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 혼합물 또는 리액터 블렌드일 수 있다.
- [0023] 제 1 폴리에틸렌(PE1)은 약 2.0×10^5 ~약 0.95×10^6 범위의 Mw, 약 2~약 50 범위의 분자량 분포("MWD") 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)일 수 있다. 일 실시형태에 있어서, PE1은 약 2.0×10^5 ~약 9×10^5 범위, 예를 들면 약 4×10^5 ~약 6×10^5 의 Mw, 및 약 3~약 10의 MWD를 갖는다. 일 실시형태에 있어서, PE1은 탄소 원자 10,000개당 0.1 이하, 또는 탄소 원자 10,000개당 0.10 이하, 예를 들면 탄소 원자 10,000개당 0.05~0.14 범위의 말단 불포화기량을 갖는다.
- [0024] 또한, PE2는 약 2.0×10^5 ~약 0.95×10^6 범위의 Mw, 약 2~약 50 범위의 MWD를 갖고, 또한 탄소 원자 10,000개당 0.20 이상의 말단 불포화기량을 갖는 HDPE일 수 있다. 일 실시형태에 있어서, PE2는 탄소 원자 10,000개당 0.30 이상, 또는 탄소 원자 10,000개당 0.50 이상, 예를 들면 탄소 원자 10,000개당 0.7~10 범위의 말단 불포화기량을 갖는다. 본 발명에서 사용하는 PE2의 비한정적인 예로는 약 3.0×10^5 ~약 7.0×10^5 범위, 예를 들면 약 7.0×10^5 의 Mw, 및 약 4~약 50의 MWD를 갖는 것이다.
- [0025] PE1 및 PE2는 에틸렌 호모폴리머, 또는 예를 들면 소량, 예를 들면 약 5mol%의 1종 이상의 α -올레핀 코모노머를 함유하는 것 등의 에틸렌/ α -올레핀 코폴리머일 수 있다. 바람직한 α -올레핀 코모노머로서는 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 아세트산비닐, 메타크릴산메틸, 스티렌, 및 그들의 조합이 열거된다. 폴리머는 예를 들면 Ziegler-Natta 중합 촉매 또는 단일 부위 중합 촉매를 사용하는 프로세스로 제조할 수 있지만, 이것은 필수적인 것은 아니다. 말단 불포화기량은 예를 들면 PCT 공개 W097/23554에 기재되어 있는 절차에 따라 측정할 수 있다.
- [0026] PE3은 예를 들면 약 1.0×10^6 ~약 5.0×10^6 의 Mw 및 약 2~약 100의 MWD를 갖는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)일 수 있다. 본 발명에서 사용되는 PE3의 비한정적인 예로는 약 1.0×10^6 ~약 3.0×10^6 , 예를 들면 약 2.0×10^6 의 Mw, 및 약 2~약 50, 바람직하게는 약 4~15의 MWD를 갖는 것이다. PE3은 에틸렌 호모폴리머, 또는 예를 들면 소량, 예를 들면 약 5mol%의 1종 이상의 α -올레핀 코모노머를 함유하는 것 등의 에틸렌/ α -올레핀 코폴리머일 수 있다. 바람직한 α -올레핀 코모노머로서는 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 아세

트산비닐, 메타크릴산메틸, 스티렌, 및 그들의 조합이 열거된다. 이러한 코폴리머는 단일 부위 촉매를 이용하여 제조할 수 있지만, 이것은 필수적인 것은 아니다.

[0027] 저융점 폴리머는 $115.0^{\circ}\text{C} \sim 130.0^{\circ}\text{C}$ 범위의 T_m , 및 $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ 범위의 M_w 를 갖는다.

[0028] 열적으로 안정한 막을 제조하기 위해서는 일반적으로 115.0°C 를 초과하는 열처리 온도(예를 들면, 열고정 온도)를 사용하고, 열고정 온도가 폴리머의 T_m 이상인 경우에는 막 투과도가 저하된다. 따라서, T_m 이 115.0°C 이하인 경우, 막 투과도를 저하시키지 않고 열적으로 안정한 막(예를 들면, 열 수축이 적은 것)을 제조하는 것이 보다 곤란하다. 제 1 폴리머의 T_m 이 131.0°C 를 초과하는 경우, 높은 투기도와 낮은 셋다운 온도를 모두 갖는 미세다공막을 제조하는 것이 보다 곤란하다. 제 1 폴리머의 M_w 가 현저하게 5.0×10^3 미만이거나 또는 M_w 가 현저하게 4.0×10^5 를 초과하는 경우, T_m 이 예를 들면 $125^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 범위, 또는 그 이상으로 비교적 높은 경우이어도 양호한 투기도를 갖는 미세다공막을 제조하는 것이 보다 곤란하다는 것이 발견되어 있다.

[0029] 일 실시형태에 있어서, 저융점 폴리머는 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함한다. 소정의 유용한 폴리에틸렌 호모폴리머 및 코폴리머는 $8.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ 범위의 M_w 를 갖는다. 일 실시형태에 있어서, 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머는 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5$ 또는 $1.0 \times 10^4 \sim 7.0 \times 10^4$ 범위의 M_w 를 갖는다. 선택적으로, 에틸렌계 폴리머는 100 이하, 예를 들면 1.5~20, 약 1.5~ 약 5, 또는 약 1.8~약 3.5 범위의 MWD를 갖는다.

[0030] 특정 실시형태에 있어서, 저융점 폴리머는 에틸렌과 α -올레핀 등의 코모노머의 코폴리머를 포함한다. 코모노머는 일반적으로 에틸렌의 양에 비하여 비교적 소량으로 존재한다. 예를 들면, 코모노머량은 코폴리머 100mol%에 대하여 일반적으로 10mol% 미만, 예를 들면 1.0%~5.0mol%이다. 코모노머는 예를 들면 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 아세트산비닐, 메타크릴산메틸, 스티렌, 또는 다른 모노머, 특히 헥센-1 또는 옥텐-1 중 1개 이상일 수 있다. 이러한 코폴리머는 단일 부위 촉매를 포함하는 임의의 바람직한 촉매를 이용하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 폴리머는 그 전체가 참조에 의해 본 발명에 도입된 미국 특허 No. 5,084,534에 개시되어 있는 방법(예를 들면, 상기 특허의 실시예 27 및 실시예 41에 개시되어 있는 방법)에 따라 제조할 수 있다. 코모노머 함량은 $^1\text{H-NMR}$ 또는 다른 바람직한 방법에 의해 측정할 수 있다. 또한, 코모노머 함량은 Mirabella와 Christ에 의해 J. Polymer. Sci., Part B, 42, 3416~3427(2004)에 기재된 절차에 따라 평가할 수 있다.

[0031] 저융점 폴리머의 양은 막 중의 폴리머의 전체 중량에 대하여 6.0~약 34중량% 범위, 예를 들면 약 10중량%~30중량% 또는 15.0~20.0중량%일 수 있다.

[0032] T_m 은 하기와 같이 JIS K7122에 따라 측정한다. 제 1 폴리에틸렌의 시료를 210°C 에서 용융 프레스되는 두께 0.5mm의 성형물로서 조제하고, 이어서 약 25°C 의 온도에 노출시키면서 약 24시간 보존한다. 이어서, 시료를 시차 주사 열량계(Pyris Diamond DSC, Perkin Elmer, Inc. 제품)의 시료 홀더에 넣고, 질소 분위기 중에서 25°C 의 온도에 노출시킨다. 이어서, 시료를 온도가 230°C 에 도달할 때까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 상승하는 온도에 노출시킨다(제 1 가열 사이클). 시료를 230°C 의 온도에 1분간 노출시키고, 이어서 온도가 30°C 에 도달할 때까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 저하하는 온도에 노출시킨다. 시료를 30°C 의 온도에 1분간 노출시키고, 이어서 230°C 의 온도에 도달할 때까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 상승하는 온도에 노출시킨다(제 2 가열 사이클). DSC는 제 2 가열 사이클 동안에 시료에의 열류량을 기록한다. T_m 은 $30^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위 내에 있어서 DSC에 의해 기록된 시료에의 열류량이 최대일 때의 온도이다. 폴리에틸렌은 주 피크에 인접한 제 2 용해 피크 및/또는 용융 종점 전이를 나타내도 좋지만, 본 발명에 있어서 이러한 제 2 용해 피크는 이들 피크 중 가장 높은 것을 T_m 으로 간주하여 단일 용점으로서 함께 고려된다.

