



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월11일
(11) 등록번호 10-1340397
(24) 등록일자 2013년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
C08J 9/22 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2009-7006439
(22) 출원일자(국제) 2007년08월31일
심사청구일자 2012년03월30일
(85) 번역문제출일자 2009년03월27일
(65) 공개번호 10-2009-0057295
(43) 공개일자 2009년06월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/067447
(87) 국제공개번호 WO 2008/026780
국제공개일자 2008년03월06일
(30) 우선권주장
11/513,557 2006년08월31일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002321323 A*
JP2004196870 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이 배터리 세퍼레이터 필름 주식회사
일본 329-2763 도치기켄 나스시오바라시 이구치
1190-13
(72) 발명자
오자키 히로유키
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 가미신조
2조메 14-23 에이 606
기미시마 고타로
일본 가나가와켄 요코하마시 이소고쿠 시오미다이
1조메 3-2 504
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

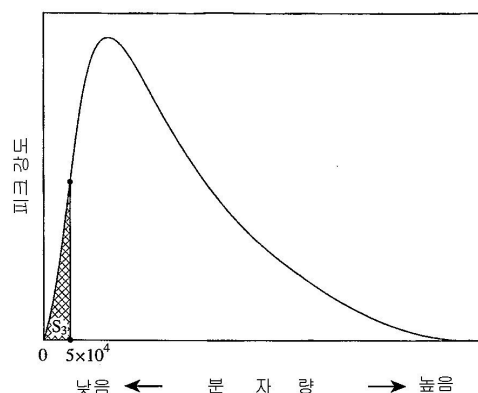
심사관 : 임창연

(54) 발명의 명칭 미세 다공막, 전지용 세퍼레이터 및 전지

(57) 요약

본 발명은, 주성분으로 폴리에틸렌을 포함하는 제1 다공층 및 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 제2 다공층을 포함하는 다층 미세 다공막으로서, 상기 폴리프로필렌은 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량과, 90J/g 이상의 용해열을 가지며, 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율이 상기 폴리프로필렌의 5질량% 이하인, 다층 미세 다공막을 개시한다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

고노 고이치

일본 사이타마켄 아사카시 미하라 3쵸메 29-10 404

브란트 패트릭

미국 77586 텍사스주 씨브룩 쇼어우드 드라이브
1038

브리넨 제프리 엘.

미국 77573 텍사스주 리그시티 올림픽 드라이브
2109

린 제롱

미국 77345 텍사스주 킹우드 월로우 우드 트레일
3211

특허청구의 범위

청구항 1

폴리에틸렌을 포함하는 제1 다공층 및 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 제2 다공층을 포함하는 다층 미세 다공막으로서,

상기 폴리프로필렌은 (1) 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량과, (2) 90J/g 이상의 용해열을 가지며, (3) 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율이 상기 폴리프로필렌의 5질량% 이하이고,

상기 제2 다공층의 폴리프로필렌 함량이, 상기 제2 다공층을 형성하는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 전체 폴리올레핀 조성물을 100질량%로 하여, 30~80질량%인, 다층 미세 다공막(multi-layer, microporous membrane).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2 다공층의 폴리프로필렌이 6.5×10^5 이상의 중량 평균 분자량과, 95J/g 이상의 용해열을 가지며, 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율이 상기 폴리프로필렌의 4.5질량% 이하인, 다층 미세 다공막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리프로필렌이 100J/g 이상의 용해열을 가지며, 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율이 상기 폴리프로필렌의 3질량% 이하인, 다층 미세 다공막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 다공층의 폴리에틸렌이 상기 제2 다공층의 폴리에틸렌과 동일하거나, 상기 제2 다공층의 폴리에틸렌과 동일하지 않고, 상기 제1 및 제2 다공층의 상기 폴리에틸렌은 2×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가지는, 다층 미세 다공막.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 다공층 및 상기 제2 다공층을 포함하는 2층 구조; 상기 제1 다공층, 상기 제2 다공층 및 상기 제1 다공층을 포함하는 3층 구조; 또는 상기 제2 다공층, 상기 제1 다공층 및 상기 제2 다공층을 포함하는 3층 구조를 포함하는, 다층 미세 다공막.

청구항 7

(1) 제1 폴리에틸렌과 제1 희석제를 혼합하여 제1 폴리올레핀 용액을 형성하는 단계;

(2) 제2 희석제, 제2 폴리에틸렌, 및 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 폴리프로필렌을 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 형성하는 단계; 여기서 상기 폴리프로필렌 중 5×10^4 이하의 분자량을 가진 비율이 상기 폴리프로필렌의 5질량% 이하이고, 상기 폴리프로필렌의 용해열은 90J/g 이상임;

(3) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 다이(들)을 통해 압출하여 제1 압출물(extrudate) 및 제2 압출물을 형성하는 단계;

- (4) 얻어지는 상기 제1 및 제2 압출물 각각을 냉각하여 제1 및 제2 겔상 시트를 형성하는 단계;
- (5) 상기 제1 및 제2 겔상 시트를 적어도 한 방향으로 연신하는 단계;
- (6) 상기 제1 및 제2 겔상 시트로부터 상기 제1 및 제2 회석제의 적어도 일부를 제거하는 단계;
- (7) 상기 제1 및 제2 겔상 시트를 건조하는 단계;
- (8) 상기 제1 및 제2 겔상 시트를 열 처리하는 단계; 및
- (9) 얻어지는 상기 제1 및 제2 겔상 시트를 적층하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 제2 다공층의 폴리프로필렌 함량이, 상기 제2 다공층을 형성하는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 전체 폴리올레핀 조성물을 100질량%로 하여, 30~80질량%인, 다층 미세 다공막의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 단계(9)가, 얻어지는 제1 겔상 시트를 상기 제2 겔상 시트의 양쪽 면에 적층시킴으로써 3층 이상의 미세 다공막을 형성하는 단계, 또는 얻어지는 제2 겔상 시트를 상기 제1 겔상 시트의 양쪽 면에 적층시킴으로써 3층 이상의 미세 다공막을 형성하는 단계를 포함하는, 다층 미세 다공막의 제조 방법.

청구항 9

- (1) 제1 폴리에틸렌 수지와 제1 회석제를 혼합하는 단계;
- (2) 제2 회석제, 제2 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 형성하는 단계, 여기서 상기 폴리프로필렌은 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량 및 90J/g 이상의 용해열을 가지며, 상기 폴리프로필렌 중 5×10^4 이하의 분자량을 가진 비율이 상기 폴리프로필렌의 5질량% 이하임;
- (3) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 하나 이상의 다이를 통해 공압출하여 층상 공압출물(laminar coextrudate)을 형성하는 단계;
- (4) 상기 층상 공압출물을 냉각하여 다층 겔상 시트를 형성하는 단계;
- (5) 상기 다층 겔상 시트를 적어도 한 방향으로 연신하는 단계;
- (6) 상기 연신된 다층 겔상 시트로부터 상기 회석제의 적어도 일부를 제거하는 단계;
- (7) 상기 다층 겔상 시트를 건조하는 단계; 및
- (8) 상기 다층 겔상 시트를 열 처리하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 제2 다공층의 폴리프로필렌 함량이, 상기 제2 다공층을 형성하는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 전체 폴리올레핀 조성물을 100질량%로 하여, 30~80질량%인, 다층 미세 다공막의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 단계(3)의 공압출 생성물은 상기 제2 겔상 시트의 양쪽 면에 제1 겔상 시트의 층을 포함하거나, 또는 상기 제1 겔상 시트의 양쪽 면에 제2 겔상 시트의 층을 포함하는, 다층 미세 다공막의 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

폴리에틸렌을 포함하는 제1 다공층 및 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 제2 다공층을 포함하는 다층 미세

다공막으로 구성되는 전지용 세퍼레이터로서,

상기 폴리프로필렌은 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량과, 90J/g 이상의 용해열(시차 주사 열량계에 의해 측정됨)을 가지며, 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율이 5질량% 이하이고,

상기 제2 다공층의 폴리프로필렌 함량이, 상기 제2 다공층을 형성하는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 전체 폴리올레핀 조성물을 100질량%로 하여, 30~80질량%인, 전지용 세퍼레이터.

청구항 13

폴리에틸렌을 포함하는 제1 다공층 및 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 제2 다공층을 포함하는 폴리올레핀 다층 미세 다공막으로 구성되는 전지용 세퍼레이터를 포함하는 전지로서,

상기 폴리프로필렌은 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량과, 90J/g 이상의 용해열(시차 주사 열량계에 의해 측정됨)을 가지며, 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율이 5질량% 이하이고,

상기 제2 다공층의 폴리프로필렌 함량이, 상기 제2 다공층을 형성하는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 전체 폴리올레핀 조성물을 100질량%로 하여, 30~80질량%인, 전지.

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

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다층 미세 다공막에 관한 것이다. 본 발명의 실시예는, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하고, 적절히 밸런스를 이룬 섯다운(shutdown) 성질, 멜트다운(meltdown) 성질, 투과성(permeability) 및 핀 천공 강도(pin puncture strength)를 가진 층을 구비할 수 있다. 다른 실시예는 그러한 폴리올레핀 다층 미세 다공막으

로 구성되는 전지용 세퍼레이터, 및 이러한 세퍼레이터를 포함하는 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리올레핀 미세 다공막은 리튬 2차 전지, 니켈-수소 전지, 니켈-카드뮴 전지, 폴리머 전지 등에 사용되는 전지용 세퍼레이터, 전해 축전기 세퍼레이터, 역삼투압 여과막, 한외여과막, 마이크로 여과막 등과 같은 다양한 필터, 수분 투과성, 방수성 천, 의료용 재료 등과 같은 다양한 응용 분야에 널리 사용된다. 폴리올레핀 미세 다공막을 특히 리튬 이온 2차 전지용 세퍼레이터로서 이용할 경우, 다공막의 성능은 전지의 성질, 생산성 및 안전성에 큰 영향을 미친다. 따라서, 폴리올레핀 미세 다공막은 우수한 기계적 성질, 내열성, 투과성, 치수 안정성, 섀다운 성질, 멜트다운 성질 등을 가지는 것이 바람직하다.
- [0003] 일반적으로, 폴리에틸렌으로만 구성된 미세 다공막은 낮은 멜트다운 온도를 가지지만, 폴리프로필렌으로만 구성된 미세 다공막은 높은 섀다운 온도를 가진다. 따라서, 주성분으로서 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 모두를 포함하는 미세 다공막을 제조하여 전지용 세퍼레이터로 사용하는 것이 유리할 것이다. 여기서 말하는 섀다운 온도란, 물질의 변형으로 인해 미세 기공이 붕괴됨에 따라 막이 투과성을 상실하고, 그에 따라 전지 반응이 중지되는 최저 온도를 의미한다. 여기서 말하는 멜트다운 온도란, 섀다운 온도보다 높고 세퍼레이터가 일체성을 유지하고 파열 및/또는 파손에 견디는 최저 온도를 의미한다.
- [0004] 예를 들면, 특허 문헌 JP2002-321323A에는 필수 성분으로서 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 미세 다공막 A, 및 폴리에틸렌 미세 다공막 B를 가지고, 다공막 A/다공막 B/다공막 A 또는 다공막 B/다공막 A/다공막 B의 3층 구조를 가지도록 적층하여 일체화되어 있는 폴리올레핀 미세 다공막이 제안되어 있다.
- [0005] 특허 문헌 WO 2004/089627에는, 필수 성분으로서 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 2개 이상의 층으로 구성되고, 적어도 한쪽의 표면층은 50~95질량%의 폴리프로필렌을 함유하고, 막 전체에서의 상기 폴리에틸렌의 함량은 50~95질량%인 적층형 폴리올레핀 미세 다공막이 제안되어 있다.
- [0006] 그러나, 이들 문헌에서의 폴리올레핀 미세 다공막은 섀다운 성질과 핀 천공 강도가 양호하지 못하다. 따라서, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하고, 적절히 밸런스를 이룬 섀다운 성질, 멜트다운 온도, 투과성 및 핀 천공 강도를 가진 전지용 세퍼레이터에 사용되는 미세 다공막, 그러한 폴리올레핀 다층 미세 다공막으로 구성된 전지용 세퍼레이터, 및 그러한 세퍼레이터를 포함하는 전지의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

- [0007] 이상과 같은 상황을 감안하여 집중적으로 연구한 결과, 폴리에틸렌 및 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량과, 90J/g 이상의 용해열(시차 주사 열량계에 의해 측정됨)을 가지며, 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율이 5질량% 이하인 폴리프로필렌을 포함하는 다공층과 다공성 폴리에틸렌층을 조합함으로써, 적절히 밸런스를 이룬 성질을 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 얻을 수 있다는 것을 발견했다.
- [0008] 따라서, 적어도 주로 폴리에틸렌으로 된 제1 다공층(또는 미세 다공층)("A"층), 및 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 제2 다공층(또는 미세 다공층)("B"층)을 포함하고, 상기 폴리프로필렌은 (1) 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량, (2) 90J/g 이상의 용해열(시차 주사 열량계에 의해 측정됨), 및 (3) 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌 5질량% 미만을 가지는, 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 실시예가 본 명세서에 기재되어 있다.
- [0009] 본 명세서에 개시된 전지용 세퍼레이터의 실시예는, 적어도 주로 폴리에틸렌을 포함하는 제1 다공층 및 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 제2 다공층을 포함하는 폴리올레핀 다층 미세 다공막으로 구성되고, 상기 폴리프로필렌은 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량과, 90J/g 이상의 용해열(시차 주사 열량계에 의해 측정됨)을 가지며, 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율이 5질량% 이하이다.
- [0010] 또한, 본 명세서에는, 적어도 주로 폴리에틸렌을 포함하는 제1 다공층(또는 미세 다공층)("A"층), 및 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 제2 다공층(또는 미세 다공층)("B"층)을 포함하고, 상기 폴리프로필렌은 (1) 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량, (2) 90J/g 이상의 용해열(시차 주사 열량계에 의해 측정됨)을 가지며, (3) 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율이 5질량% 이하인, 폴리올레핀 다층 미세 다공막으로 구성되는 세퍼레이터를 포함하는 전지가 개시된다.