[0033] 일 실시형태에 있어서, 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머는 $120.0^{\circ}\text{C} \sim 128.0^{\circ}\text{C}$ 범위, 예를 들면 $120.0^{\circ}\text{C} \sim 126.0^{\circ}\text{C}$, 또는 $120.5^{\circ}\text{C} \sim 124.5^{\circ}\text{C}$, 또는 $121.0^{\circ}\text{C} \sim 124.0^{\circ}\text{C}$ 의 T_m 을 갖는다. 다른 실시형태에 있어서는 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머는 $122.0^{\circ}\text{C} \sim 126.0^{\circ}\text{C}$ 범위의 T_m 을 갖는다.

[0034] 폴리에틸렌의 M_w 및 M_n 은 시차 굴절률 검출기(DRI)를 구비한 고온 사이즈 배체 크로마토그래피, 또는 "SEC"(GPC PL 220, Polymer Laboratories)를 이용하여 측정한다. 3개의 PLgel Mixed-B 컬럼(Polymer Laboratories)을 사용한다. 공칭 유량은 $0.5\text{cm}^3/\text{분}$ 이고, 공칭 주입량은 $300\mu\text{l}$ 이다. 트랜스퍼 라인, 컬럼, 및 DRI 검출기는 145°C 로 유지된 오븐 내에 포함된다. 측정은 "Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812~6820(2001)"에 개시되어 있는 절차에 따라 이루어진다.

- [0035] 사용되는 GPC 용매는 약 1000ppm의 부틸화 히드록시톨루엔(BHT)을 함유하는 여과된 Aldrich 시약 그레이드의 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)이다. TCB를 SEC에 도입하기 전에 온라인 탈기 장치로 탈기한다. 전조 폴리머를 유리 용기에 넣고, 소량의 상기 TCB 용매를 첨가하고, 이어서 이 혼합물을 160°C에서 연속적으로 교반하면서 약 2 시간 가열함으로써 폴리머 용액을 조제한다. UHMWPE 용액의 농도는 0.25~0.75mg/ml이다. 시료 용액은 GPC에 주입하기 전에 모델 SP260 Sample Prep Station(Polymer Laboratories 제품)을 이용하여 2μm 필터로 오프라인 여과한다.
- [0036] Mp가 약 580~약 10,000,000 범위인 17종의 각각의 폴리스티렌 표준을 이용하여 작성한 검량선으로 컬럼 세트의 분리 효율을 교정하고, 이것을 검량선을 작성하는데 사용한다. 폴리스티렌 표준은 Polymer Laboratories(Amherst, MA)로부터 얻는다. 각각의 PS 표준에 대한 DRI 신호의 피크에 있어서의 저장 용량을 기록하고, 이 데이터 세트를 2차 다항식에 대입함으로써, 검량선(log Mp vs. 저장 용량)을 작성한다. Wave Metrics, Inc. 제품인 IGOR Pro를 이용하여 시료를 분석한다.
- [0037] 다층 미세다공막을 제조하는데 사용되는 희석제
- [0038] 제 1 희석제, 제 2 희석제, 및 제 3 희석제는 예를 들면 노난, 테칸, 테칼린, p-크실렌, 운데칸, 도데칸 등의 지방족, 지환식, 또는 방향족 탄화수소 중 1개 이상; 유동 파라핀; 및 상술의 탄화수소와 동일한 정도의 비접을 갖는 미네랄 오일 중류물일 수 있다. 필수적인 것은 아니지만, 제 1 희석제, 제 2 희석제, 및 제 3 희석제는 동일할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 희석제는 압출물을 제조하는데 사용되는 폴리머용의 비휘발성 액체 용매이다. 희석제의 점도는 25°C의 온도에서 측정한 경우 일반적으로 약 30cSt~약 500cSt, 또는 약 30cSt~약 200cSt 범위이다. 점도의 선택은 특별하게 중요한 것은 아니지만, 25°C에서의 점도가 약 30cSt 미만인 경우에는 폴리머와 희석제의 혼합물에 거품이 일어날 수도 있고, 그 결과 블렌딩이 곤란해진다. 한편, 점도가 약 500cSt를 초과하는 경우에는 압출물로부터 용매를 제거하는 것이 보다 곤란해질 수 있다.
- [0039] 일 실시형태에 있어서, 압출물 중의 희석제의 총량은 예를 들면 압출물의 중량에 대하여 약 25중량%~약 80중량%, 또는 60중량%~80중량% 범위이고, 나머지가 압출물을 제조하는데 사용되는 폴리머일 수 있다. 다른 실시형태에 있어서, 압출물은 약 65중량%~80중량%, 또는 70중량%~75중량% 범위의 양의 희석제를 포함한다.
- [0040] 압출물 및 미세다공막은 무기종(규소 및/또는 알루미늄 원자를 함유하는 종 등) 및/또는 PCT 공개 WO2007/132942 및 PCT 공개 WO2008/016174에 기재되어 있는 폴리머 등의 내열성 폴리머를 함유할 수 있고, 이들은 필수적인 것은 아니다. 일 실시형태에 있어서, 압출물 및 막은 이러한 물질을 실질적으로 포함하지 않는다. 이 문장에 있어서 실질적으로 포함하지 않는다는 것은 미세다공막 중의 이러한 물질의 양이 압출물을 제조하는데 사용되는 폴리머의 전체 중량에 대하여 1.0중량% 미만인 것을 의미한다.
- [0041] 최종 미세다공막은 일반적으로 압출물을 제조하는데 사용되는 폴리머를 포함한다. 또한, 처리 동안에 도입되는 소량의 희석제 또는 다른 종은 일반적으로 미세다공성 폴리올레핀막의 중량에 대하여 1중량% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 처리 동안에 소량의 폴리머 분자량 저하가 발생할 수도 있지만, 이것은 허용 가능한 것이다. 일 실시형태에 있어서, 처리 동안에 분자량의 저하가 존재하는 경우, 이것은 막 중의 폴리머의 MWD의 값과 압출 전의 폴리머의 MWD의 차이, 예를 들면 약 10% 이하, 또는 약 1% 이하, 또는 약 0.1% 이하의 차이를 야기한다.
- [0042] [3] 다층 미세다공성 폴리올레핀막의 제조 방법
- [0043] 일 실시형태에 있어서, 다층 미세다공막은 미세다공막의 외층을 구성하는 제1 미세다공층 및 제 3 미세다공층, 및 제 1 층과 제 3 층의 사이에 위치하는 제 2 층을 포함한다. 제 1 층은 P1 및 희석제로부터 제조되고, 제 2 층은 P2 및 희석제로부터 제조되며, 제 3 층은 P3 및 희석제로부터 제조된다.
- [0044] 예를 들면, 다층막을 제조하는 한 방법은 (a) PE1 및 적어도 제 1 저용점 폴리머를 포함하는 P1과 적어도 1종의 제 1 희석제를 혼합하는 공정, 및 (b) 적어도 PE1 또는 PE2를 포함하는 P2와 적어도 1종의 제 2 희석제를 혼합하는 공정을 포함한다. 3층의 막이 소망되는 경우, 이러한 방법은 P3, 예를 들면 적어도 PE1 및 저용점 폴리머와 적어도 제 3 희석제를 혼합하는 공정을 포함한다.
- [0045] 또한, 상기 방법은 적어도 P2와 제 2 희석제의 조합의 일부를 공압출하면서 P1과 제 1 희석제의 조합의 적어도 일부를 적어도 1개의 다이를 통해 공압출하여 각각 P1 및 P2를 함유하는 제 1 층 및 제 2 층을 갖는 다층 압출물을 형성하는 공정도 포함한다. 3층의 막을 형성하는 경우, P3과 제 3 희석제의 조합의 적어도 일부를 적어도 1개의 다이를 통해 공압출하고, P2를 포함하는 제 2 층이 제 1 층과 제 3 층의 사이에 위치하도록 제 3 층을 형성하고; 선택적으로 저용점 폴리머의 총량은 P1의 중량에 대하여 1.0~50중량% 범위이다.

[0046] 상기 방법은 제 1 희석제, 제 2 희석제, 및 제 3 희석제의 적어도 일부를 압출물로부터 제거하여 다층 미세다공 막을 제조하는 공정을 더 포함한다. 막의 가로 방향(TD)으로의 크기는 제 1 건조 폭이라고 칭할 수 있고, 막의 기계 방향(MD)으로의 크기는 제 1 건조 길이라고 칭할 수 있다. 필요에 따라 상기 방법은 건조 압출물을 제 1 건조 길이는 변화시키지 않고 제 1 건조 폭으로부터 약 1.1~약 1.6 범위의 배율로 제 1 건조 폭보다 넓은 제 2 건조 폭으로 가로 방향으로 연신하여 연신막을 제작하는 공정을 더 포함할 수 있다. 연신은 건조 압출물을 116°C~130°C 범위, 예를 들면 118°C~129°C 범위의 온도에 노출시키면서 행할 수 있다.