- [0011] 본 명세서에 기재된 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 얻기 위해, 제1 및 제2 다공층에서의 폴리에틸렌은 다음 조건 중 하나 이상을 충족시키는 것이 바람직하다:
- [0012] (1) 상기 폴리에틸렌은 바람직하게는 (a) 초고분자량 폴리에틸렌, (b) 초고분자량 폴리에틸렌을 제외한 폴리에틸렌, 또는 (c) 초고분자량 폴리에틸렌과, 초고분자량 폴리에틸렌을 제외한 폴리에틸렌이다.
- [0013] (2) 상기 초고분자량 폴리에틸렌은 5×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가진다.
- [0014] (3) 상기 초고분자량 폴리에틸렌의 중량 평균 분자량은 보다 바람직하게는 1×10^6 내지 1.5×10^7 이고, 가장 바람직하게는 1×10^6 내지 5×10^6 이다.
- [0015] (4) 상기 초고분자량 폴리에틸렌은 바람직하게는, 에틸렌 호모폴리머, 또는 에틸렌을 제외한 소량의 α -올레핀을 함유하는 에틸렌/ α -올레핀 코폴리머이다.
- [0016] (5) 초고분자량 폴리에틸렌을 제외한 상기 폴리에틸렌은 바람직하게는 2×10^5 이상의 중량 평균 분자량 및 5~300의 Mw/Mn을 가진다.
- [0017] (6) 폴리에틸렌 조성물은 바람직하게는, (a) 5×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가진 초고분자량 폴리에틸렌, 및 (b) (i) 1×10^4 이상 5×10^5 미만의 중량 평균 분자량을 가진 폴리에틸렌, (ii) 1×10^4 내지 4×10^6 의 중량 평균 분자량을 가진 폴리부텐-1, (iii) 1×10^3 내지 1×10^4 의 중량 평균 분자량을 가진 폴리에틸렌 왁스, 및 (iv) 1×10^4 내지 4×10^6 의 중량 평균 분자량을 가진 에틸렌/ α -올레핀 코폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리올레핀을 포함한다.
- [0018] (7) 상기 (6)항에 기재된 폴리에틸렌 조성물은 바람직하게는, 5×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가진 초고분자량 폴리에틸렌, 및 1×10^4 이상 5×10^5 미만의 중량 평균 분자량을 가진 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0019] (8) 상기 (7)항에 기재된 폴리에틸렌 조성물 중 1×10^4 이상 5×10^5 미만의 중량 평균 분자량을 가진 폴리에틸렌은 바람직하게는, (i) 고밀도 폴리에틸렌, (ii) 중밀도 폴리에틸렌, (iii) 분지형 저밀도 폴리에틸렌, 및 (iv) 선형 저밀도 폴리에틸렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이다.
- [0020] (9) 상기 (8)항에 기재된 폴리에틸렌 조성물은 바람직하게는, 5×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가진 초고분자량 폴리에틸렌, 및 1×10^4 이상 5×10^5 미만의 중량 평균 분자량을 가진 고밀도 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0021] 본 명세서에 기재된 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 얻기 위해, 제2 다공층 중의 폴리프로필렌은 다음 조건 중 하나 이상을 충족시키는 것이 바람직하다:
- [0022] (1) 6×10^5 이상, 바람직하게는 8×10^5 이상의 중량 평균 분자량.
- [0023] (2) 5×10^4 미만의 분자량(분자량 분포로부터 측정된 값)을 가진 비율이 5질량% 이하, 바람직하게는 4.5질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하.
- [0024] (3) 90J/g 이상, 바람직하게는 95J/g 이상, 보다 바람직하게는 100J/g 이상의 용해열.
- [0025] (4) 상기 폴리프로필렌의 함량은 바람직하게는 제2 다공층을 형성하는 폴리올레핀 조성물 전체의 5~95질량%, 보다 바람직하게는 20~80질량%, 가장 바람직하게는 30~70질량%이다.
- [0026] (5) (i) 상기 폴리프로필렌의 중량 평균 분자량이 6×10^5 내지 1×10^6 이하이면, 상기 폴리프로필렌의 Mw/Mn은 2.5 이하이고; (ii) 상기 중량 평균 분자량이 1×10^6 내지 1.5×10^6 이하이면, 상기 Mw/Mn은 3 이하이고; (iii) 상기 중량 평균 분자량이 1.5×10^6 내지 2×10^6 이하이면, 상기 Mw/Mn은 4 이하이고; (iv) 상기 중량 평균 분자량이 2×10^6 이상이면, 상기 Mw/Mn은 5 이하이다.

본 명세서에 기재된 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 25~80%의 공극률(porosity), 20~2,000초/100cc의 공기 투과성($20\mu\text{m}$ 두께에서의 값으로 환산), 2,000mN/ $20\mu\text{m}$ 이상의 핀 천공 강도, 140℃ 이하의 섯다운 온도, 및 170℃

이상, 특히 170~190℃의 멜트다운 온도를 가진다. 상기 다층 미세 다공막은 바람직하게는 3~200 μ m의 두께를 가진다.

[0027]

본 명세서에 기재된 전지용 세퍼레이터는 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막으로 형성된다. 본 명세서에 기재된 전지는 그러한 전지용 세퍼레이터를 포함한다. 상기 전지는 리튬 이온을 함유하는 전해질을 추가로 포함할 수 있다. 상기 전지는 바람직하게는 1차 또는 2차 전지이다. 상기 전지는 보다 바람직하게는 리튬 이온 2차 전지이고, 상기 전지는 전하의 소스(source) 또는 싱크(sink)로서 사용된다.

본 발명에 따른 다층 미세 다공막을 제조하는 제1 방법은,

- (1) 제1 폴리에틸렌과 제1 희석제를 혼합하여 제1 폴리올레핀 용액을 형성하는 단계;
- (2) 제2 희석제, 제2 폴리에틸렌, 및 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 폴리프로필렌을 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 형성하는 단계; 여기서 상기 폴리프로필렌 중 5×10^4 이하의 분자량을 가진 비율이 상기 폴리프로필렌의 5질량% 이하이고, 상기 폴리프로필렌의 용해열은 90J/g 이상임;
- (3) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 다이(들)을 통해 압출하여 제1 압출물(extrudate) 및 제2 압출물을 형성하는 단계;
- (4) 얻어지는 상기 제1 및 제2 압출물 각각을 냉각하여 제1 및 제2 겔상 시트를 형성하는 단계;
- (5) 상기 제1 및 제2 겔상 시트를 적어도 한 방향으로 연신하는 단계;
- (6) 상기 제1 및 제2 겔상 시트로부터 상기 제1 및 제2 희석제의 적어도 일부를 제거하는 단계;
- (7) 상기 제1 및 제2 겔상 시트를 건조하는 단계;
- (8) 상기 제1 및 제2 겔상 시트를 열 처리하는 단계; 및
- (9) 얻어지는 상기 제1 및 제2 겔상 시트를 적층하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하는 단계를 포함한다.

상기 제1 방법에서, 상기 단계(9)는, 얻어지는 제1 겔상 시트를 상기 제2 겔상 시트의 양쪽 면에 적층시킴으로써 3층 이상의 미세 다공막을 형성하는 단계, 또는 얻어지는 제2 겔상 시트를 상기 제1 겔상 시트의 양쪽 면에 적층시킴으로써 3층 이상의 미세 다공막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 제1 폴리올레핀 용액 중 상기 폴리에틸렌 및 상기 제2 폴리올레핀 용액 중 상기 폴리올레핀은 바람직하게는 각각의 폴리올레핀 용액의 1~50질량%이다.

본 발명에 따른 다층 미세 다공막을 제조하는 제2 방법은,

- (1) 제1 폴리에틸렌 수지와 제1 희석제를 혼합하는 단계;
- (2) 희석제, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 형성하는 단계, 여기서 상기 폴리프로필렌은 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량 및 90J/g 이상의 용해열을 가지며, 상기 폴리프로필렌 중 5×10^4 이하의 분자량을 가진 비율이 상기 폴리프로필렌의 5질량% 이하임;
- (3) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 하나 이상의 다이를 통해 공압출하여 층상 공압출물(laminar coextrudate)을 형성한 다음, 선택적으로 하기 단계 중 하나 이상의 단계를 임의의 순서로 수행하는 단계;
- (4) 상기 층상 공압출물을 냉각하여 다층 겔상 시트를 형성하는 단계;
- (5) 상기 다층 겔상 시트를 적어도 한 방향으로 연신하는 단계;
- (6) 상기 연신된 다층 겔상 시트로부터 상기 희석제의 적어도 일부를 제거하는 단계;
- (7) 상기 다층 겔상 시트를 건조하는 단계; 및
- (8) 상기 다층 겔상 시트를 열 처리하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하는 단계를 포함한다.

본 발명에 따른 다층막은 제1 미세 다공층 물질 및 제2 미세 다공층 물질을 포함하고, 상기 제1 미세 다공층 물질은 주성분으로서 폴리에틸렌을 포함하고, 상기 제2 미세 다공층 물질은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하며, 상기 폴리프로필렌은, (i) 약 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가지고, (ii) 분자량이 5×10^4 이하인 비율

이 상기 폴리프로필렌의 5질량% 이하이고, (iii) 90J/g 이상의 용해열을 가진다.

다음은 본 발명의 바람직한 실시예이다:

(a) 상기 다층막은 제1 미세 다공층 물질을 함유하는 제1 미세 다공층 및 제2 미세 다공층 물질을 함유하는 제2 미세 다공층을 포함할 수 있다.

(b) 상기 다층막(a)에서, 상기 막은 제1 미세 다공층 물질을 함유하는 제1 미세 다공층, 제1 미세 다공층 물질을 함유하는 제3 미세 다공층, 및 제2 미세 다공층 물질을 함유하는 제2 미세 다공층을 포함하고, 상기 제2 미세 다공층은 상기 제1 및 제3 미세 다공층 사이에 위치한다.

(c) 상기 다층막(a)에서, 상기 막은 제2 미세 다공층 물질을 함유하는 제1 미세 다공층, 제2 미세 다공층 물질을 함유하는 제3 미세 다공층, 및 제1 미세 다공층 물질을 함유하는 제2 미세 다공층을 포함하고, 상기 제2 미세 다공층은 상기 제1 및 제3 미세 다공층 사이에 위치한다.

(d) 상기 다층막(b) 또는 (c)에서, 상기 제1 층 물질은 제1 층 물질의 질량을 기준으로 50질량% 이상의 폴리에틸렌을 함유하고, 상기 제2 층 물질 중 폴리프로필렌의 양은 상기 제2 층 물질의 질량을 기준으로 약 5질량% 내지 약 95질량%이다.

(e) 상기 다층막(b)-(d)에서, 상기 제1 미세 다공층 물질 중 폴리에틸렌은 다음 중 하나 이상을 특징으로 한다:

(1) 상기 제1 미세 다공층 물질의 폴리에틸렌은 2×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가짐; (2) 상기 제1 미세 다공층 물질의 폴리에틸렌은 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 범위의 중량 평균 분자량을 가진 제1 폴리에틸렌을 포함함; (3) 상기 제1 미세 다공층 물질의 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌을 포함하고, 여기서 제1 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌, 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상임; (4) 상기 제1 미세 다공층 물질의 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌을 포함하고, 상기 제1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 호모폴리머 또는 (ii) 에틸렌과 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1의 군으로부터 선택되는 제3 α -올레핀의 코폴리머 중 하나 이상임; (5) 상기 제1 미세 다공층 물질의 폴리에틸렌은 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 범위의 중량 평균 분자량을 가진 제1 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함하고, 상기 제2 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 호모폴리머 또는 (ii) 에틸렌과 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1의 군으로부터 선택되는 제4 α -올레핀의 코폴리머 중 하나 이상임; (6) 상기 제1 미세 다공층 물질의 폴리에틸렌은 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 범위의 중량 평균 분자량을 가진 제1 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함하고, 상기 제2 폴리에틸렌은 약 1×10^6 이상의 중량 평균 분자량을 가지고, 상기 제2 폴리에틸렌의 양은 상기 제1 미세 다공층 물질의 질량을 기준으로 약 1질량% 이상임; (7) 상기 제1 미세 다공층 물질 중 폴리에틸렌은 약 5 내지 약 300 범위의 분자량 분포("Mw/Mn")를 가짐.

(f) 상기 다층막(b)-(e)에서, 상기 제2 미세 다공층 물질 중 폴리프로필렌은 다음 중 하나 이상을 특징으로 한다: (1) 상기 폴리프로필렌은 (i) 프로필렌 호모폴리머 또는 (ii) 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 및 1,9-데카디엔 중 하나 이상으로부터 선택되는 올레핀과 프로필렌의 코폴리머 중 하나 이상임; (2) 상기 폴리프로필렌은 약 6.5×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가짐; (3) 상기 폴리프로필렌은 약 1 내지 약 100 범위의 Mw/Mn을 가짐; (4) 상기 폴리프로필렌은 아이소택틱(isotactic)임; (5) 상기 폴리프로필렌은 약 160°C 이상의 용융 피크(제2 용융체)를 가짐; (6) 상기 폴리프로필렌은 약 230°C의 온도 및 25sec^{-1} 의 변형률(strain rate)에서 측정했을 때 약 15 이상의 트루턴 비(Trouton's ratio)를 가짐; 및/또는 (7) 상기 폴리프로필렌은 약 230°C의 온도 및 25sec^{-1} 의 변형률에서 약 50,000Pa sec 이상의 길이 방향 점도를 가짐.