[0047] 미세다공막의 제조에 있어서 일반적으로 유용한 추가의 공정을 사용할 수 있다. 예를 들면, 선택적인 압출물 냉각 공정, 선택적인 압출물 연신 공정, 선택적인 열용매 처리 공정, 선택적인 열처리 공정, 선택적인 전리 방사선에 의한 가교 공정, 및 선택적인 친수성 처리 공정 등 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942 및 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 기재되어 있는 것은 필요에 따라 행할 수 있다. 이들 선택적 공정의 수도 순서도 중요한 것은 아니다.

[0048] (1) 및 (2) 폴리머와 희석제의 혼합

[0049] 상술한 폴리머는 예를 들면 건조 혼합 또는 용융 블렌딩에 의해 혼합할 수 있고, 이어서 이 혼합물을 적절한 희석제(또는 희석제의 혼합물)와 혼합하여 폴리머와 희석제의 혼합물을 제조할 수 있다. 또한, 폴리머(1개 또는 복수개)와 희석제는 단일 공정으로 혼합할 수 있다. 제 1 희석제, 제 2 희석제, 및 제 3 희석제는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 예를 들면 동일하거나 상이한 유동 파라핀이다. 희석제가 1종 이상의 폴리머에 대한 용매인 경우, 혼합물은 폴리머 용액이라고 칭할 수 있다. 혼합물은 1종 이상의 항산화제 등의 첨가제를 함유할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 이러한 첨가제의 양은 폴리머 용액의 중량에 대하여 1중량%를 초과하지 않는다. 혼합 조건, 압출 조건 등의 선택은 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 개시되어 있는 바와 동일할 수 있다.

[0050] (3) 압출

[0051] 일 실시형태에 있어서, 혼합된 폴리머와 희석제를 압출기로부터 다이로 안내한다.

[0052] 압출물 또는 냉각 압출물(후술)은 연신 공정 후에 바람직한 두께를 갖는 최종막을 제조하기 위한 적절한 두께를 가져야 한다. 예를 들면, 압출물은 약 0.2mm~2mm, 또는 1.2mm~1.8mm 범위의 두께를 가질 수 있다. 이 압출을 실행하기 위한 처리 조건은 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942 및 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 개시되어 있는 바와 동일할 수 있다. MD는 압출물이 다이로부터 제조되는 방향으로 정의된다. TD는 MD 및 압출물의 두께 방향 양쪽에 대하여 수직인 방향으로 정의된다. 압출물은 다이로부터 연속적으로 제조될 수 있고, 또는 예를 들면 배치 프로세싱의 경우와 같이 불연속적으로 제조될 수도 있다. TD 및 MD의 정의는 배치 프로세싱 및 연속 프로세싱 모두에서 동일하다. 압출물은 (a) P1(그리고, 선택적으로 HDPE 및/또는 UHMWPE)과 제 1 희석제의 조합, (b) P2(그리고, 선택적으로 HDPE 및/또는 UHMWPE)와 제 2 희석제, 및 (c) P3(그리고, 선택적으로 HDPE 및/또는 UHMWPE)과 제 3 희석제를 공압출함으로써 제조할 수 있지만, 이것은 필수적인 것은 아니다. 상기 조성물의 층상 압출물을 제조할 수 있는 임의의 방법, 예를 들면 적층을 사용할 수 있다. 적층을 이용하여 막을 제조하는 경우, 희석제(1종 또는 복수종)는 적층의 전 또는 후에 제거할 수 있다.

[0053] 선택적 냉각

[0054] 필요에 따라서, 다층 압출물을 15°C~25°C 범위의 온도에 노출시켜 냉각 압출물을 형성할 수 있다. 냉각 속도는 특별하게 중요한 것은 아니다. 예를 들면, 압출물은 압출물의 온도(냉각된 온도)가 압출물의 겔화온도와 거의 동일하게(또는 그 이하) 될 때까지 적어도 약 30°C/분의 냉각 속도에서 냉각될 수 있다. 냉각 처리 조건은 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174 및 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942에 개시되어 있는 바와 동일할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 냉각 압출물은 1.2mm~1.8mm, 또는 1.3mm~1.7mm 범위의 두께를 갖는다.

[0055] 선택적 연신

[0056] 필요에 따라서, 압출물 또는 냉각 압출물을 적어도 한 방향(예를 들면, MD 또는 TD 등의 적어도 하나의 평면 방향)으로 연신하여 연신 압출물을 제조할 수 있다. 예를 들면, 압출물을 약 110°C~120°C, 예를 들면 112°C~118°C, 또는 113°C~115°C 범위의 온도에 노출시키면서 가로 방향 및 기계 방향으로 동시에 4~6 범위의 배율로 연신할 수 있다. 바람직한 연신 방법은 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174 및 PCT 특허 공개 No. WO2007/13294에 기재되어 있다. 필수적인 것은 아니지만, MD 및 TD 배율은 동일할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 연신 배율은 MD 및 TD에 있어서 5로 동일하고, 연신 온도는 115.0°C이다. 다른 실시형태에 있어서, 연신 배

율은 MD 및 TD에 있어서 5로 동일하고, 연신 온도는 113.0°C이다.

[0057] (4) 희석제의 제거

[0058] 희석제의 적어도 일부를 연신 압출물로부터 제거(또는 치환)하여 막을 형성한다. 예를 들면, PCT 특허 공개 No. WO2008/016174 및 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942에 기재되어 있는 바와 같이 치환(또는 "세정") 용매를 이용하여 희석제를 제거(세정 또는 치환)할 수 있다. 모든 희석제를 연신 압출물로부터 제거할 필요는 없지만, 희석제의 제거는 최종막의 다공도를 증가시키므로 희석제를 제거하는 것이 바람직할 수 있다.

[0059] 일 실시형태에 있어서, 세정 용매 등의 임의의 잔존 휘발종의 적어도 일부를 희석제 제거 후 임의의 시점에서 막으로부터 제거할 수 있다. 가열 건조, 송풍 건조(공기 이동) 등의 종래 방법을 포함하는 세정 용매를 제거할 수 있는 임의의 방법을 사용할 수 있다. 세정 용매 등의 휘발종을 제거하기 위한 처리 조건은 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174 및 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942에 개시되어 있는 바와 동일할 수 있다.

[0060] (5) 선택적인 막의 연신(건조 배향)

[0061] 막을 연신하여 연신막을 제조할 수 있다. 이 공정의 개시시에 막은 MD로의 최초 크기(제 1 건조 길이) 및 TD로의 최초 크기(제 1 건조 폭)를 갖는다. 막을 제 1 건조 길이는 변화시키지 않고, 제 1 건조 폭으로부터 약 1.1~약 1.6(예를 들면, 1.20~1.40) 범위의 배율로 제 1 건조 폭보다 넓은 제 2 건조 폭으로 TD로 연신한다. 연신은 건조 압출물을 110°C~129°C, 예를 들면 118°C~123°C 또는 120°C~122°C 범위의 온도에 노출시키면서 행할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 연신은 121.2°C에서 행한다. 건조 연신은 일반적으로 건조막을 T_m 이하, 예를 들면 약 T_{cd} ~30°C~ T_m 범위의 온도에 노출시키면서 행하고, 이 공정에 적절한 T_m 은 사용되는 폴리머 중에서 가장 낮은 T_m 을 갖는 폴리머의 T_m 이고, T_{cd} 는 결정 분산 온도이다.

[0062] 본 발명에서 사용되는 용어 "제 1 건조 폭"은 건조 압출물의 건조 배향 개시 전의 가로 방향으로의 크기를 나타낸다. 용어 "제 1 건조 길이"는 건조 압출물의 건조 배향 개시 전의 기계 방향으로의 크기를 나타낸다.

[0063] 연신 속도는 TD에 있어서 바람직하게 1%/초 이상이다. 연신 속도는 바람직하게는 2%/초 이상, 보다 바람직하게는 3%/초 이상, 예를 들면 2%/초~10%/초 범위이다. 특별하게 중요한 것은 아니지만, 연신 속도의 상한은 일반적으로 약 50%/초이다.

[0064] (6) 선택적으로 제어된 폭의 축소

[0065] 건조 연신에 이어서, 건조막에 제 2 건조 폭으로부터 제 3 폭으로의 제어된 폭의 축소를 실시하고, 제 3 건조 폭은 제 1 건조 폭~제 1 건조 폭의 약 1.3배 범위이다. 일 실시형태에 있어서, 각각 제 1 폭에 대하여 제 2 건조 폭은 1.4배 넓고, 제 3 폭은 1.2배 넓다. 폭의 축소는 일반적으로 막을 T_{cd} ~30°C 이상이지만 T_m 미만인 온도에 노출시키면서 행한다. 이 공정에 적절한 T_m 은 사용되는 폴리머 중에서 가장 낮은 T_m 을 갖는 폴리머의 T_m 이다. 예를 들면, 폭의 축소 동안에 막을 약 70°C~약 135°C, 예를 들면 약 116°C~약 132°C, 예를 들면 약 118°C~약 119°C 범위의 온도에 노출시킬 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 막 폭의 축소는 막을 T_m 미만의 온도에 노출시키면서 행한다. 일 실시형태에 있어서, 제 3 건조 폭은 제 1 건조 폭의 1.0배~제 1 건조 폭의 약 1.6배, 예를 들면 1.2~1.5배 범위이다.

[0066] 제어된 폭의 축소 동안에 막을 TD 연신 동안에 막이 노출되는 온도 이상의 온도에 노출시키는 것은 최종막의 내열 수축성을 보다 증가시킨다고 생각된다.

[0067] 선택적 열고정

[0068] 선택적으로, 희석제의 제거 후, 예를 들면 건조 연신 후, 제어된 폭의 축소, 또는 그 양쪽의 후에 막을 1회 이상 열처리(열고정)한다. 열고정은 결정을 안정화하여 막 중에 균일한 박층을 형성하는 것으로 생각된다. 일 실시형태에 있어서, 열고정은 T_{cd} ~ T_m 범위의 온도에 막을 노출시키면서 행하고, 이 공정에 적절한 T_m 은 사용되는 폴리머 중에서 가장 낮은 T_m 을 갖는 폴리머의 T_m 이며, 예를 들면 약 118°C~약 123°C, 또는 약 120°C~약 122°C 등 약 100°C~약 129°C 범위의 온도이다. 일 실시형태에 있어서, 연신은 121.2°C에서 행한다. 일반적으로, 열고정은 막 중에 균일한 박층을 형성하는데 충분한 시간, 예를 들면 1~1000초, 특히 500~약 750초 범위의 시간 동안 행한다. 일 실시형태에 있어서, 열고정은 종래의 열고정 "열적 고정" 조건 하에 실시한다. 용어 "열적 고정"은 예를 들면 열고정 동안에 텐터 클립을 사용하여 막의 둘레를 고정함으로써 막의 길이 및 폭을 실질적으로 일정하게 유지하면서 행하는 열고정을 나타낸다.

[0069] 선택적으로, 열고정 공정 후에 어널링 처리를 행할 수 있다. 어널링은 막에 하중을 가하지 않는 열처리이고, 예

를 들면 벨트 컨베이어를 구비한 가열 챔버 또는 에어 부유형 가열 챔버를 이용하여 행해도 좋다. 또한, 어닐링은 열고정 후에 텐터를 느슨하게 하여 연속적으로 행해도 좋다. 어닐링 동안에 막은 T_m 이하, 예를 들면 약 60 °C~약 T_m -5 °C 범위의 온도에 노출시킬 수 있다. 어닐링은 미세다공막에 향상된 투과도 및 강도를 제공하는 것으로 생각된다.

[0070] 선택적 열 롤러 처리, 열용매 처리, 가교 처리, 친수성 처리 및 코팅 처리를 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 기재되어 있는 바와 같이 필요에 따라 행할 수 있다.

[0071] 선택적으로, 어닐링 처리는 열고정 전, 열고정 동안, 또는 열고정 후에 행할 수 있다. 어닐링은 막에 부하를 가하지 않는 가열 처리이고, 예를 들면 벨트 컨베이어를 구비한 가열 챔버 또는 에어 부유형 가열 챔버를 이용하여 행할 수 있다. 어닐링은 예를 들면 열고정 후에 텐터를 느슨하게 하여 연속적으로 행할 수 있다. 어닐링 동안에 막이 노출되는 온도("어닐링 온도")는 예를 들면 약 116 °C~125 °C 범위일 수 있다. 어닐링은 미세다공막에 향상된 열 수축 특성 및 강도를 제공하는 것으로 생각된다.

[0072] 선택적 열 롤러 처리, 열용매 처리, 가교 처리, 친수성 처리, 및 코팅 처리를 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 기재되어 있는 바와 같이 필요에 따라 행할 수 있다.

[0073] [4] 다층미세다공막의 특성

[0074] 일 실시형태에 있어서, 다층 미세다공성 폴리에틸렌막은 130.5 °C 이하의 비교적 낮은 셋다운 온도 및 0.3V 이하의 보존성이 특징인 내산화성을 갖는다. 막은 일반적으로 약 3 μ m~약 200 μ m, 또는 약 5 μ m~약 50 μ m, 바람직하게는 15 μ m~약 30 μ m 범위의 두께를 갖는다. 또한, 언급된 막은 하기 특성 중 1개 이상을 가질 수 있다.

[0075] 본 발명의 막의 1개 이상의 실시형태에 의해 갖는 특성을 하기 섹션에서 설명한다.

[0076] A. 130.5 °C 이하의 셋다운 온도

[0077] 미세다공막의 셋다운 온도는 그 전체가 참조에 의해 본 발명에 도입된 PCT 특허 공개 No. WO2007/052663에 개시되어 있는 방법에 의해 측정된다. 이 방법에 의하면, 미세다공막의 투기도를 측정하면서 상기 막을 증가하는 온도(5 °C/분)에 노출시킨다. 미세다공막의 셋다운 온도는 미세다공막의 투기도(Gurley값)가 처음으로 100,000초/100cm³를 초과할 때의 온도로서 정의된다. 미세다공막의 투기도는 투기도 측정기(EGO-1T, Asahi Seiko Co., Ltd. 제품)를 이용하여 JIS P8117에 따라 측정한다. 일 실시형태에 있어서, 셋다운 온도는 126 °C~130 °C이다. 다른 실시형태에 있어서, 셋다운 온도는 128 °C이다.

[0078] B. 전기 화학적 특성

[0079] 1. 보존성(전압 측정)

[0080] 보존성은 막이 전지 세퍼레이터로서 사용되어 전지가 비교적 고온의 보관 또는 사용에 노출되는 경우의 막의 내산화성에 관련된 막의 특성이다. 보존성은 볼트의 단위를 갖고, 고온의 보관 또는 과충전 동안의 전지 전압의 손실이 보다 적은 것을 나타내는 보다 낮은 전압이 일반적으로 소망된다. 전기 자동차나 하이브리드 전기 자동차를 구동하기 위한 동력 수단의 기동, 또는 그 동력 수단에의 급전에 사용되는 전지 등의 자동차용 전지, 및 전동 공구용 전지에 관해서는 이들의 비교적 높은 전력, 대용량의 용도는 전지 전압의 임의의 손실에 특히 민감하기 때문에 0.3V 이하의 보존성이 바람직하다. 그러나, 일반적으로 특히 대용량 전지에 관해서는 전지 전압이 4.0V 미만으로 강하하는 경우 전지 용량이 대폭 감소한다. 따라서, 0.3V 이하의 보존성을 갖는 세퍼레이터가 이들의 전지에는 보통은 바람직하다.

[0081] 막의 보존성을 측정하기 위해서, 70mm의 길이(MD) 및 60mm의 폭(TD)을 갖는 막과 동일한 면적을 갖는 애노드와 캐소드 사이에 배치한다. 애노드는 천연 흑연제로 이루어지고, 캐소드는 LiCoO₂로 이루어진다. 전해질은 에틸렌카보네이트(EC)와 메틸에틸카보네이트(EMC)(4/6, V/V)의 혼합물 중에 LiPF₆을 1M 용액으로서 용해시킴으로써 조제한다. 애노드와 캐소드 사이의 영역에 있어서의 막에 전해질을 함침시켜 전지를 완성한다. 전지를 23 °C의 온도에서 4.2V의 전압으로 충전한다. 이어서, 전지를 60 °C의 온도에 2일 동안 노출시키고, 이어서 전지 전압을 측정한다. 막의 보존성은 4.2V와 보관 후에 측정한 전지 전압의 차로서 정의된다. 일 실시형태에 있어서, 막은 0.3V 이하, 예를 들면 0.01V~0.25V 범위의 보존성을 갖는다.