(g) 상기 다층막(b)-(f)에서, 상기 제2 미세 다공층 물질 중 폴리에틸렌은 다음 중 하나 이상을 특징으로 한다:

(1) 상기 제2 미세 다공층 물질 중 상기 폴리에틸렌은 약 1×10^4 내지 약 1×10^7 범위의 중량 평균 분자량을 가짐; (2) 상기 제2 미세 다공층 물질 중 상기 폴리에틸렌은 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 범위의 중량 평균 분자량을 가지는 제1 폴리에틸렌을 포함함; (3) 상기 제2 미세 다공층 물질 중 상기 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌을 포함하고, 상기 제1 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌, 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상임; (4) 상기 제2 미세 다공층 물질 중 상기 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌을 포함하고, 상기 제1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 호모폴리머 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1 및 헥센-1의 군으로부터 선택되는 제3 α -올레핀과 에틸렌의 코폴리머 중 하나 이상임; (5) 상기 제2 미세 다공층 물질 중 상기 폴리에틸렌

은 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 범위의 중량 평균 분자량을 가지는 제1 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함하고, 상기 제2 폴리에틸렌은 약 1×10^6 이상의 중량 평균 분자량을 가짐; (6) 상기 제2 미세 다공층 물질 중 상기 폴리에틸렌은 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 범위의 중량 평균 분자량을 가지는 제1 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함하고, 상기 제2 폴리에틸렌은 약 1×10^6 이상의 중량 평균 분자량을 가지며, (i) 에틸렌 호모폴리머 또는 (ii) 프로필렌, 부텐-1 및 헥센-1의 군으로부터 선택되는 α -올레핀과 에틸렌의 코폴리머 중 하나 이상임; (7) 상기 제2 미세 다공층 물질 중 상기 폴리에틸렌은 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 범위의 중량 평균 분자량을 가지는 제1 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함하고, 상기 제2 폴리에틸렌은 약 1×10^6 이상의 중량 평균 분자량을 가지고, 상기 제2 폴리에틸렌의 양은 상기 제2 미세 다공층 물질의 질량을 기준으로 약 15질량% 이하임; 및 (8) 상기 제2 미세 다공층 물질 중 상기 폴리에틸렌은 약 5 내지 약 300 범위의 분자량 분포("Mw/Mn")를 가짐.

본 발명에 따른 전지용 세퍼레이터는 상기 다층막에 의해 형성될 수 있다. 본 발명에 따른 전지는 전지용 세퍼레이터로서 상기 다층막을 포함할 수 있다.

실시예

[0032] [1] 폴리에틸렌

본 발명의 폴리올레핀 다층 미세 다공막(이하에서 간단히 "다층 미세 다공막"으로 지칭하는 경우가 있음)의 제1 다공층(A)을 형성하는 폴리에틸렌은, (a) 초고분자량 폴리에틸렌, (b) 초고분자량 폴리에틸렌을 제외한 폴리에틸렌, 또는 (c) 폴리에틸렌 조성물, 초고분자량 폴리에틸렌과 다른 폴리에틸렌의 혼합물, 또는 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 제외한 폴리올레핀의 혼합물이다. 어느 경우에도, 폴리에틸렌 수지는 바람직하게는 2×10^5 이상의 중량 평균 분자량("Mw")을 가진다. 상기 중량 평균 분자량이 2×10^5 미만이면, 겔 형 시트(이하에서 설명됨)를 연신할 때 파단이 일어나기 쉬우므로, 적절히 밸런스를 이룬 성질을 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 얻기 어려워진다. 일반적으로, 수지의 키네틱 용융 점탄성(kinetic melt viscoelasticity)은 저장 탄성 계수(storage elastic modulus) G' 및 각 진동수(angular frequency) ω 의 곡선과, 손실 탄성 계수(loss elastic modulus) G'' 및 용융체 유량 측정(melt rheometry)에 의해 얻어진 ω 의 곡선의 교점에서의 각 진동수 ω_0 로 표현된다. 일 실시예에서, 160~220℃ 범위의 일정한 온도에서 수행된 용융체 유량 측정에 의해 측정했을 때, 상기 폴리에틸렌 수지는 약 0.01rad/초 이상, 또는 약 0.03rad/초 이상의 ω_0 를 가진다. 또 다른 실시예에서, ω_0 는 약 0.01rad/초 내지 약 10rad/초, 또는 약 0.03rad/초 내지 약 1rad/초 범위이다. 일 실시예에서, 제1 다공층은 주로 폴리에틸렌을 포함한다. 예를 들면, 제1 다공층은, 제1 다공층의 질량을 기준으로, 50% 이상의 폴리에틸렌, 또는 75% 이상의 폴리에틸렌, 또는 90% 이상의 폴리에틸렌, 또는 95% 이상의 폴리에틸렌을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 제1 다공층은 필수적으로(또는 대안적으로) 폴리에틸렌으로 구성된다.

[0034] (a) 초고분자량 폴리에틸렌일 때.

[0035] 초고분자량 폴리에틸렌은 5×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가진다. 상기 초고분자량 폴리에틸렌은 에틸렌 호모폴리머, 또는 소량의 다른 α -올레핀을 함유하는 에틸렌/ α -올레핀 코폴리머일 수 있다. 에틸렌을 제외한 α -올레핀은 바람직하게는 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 펜텐-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 또는 스티렌이다. 초고분자량 폴리에틸렌의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 1×10^6 내지 15×10^6 , 보다 바람직하게는 1×10^6 내지 5×10^6 이다.

[0036] (b) 초고분자량 폴리에틸렌을 제외한 폴리에틸렌일 때.

[0037] 초고분자량 폴리에틸렌을 제외한 폴리에틸렌은 바람직하게는 1×10^4 이상 5×10^5 미만의 중량 평균 분자량을 가지며, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌, 및 선형 저밀도 폴리에틸렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이다. 1×10^4 이상 5×10^5 미만의 중량 평균 분자량을 가지는 폴리에틸렌은 에틸렌 호모폴리머, 또는 프로필렌, 부텐, 헥센-1, 펜텐-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 또는 스티렌과 같은 또 다른 α -올레핀을 소량 함유하는 코폴리머일 수 있다. 그러한 코폴리머는 바람직하게는 싱글 사이트 촉매(single-site catalyst)를 이용하여 제조된다.

[0038] (c) 폴리에틸렌 조성물일 때.

[0039] 상기 폴리에틸렌 조성물은 (i) 5×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가진 초고분자량 폴리에틸렌 및 제2 폴리에틸렌을 포함하는 폴리에틸렌 조성물, 또는 (ii) 5×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가진 초고분자량 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 제외한 폴리올레핀을 포함하는 폴리에틸렌 조성물이다. 상기 초고분자량 폴리에틸렌과 상기 제2 폴리에틸렌은 앞에서와 동일할 수 있다. 다른 폴리에틸렌은 바람직하게는 1×10^4 이상 5×10^5 미만의 중량 평균 분자량을 가진다. 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 제외한 상기 폴리올레핀은 1×10^4 내지 4×10^6 의 중량 평균 분자량을 가진 폴리부텐-1, 1×10^3 내지 1×10^4 의 중량 평균 분자량을 가진 폴리에틸렌 왁스, 및 1×10^4 내지 4×10^6 의 중량 평균 분자량을 가진 에틸렌/ α -올레핀 코폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 상기 폴리에틸렌 조성물 중 상기 초고분자량 폴리에틸렌의 양은 바람직하게는, 폴리에틸렌 조성물 전체 100질량%를 기준으로, 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 1~80질량%이다.

[0040] 바람직하게는, 폴리에틸렌 조성물은, 상기 초고분자량 폴리에틸렌, 및 1×10^4 이상 5×10^5 미만의 중량 평균 분자량을 가진 제2 폴리에틸렌을 포함하는 조성물이며, 상기 제2 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌, 및 선형 저밀도 폴리에틸렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이다. 이 폴리에틸렌 조성물의 분자량 분포(Mw/Mn)는 응용분야에 따라 제어될 수 있다. 특히 바람직하게는, 초고분자량 폴리에틸렌과 고밀도 폴리에틸렌의 조성물이다.

[0041] (d) 분자량 분포 Mw/Mn

[0042] Mw/Mn은 분자량 분포의 척도이며, 이 값이 클수록 분자량 분포가 넓게 퍼진다. 특별히 제한되는 것은 아니지만, 폴리에틸렌 수지가 초고분자량 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 조성물로 구성될 때, 폴리에틸렌 수지의 Mw/Mn은 바람직하게는 5~300, 보다 바람직하게는 10~100이다. Mw/Mn이 5 미만이면, 고분자량 비율이 상대적으로 크기 때문에 용융 압출이 어려워질 수 있다. Mw/Mn이 300을 초과하면, 미세 다공막의 강도가 감소될 수 있다. 폴리에틸렌(호모폴리머 또는 에틸렌/ α -올레핀 코폴리머)의 Mw/Mn은 다단계 중합 공정에 의해 적절히 조절될 수 있다. 다단계 중합법은 바람직하게는, 제1 단계에서 고분자량 폴리머 성분이 형성되고 제2 단계에서 저분자량 폴리머 성분이 형성되는 2단계 중합법이다. 폴리에틸렌 조성물의 경우에, 큰 Mw/Mn은 초고분자량 폴리에틸렌과 다른 폴리에틸렌 또는 폴리올레핀 사이에 중량 평균 분자량 값에서 차이가 크고, 이의 역도 동일하다. 폴리에틸렌 조성물의 Mw/Mn은 성분들의 분자량 및 혼합비에 의해 적절히 조절될 수 있다.

[0043] [2] 폴리올레핀 조성물

[0044] 본 발명의 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제2 다공층("B"층)을 형성하는 폴리올레핀 조성물은 바람직하게는, 폴리에틸렌 수지, 및 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가진 폴리프로필렌을 포함하고, 융해열(시차 주사 열량계로 측정)이 90J/g 이상이고, 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율이 폴리프로필렌의 5질량% 이하이다.

[0045] (a) 폴리에틸렌

[0046] 제2 다공층의 폴리에틸렌은 제1 다공층에 대해 앞에서 설명한 폴리에틸렌 중에서 선택된다. 제2 다공층의 폴리에틸렌은 제1 다공층에 대해 선택된 폴리에틸렌과는 독립적으로 선택된다. 전술한 폴리에틸렌은 제2 다공층(B)에서 사용될 수 있고, 그 조성은 제1 다공층(A) 중 폴리에틸렌과 동일하거나 상이할 수 있다. 예를 들면, 제2 다공층의 폴리에틸렌은 제1 다공층에 대해 앞에서 설명한 폴리에틸렌 중에서 선택될 수 있다. 제2 다공층의 폴리에틸렌은 일반적으로 제1 다공층에 대해 선택된 폴리에틸렌과 독립적으로 선택된다. 즉, 제1 다공층에 대해 앞에서 설명한 폴리에틸렌은 제2 다공층에서 사용될 수 있고, 그 조성은 제1 다공층 중의 폴리에틸렌과 동일하거나 상이할 수 있지만, 필수적인 것은 아니다.

[0047] (b) 폴리프로필렌

[0048] 폴리프로필렌은 바람직하게는 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량, 및 90J/g 이상의 융해열 ΔH_m (예를 들면, JIS K7122에 준하여 시차 주사 열량법(DSC)에 의해 측정됨)을 가지며, 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율(분자량 분포로부터 판정됨)이 5질량% 이하이다. 융해열 측정을 위한 온도 상승 속도는 바람직하게는 3~

20℃/분이고, 보통 10℃/분이다. 6×10^5 이상의 중량 평균 분자량을 가지는 폴리프로필렌은 폴리에틸렌 수지에서 낮은 분산성을 가지므로, 그것을 사용하면 연신이 어려워지고, 제2 다공층의 표면에 큰 표면 미세 조도(micro-roughness) 및 큰 두께 편차를 가진 다층 미세 다공막을 제공하게 된다. 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율이 폴리프로필렌의 5질량% 이상이면, 다층 미세 다공막은 바람직하지 않게 낮은 멜트다운 성질을 가질 수 있다. 폴리프로필렌이 90J/g 미만의 용해열 ΔH_m 을 가지면, 얻어지는 다층 미세 다공막은 낮은 멜트다운 성질 및 투과성을 가질 수 있다.

[0049] 폴리프로필렌의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 6.5×10^5 이상, 보다 바람직하게는 8×10^5 이상이다. 5×10^4 이하의 분자량을 가진 폴리프로필렌의 비율은 바람직하게는 폴리프로필렌의 4.5질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하이다. 폴리프로필렌의 용해열 ΔH_m 은 바람직하게는 95J/g 이상, 보다 바람직하게는 100J/g 이상이다. 분자량 분포, Mw/Mn은 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 4 이하, 가장 바람직하게는 2.5 이하이다.

[0050] (1) 폴리프로필렌의 중량 평균 분자량이 6×10^5 내지 1×10^6 이하이면, 폴리프로필렌의 Mw/Mn은 2.5 이하이고; (2) 상기 중량 평균 분자량이 1.5×10^6 이하이면 Mw/Mn은 3 이하이고; (3) 상기 중량 평균 분자량이 2×10^6 이하이면 Mw/Mn은 4 이하이고; (4) 상기 폴리프로필렌 함량은 폴리올레핀 조성물 전체의 5~95질량%, 바람직하게는 20~80질량%, 보다 바람직하게는 30~70질량%일 수 있다. 폴리프로필렌 함량이 20질량% 미만이면, 멜트다운 온도는 바람직하지 않을 수 있다. 폴리프로필렌 함량이 80질량%를 초과하면, 다층 미세 다공막은 바람직한 두께 균일성 및 투과성 미만일 수 있다.

[0051] 중량 평균 분자량, 5×10^4 이하의 분자량을 가진 비율(분자량 분포로부터 판정됨), 및 용해열의 상기 조건들이 충족되는 한, 폴리프로필렌의 형태는 특별히 제한되지 않고, 프로필렌 호모폴리머, 프로필렌과 다른 α -올레핀의 코폴리머, 또는 이것들의 혼합물일 수 있고, 그중 호모폴리머가 바람직하다. 상기 코폴리머는 랜덤 또는 블록 코폴리머일 수 있다. 폴리프로필렌 코폴리머 중의 α -올레핀, 코모노머는, 예를 들면 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 이것들의 조합을 포함할 수 있다. 선택적으로, 상기 폴리프로필렌은 다음 중 하나 이상의 성질을 가진다: (i) 상기 폴리프로필렌은 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 , 또는 약 6×10^5 내지 약 3×10^6 의 Mw를 가짐; (ii) 상기 폴리프로필렌은 약 1.01 내지 약 100, 또는 약 1.1 내지 약 50의 Mw/Mn을 가짐; (iii) 상기 폴리프로필렌의 tacticity가 아이소택틱(isotactic)임; (iv) 상기 폴리프로필렌은 약 95J/g 이상의 용해열을 가짐; (v) 상기 폴리프로필렌은 약 160℃ 이상의 용융 피크(제2 멜트)를 가짐; (vi) 상기 폴리프로필렌은 약 230℃의 온도 및 25sec^{-1} 의 변형률(strain rate)에서 측정했을 때 약 15 이상의 트루턴 비(Trouton's ratio)를 가짐; 및/또는 (vii) 상기 폴리프로필렌은 약 230℃의 온도 및 25sec^{-1} 의 변형률에서 측정했을 때 약 50,000 Pa초의 연신 점도를 가짐.

[0052] [3] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법

[0053] (a) 제1 제조 방법

[0054] 본 발명의 실시예에 따른 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기 위한 제1 방법은, (1) 폴리에틸렌 수지와 희석제를 혼합하여 제1 용융-혼련물(melt-blend)(제1 폴리올레핀 용액)을 제조하는 단계, (2) 폴리올레핀 조성물과 희석제를 혼합하여 제2 멜트-블렌드(제2 폴리올레핀 용액)을 제조하는 단계, (3) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 분리된 다이를 통해 압출하는 단계, (4) 얻어지는 압출물 각각을 냉각하여 겔상 시트(gel-like sheet)를 형성하는 단계, (5) 각각의 겔상 시트를 연신하여 각각의 필름을 형성하는 단계, (6) 각각의 필름으로부터 희석제를 제거하는 단계, (7) 각각의 필름을 건조하여 다공막을 형성하는 단계, (8) 각각의 막을 열처리하는 단계 및 (9) 얻어지는 제1 및 제2 폴리올레핀 다층 다공막을 적층하는 단계를 포함한다. 필요할 경우, 단계 (9) 후에 (10) 전리 방사선(ionized radiation)에 의한 가교결합 단계 및/또는 (11) 친수화(hydrophilizing) 처리 단계를 수행할 수 있다. 이와는 달리, 상기 폴리올레핀 용액은 먼저, 얻고자 하는 폴리올레핀(일반적으로 하나 이상의 수지 형태인)을 예를 들면 혼합에 의해 조합한 다음, 수지와 희석제를 조합하여 폴리올레핀 용액을 제조함으로써 만들어질 수 있다. 제1 폴리올레핀 용액에서 사용되는 희석제는 제2 폴리올레핀 용액에서 사용되는 희석제와 동일할 수 있지만, 필수적인 것은 아니다.

[0055] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조

[0056] 폴리에틸렌을 희석제와 조합하여(예를 들면, 용융-혼련에 의해) 제1 폴리올레핀 용액을 제조한다. 제1 폴리올

레핀 용액은 몇몇 실시예에서는, 필요할 경우에 산화방지제, 자외선 흡수제, 블록킹 방지제, 안료, 염료, 무기 충전제와 같은 다양한 첨가제를 함유할 수 있다. 예를 들면, 기공 형성제(pore-forming agent)로서 미세한 실리카이트 분말을 첨가할 수 있다.

[0057] 선택적으로, 상기 회석제는 실온에서 액체, 즉 액체 용매일 수 있다. 액체 용매를 사용함으로써 비교적 높은 배율에서 연신을 수행할 수 있다. 상기 액체 용매는 노란, 데칸, 데칼린, p-크실렌, 운데칸, 도데칸, 액체 파라핀과 같은 지방족 또는 지환족 탄화수소, 상기 탄화수소의 비등점과 대등한 비등점을 가진 미네랄 오일 증류물, 실온에서 액체인 프탈레이트류(예; 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트), 이것들의 혼합물 및 액체 파라핀의 혼합물일 수 있다. 안정적인 액체 용매 함량을 가진 겔상 시트를 얻으려면, 액체 파라핀과 같은 비휘발성 액체 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 폴리에틸렌과 용융 혼련된 상태로 혼합될 수 있으나 실온에서는 고체인 용매를 액체 용매와 혼합하여 사용할 수 있다. 그러한 고체 용매로는 스테아릴 알코올, 세틸 알코올 및 파라핀 왁스가 포함된다. 그러나, 실온에서 고체인 용매만을 사용하면, 불균일한 연신이 일어날 수 있다.

[0058] 액체 용매의 점도는 25℃의 온도에서, 바람직하게는 30~500cSt, 보다 바람직하게는 20~200cSt이다. 25℃에서의 점도가 30cSt 미만이면, 다이로부터 폴리오레핀 용액을 압출했을 때 시트의 불균일을 초래할 수 있다. 반면에, 점도가 500cSt를 넘으면, 액체 용매의 제거가 어렵다.

[0059] 특별히 제한되는 것은 아니지만, 제1 폴리오레핀 용액의 균일한 혼합은 바람직하게는 2축 압출기에서 수행된다. 2축 압출기에서의 혼합은 고농도 폴리오레핀 용액을 제조하기에 적합하다. 폴리에틸렌 수지가 초고분자량 폴리에틸렌인지, 다른 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 조성물인지 여부에 관계 없이, 혼합 온도는 바람직하게는, 폴리에틸렌의 용점(T_m)으로부터 +10℃ 내지 T_m +100℃ 범위일 수 있다. 구체적으로, 상기 혼합 온도는 바람직하게는 160~250℃, 보다 바람직하게는 180~230℃이다. 용점은 JIS K7121에 따라 시차 주사 열량법(DSC)에 의해 결정된다. 회석제는 혼련 이전에 첨가되거나, 또는 혼련 중에 2축 압출기의 중간 부분에 투입될 수 있지만, 혼련 전에 첨가하는 것이 바람직하다. 혼합 시, 산화방지제는 폴리에틸렌 수지의 산화를 방지하기 위해 첨가된다.

[0060] 2축 압출기에서의 스크류 직경 D에 대한 스크류 길이 L의 비 L/D는 바람직하게는 20~100, 보다 바람직하게는 35~70 범위이다. L/D가 20 미만이면, 혼합이 불충분할 수 있다. L/D가 100보다 크면, 2축 압출기에서의 폴리오레핀 용액의 체류 시간이 지나치게 길어질 수 있다. 2축 압출기의 실린더는 바람직하게는 40~100mm의 내경을 가진다.

[0061] 폴리에틸렌 수지의 양은, 제1 폴리오레핀 용액 100질량%당, 바람직하게는 1~50질량%, 보다 바람직하게는 20~40질량%이다. 폴리에틸렌 수지가 1질량% 미만이면, 겔상 물딩을 형성하기 위해 제1 폴리오레핀 용액을 압출하는 동안 다이 출구에서의 팽윤(swelling) 또는 넥크-인(neck-in)이 커질 수 있고, 이로 인해 겔상 물딩의 성형성(formability) 및 자체-지지력의 감소를 초래할 수 있다. 반면에, 폴리에틸렌 수지가 50질량%보다 많으면, 겔상 물딩의 성형성이 나빠질 수 있다.

[0062] (2) 제2 폴리오레핀 용액의 제조

[0063] 제2 폴리오레핀 용액은 제2 회석제(상기 제1 폴리오레핀 용액의 제조에 사용된 회석제로부터 독립적으로 선택됨)와 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을, 예를 들면 제1 폴리오레핀 용액의 제조와 마찬가지로 혼합 또는 용융-혼련에 의해 조합함으로써 제조될 수 있다. 일 실시예에서, 제2 폴리오레핀 용액의 제조 방법은, 혼합 온도가 바람직하게는 폴리프로필렌의 용점(T_m) 내지 T_m +90℃ 범위이고, 폴리오레핀 조성물 함량은 바람직하게는 1~50질량%, 보다 바람직하게는 20~40질량%이다.

[0064] (3) 압출

[0065] 제1 및 제2 폴리오레핀 용액을 각각 다이를 통해, 예를 들면 압출기로부터 직접, 또는 다른 압출기를 통해, 또는 냉각하여 펠릿화한 후 또 다른 압출기를 통해 압출한다. 사용되는 다이는 바람직하게는 직사각형 단면의 오리피스를 가진 시트 형성 다이이지만, 이중 원통형 중공 다이, 인플레이션 다이 립(inflation die lip) 등을 사용할 수도 있다. 시트 형성 다이의 경우에, 다이 갭은 바람직하게는 0.1~5mm이고, 바람직하게는 압출 시 140~250℃로 가열된다. 가열된 용액의 압출 속도는 바람직하게는 0.2~15m/분이다.

[0066] 2축 압출기의 스크류의 회전 속도(N_s (rpm))에 대한 제2 폴리오레핀 용액의 압출 속도 Q (kg/h)의 비 Q/N_s 는 바람직하게는 0.3kg/h/rpm 이하이다. 이것은 제2 다공막에서 폴리프로필렌의 분산성을 향상시킴으로써 두께 균일성 및 내열성을 더욱 향상시킬 수 있다. 스크류의 회전수 N_s 는 바람직하게는 50rpm 이상이다. 특별히 제한되는

것은 아니지만, 스크류의 회전수 N_s 의 상한은 바람직하게는 500rpm이다. Q/N_s 는 보다 바람직하게는 0.3kg/h/rpm 이하이다. 특별히 제한되는 것은 아니지만, 스크류의 회전수 Q/N_s 의 하한은 바람직하게는 0.01kg/h/rpm이다. Q/N_s 는 스크류의 형상(예컨대, 출구에서의 직경, 홈의 깊이 등)을 선택함으로써 조절될 수 있다.

[0067] (4) 겔상 시트의 성형

[0068] 다이로부터 압출된 폴리올레핀 용액은 냉각에 의해 제1 및 제2 시트 형상의 겔상 몰딩(겔상 시트)으로 성형된다. 냉각은 바람직하게는 50℃/분 이상의 냉각 속도로 겔화 온도 이하가 되도록 수행된다. 그러한 냉각은 희석제에 의해 분리된 폴리머(예를 들면, 제1 겔상 시트 중의 폴리에틸렌 및 제2 겔상 시트 중의 폴리올레핀 조성물)의 마이크로상(micro-phase)을 고정시킨다. 일반적으로, 냉각 속도가 낮으면 유사-셀 단위(pseudo-cell unit)가 더 큰 겔상 시트가 형성되어, 더 거칠고 고도의(higher-order) 구조를 초래한다. 반대로, 냉각 속도가 높으면 조밀한 셀 단위를 초래할 수 있다. 50℃/분 미만의 냉각 속도는 결정성을 증가시킬 수 있어서, 적합한 연신성을 가진 겔상 시트를 제공하기 어려워진다. 냉각 방법의 비제한적 예로는, 겔상 시트를 냉각용 공기, 냉각수와 같은 냉매와 직접 접촉시키는 방법, 및 겔상 시트를 냉매 등에 의해 냉각된 물과 접촉시키는 방법 등이 포함된다.

[0069] (5) 연신

[0070] 얻어지는 제1 및 제2 겔상 시트는 바람직하게는 적어도 한 방향으로 연신된다. 각각의 겔상 시트는, 예를 들면, 텐터법(tenter method), 롤법, 인플레이션법, 롤링법 또는 이들의 조합에 의해 가열된 후 소정의 배율로 연신된다. 연신은 단일축 또는 2축 방식으로 수행될 수 있지만, 2축 방식의 연신이 바람직하다. 2축 배향의 경우에, 동시 2축 연신, 순차적 연신 또는 다단계 연신(예를 들면 동시 2축 연신과 순차적 연신의 조합) 중 어느 것이나 사용될 수 있지만, 동시 2축 연신이 바람직하다. 어느 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 연신에 의해 막의 기계적 강도가 향상되는 것으로 생각된다.