[0082] 2. 전기 화학적 안정성(전류 측정)

[0083] 전기 화학적 안정성은 막을 비교적 고온의 보관 또는 사용에 노출되는 전지 내의 BSF로서 사용하는 경우 화학적

변화, 예를 들면 산화에 대한 막의 내성에 관련된 막 특성이다. 전기 화학적 안정성은 mAh 의 단위를 갖고, 고온에서의 보관 또는 과충전 동안에 보다 적은 종합 충전 손실을 나타내는 낮은 값이 일반적으로 소망된다. 본 발명의 막은 향상된 전기 화학적 안정성을 갖고, 따라서 고전력 대용량 전지에 유용하다. 이러한 전지로는 전동 공구용 전지 및 전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차를 구동하기 위한 동력 수단의 기동 또는 그 동력 수단에의 급전에 사용하는 전지 등의 자동차용 전지가 열거된다. 막은 $1.0 \times 10^2 \text{ mAh}$ 이하의 전기 화학적 안정성을 갖지만, 이것은 이러한 비교적 고전력 대용량 용도가 BSF의 전기 화학적 불안정성에 기인하는 자기 방전 손실 등의 전지 용량의 손실에 특히 민감하기 때문에 바람직하다. 용어 "대용량" 전지란 일반적으로 1암페어시(1Ah) 이상, 예를 들면 2.0Ah~3.6Ah를 공급할 수 있는 전지를 의미한다. 일 실시형태에 있어서, 막의 전기 화학적 안정성은 75.0mAh 이하, 예를 들면 60.0mAh이하 등 80.0mAh 이하이다. 일 실시형태에 있어서, 막의 전기 화학적 안정성은 1.0mAh~75.0mAh, 선택적으로 10.0mAh~60.0mAh 범위이다.

[0084] 막의 전기 화학적 안정성을 측정하기 위해서, 70mm의 길이(MD) 및 60mm의 폭(TD)을 갖는 막을 막과 동일한 면적을 갖는 애노드와 캐소드 사이에 배치한다. 애노드는 천연 흑연제로 이루어지고, 캐소드는 LiCoO_2 로 이루어진다. 전해질은 에틸렌카보네이트(EC)와 메틸에틸카보네이트(EMC)(4/6, V/V)의 혼합물 중에 LiPF_6 을 1M 용액으로서 용해시킴으로써 조제한다. 애노드와 캐소드 사이의 영역에 있어서의 막에 전해질을 함침시켜 전지를 완성한다. 전지를 23°C의 온도에서 4.2V의 전압으로 충전한다. 이어서, 전지를 60°C의 온도에 48시간 동안 노출시킨다. 전기 화학적 안정성은 48시간의 기간에 걸쳐 전압원과 전지 사이에 흐르는 적분 전류(mAh)로서 정의된다.

[0085] C. 700초/100cm³/20μm 이하의 정규화 투기도

[0086] 일 실시형태에 있어서, 막의 정규화 투기도(Gurley 값)는 700초/100cm³/20μm 이하이다. 정규화 투기도는 JIS P8117에 따라 측정하고, 그 결과를 식 $A=20\mu\text{m} \times (X)/T_1$ 을 이용하여 20μm의 두께를 갖는 동등한 막의 투기도값에 대해 정규화하고, 여기에서 X는 실제 두께 T_1 을 갖는 측정된 막의 투기도이고, A는 20μm의 두께를 갖는 동등한 막의 정규화 투기도이다. 투기도값은 20μm의 두께를 갖는 동등한 막에 대해 정규화되므로, 투기도값은 "초/100 cm³/20μm"의 단위로 나타내어진다. 일 실시형태에 있어서, 정규화 투기도는 400초/100cm³/20μm~약 600초/100cm³/20μm, 또는 150초/100cm³/20μm~375초/100cm³/20μm 범위이다.

[0087] D. 약 1000mN/20μm 이상의 천공 강도

[0088] 천공 강도(20μm 막 두께에서의 값으로 환산)는 1000mN/20μm 이상이다. 천공 강도는 두께 T_1 을 갖는 미세다공막을 말단이 구면인 지름 1mm(곡률 반경 R: 0.5mm)의 바늘로 2mm/초의 속도로 찔렀을 때에 측정되는 최대 하중으로서 정의된다. 천공 강도는 식 $S_2=1\mu\text{m} \times (S_1)/T_1$ 을 이용하여 막의 두께 1μm에서의 값에 정규화해도 좋고, 여기에서 S_1 은 측정된 천공 강도이고, S_2 는 정규화 천공 강도이며, T_1 은 막의 평균 두께이다. 일 실시형태에 있어서 천공 강도는 3000mN/20μm 이상이고, 다른 실시형태에서 천공 강도는 3750~4500mN/20μm 이상이다.

[0089] E. 약 25%~약 80%의 다공도

[0090] 막의 다공도는 막의 실제 중량과 100% 폴리에틸렌의 동등한 비다공막(동일한 길이, 폭, 및 두께를 갖는다고 하는 의미에서 동등)의 중량을 비교함으로써 종래법으로 측정한다. 이어서, 식: 다공도 $\% = 100 \times (w_2 - w_1) / w_2$ 를 이용하여 다공도를 구하고, 여기에서 "w1"은 미세다공막의 실제 중량이고, "w2"는 동일한 크기 및 두께를 갖는 동등한 비다공막의 중량이다.

[0091] F. 파열 온도

[0092] 일 실시형태에 있어서, 막의 파열 온도는 145°C 이상, 예를 들면 150°C~200°C, 또는 148°C~151°C 범위이다. 파열 온도는 하기와 같이 측정한다. 5cm×5cm의 미세다공막을 각각 지름이 12mm인 원형의 개구부를 갖는 블록으로 샌드위칭하고, 지름이 10mm인 텅스텐카바이드 볼을 원형의 개구부 내의 미세다공막 상에 두었다. 이어서, 막을 5°C/분의 속도로 상승하는 온도에 노출시킨다. 막의 파열 온도는 볼이 최초에 막을 파열시킬 때의 온도로서 정의된다. 막의 파열 온도는 볼이 완전하게 시료를 관통하는 온도, 즉 시료가 파열하는 온도로서 정의된다.

[0093] G. 145°C 이상의 멜트다운 온도

[0094] 멜트다운 온도는 하기 절차에 따라 측정한다: 3mm×50mm의 장방형의 시료를 시료의 장축이 가로 방향과 일직선이 되고, 단축이 기계 방향과 일직선이 되도록 미세다공막으로부터 잘라낸다. 이 시료를 척간 거리 10mm로 열기계 분석 장치(TMA/SS6000, Seiko Instruments, Inc. 제품)에 세팅하고, 즉 상부 척으로부터 하부 척까지의 거

리가 10mm이다. 하부 척을 고정하고, 상부 척에서 시료에 19.6mN의 하중을 가한다. 척 및 시료를 가열할 수 있는 튜브에 봉입한다. 30°C에서 시작하여 튜브의 내부 온도를 5°C/분의 속도로 상승시키고, 19.6mN의 하중 하에 있어서의 시료 길이의 변화를 0.5초 간격으로 측정하고, 온도의 상승과 함께 기록한다. 온도는 200°C까지 상승시킨다. 시료의 멜트다운 온도는 시료가 파열되는 온도로서 정의되고, 일반적으로 약 145°C~약 200°C 범위의 온도이다.

[0095] H. 5.5% 미만의 105°C에 있어서의 TD 및/또는 MD 열 수축률

[0096] 105°C에 있어서의 미세다공막의 직교면 방향(예를 들면, TD 및 MD)의 수축률은 하기와 같이 측정한다:

[0097] (i) 주위 온도에서의 미세다공막의 시험편의 크기를 MD 및 TD 양쪽에 대해 측정하고, (ii) 미세다공막의 시험편을 105°C의 온도에서 8시간 동안 부하를 가하지 않고 평형화시키고, 이어서 (iii) 막의 크기를 MD 및 TD 양쪽에 대해 측정한다. MD 또는 TD 중 어느 하나에 있어서의 열(또는 "열적") 수축비는 측정(i)의 결과를 측정(ii)의 결과로 나누고, 얻어진 둑을 백분율로 나타냄으로써 얻을 수 있다.

[0098] 일 실시형태에 있어서, 미세다공막은 1.0%~5%, 예를 들면 2%~4.0% 범위의 105°C에 있어서의 MD 및 TD 열 수축비를 갖는다.

[0099] [5] 전지 세퍼레이터

[0100] 일 실시형태에 있어서, 상기 다층 미세다공성 폴리올레핀막에 의해 형성된 전지 세퍼레이터는 약 3μm~약 200μm, 또는 약 5μm~약 50μm 범위의 두께를 갖는다. 예를 들면, 전해질의 선택에 의존하여 세퍼레이터의 팽윤은 최종 두께를 200μm를 초과하는 값으로 증가시킬 수도 있다.