[0071] 연신 배율은 단일축 연신에 있어서, 바람직하게는 2배(2x) 이상, 보다 바람직하게는 3x~30x이다. 2축 연신에 있어서, 연신 배율은 바람직하게는 임의의 방향으로 3x 이상, 바람직하게는 면적 배율로 9x 이상, 보다 바람직하게는 면적 배율로 16x 이상이다. 면적 배율이 9x 이상이면, 막의 핀 천공 강도가 향상될 수 있다. 면적 배율이 400x 이상이면, 연신 장치 및 연신 조작이 제한될 수 있다.

[0072] 제1 및 제2 겔상 시트 중의 각각의 폴리에틸렌 수지가 호모폴리머 또는 코폴리머인지 여부와 무관하게, 연신 온도는 바람직하게는 폴리에틸렌 수지의 용점 $T_m + 10^\circ\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 폴리에틸렌 수지의 결정 분산 온도 이상과 폴리에틸렌 수지의 결정 용점 미만 범위이다. 연신 온도가 용점인 T_m 보다 $+10^\circ\text{C}$ 높으면, 폴리에틸렌 수지는 용융되어 연신에 의한 분자 사슬의 배향을 할 수 없다. 연신 온도가 결정 분산 온도보다 낮으면, 폴리에틸렌 수지의 연화가 불충분하여 막은 연신에 의해 쉽게 파손되어 고배율 연신을 달성할 수 없다. 순차적 연신 또는 다단계 연신이 수행될 때, 주된 연신은 결정 분산 온도보다 낮은 온도에서 수행될 수 있다. "결정 분산 온도"는 ASTM D 4065에 따른 운동 점탄성(kinetic viscoelasticity)의 온도 특성을 측정함으로써 판정된다. 초고분자량 폴리에틸렌과 다른 폴리에틸렌은 일반적으로 약 90~100℃의 결정 분산 온도를 가진다.

[0073] 제1 및 제2 겔상 시트 중 각각의 폴리에틸렌 수지가 폴리에틸렌 조성물인 경우에, 연신 온도는 바람직하게는 폴리에틸렌 조성물의 결정 분산 온도와 폴리에틸렌 조성물의 결정 용점 $+10^\circ\text{C}$ 이하의 범위이다. 연신 온도는 제1 겔상 시트의 경우에 통상 100~140℃, 바람직하게는 110~120℃이고, 제2 겔상 시트의 경우에 110~140℃이다.

[0074] 연고자 하는 성질에 따라서, 연신은 두께 방향으로 온도 분포를 가지고 수행되거나, 순차적 또는 다단계 연신을 비교적 낮은 온도에서 1차 연신 후 보다 높은 온도에서 2차 연신하는 방식으로 수행될 수 있다. 두께 방향으로 온도 분포를 가진 연신은 일반적으로 우수한 기계적 강도를 가진 폴리올레핀 미세 다공막을 제공한다. 이 방법의 상세한 설명은 일본 특허 제3347854호에 기재되어 있으며, 그 내용은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0075] (6) 희석제의 제거

[0076] 액체 용매를 제거(세척)하기 위해 세척 용매가 사용된다. 폴리머상(예를 들면, 제1 겔상 시트 또는 연신된 필름 중의 폴리에틸렌상, 및 제2 겔상 시트 또는 연신된 필름 중의 폴리올레핀 조성물)이 희석제상으로부터 분리될 때, 액체 용매의 제거에 의해 다공막이 생성된다. 액체 용매의 제거(세척)은, 예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄과 같은 포화 탄화수소, 메틸렌 클로라이드, 사염화탄소와 같은 염소화 탄화수소, 디에틸 에테르, 디옥산과 같은 에테르류, 메틸 에틸 케톤과 같은 케톤류, 트리플루오로에탄, C_6F_{14} , C_7F_{16} , 등과 같은 선형 플루오로카본,

$C_5H_3F_7$, 등과 같은 환형 하이드로플루오로카본, $C_4F_9OCH_3$, $C_4F_9OC_2H_5$, 등과 같은 하이드로플루오로에테르, 또는 $C_4F_9OCF_3$, $C_4F_9OC_2F_5$, 등과 같은 퍼플루오로에테르와 같은 휘발성 용매를 포함하는 세척 용매를 사용하여 수행될 수 있다. 이들 세척 용매는 낮은 표면 장력(예를 들면, 25℃에서 24mN/m 이하)을 가진다. 낮은 표면 장력을 가진 세척 용매를 사용함으로써, 기공 형성 네트워크 구조가 세척 후 건조되는 동안 기체-액체 계면에서 표면 장력에 의해 수축되는 것이 방지되고, 그 결과 높은 공극률과 투과성을 가진 폴리올레핀 미세 다공막이 제공된다.

[0077] 연신 후 필름의 세척은, 제한되지 않지만, 세척 용매 중 침지 및/또는 세척 용매에 의한 샤워로 수행될 수 있다. 사용되는 세척 용매는 연신된 막 100질량부당 바람직하게는 300~30,000질량부이다. 세척은 잔류 액체 용매의 양이 첨가된 양의 1질량% 미만이 될 때까지 수행되는 것이 바람직하다.

[0078] (7) 건조

[0079] 연신 및 희석제의 제거에 의해 얻어진 제1 및 제2 폴리올레핀 미세 다공막은, 예를 들면 열 건조법 또는 공기 건조법에 의해 건조될 수 있다. 건조 온도는 바람직하게는 폴리에틸렌 수지의 결정 분산 온도 이하, 특히 바람직하게는 결정 분산 온도보다 5℃ 이상 낮은 온도이다. 건조는 잔여 세척 용매가 미세 다공막 100질량%(건조 기준)당 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하로 될 때까지 수행된다. 건조가 불충분하면, 후속되는 열 처리에 의한 미세 다공막의 공극률이 감소되어 투과성이 불량해진다.

[0080] (8) 열 처리

[0081] 건조된 상기 제1 및 제2 미세 다공막은 열 처리되는 것이 바람직하다. 열 처리는 결정을 안정화함으로써 균일한 라멜라층(lamella layer)을 형성한다. 열 처리 방법은, 예를 들면, 열-연신 처리, 열-고정(heat-setting) 처리 및/또는 열-수축 처리일 수 있고, 요구되는 성질에 따라 적절히 선택할 수 있다. 열 처리는 바람직하게는 폴리에틸렌 수지의 용점 이하의 온도, 바람직하게는 60℃와 (용점-2℃) 사이의 온도이다.

[0082] 열-연신 처리와 열-고정 처리는 보다 바람직하게는 텐터법, 롤법 또는 롤릴법에 의해 수행된다. 열-연신 처리의 경우에, 연신 배율은 적어도 한 방향으로, 바람직하게는 1.01x~2.0x, 보다 바람직하게는 1.01x~1.5x이다. 열-고정은 시트에 하중(장력 또는 압축력)이 적용되어 있는 상태로 시트를 가열하는 단계를 포함한다. 열-고정 처리는 시트에서의 폴리올레핀 결정을 안정화하여 균일한 라멜라를 형성하는 것으로 생각된다. 필수적인 것은 아니지만, 폴리올레핀 미세 다공막은 어닐링(annealing) 처리될 수 있다. 어닐링은 시트에 하중이 적용되지 않은 상태에서의 열 처리인 점에서 열-고정과 상이하다. 어닐링 방법의 선택은 제한되지 않으며, 종래의 어닐링 방법을 이용할 수 있다. 열-수축 처리는 상기 방법들에 추가하여 벨트 컨베이어 또는 공기-부양 가열로에 의해 수행될 수 있다. 열-수축 처리에서, 수축비는 적어도 한 방향으로 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 30% 이하이다.

[0083] 열-연신 처리는 폴리올레핀 미세 다공막의 투과성을 향상시키고, 기공 직경을 증가시킨다. 열-고정 처리는 바람직하게는 열-연신 처리 후에 추가로 수행된다. 열-연신 처리 후에 열-수축 처리가 수행되면, 얻어지는 폴리올레핀 미세 다공막은 낮은 수축비와 높은 강도를 갖게 된다.

[0084] (9) 적층

[0085] 건조되거나 열-처리된 제1 및 제2 폴리올레핀 미세 다공막은 원하는 적층 구조로 결합된다. 특별히 제한되지는 않지만, 상기 결합은 바람직하게는 열-결합법(heat-bonding method)에 의해 수행된다. 열-결합법은 열-밀봉법(heat-sealing method), 충격-밀봉법(impulse-sealing method), 초음파-결합법(ultrasonic-bonding) 등을 포함하고, 그중 열-밀봉법이 바람직하다. 열-밀봉법으로서 바람직한 것은 히트 롤법이며, 이것은 한 상의 히트 롤 또는 히트 롤과 플레이트를 통해 중첩된 제1 및 제2 폴리올레핀 미세 다공막을 열-밀봉한다. 열-밀봉 온도와 압력은, 폴리올레핀 미세 다공막이 다층을 형성하도록 충분히 결합되고, 미세 다공막의 성질이 허용되지 않는 레벨까지 저하되지 않는한, 특별히 제한되지 않는다. 열-밀봉 온도는, 예를 들면, 90~135℃, 바람직하게는 90~115℃이다. 열-밀봉 압력은 바람직하게는 0.1~50MPa이다.

[0086] (10) 가교 처리

[0087] 폴리올레핀 다층 미세 다공막은, 예를 들면, α선, β선, γ선, 전자빔 등의 전리 방사선에 의해 가교 처리될 수 있다. 전자 빔을 조사하는 경우에, 전자 빔의 양은 바람직하게는 0.1~100Mrad이고, 가속화 전압은 바람직하게는 100~300kV이다. 가교 처리는 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 멜트다운 온도를 상승시킨다.

- [0088] (11) 친수화 처리
- [0089] 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 친수화 처리(친수성을 부여하는 처리)될 수 있다. 친수화 처리는, 예를 들면, 모노머-그라프팅(monomer-grafting) 처리, 계면활성제 처리, 코로나-방전 처리, 동일 수 있다. 사용될 경우, 모노머-그라프팅 처리는 바람직하게는 가교 처리 후에 수행된다.
- [0090] 계면활성제 처리를 사용할 경우, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제 중 어느 것이나 사용할 수 있다. 비이온성 계면활성제가 바람직하다. 몇몇 계면활성제 처리에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 계면활성제의 수용액, 또는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올과 같은 저급 알코올의 용액 중에 담그거나, 닥터 블레이드(doctor blade) 방법에 의해 상기 용액으로 코팅할 수 있다. 필요할 경우, 다른 코팅 방법을 적용할 수 있다.
- [0091] (b) 제2 제조 방법
- [0092] 제2 제조 방법은, (1) 상기 제1 제조 방법에서와 같이 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 다이를 통해 공압출(예를 들면, 동시에)하여 공압출된 적층형 압출물을 형성하는 단계, (3) 상기 적층형 압출물을 냉각하여 다층 겔상 시트를 형성하는 단계, (4) 다층 겔상 시트를 연신하는 단계, (5) 연신된 다층 겔상 시트로부터 회석제를 제거하는 단계, (6) 상기 시트를 건조하는 단계, 및 (7) 상기 시트를 열 처리하는 단계를 포함한다. 상기 단계(7) 후, 필요할 경우, (8) 전리 방사선을 이용하여 가교 처리하는 단계, 또는 (9) 친수화 처리 단계를 수행할 수 있다. 연신 방법, 회석제의 제거 방법, 건조 방법, 열 처리 방법, 가교 처리 방법 및 친수화 처리 방법은 전술한 바와 동일할 수 있다. 따라서, 동시 공압출 단계(2) 및 다층 겔상 시트의 형성 단계(3)에 대해서만 상세히 설명한다.
- [0093] 제1 및 제2 폴리올레핀 용액의 동시 공압출에 대한 바람직한 실시예에서, 상기 두 용액이 예를 들면 라미나 방식으로 다이에 결합되어 그로부터 압출될 때에는 다이가 복수 개의 압출기에 연결되고(다이 내 결합(bonding in the die)), 혹은 상기 두 용액이 분리된 다이로부터 시트 형태로 압출되어 다이 외부에서 결합될 때에는 다이는 각각의 압출기에 연결된다. 다이 내 결합이 바람직하다.
- [0094] 다이 형태의 선택은 제한되지 않고, 평탄형 다이, 인플레이션 다이 등을 동시 압출에 사용할 수 있다. 임의의 방법에서, 다이 내 결합은 용액이 다층 압출 다이에 있는 분리된 매니폴드에 공급되어, 다이 립 입구에서 적층되는 다중-매니폴드법에 의해 수행되거나, 용액이 미리 층류(laminar flow)로 결합되어 다이에 공급되는 블록법(block method)에 의해 수행될 수 있다. 다층 시트 형성, 평탄형 또는 인플레이션 다이를 사용할 수 있다. 다층 시트 형성 평탄형 다이는 바람직하게는 0.1~5mm의 갭을 가진다. 평탄형 다이법에 의해 다이 외부에서 결합하는 경우에, 다이로부터 압출된 시트형 용액은 한 쌍의 롤에 의해 프레스-결합된다. 상기 방법 중 어느 하나에서, 다이는 압출 공정중 바람직하게는 140~250℃의 온도로 가열된다. 가열된 용액의 압출 속도는 바람직하게는 0.2~15m/분 범위 내이다. 이렇게 해서 얻어진 다층 압출물은 냉각되어 다층 겔상 시트로 성형된다. 압출물의 냉각 속도, 냉각 온도 및 냉각 방법은 제1 제조 방법에서 설명한 바와 동일할 수 있다.
- [0095] [4] 폴리올레핀 다층 미세 다공막
- [0096] I. 막의 성질
- [0097] 상기 방법에 의해 얻어진 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 바람직하게는 다음과 같은 성질을 가진다.
- [0098] (a) 25~80%의 공극률
- [0099] 공극률이 25% 미만이면, 폴리올레핀 미세 다공막은 양호한 공기 투과성을 가질 수 없다. 공극률이 80%를 넘으면, 적절히 밸런스를 이룬 안전성과 임피던스를 가진 전지를 제조하기 어려울 수 있다.
- [0100] (b) 20~2,000 초/100cc(20 μ m 두께에서의 값으로 환산함)의 공기 투과성
- [0101] 공기 투과성이 20~2,000 초/100cc 범위일 때, 폴리올레핀 미세 다공막으로 형성된 세퍼레이터를 구비한 전지는 높은 파워 및 양호한 사이클 성능을 가진다. 공기 투과성이 2,000 초/100cc를 넘으면, 전지의 파워는 감소될 수 있다. 공기 투과성이 20 초/100cc 미만이면, 전지의 내부 온도가 상승될 때에 전지의 섯다운은 켈트다운 이전에 일어나지 않을 수 있다.
- [0102] (c) 2,000 mN/20 μ m 이상의 핀 천공 강도
- [0103] 핀 천공 강도가 2,000 mN/20 μ m 미만이면, 폴리올레핀 미세 다공막으로 형성된 세퍼레이터를 구비한 전지에서 단

락이 일어날 수 있다.

[0104] (d) 120~140℃의 섯다운 온도

[0105] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 공기 투과성이 100,000 초/100cc에 도달할 때의 온도극 섯다운 온도로 정의한다.

[0106] (e) 170℃ 이상의 멜트다운 온도

[0107] 멜트다운 온도는 바람직하게는 170~190℃이다.

[0108] (f) 수 평균 분자량

[0109] Mn은 적절한 표준 및 컬럼을 구비한 GPC-DRI에 의해 측정된다.

[0110] II. 막의 구조와 조성

[0111] 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 일반적으로 폴리올레핀 용액을 형성하는 데 사용되는 폴리올레핀을 포함한다. 즉, 다층 미세 다공막의 다공층 각각은, 예를 들면, 제1 미세 다공층 물질 또는 제2 미세 다공층 물질을 포함하고, 여기서 제1 미세 다공층 물질은 제1 폴리올레핀 용액의 제조에 사용된 폴리올레핀을 함유하고, 제2 미세 다공층 물질은 제2 폴리올레핀 용액의 제조에 사용된 폴리올레핀을 함유한다. 소량의 세척 용매 및/또는 희석제도, 일반적으로 폴리올레핀 미세 다공막의 중량 기준으로, 1중량% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 소량의 폴리올레핀이 존재하면 처리 시 분자량 저하가 일어날 수 있지만, 허용가능하다. 일 실시예에서, 처리 시 분자량 저하가 일어난다면, 다공막 중 폴리올레핀의 Mw/Mn 값과 폴리올레핀 용액 중 폴리올레핀의 Mw/Mn 값의 차가 약 50% 이하, 또는 약 10% 이하, 또는 약 15 이하, 또는 약 0.1% 이하 만큼 생긴다.

[0112] 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, 다공막은 막의 횡 방향 및 진행 방향에 대략 수직인 축 상에서 위에서 보았을 때 평면형 최상층을 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. 중간층은 하나 이상의 스킨층과 평면형으로 접촉할 수 있지만, 필수적인 것은 아니다. 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.

[0113] 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).

[0114] 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.

[0115] [5] 전지용 세퍼레이터

[0116] 전지용 세퍼레이터로서 사용될 때, 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 의해 형성된 막은 바람직하게는 3~200 μm , 보다 바람직하게는 5~50 μm 의 두께를 가진다. 바람직한 두께는 세퍼레이터가 사용되는 전지의 형태에 의존한다.

[0117] 특별히 제한되지는 않지만, 본 명세서에 기재되고 청구되는 폴리올레핀 다층 미세 다공막, 및 그에 따라 구성되는 전지용 세퍼레이터는 바람직하게는, 제1 다공층 A와 제2 다공층 B를 포함하는 2층 구조; 제1 다공층 A, 제2 다공층 B 및 제1 다공층 A를 포함하는 3층 구조; 또는 제2 다공층 B, 제1 다공층 A 및 제2 다공층 B를 포함하는 3층 구조를 가진다. 제1 다공층 A 대 제2 다공층 B의 두께비는 특별히 제한되지는 않지만, 다층 미세 다공막의 층 두께에 대한 제2 다공층 B의 두께 퍼센트는 바람직하게는 3~90%, 보다 바람직하게는 10~60%이다.

[0118] [6] 전지

[0119] 본 발명의 다층형 미세 다공막은 1차 및 2차 전지, 예를 들면 니켈-수소 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-아연 전지, 은-아연 전지, 리튬 1차 전지, 리튬 이온 2차 전지, 리튬 폴리머 2차 전지 등의 전지용 세퍼레이터, 특히

리튬 이온 2차 전지용 세퍼레이터로 사용될 수 있다.

- [0120] 리튬 이온 2차 전지는 양극과 음극이 세퍼레이터를 개재시켜 적층되어 있으며, 세퍼레이터는 전해액(전해질)을 함유한다. 전극 구조는, 예를 들면, 원반형 양극 및 음극이 대향하도록 배치된 코인(coin)형, 평판형 양극과 음극이 교대로 적층된 적층형, 리본형 양극 및 음극을 권취한, 원통형 및 프리즘형과 같은 원환체형(toroidal type)일 수 있다.
- [0121] 양극은 통상 집전체와, 집전체 표면에 형성되며 리튬 이온을 흡입 및 방출 가능한 양극 활성 물질층을 포함한다. 양극 활성 물질로서는, 전이 금속 산화물, 리튬과 전이 금속의 복합 산화물(리튬 복합 산화물), 전이 금속 황화물 등의 무기 화합물일 수 있다. 리튬 복합 산화물의 바람직한 예로서는, 니켈산리튬(lithium nickelate), 코발트산리튬(lithium cobaltate), 망간산리튬, α -NaFeO₂ 등을 모체로 하는 적층형 리튬 복합 산화물 등을 들 수 있다. 음극은 통상 집전체와, 집전체의 표면에 형성된 음극 활성 물질층을 포함한다. 음극 활성 물질로서는, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스, 카본블랙 등의 탄소질 물질일 수 있다.
- [0122] 전해액은 리튬염을 유기 용매에 용해함으로써 얻어진다. 리튬염으로서, LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, Li₂B₁₀Cl₁₀, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiPF₄(CF₃)₂, LiPF₃(C₂F₅)₃, 저급 지방족 카르복시산 리튬염, 또는 LiAlCl₄ 등을 들 수 있다. 리튬염은 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 유기 용매로서는, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, γ -부티로락톤과 같은 고비점 및 높은 유전 상수를 가진 유기 용매; 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메톡시에탄, 디옥솔란, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 저비점 및 저점도를 가진 유기 용매를 들 수 있다. 이들 유기 용매는 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 높은 유전 상수를 가진 유기 용매는 점도가 높고, 저점도의 유기 용매는 낮은 유전 상수를 갖기 때문에, 양자의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0123] 전지를 조립할 때, 세퍼레이터의 미세 기공은 전해액으로 채워질 수 있고, 이에 따라 세퍼레이터(다층 미세 다공막)에는 이온 투과성이 부여된다. 원통형 전지를 조립할 경우, 예를 들면 양극 시트, 다층 미세 다공막으로 형성되는 세퍼레이터, 및 음극 시트를 상기 순서로 적층하고, 얻어지는 적층물을 권취하여 원환체형 전극 어셈블리를 형성한다. 얻어지는 전극 어셈블리는 전지용 캔에 삽입된 다음, 상기 전해액으로 함침되고, 전지 뚜껑은 양극 터미널로서 작용할 수 있으며, 개스킷을 개재시켜 전지 캔에 안전 밸브를 체결함으로써 전지를 제조할 수 있다. 일 실시예에서, 본 발명은 전하의 소스(source) 또는 싱크(sink)로서 이용하는 상기 전지의 용도에 관한 것이다.
- [0124] 이하의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것이며, 본 발명의 청구 범위를 한정하려는 것은 아니다.
- [0125] 이하의 샘플 제조물은 실시예에서의 폴리프로필렌의 분자량 측정에 사용되었다:
- [0126] 샘플 제조법 A - 샘플을 175℃ 마이크로웨이브에서 1시간 동안 용해시킨 다음 2 μ m 필터 스트립(strip)으로 필터 용해.
- [0127] 샘플 제조법 B - 샘플을 160℃ 셰이커 오븐에서 2시간 동안 용해시키고, 175℃ 마이크로웨이브에서 1시간 동안 용해시킨 다음, 2 μ m 필터 스트립으로 필터 용해.
- [0128] 샘플 제조법 C - 샘플을 175℃ 셰이커 오븐에서 4시간 동안 용해시킨 다음, 2 μ m 필터 스트립으로 필터 용해.
- [0129] 샘플 제조법 D - 샘플을 160℃ 셰이커 오븐에서 2시간 동안 용해시킨 다음, 2 μ m 필터 스트립으로 필터 용해.
- [0130] 실시예 1과 2의 PP 샘플은 샘플 제조법 A에 따라 제조되었다.
- [0131] 실시예 3-11, 및 비교예 4의 PP 샘플은 샘플 제조법 B에 따라 제조되었다.
- [0132] 실시예 12의 PP 샘플은 샘플 제조법 C에 따라 제조되었다.
- [0133] 비교예 1의 PP 샘플은 샘플 제조법 D에 따라 제조되었다.
- [0134] 비교예 3의 PP 샘플은 Sun 등에 의한 논문 "Effect of short chain Branching on the Coil Dimensions of Polyolefins in Dilute solution," MACROMOLECULES, vol. 34, no. 19, pp. 6812-6820에 발표된 샘플 제조법에 따라 제조되었다.
- [0135] 실시예 1

- [0136] (1) 제1 폴리올레핀 미세 다공막의 제조
- [0137] 중량평균 분자량(M_w)이 2.5×10^6 인 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 18질량%, M_w 가 3.0×10^5 인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 82 질량%, 및 항산화제로서 0.05질량부의 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트]메탄을 포함하는 폴리에틸렌(PE) 조성물 100질량부를 건조-블렌딩했다. 측정 결과 UHMWPE 및 HDPE의 폴리에틸렌 조성물의 용점은 135°C 이며, 결정 분산 온도는 90°C 로 나타났다.
- [0138] UHMWPE 및 HDPE의 M_w 및 M_n 은 아래의 조건으로 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정되었다.
- [0139] 측정 장치: Waters Corporation 제품인 GPC-150C
- [0140] 컬럼: Showa Denko K.K. 제품인 Shodex UT806M
- [0141] 컬럼 온도: 135°C
- [0142] 용매(이동상): o-디클로로벤젠
- [0143] 용매 유속: 1.0ml/분
- [0144] 샘플 농도: 0.1 중량%(135°C 에서 1시간 동안 용해)
- [0145] 주입량: $500\mu\text{l}$
- [0146] 검출기: Waters Corporation 제품인 디퍼렌셜 굴절률계
- [0147] 검량선: 단일 분산, 표준 폴리스티렌 샘플의 검량선으로부터 소정의 환산 상수를 사용하여 얻음.
- [0148] 얻어진 혼합물 30질량부를, 내경이 58mm이고 L/D가 42인 강혼련형 2축 압출기에 투입하고, 액체 파라핀 [40cSt(40°C)] 70질량부를 측면 공급기를 통해 상기 2축 압출기에 공급했다. 210°C , 200rpm에서 용융-혼련을 수행하여 제1 폴리올레핀 용액을 제조했다. 이 제1 폴리올레핀 용액을 2축 압출기의 선단에 장착된 T-다이로부터 압출하고, 5°C 로 조절된 냉각 물에 의해 냉각하여 제1 겔상 시트를 형성했다.
- [0149] 텐터-연신기를 이용하여, 상기 제1 겔상 시트를 118°C 에서 동시 2축 연신하여, 길이 방향(MD)와 횡 방향(TD) 모두에서 연신 배율이 5x가 되도록 했다. 연신된 막을 20cmx20cm 크기의 알루미늄 프레임에 고정시키고, 25°C 로 조절된 메틸렌 클로라이드[표면 장력: 27.3mN/m (25°C)] 중에 침지시키고, 100rpm의 진동으로 3분간 세척했다. 얻어진 막을 실온에서 통풍 냉각하고, 알루미늄 프레임에 고정된 상태로 122°C 에서 10분간 열-고정하여 제1 폴리올레핀 미세 다공막 A를 제조했다.
- [0150] (2) 제2 폴리올레핀 미세 다공막의 제조
- [0151] UHMWPE 1질량%, HDPE 49 질량%, M_w 가 10.1×10^5 (분자량이 5×10^4 이하인 비율은 4.3질량%)이고, 용해열이 108.2J/g 인 초고분자량 프로필렌 호모폴리머(PP) 50질량% 및 항산화제로서 0.5질량부의 디부틸하이드록시톨루엔을 포함하는 폴리올레핀(PO) 조성물 100질량부를 건조-블렌딩했다. 측정 결과 UHMWPE 및 HDPE의 폴리에틸렌 조성물의 용점은 135°C 이며, 결정 분산 온도는 90°C 로 나타났다.
- [0152] PP의 M_w 및 M_n 은 아래의 조건으로 GPC법에 의해 측정되었다.
- [0153] 측정 장치: Waters Corp. 제품인 Alliance 2000 GPC
- [0154] 컬럼: Polymer Laboratories 제품인 PL Gel Mexed-B 3개
- [0155] 컬럼 온도: 145°C
- [0156] 용매(이동상): 1,2,4-트리클로르벤젠, 0.1중량% BHT 6g/4L로 안정화시킨 것.
- [0157] 용매 유속: 1.0ml/분
- [0158] 샘플 농도: 0.25mg/ml(175°C 에서 1시간 동안 용해)
- [0159] 주입량: $300\mu\text{l}$
- [0160] 검출기: Waters Corp. 제품인 디퍼렌셜 굴절률계
- [0161] 검량선: 단일 분산, 표준 폴리스티렌 샘플의 검량선으로부터 소정의 환산 상수를 사용하여 얻음.