[0101] [6] 전지

[0102] 본 발명의 미세다공막은 예를 들면 리튬 이온 1차 전지 및 2차 전지에 있어서의 전지 세퍼레이터로서 유용하다. 이러한 전지는 1개 이상의 전기 부품 또는 전자 부품에의(또는 으로부터의) 전하의 소스(또는 싱크)로서 유용하다. 이러한 부품으로는 예를 들면 변압기 등을 포함하여 저항기, 콘덴서, 유도기 등의 수동 소자; 전동기 및 발전기 등의 전동 디바이스; 및 다이오드, 트랜지스터 및 집적 회로 등의 전자 디바이스가 열거된다. 이를 부품을 직렬 및/또는 병렬 전기 회로에서 전지에 접속시켜 전지 시스템을 형성할 수 있다. 회로는 직접적 또는 간접적으로 전지에 접속될 수 있다. 예를 들면, 전지에 의해 생성되는 전기 에너지는 1개 이상의 부품에 있어서 전기 에너지가 소멸 또는 축적되기 전에 (예를 들면, 2차 전지 또는 연료 전지에 의해) 전기 화학적으로 그리고/또는 (예를 들면, 발전기를 작동시키는 전동기에 의해) 전기 기계적으로 변환될 수 있다. 전지 시스템은 전동 공구 및 전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차를 구동하기 위한 전동기 등의 비교적 고전력의 디바이스에 동력을 공급하기 위한 전력원으로서 사용할 수 있다.

[0104] 실시예

[0105] 본 발명은 하기 비한정적 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명될 것이다.

[0106] 실시예 1

[0107] (1) 제 1 폴리올레핀 용액의 조제

[0108] (a) 57.0중량%의 5.6×10^5 의 M_w 및 4.1의 MWD, 및 탄소 원자 10,000개당 0.11의 말단 불포화기량의 레벨을 갖는 폴리에틸렌 수지(PE1), (b) 25.0중량%의 204.07g/10분의 멜트 인텍스(MI, ASTM D-1238, 조건 190°C/2.13kg(정식으로는 "조건(E)"로 공지되어 있고, 또한 I₂로서도 공지되어 있음)에 따라 결정), 2.5의 MWD, 및 122.8°C의 T_m, 0.9401g/cm³의 밀도, 162.1J/g의 ΔH_f를 갖는 저융점 폴리에틸렌(단일 부위 촉매를 이용하여 제조), 및 (c) 18.0중량%의 2.0×10^6 의 M_w 및 5.1의 MWD 및 무시할 수 있는 말단 불포화기량의 레벨을 갖는 폴리에틸렌 수지(PE3)를 건식혼합함으로써 제 1 폴리머 조성물(P1)을 조제한다.

[0109] 상기에서 얻어진 제 1 폴리머 조성물 25중량%를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 75중량%의 유동 파라핀(40°C에서 50cSt)을 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하여 제 1 폴리머 용액을 조제한다. 중량%는 제 1 폴리머 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌드는 210°C 및 200rpm에서 행한다.

[0110] (2) 제 2 폴리올레핀 용액의 조제

[0111] (a) 82.0중량%의 5.6×10^5 의 Mw, 4.1의 MWD, 및 탄소 원자 10,000개당 0.11의 말단 불포화기량의 레벨, 135°C의 Tc 및 100°C의 Tcd를 갖는 폴리에틸렌 수지(PE1), 및 (b) 18중량%의 2.0×10^6 의 Mw 및 5.1의 MWD 및 무시할 수 있는 말단 불포화기량의 레벨을 갖는 폴리에틸렌 수지(PE3)(%는 제2 폴리머 조성물의 중량 기준)를 전식 혼합함으로써 제 2 폴리머 조성물(P2)을 조제한다.

[0112] 25중량%의 P2를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 제 2 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 75중량%의 유동 파라핀(40°C에서 50cSt)을 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하여 제 2 폴리머 용액을 조제한다. 중량%는 제 2 폴리올레핀 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌드는 210°C 및 200rpm에서 행한다.

[0113] (3) 막의 제조

[0114] 제 1 폴리머 용액, 제 2 폴리머 용액, 제 3 폴리머 용액을 각각 2축 스크류 압출기로부터 3층 압출 T 다이에 공급하고, 그로부터 압출하여 제 1 폴리머 용액층/제 2 폴리머 용액층/제 3 폴리머 용액층의 층 두께비가 45.3/9.4/45.3인 층상 압출물(적층물이라고도 칭함)을 제조한다. 또한, 제 1 층 및 제 3 층 내의 폴리머가 동일한 경우에는 제 1 폴리머 용액 또는 제 3 폴리머 용액만을 사용할 필요가 있고, 그 용액을 다이에 공급하여 2개의 압출기만을 사용하여 막을 제조해도 좋다. 압출물을 20°C로 제어된 냉각 롤러에 통과시키면서 냉각시켜 3층의 겔상 시트 형태의 압출물을 제조한다. 겔상 시트를 115°C의 온도("2축 연신 온도")에 노출시키면서 텐터 연신기로 MD 및 TD 각각 5배의 배율로 (동시에) 2축 연신한다. 연신된 3층의 겔상 시트를 20cm×20cm의 알루미늄 플레이트에 고정하고, 25°C로 제어된 염화메틸렌의 배스에 3분간 침지해서 유동 파라핀을 제거하고, 실온의 기류에서 건조시켜 건조막을 제조한다. 이어서, 건조막을 건조 연신한다. 건조 연신 전의 건조막은 최초의 건조 길이(MD) 및 최초의 건조 폭(TD)을 갖는다. 우선, 건조막을 121.2°C의 온도("TD 연신 온도")에 노출시키면서 1.4 배의 배율로 TD로 건조 연신하여 제 2 건조 길이를 얻는다. 막의 폭(MD)은 TD 건조 연신 동안 최초의 건조 폭과 거의 동일한 상태이다. TD 건조 연신에 이어서, 막을 121.2°C의 온도("폭 축소 온도")에 노출시키면서 제 2 건조 폭으로부터 1.2배의 최종 배율로의 제어된 폭의 축소(TD)를 실시하고, 최종 배율은 건조 연신의 개시시에 최초의 막의 폭 기준이다. 막의 길이(MD)는 폭의 축소 동안 제 2 건조 길이와 거의 동일한 상태이다. 이어서, 배치 연신기에 고정된 상태인 막을 10분간 121.2°C의 온도("열처리 온도")에 노출시키면서 열처리하여 최종 다층 미세다공막을 제조한다.

[0115] 비) 교예 1

[0116] 스키층의 폴리올레핀 용액의 조제

[0117] (a) 82중량%의 7.5×10^5 의 Mw, 및 탄소 원자 10,000개당 0.20을 초과하는 말단 불포화기량을 갖는 PE2, (b) 18중량%의 1.9×10^6 의 Mw 및 5의 MWD를 갖는 PE3을 포함하는 폴리에틸렌 조성물로부터 폴리머 용액을 제조하고, 이 조성물은 전식 혼합에 의해 조제한다. 조성물 중의 폴리에틸렌은 135°C의 융점을 갖는다. 35중량%의 코어층 폴리에틸렌 조성물과 70중량%의 유동 파라핀(40°C에서 50cSt)을 강혼합형 압출기 내에서 혼합함으로써 코어층을 제조하는데 사용되는 폴리머 용액을 조제한다(중량%는 코어층을 제조하는데 사용되는 폴리머 용액의 전체 중량 기준). 폴리머와 희석제를 210°C의 온도에서 혼합한다.

[0118] 막의 제조

[0119] 폴리머 용액을 2축 스크류 압출기로부터 3층 압출 T 다이에 공급하고, 그로부터 압출하여 단층 압출물을 형성한다. 압출물을 20°C로 제어된 냉각 롤러에 통과시키면서 냉각시켜 3층 압출물(겔상 시트의 형태)을 형성하고, 이것을 텐터 연신기로 MD(세로) 및 TD(가로) 양쪽으로 5배의 배율로 115°C에서 2축 연신한다. 이어서, 연신 압출물을 25°C의 염화메틸렌의 배스에 침지해서 유동 파라핀을 제거하고, 폴리올레핀 용액 중에 존재하는 유동 파라핀의 중량에 대하여 1중량% 이하의 양으로 하고, 이어서 실온의 기류에서 건조시킨다. 건조막을 126.7°C의 온도에 27초간 노출시키면서 텐터형 기계로 열처리하여 단층 미세다공막을 제조한다.

[0120] 비) 교예 2

[0121] 폴리에틸렌 용액의 조제

[0122] (a) 70중량%의 5.6×10^5 의 Mw, 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 PE1, (b) 30중량%

의 1.9×10^6 의 Mw 및 5의 MWD를 갖는 PE3을 포함하는 폴리에틸렌 조성물을 건식 혼합에 의해 조제한다. 조성물 중의 폴리에틸렌은 135°C의 용점을 갖는다.