- [0162] 폴리프로필렌(PP)의 용해열 ΔH_m 은 다음과 같이 JIS K7122에 따라 측정했다: PP 샘플을 시차 주사 열량계 (Perkin Elmer, Inc. 제품인 DSC-System 7)의 샘플 홀더에서 질소 분위기 하에 190℃에서 10분간 열처리하고, 10℃/분의 속도로 40℃까지 냉각하고, 40℃에서 2분간 유지한 다음, 10℃/분의 가열 속도로 190℃로 가열했다. 도 1에 도시한 바와 같이, 온도 상승 공정에 의해 85℃ 및 175℃에서 얻어진 DSC 곡선(용융 곡선) 상의 점들을 지나는 직선을 연결하여 기준선을 그리고, 기준선과 DSC 곡선으로 둘러싸인 격자선 부분의 면적 S_1 으로부터 열량을 계산했다. 상기 열량(단위: J)을 샘플의 중량(단위: g)으로 나누어 용해열 ΔH_m (단위: J/g)을 결정했다.
- [0163] 전체 PP에 대한 분자량이 5×10^4 이하인 부분의 퍼센트(질량 기준)를 다음과 같이 결정했다: 전체 PP의 양을 결정하기 위해, 도 2의 GPC 곡선과 기준선으로 둘러싸인 격자선 부분의 면적 S_2 를 측정했다. 분자량이 5×10^4 이하인 부분의 양을 결정하기 위해 도 3의 면적 S_3 을 측정했다. 분자량이 5×10^4 이하인 부분의 퍼센트를 식 $(S_3/S_2) \times 100$ (질량%)에 의해 계산했다.
- [0164] 얻어진 혼합물 35 질량부를, 내경이 58mm이고 L/D가 42인 강혼련형 2축 압출기에 투입하고, 측면 공급기를 통해 액체 파라핀[40cst(40℃)] 65 질량부를 2축 압출기에 공급했다. 210℃에서 200 rpm으로 용융-혼련을 실시하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조했다. 이 제2 폴리올레핀 용액을 앞에서와 동일한 방법으로 제2 겔상 시트를 형성했다. 상기 제2 겔상 시트로부터 앞에서와 동일한 방법으로 제2 폴리올레핀 미세 다공막 B를 형성했다.
- [0165] (3) 적층
- [0166] 상기 제2 폴리올레핀 미세 다공막 B를 2개의 제1 폴리올레핀 미세 다공막 A 사이에 끼우고, 100℃로 가열된 한 쌍의 물을 통과시켜 0.5MPa의 압력으로 결합하여 폴리올레핀 3층 미세 다공막 구조 ABA를 형성했다.
- [0167] 실시예 2
- [0168] 실시예 1에서와 동일한 방법으로 분리된 2축 압출기에서 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 제조하고, 이들 용액을 상기 2축 압출기로부터 3층 시트 성형 T-다이로 공급했다. 그 결과, 제1 폴리올레핀 용액층, 제2 폴리올레핀 용액층 및 제1 폴리올레핀 용액층이 이순서로 포함된 적층체를 압출하여, 제2 폴리올레핀 용액층의 두께가 총 두께의 15%가 되도록 했다. 상기 압출물을 5℃로 조절된 냉각 롤 사이로 통과시키면서 냉각하여 3층의 겔상 시트를 형성했다. 텐터 연신기를 사용하여, 상기 3층의 겔상 시트를 118℃에서 동시 2축 연신하여, 길이 방향(MD)과 횡 방향(TD) 모두에서 연신 배율이 5x가 되도록 했다. 연신된 3층의 겔상 시트를 세척하고, 통풍 건조한 다음, 텐터에 고정하고 115℃에서 10분간 열-고정 처리를 행하여, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막 구조의 ABA 막을 형성했다.
- [0169] 실시예 3
- [0170] M_w 가 9.0×10^5 이고 용해열이 109.7 J/g이고, 분자량이 5×10^4 이하인 비율과 분자량이 1.5×10^6 이상인 비율이 1.2질량%인 프로필렌 호모폴리머를 사용한 것, 폴리올레핀 조성물을 1.4질량%의 UHMWPE, 68.6질량%의 HDPE 및 30질량%의 PP로 변경한 것, 그리고 제2 폴리올레핀 용액층의 두께를 다층막의 총 두께의 50%로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조하였다.
- [0171] 실시예 4
- [0172] 실시예 3에서와 동일한 프로필렌 호모폴리머를 사용하고, 제2 폴리올레핀 용액층의 두께를 다층막의 총 두께의 40%로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0173] 실시예 5
- [0174] 실시예 3에서와 동일한 프로필렌 호모폴리머를 사용한 것, 폴리올레핀 조성물을 0.6질량%의 UHMWPE, 29.4질량%의 HDPE 및 70질량%의 PP로 변경한 것, 그리고 제2 폴리올레핀 용액층의 두께를 다층막의 총 두께의 30%로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조하였다.
- [0175] 실시예 6
- [0176] M_w 가 18.2×10^5 이고 용해열이 107.2 J/g이고, 분자량이 5×10^4 이하인 비율이 0.08질량%인 프로필렌 호모폴리머를 사용한 것과, 제2 폴리올레핀 용액층의 두께를 다층막의 총 두께의 25%로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와

동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조하였다.

- [0177] 실시예 7
- [0178] 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 2층 시트 형성 T-다이로 공급하여 제1 폴리올레핀 용액층과 제2 PO 용액층을 가진 압출물을 형성하고, 제2 폴리올레핀 용액층의 두께를 다층막의 총 두께의 20%로 변경한 것 이외에는, 실시예 6과 동일한 방법으로 폴리올레핀 2층 미세 다공막 구조 AB를 제조했다.
- [0179] 실시예 8
- [0180] 폴리에틸렌 수지로서 M_w 가 1.2×10^6 인 UHMWPE만을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 폴리올레핀 용액을 제조하고, 폴리프로필렌으로서 실시예 3과 동일한 프로필렌 호모폴리머를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제2 폴리올레핀 용액을 제조했다. 얻어지는 폴리올레핀 용액을 사용하고, 제2 폴리올레핀 용액층의 두께를 다층막의 총 두께의 15%로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0181] 실시예 9
- [0182] 폴리에틸렌 수지로서 HDPE만을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제1 폴리올레핀 용액을 제조하고, 폴리프로필렌으로서 실시예 3과 동일한 프로필렌 호모폴리머를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 제2 폴리올레핀 용액을 제조했다. 상기 조성물은 1질량%의 UHMWPE, 49질량%의 HDPE 및 50질량%의 PP를 포함했다. 얻어지는 폴리올레핀 용액을 사용하고, 제2 폴리올레핀 용액층의 두께를 다층막의 총 두께의 15%로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0183] 실시예 10
- [0184] 폴리프로필렌으로서 실시예 3과 동일한 프로필렌 호모폴리머를 사용하고, 폴리올레핀 조성물이 50질량%의 HDPE 및 50질량%의 PP를 포함하고 UHMWPE를 포함하지 않은 것, 그리고 제2 폴리올레핀 용액층의 두께를 다층막의 총 두께의 10%로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0185] 실시예 11
- [0186] 폴리올레핀 조성물이 M_w 가 1.2×10^6 인 UHMWPE 20질량% 및 실시예 3에서와 동일한 프로필렌 호모폴리머 80질량%를 포함하고, HDPE를 사용하지 않은 것, 그리고 제2 폴리올레핀 용액층의 두께를 다층막의 총 두께의 10%로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0187] 실시예 12
- [0188] M_w 가 6.9×10^5 이고 용해열이 109.6 J/g이고, 분자량이 5×10^4 이하인 비율이 4.2질량%인 프로필렌 호모폴리머를 폴리프로필렌으로서 사용한 것, 그리고 제2 폴리올레핀 용액층의 두께를 다층막의 총 두께의 10%로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0189] 비교예 1
- [0190] M_w 가 3.0×10^5 이고 용해열이 90.4 J/g이고, 분자량이 5×10^4 이하인 비율이 4.9질량%인 프로필렌 호모폴리머를 폴리프로필렌으로서 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조하고자 시도했다. 그러나, 폴리프로필렌의 분산성이 불량하여, 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 연신했을 때 파괴되었다.
- [0191] 비교예 2
- [0192] M_w 가 6.8×10^5 이고 용해열이 94.6 J/g이고, 분자량이 5×10^4 이하인 비율이 8.4질량%인 프로필렌 호모폴리머를 폴리프로필렌으로서 사용한 것, 그리고 제2 폴리올레핀 용액층의 두께를 다층막의 총 두께의 50%로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0193] 비교예 3
- [0194] M_w 가 15.6×10^5 이고 용해열이 78.4 J/g이고, 분자량이 5×10^4 이하인 비율이 1.2질량%인 프로필렌 호모폴리머를 폴리프로필렌으로서 사용한 것, 그리고 제2 폴리올레핀 용액층의 두께를 다층막의 총 두께의 50%로 변경한 것

이외에는, 실시예 2와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.

비교예 4

실시예 4의 제2 폴리올레핀 용액과 동일한 조성 및 농도를 가진 폴리올레핀 용액을 제조했다. 이 폴리올레핀 용액을 T-다이로부터 압출한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀 미세 다공막을 제조했다.

실시예 1~12 및 비교예 1~4에서 제조된 폴리올레핀 (다층) 미세 다공막의 성질을 하기 방법에 의해 측정했다.

(1) 평균 두께(μm)

폴리올레핀 (다층) 미세 다공막의 두께를 95mmx95mm의 면적 내 5개 지점에서 접촉 두께 측정기(Mitsutoyo Corporation 제조, Litematic)에 의해 측정하고, 평균하였다.

(2) 공기 투과성(sec/100cc/20 μm)

두께가 T_1 인 폴리올레핀 (다층) 미세 다공막에 대하여 측정한 공기 투과성 P_1 을 공기 투과성 테스터(Asahi Seiko Ltd. 제조, EGO-1T)를 사용하여, 식: $P_2=(P_1 \times 20)/T_1$ 에 의해, 두께를 20 μm 로 했을 때의 공기 투과성 P_2 로 환산하였다.

(3) 공극률(%)

중량법에 의해 측정하였다.

(4) 핀 천공 강도(mN/20 μm)

단부가 구면(곡률 반경 R: 0.5mm)인 직경 1mm의 침으로, 두께가 T_1 인 폴리올레핀 (다층) 미세 다공막을 2mm/초의 속도로 찔렀을 때의 최대 하중을 측정하였다. 측정된 최대 하중 L_1 을, 식: $L_2=(L_1 \times 20)/T_1$ 에 의해, 두께가 20 μm 일 때의 최대 하중 L_2 로 환산하여, 핀 천공 강도로 하였다.

(5) 섯다운 온도

서모메카니컬 분석기(Seiko Instruments Inc. 제품, TMA/SS6000)를 사용하여, 10mm(TD)x3mm(MD) 크기의 시편을, 2gf의 일정한 하중으로 길이 방향으로 당기면서, 실온으로부터 5 $^{\circ}\text{C}$ /분의 속도로 가열하고, 시편의 융점 근방에서 관찰한 샘플 길이의 변곡점(inflexion point)에서의 온도를 "섯다운 온도"로 정의했다. (예로서 도 4 참조).

(6) 멜트다운 온도($^{\circ}\text{C}$)

5cmx5cm 크기의 폴리올레핀 (다층) 미세 다공막을 각각 직경이 12mm인 원형 개구부를 가진 2개의 블록 사이에 삽입하고, 직경이 10mm인 텅스텐 카바이드 볼을 폴리올레핀 (다층) 미세 다공막의 원형 개구부에 올려 놓았다. 5 $^{\circ}\text{C}$ /분의 온도 상승 속도로 가열되는 상태에서, 용융에 의해 폴리올레핀 (다층) 미세 다공막이 파열되는 온도를 측정했다.