[0123] 28.5중량%의 폴리에틸렌 조성물과 71.5중량%의 유동 파라핀(40°C에서 50cSt)을 강혼합형 압출기 내에서 혼합함으로써 폴리머 용액을 조제한다(중량%는 스킨층을 제조하는데 사용되는 폴리머 용액의 전체 중량 기준). 폴리머와 희석제를 210°C의 온도에서 혼합한다.

[0124] 막의 제조

[0125] 폴리머 용액을 2축 스크류 압출기로부터 압출 T 다이에 공급하고, 그로부터 압출하여 단층 압출물을 형성한다. 압출물을 20°C로 제어된 냉각 롤러에 통과시키면서 냉각시켜 3층 압출물(겔상 시트의 형태)을 형성하고, 이것을 텐터 연신기로 MD(세로) 및 TD(가로) 양쪽으로 5배의 배율로 115°C에서 동시 2축 연신한다. 이어서, 연신 압출물을 25°C의 염화메틸렌의 배스에 침지해서 유동 파라핀을 제거하고, 폴리올레핀 용액 중에 존재하는 유동 파라핀의 중량에 대하여 1중량% 이하의 양으로 하고, 이어서 실온의 기류에서 건조시킨다. 건조 압출물을 126.7°C의 온도에 노출시키면서 TD로 1.3배의 배율로 연신(건조 연신)하고, 126.7°C의 온도에 노출시키면서 TD로 1.2배의 배율로 수축시킨다. 연신에 이어서, 건조막을 128.0°C의 온도에 27초간 노출시키면서 텐터형 기계로 열처리하여 3층 미세다공막을 제조한다.

[0126] Ⅲ) 교예 3

[0127] 스킨층 폴리에틸렌 용액의 조제

[0128] (a) 70중량%의 5.6×10^5 의 Mw, 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 PE1, (b) 30중량%의 1.9×10^6 의 Mw 및 5의 MWD를 갖는 PE3을 포함하는 폴리에틸렌 조성물로부터 코어층을 제조하고, 이 조성물은 건식 혼합에 의해 조제한다. 조성물 중의 폴리에틸렌은 135°C의 용점을 갖는다.

[0129] 28.5중량%의 폴리에틸렌 조성물(PE2는 PE1과 동일함)과 71.5중량%의 유동 파라핀(40°C에서 50cSt)을 강혼합형 압출기 내에서 혼합함으로써 폴리머 용액을 조제한다(중량%는 스킨층을 제조하는데 사용되는 폴리머 용액의 전체 중량 기준). 폴리머와 희석제를 210°C의 온도에서 혼합한다.

[0130] 스킨층 폴리에틸렌 용액의 조제

[0131] (a) 70중량%의 7.5×10^5 의 Mw 및 탄소 원자 10,000개당 0.20를 초과하는 말단 불포화기량을 갖는 PE2, 및 (b) 30중량%의 1.9×10^6 의 Mw 및 5의 MWD를 갖는 PE3을 포함하는 폴리에틸렌 조성물로부터 스킨층 폴리머 용액을 조제하고, 이 조성물은 건식 혼합에 의해 조제한다. 조성물 중의 폴리에틸렌은 135°C의 용점을 갖는다.

[0132] 35중량%의 코어층 폴리에틸렌 조성물과 70중량%의 유동 파라핀(40°C에서 50cSt)을 강혼합형 압출기내에서 혼합함으로써 코어층을 제조하는데 사용되는 폴리머 용액을 조제한다(중량%는 코어층을 제조하는데 사용되는 폴리머 용액의 전체 중량 기준). 폴리머와 희석제를 210°C의 온도에서 혼합한다.

[0133] 막의 제조

[0134] 폴리머 용액을 2축 스크류 압출기로부터 3층 압출 T 다이에 공급하고, 그로부터 압출하여 층 두께비 33.5/33.0/33.5(스킨/코어/스킨)의 압출물을 형성한다. 압출물을 20°C로 제어된 냉각 롤러에 통과시키면서 냉각시켜 3층 압출물(겔상 시트의 형태)을 형성하고, 이것을 텐터 연신기로 MD(세로) 및 TD(가로) 양쪽으로 5배의 배율로 115°C에서 동시 2축 연신한다. 이어서, 연신 압출물을 25°C의 염화메틸렌의 배스에 침지해서 유동 파라핀을 제거하고, 폴리올레핀 용액 중에 존재하는 유동 파라핀의 중량에 대하여 1중량% 이하의 양으로 하고, 이어서 실온의 기류에서 건조시킨다. 건조 압출물을 126.7°C의 온도에 노출시키면서 TD로 1.3배의 배율로 연신(건조 연신)하고, 126.5°C의 온도에 노출시키면서 TD로 1.2배의 배율로 수축시킨다. 연신에 이어서, 건조막을 125.0°C의 온도에 27초간 노출시키면서 텐터형 기계로 열처리하여 3층 미세다공막을 제조한다.

표 1

No	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
폴리에틸렌(I)				
저 Tm 폴리머		-		
Mw	2.7×10^4	-		
Mw/Mn	2.5	-		
질량%	25	-		
PE1				
Mw	5.6×10^5		5.6×10^5	5.6×10^5
Mw/Mn	4.1		4.1	4.1
질량%	57		70	82
PE3				
Mw	1.9×10^6		1.9×10^6	1.9×10^6
Mw/Mn	5.1		5.1	5.1
질량%	18		30	30
PO 조성물의 농도	25		28.5	28.5
질량%				

[0135]

폴리에틸렌(II)				
PE2				
Mw	5.6×10^5	7.5×10^5	-	7.5×10^5
Mw/Mn	4.1	11.9	-	11.9
질량%	82	70	-	70
P4				
Mw	1.9×10^6	1.9×10^6	-	1.9×10^6
Mw/Mn	5.1	5.1	-	5.1
질량%	18	30	-	18
PO 조성물의 농도	25	30		25
질량%				
전체 막 조성				
총 구조	(I)/(II)/(I)	(II)	(I)	(II)/(I)/(II)
총 두께비	40/20/40	-	-	33.5/33/33.5
저 Tm 폴리머	20.0	0	0	0
PE1	질량%	45.6	70	26.9
PE2	질량%	16.4	0	47.0
PE3	질량%	18.0	30	26.1
겔상 시트의 연신				
온도 (°C)	115	118.5	114	114
배율 (MD x TD) ⁽³⁾	5 x 5	5 x 5	5 x 5	5 x 5
건조막의 연신				
온도 (°C)	121.2	127.5	128.0	125.0
배율 (TD)	1.4 -> 1.2	1.4	1.2	1.3 -> 1.2
열 고정 처리				
온도 (°C)	121.2	127.5	128.0	125.0
시간 (초)	27	27	27	27
평균 두께 (μm)	20.3	20.2	20.0	20.5
투기도 (초/100cm ³ /20μm)	545	594	400	236
다공도 %	36.2	39.6	43.6	43.3
인장 강도 MD/TD (kg/cm ²)	1105/1155	1780/1400	1590/1510	1190/1290
천공 강도 (mN/20μm)	4109	5680	5300	4320
열 수축 MD/TD (%)	5.4 / 1.9	4.5/3.1	3.8/6.7	4.2/3.3
셧다운 온도 °C	128	131.2	133.8	131.6
파열 온도 °C	152.6	150.7	150.1	149.0
보존성 (V)	---	0.7	0.1	0.52
전체 말단 불포화 /10 ⁴ C	0.1	0.7	0.1	0.5
말단 불포화 표면 /10 ⁴ C	0.10	0.9	0.10	0.9
전기 화학적 안정성 (mAh)	57	145	54	230

[0136]

[0137]

실시예 1의 미세다공막은 비교예 1~비교예 3의 각각의 막보다 낮은 셧다운 온도를 갖는다. 즉, 실시예 1은 열수축 특성과 천공 강도의 양호한 밸런스를 갖는다. 임의의 이론에 한정되지 않는 것이 기대되지만, 저용점 폴리머의 존재는 코어층에 열 수축 특성과 다른 기계적 특성의 양호한 밸런스를 제공하기 위해 스키너층이 셧다운 기능을 달성하는 것을 가능하게 한다고 생각된다. 스키너층 내에 있어서 특히 보존성을 희생하지 않고 셧다운 기능을 제공하는 능력이 바람직하다고 생각된다. 코어층으로의 열적 이동은 셧다운을 개시할 때에는 필요하지 않으므로 이러한 구조는 셧다운 속도를 보다 빠르게 한다. 최종적으로, 본 발명의 실시형태, 예를 들면 실시예 1은

말단 불포화기 함유량이 낮은 폴리머, 예를 들면 비교예 3의 폴리머를 포함하는 스킨층을 사용할 수 있기 때문에 그 보존성은 비교예 3과 매우 유사한 것임이 당연히 예측될 수 있다고 생각된다. 따라서 실시예 1과 같은 막은 비교예와 비교하여 보다 바람직한 셋다운 온도, 향상된 보존성, 및/또는 보다 바람직한 천공 강도를 제공한다.

[0138] 본 발명은 이하의 실시형태에 의해 더 설명된다. 본 발명은 이들 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0139] 1. 미세다공막의 제조 방법으로서:

[0140] a. 적어도 $115.0^{\circ}\text{C} \sim 130.0^{\circ}\text{C}$ 범위의 T_m 및 $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ 범위의 M_w 를 갖는 제 1 폴리머와 1×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 제 1 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 폴리머 조성물과 적어도 제 1 희석제를 혼합하는 공정;

[0141] b. 적어도 1.0×10^6 미만의 M_w 를 갖는 제 2 폴리프로필렌을 포함하는 제 2 폴리머 조성물과 적어도 제 2 희석제를 혼합하는 공정;

[0142] c. 제 1 폴리머 조성물을 함유하는 제 1 층, 제 2 폴리머 조성물을 함유하는 제 2 층을 갖는 다층 압출물을 형성하는 공정; 및

[0143] d. 제 1 희석제 및 제 2 희석제의 적어도 일부를 다층 압출물로부터 제거해서 막을 제조하는 공정을 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0144] 2. 상기 실시형태 1에 있어서,

[0145] 적어도 $115.0^{\circ}\text{C} \sim 130.0^{\circ}\text{C}$ 범위의 T_m 및 $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ 범위의 M_w 를 갖는 제 2 폴리머, 1×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 제 3 폴리에틸렌을 포함하는 제 3 폴리머 조성물과 적어도 1종의 제 3 희석제를 혼합하는 공정; 및 제 3 폴리머 조성물과 제 3 희석제로부터 제 3 폴리머 조성물을 포함하는 제 3 층을 형성하는 공정을 더 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0146] 3. 상기 실시형태 1 또는 2에 있어서,

[0147] 공정(d)의 전에 압출물을 연신하는 공정 및 공정(d) 동안 또는 후에 임의의 휘발종의 적어도 일부를 막으로부터 제거하는 공정을 더 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0148] 4. 상기 실시형태 1~3 중 어느 하나에 있어서,

[0149] (a) 제 1 희석제와 혼합한 제 1 폴리머 조성물의 양이 약 15~35중량% 범위이고, 제 1 희석제의 양이 65~85중량% 범위이며(중량%는 모두 제 1 폴리머 조성물과 제 1 희석제를 혼합한 것 기준); 그리고

[0150] (b) 제 2 희석제와 혼합한 제 2 폴리머 조성물의 양이 약 20~40중량% 범위이고, 제 2 희석제의 양이 60~80중량% 범위인(중량%는 모두 제 2 폴리머 조성물과 제 2 희석제를 혼합한 것 기준) 미세다공막의 제조 방법.

[0151] 5. 상기 실시형태 1~4 중 어느 하나에 있어서,

[0152] 다층 압출물이 1.0×10^6 이상의 M_w 를 갖는 제 4 폴리에틸렌을 적어도 1개 더 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0153] 6. 상기 실시형태 5에 있어서,

[0154] 제 3 폴리머 조성물은 제 1 폴리머 조성물과 동일한 폴리머 조성물이고, 제 3 희석제는 제 1 희석제와 동일하며;

[0155] 제 1 층 및 제 3 층은 5~15중량%의 $115.0^{\circ}\text{C} \sim 130.0^{\circ}\text{C}$ 범위의 T_m 및 $5.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ 의 M_w 를 갖는 폴리머, 70~80중량%의 제 1 희석제, 및 5~15중량%의 1×10^6 이상의 M_w 를 갖는 제 4 폴리에틸렌을 포함하고, 제 3 희석제는 제 1 희석제 및 제 2 희석제와 동일한 미세다공막의 제조 방법.

[0156] 7. 상기 실시형태 6에 있어서,

[0157] 제 2 층은 제 4 폴리에틸렌도 포함하고, 또한 제 1 층 및 제 2 층 내의 1×10^6 이상의 M_w 를 갖는 제 4 폴리에틸렌은 제 3 층 내의 1×10^6 이상의 M_w 를 갖는 제 4 폴리에틸렌과 동일한 미세다공막의 제조 방법.

- [0158] 8. 상기 실시형태 1~7 중 어느 하나에 있어서,
공정(c)에 이어서 다층 압출물을 냉각하는 공정을 더 포함하는 미세다공막의 제조 방법.
- [0160] 9. 상기 실시형태 8에 있어서,
막을 적어도 1개의 방향으로 연신하는 공정을 더 포함하는 미세다공막의 제조 방법.
- [0162] 10. 상기 실시형태 1에 있어서,
막의 연신이 막을 90°C~135°C 범위의 온도에 노출시키면서 행해지는 미세다공막의 제조 방법.
- [0164] 11. 상기 실시형태 1에 있어서,
말단 불포화기량은 탄소 원자 10,000개당 0.20 이상인 미세다공막의 제조 방법.
- [0166] 12. 상기 실시형태 1~10 중 어느 하나에 기재된 방법에 의해 제조되는 다층막.
- [0167] 13. 애노드, 캐소드, 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 적어도 1개의 세퍼레이터를 포함하는 전지로서:
115.0°C~130.0°C 범위의 T_m 및 5.0×10^3 ~ 4.0×10^5 의 M_w 를 갖는 제 1 폴리머 및 1×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 제 1 폴리에틸렌을 적어도 포함하는 제 1 층; 1×10^6 미만의 M_w 를 갖는 제 2 폴리에틸렌을 포함하는 제 2 층을 포함하는 전지.
- [0169] 14. 상기 실시형태 13에 있어서,
115.0°C~130.0°C 범위의 T_m 및 5.0×10^3 ~ 4.0×10^5 의 M_w 를 갖는 제 2 폴리머 및 1×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 제 3 폴리에틸렌을 적어도 포함하는 제 3 층을 더 포함하고; 제 2층은 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치하는 전지.
- [0171] 15. 상기 실시형태 14에 있어서,
제 2 폴리에틸렌은 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 전지.
- [0173] 16. 상기 실시형태 16에 있어서,
제 2 폴리에틸렌은 탄소 원자 10,000개당 0.20 이상의 말단 불포화기량을 갖는 전지.
- [0174] 17. 상기 실시형태 13~15 중 어느 하나의 전지, 및 그것에 전기적으로 접속된 부하.
- [0176] 18. 폴리머를 포함하고, 또한 130.5°C 이하의 셋다운 온도 및 1000mN/20μm의 천공 강도를 갖는 다층 미세다공막.
- [0177] 19. 상기 실시형태 18에 있어서,
a. 10~45중량%의 115.0°C~130.0°C 범위의 T_m 및 5.0×10^3 ~ 4.0×10^5 의 M_w 를 갖는 제 1 폴리머와 55~90중량%의 1.0×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 층;
b. 70~98중량%의 1×10^6 미만의 M_w 를 갖는 폴리에틸렌과 2~30중량%의 1.0×10^6 이상의 M_w 를 갖는 폴리에틸렌을 포함하는 제 2 층; 및
c. 10~45중량%의 115.0°C~130.0°C 범위의 T_m 및 5.0×10^3 ~ 4.0×10^5 의 M_w 를 갖는 제 2 폴리머와 55~90중량%의 1.0×10^6 미만의 M_w 및 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌을 포함하고, 제 2 층이 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치하는 제 3 층을 포함하는 다층 미세다공막.
- [0181] 본 발명은 특정 실시형태를 참조함으로써 설명 및 예시했지만, 당업자는 본 발명이 본 명세서 중에서 예시하고 있지 않은 많은 다른 변경에 적합하다는 것을 이해할 것이다. 이러한 이유로 본 발명의 범위를 결정하기 위해서는 첨부의 특허 청구 범위만을 참조해야 한다. 또한, 본 발명의 소정 특징은 일련의 수치의 상한 및 일련의 수치의 하한으로 설명하고 있다. 이들 한계 중 임의의 조합에 의해 형성되는 범위는 특별하게 명기하지 않는 한 본 발명의 범위 내라는 것을 이해해야 한다.

[0182] 모든 우선권 서류는 도입이 허용되는 모든 권한에 대해서 참조에 의해 본 명세서 중에 완전하게 도입된다. 또한, 본 명세서에서 인용한 시험 절차를 포함하는 모든 문헌은 도입이 허용되는 모든 권한에 대해서 참조에 의해 본 명세서 중에 완전하게 도입된다.

[0183] 또한, 용어 "포함한다"는 오스트레일리아법에 있어서 용어 "포함하고 있다"와 동의어로 간주된다.