표 1

번호		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
수지 조성물					
폴리에틸렌 수지					
UHMWPE	$M_w^{(1)}$	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6
	질량%	18	18	18	18
HDPE	$M_w^{(1)}$	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5
	질량%	82	82	82	82

폴리올레핀 조성물					
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6
	질량%	1	1	1.4	1
HDPE	Mw ⁽¹⁾	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5
	질량%	49	49	68.6	49
PP	Mw ⁽¹⁾	10.1×10^5	10.1×10^5	9.0×10^5	9.0×10^5
	Mw/Mn ⁽¹⁾	4.3	4.3	2.4	2.4
	LMWF ⁽²⁾	4.3	4.3	1.2	1.2
	융해열(J/g)	108.2	108.2	109.7	109.7
	질량%	50	50	30	50
제조 조건					
PE 수지의 농도(질량%)		25	25	25	25
PO 조성물의 농도(질량%)		35	35	35	35
압출물의 층 구조 ⁽³⁾		-	(I)/(II) /(I)	(I)/(II) /(I)	(I)/(II) /(I)
제2층 두께/총 압출물(%)		15 ⁽⁶⁾	15	50	40
연신: 제1 겔상 시트 (MDxTD) ⁽⁴⁾ /온도(℃)		5×5/118	-/-	-/-	-/-
제2 겔상 시트 (MDxTD) ⁽⁴⁾ /온도(℃)		5×5/118	-/-	-/-	-/-
다층 겔상 시트 (MDxTD) ⁽⁴⁾ /온도(℃)		-/-	5×5/118	5×5/118	5×5/118
열-고정 처리					
제1 미세다공막 온도(℃)/시간(분)		122/10	-/-	-/-	-/-
제2 미세다공막 온도(℃)/시간(분)		122/10	-/-	-/-	-/-
다층 미세다공막 온도(℃)/시간(분)		-/-	125/10	125/10	125/10
적층: 온도(℃)		100	-	-	-
압력(MPa)		0.5	-	-	-
층 구조 ⁽⁵⁾		(I)/(II)/(I)	-	-	-
성질					
평균 두께(μm)		25	25	25	25
공기 투과성(sec/100cm ³ /20μm)		732	883	759	796
공극률(%)		31.6	27.6	29.7	27.0
핀 천공 강도: (gf/20μm)		542	575	516	527
(mN/20μm)		5.313	5.635	5.056	5.165
첫다운 온도(℃)		132.0	132.1	132.0	131.9
멜트다운 온도(℃)		175.4	173.8	170.0	175.3

[0212] 표 1(계속)

[0213]

번호	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
수지 조성물				
폴리에틸렌 수지				
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6
	질량%	18	18	100
HDPE	Mw ⁽¹⁾	3.0×10^5	3.0×10^5	-
	질량%	82	82	-

폴리올레핀 조성물					
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6
	질량%	0.6	1	1	1
HDPE	Mw ⁽¹⁾	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5
	질량%	29.4	49	49	49
PP	Mw ⁽¹⁾	9.0×10^5	18.2×10^5	18.2×10^5	9.0×10^5
	Mw/Mn ⁽¹⁾	2.4	2.6	2.6	2.4
	LMWF ⁽²⁾	1.2	0.08	0.08	1.2
	융해열(J/g)	109.7	107.2	107.2	109.7
	질량%	70	50	50	50
제조 조건					
PE 수지의 농도(질량%)		25	25	25	25
PO 조성물의 농도(질량%)		35	35	35	35
압출물의 층 구조 ⁽³⁾		(I)/(II) /(I)	(I)/(II) /(I)	(I)/(II) /(I)	(I)/(II) /(I)
제2층 두께/총 압출물(%)		30	20	25	15
연신: 제1 겔상 시트					
	(MDxTD) ⁽⁴⁾ /온도(℃)	-/-	-/-	-/-	-/-
제2 겔상 시트					
	(MDxTD) ⁽⁴⁾ /온도(℃)	-/-	-/-	-/-	-/-
다층 겔상 시트					
	(MDxTD) ⁽⁴⁾ /온도(℃)	5×5/118	5×5/118	5×5/118	5×5/118
열-고정 처리					
	제1 미세다공막 온도(℃)/시간(분)	1-/-	-/-	-/-	-/-
	제2 미세다공막 온도(℃)/시간(분)	-/-	-/-	-/-	-/-
	다층 미세다공막 온도(℃)/시간(분)	125/10	125/10	125/10	125/10
적층: 온도(℃)		-	-	-	-
	압력(MPa)	-	-	-	-
	층 구조 ⁽⁵⁾	-	-	-	-
성질					
평균 두께(μm)		25	25	25	25
공기 투과성(sec/100cm ² /20μm)		977	954	986	457
공극률(%)		27.2	27.3	27.8	37.8
핀 천공 강도: (gf/20μm)		550	543	537	555
	(mN/20μm)	5,390	5,321	5,282	5,439
첫다운 온도(℃)		132.0	132.0	132.2	131.8
멜트다운 온도(℃)		174.6	171.0	171.2	174.3

표 1(계속)

번호		실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
수지 조성물					
폴리에틸렌 수지					
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾	-	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6
	질량%	-	18	18	18
HDPE	Mw ⁽¹⁾	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5
	질량%	100	82	82	82

폴리올레핀 조성물					
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾	2.5×10^6	-	1.2×10^6	2.5×10^6
	질량%	1	-1	20	1
HDPE	Mw ⁽¹⁾	3.0×10^5	3.0×10^5	-	3.0×10^5
	질량%	49	50	-	49
PP	Mw ⁽¹⁾	9.0×10^5	9.0×10^5	9.0×10^5	6.9×10^5
	Mw/Mn ⁽¹⁾	2.4	2.4	2.4	3.4
	LMWF ⁽²⁾	1.2	1.2	1.2	.2
	융해열(J/g)	109.7	109.7	109.7	109.6
	질량%	50	50	80	50
제조 조건					
PE 수지의 농도(질량%)		25	25	25	25
PO 조성물의 농도(질량%)		35	35	35	35
압출물의 층 구조 ⁽³⁾		(I)/(II) /(I)	(I)/(II) /(I)	(I)/(II) /(I)	(I)/(II) /(I)
제2층 두께/총 압출물(%)		15	10	10	10
연신: 제1 겔상 시트					
	(MDxTD) ⁽⁴⁾ /온도(℃)	-/-	-/-	-/-	-/-
제2 겔상 시트					
	(MDxTD) ⁽⁴⁾ /온도(℃)	-/-	-/-	-/-	-/-
다층 겔상 시트					
	(MDxTD) ⁽⁴⁾ /온도(℃)	5×5/118	5×5/118	5×5/118	5×5/118
열-고정 처리					
	제1 미세다공막 온도(℃)/시간(분)	1-/-	-/-	-/-	-/-
	제2 미세다공막 온도(℃)/시간(분)	-/-	-/-	-/-	-/-
	다층 미세다공막 온도(℃)/시간(분)	125/10	125/10	125/10	125/10
적층: 온도(℃)		-	-	-	-
	압력(MPa)	-	-	-	-
	층 구조 ⁽⁵⁾	-	-	-	-
성질					
평균 두께(μm)		25	25	25	25
공기 투과성(sec/100cm ² /20μm)		422	845	882	835
공극률(%)		38.5	26.0	27.0	26.6
핀 천공 강도: (gf/20μm)		534	567	546	553
	(mN/20μm)	5,233	5,557	5,351	5,419
첫다운 온도(℃)		132.0	132.0	132.1	132.0
멜트다운 온도(℃)		174.3	177.4	179.2	1740.8

표 1(계속)

번호		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
수지 조성물					
폴리에틸렌 수지					
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾	2.5×10^6	2.5×10^6	2.5×10^6	-
	질량%	18	18	18	-
HDPE	Mw ⁽¹⁾	3.0×10^5	3.0×10^5	3.0×10^5	-
	질량%	82	82	82	-

폴리올레핀 조성물					
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.5×10 ⁶
	질량%	1	1	1	1
HDPE	Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵
	질량%	49	49	49	49
PP	Mw ⁽¹⁾	3.0×10 ⁵	6.8×10 ⁵	15.6×10 ⁵	9.0×10 ⁵
	Mw/Mn ⁽¹⁾	4.9	5.9	3.2	2.4
	LMWF ⁽²⁾	4.9	8.4	1.2	1.2
	융해열(J/g)	94.6	94.6	78.4	109.7
	질량%	50	50	50	50
제조 조건					
PE 수지의 농도(질량%)		25	25	25	-
PO 조성물의 농도(질량%)		35	35	35	35
압출물의 층 구조 ⁽³⁾		(I)/(II) /(I)	(I)/(II) /(I)	(I)/(II) /(I)	-
제2층 두께/총 압출물(%)		40	50	50	100
연신: 제1 겔상 시트					
	(MD×TD) ⁽⁴⁾ /온도(℃)	-/-	-/-	-/-	-/-
제2 겔상 시트					
	(MD×TD) ⁽⁴⁾ /온도(℃)	-/-	-/-	-/-	5×5/118
다층 겔상 시트					
	(MD×TD) ⁽⁴⁾ /온도(℃)	5×5/118	5×5/118	5×5/118	-
열-고정 처리					
	제1 미세다공막 온도(℃)/시간(분)	-/-	-/-	-/-	-/-
	제2 미세다공막 온도(℃)/시간(분)	-/-	-/-	-/-	125/10
	다층 미세다공막 온도(℃)/시간(분)	-/-	125/10	125/10	-/-
적층: 온도(℃)		-	-	-	-
	압력(MPa)	-	-	-	-
	층 구조 ⁽⁵⁾	-	-	-	-
성질					
평균 두께(μm)		-	25	25	20
공기 투과성(sec/100cm ² /20μm)		-	529	1,434	653
공극률(%)		-	43.6	25	36.7
핀 천공 강도: (gf/20μm)		-	327	569	257
	(mN/20μm)	-	3,204	5,576	2,519
첫다운 온도(℃)		-	132.0	132.1	132.0
멜트다운 온도(℃)		-	164.3	163.2	177.0

주:

(1) Mw, Mn 및 Mw/Mn은 각각 중량 평균 분자량, 수 평균 분자량 및 분자량 분포를 나타낸다.

(2) LMWF는 분자량이 5×10⁴ 이하(질량%)인 저분자량 비율을 나타낸다.

(3) (I)은 제1 폴리올레핀 용액을 나타내고, (II)는 제2 폴리올레핀 용액을 나타낸다.

(4) (MD×TD)는 길이 방향(MD) 및 횡 방향(TD)의 배율을 나타낸다.

(5) 적층체의 층 구조로서, (I)은 제1 폴리올레핀 미세 다공막을 나타내고, (II)는 제2 폴리올레핀 미세 다공막을 나타낸다.

(6) 적층된 다층 다공막에 대한 제2층의 두께비.

표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1~12의 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 적절히 밸런스를 이룬 공기 투과성,

공극률, 핀 천공 강도, 섯다운 성질, 및 멜트다운 성질을 가졌다. 이에 반해, 비교예 2의 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 실시예 1~12에 비해 멜트다운 성질이 불량하여, 본 발명자들의 판단으로는 분자량이 5×10^4 이하인 비율이 폴리프로필렌의 5질량%보다 많았기 때문으로 생각한다. 폴리프로필렌이 90J/g 미만의 용해열을 가진 비교예 3의 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 실시예 1~12에 비해 공기 투과성 및 멜트다운 성질이 불량했다. 또한, 폴리에틸렌 수지의 제1 다공층이 없는 비교예 4의 폴리올레핀 미세 다공막은 실시예 1~12에 비해 핀 천공 강도가 불량했다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 전형적인 DSC 곡선의 일례를 나타내는 그래프이다.

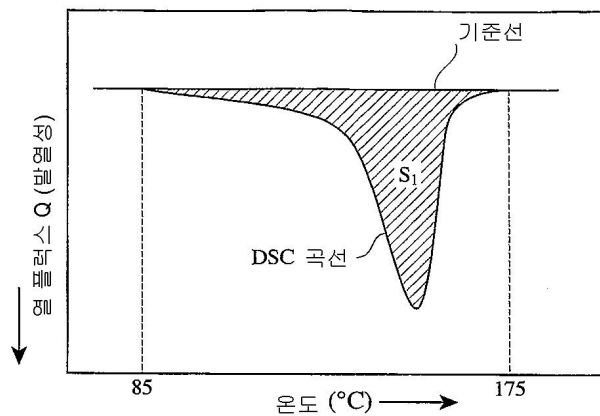
[0029] 도 2는 전형적인 GPC 곡선의 일례를 나타내는 그래프이다.

[0030] 도 3은 도 2에서와 동일한 GPC 곡선을 나타내는 그래프로써, 여기서는 저분자량 부분이 격자선으로 표시되어 있다.

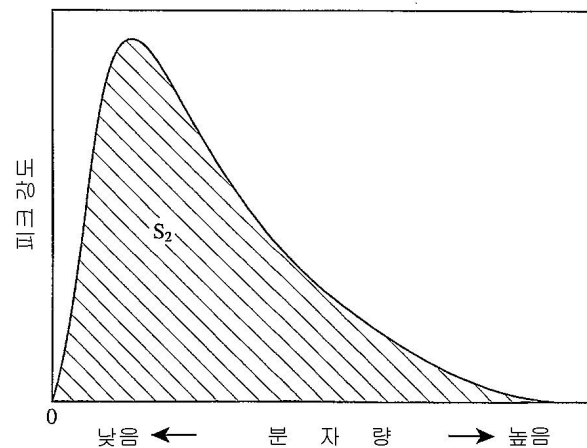
[0031] 도 4는 전형적인 TMA 측정의 일례를 나타내는 그래프로써, 섯다운 온도가 화살표로 나타나 있다.

도면

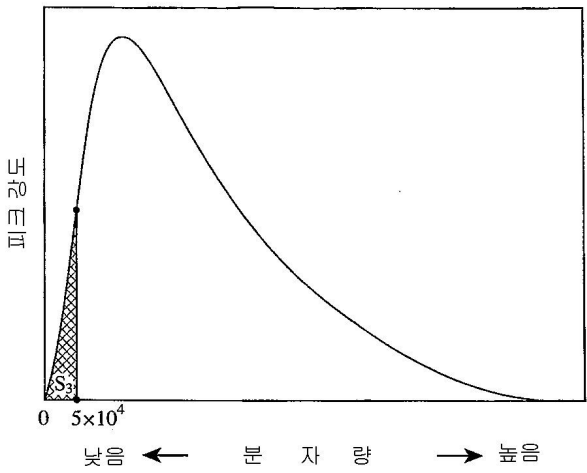
도면1



도면2



도면3



도면4

