



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월27일  
 (11) 등록번호 10-1690101  
 (24) 등록일자 2016년12월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 2/16* (2006.01) *H01M 2/14* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-7024903  
 (22) 출원일자(국제) 2010년04월12일  
 심사청구일자 2015년02월16일  
 (85) 번역문제출일자 2011년10월21일  
 (65) 공개번호 10-2012-0017413  
 (43) 공개일자 2012년02월28일  
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2010/000938  
 (87) 국제공개번호 WO 2010/128370  
 국제공개일자 2010년11월11일  
 (30) 우선권주장  
 09162567.3 2009년06월12일  
 유럽특허청(EPO)(EP)  
 61/175,159 2009년05월04일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US20080057388 A1\*  
 KR1020080028444 A\*  
 WO2008069533 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 21 항

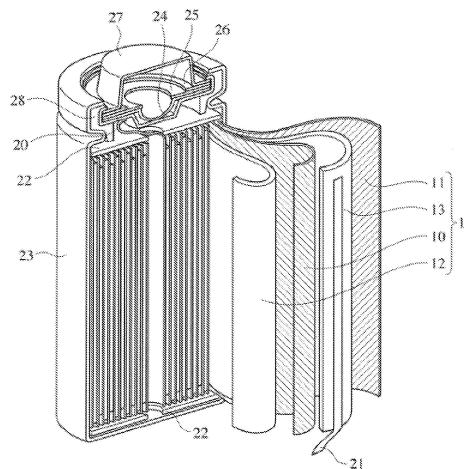
심사관 : 이옥주

(54) 발명의 명칭 미세다공막, 이러한 막의 제조 방법 및 사용 방법

**(57) 요 약**

본 발명은 전지 세퍼레이터 필름으로서의 사용에 바람직한 다층 미세다공성 폴리머막에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 막의 제조 방법, 전지 세퍼레이터 필름으로서 이러한 막을 함유하는 전지, 이러한 전지의 제조 방법, 및 이러한 전지의 사용 방법에 관한 것이다.

**대 표 도 - 도1**



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

$1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw를 갖는 폴리프로필렌을 포함하는 다층 미세다공막으로서:

적어도 하나의 평면 방향으로의 9.5% 이하의 30분간의 130°C에서의 열 수축 및 400초/100cm<sup>2</sup>/20μm 이하의 정규화 투기도를 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

30분간의 130°C에서의 막의 TD 열수축은 5% 이하인 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

8시간 동안의 105°C에서의 막의 TD 열수축은 0.5% 이하인 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

8시간 동안의 105°C에서의 막의 TD 열수축은 0.25% 이하인 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 1 층, 제 3 층, 및 상기 제 1 층과 상기 제 3 층 사이에 위치하는 제 2 층을 포함하고,

(a) 상기 제 1 층은 제 1 층의 중량에 대하여 1중량%~20중량%의  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 포함하고,

(b) 상기 제 3 층은 제 3 층의 중량에 대하여 1중량%~20중량%의  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 포함하며,

(c) 상기 제 2 층은 제 2 층의 중량에 대하여 40중량% 이하의 폴리프로필렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 제 1 층은 제 1 층의 중량에 대하여 80중량%~99중량% 범위의 양의  $1.0 \times 10^6$  이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 더 포함하고;

상기 제 3 층은 제 3 층의 중량에 대하여 80중량%~99중량% 범위의 양의  $1.0 \times 10^6$  이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 더 포함하며;

상기 제 2 층은 폴리에틸렌을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서,

상기 제 2 층은 5중량%~40중량%의 폴리프로필렌, 0중량%~10중량%의  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 60중량%~95중량%의  $1.0 \times 10^6$  이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌(중량%는 상기 제 2 층의 중량 기준임)을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

**청구항 9**

제 6 항에 있어서,

- (a) 상기 제 2 층은 상기 제 1 층 및 상기 제 3 층과 평면 접촉하고 있고,
- (b) 막의 전체 두께는 3미크론~200미크론 범위이며,
- (c) 상기 제 1 층 및 상기 제 3 층은 서로 동일한 폴리에틸렌을 동일한 양으로 포함하고,
- (d) 상기 제 2 층은 막의 전체 두께의 5%~15%의 두께를 가지며,
- (e) 상기 제 1 층 및 상기 제 3 층은 서로 동일한 두께를 갖고, 상기 제 1 층 및 상기 제 3 층의 두께는 각각 막의 전체 두께의 42.5%~47.5% 범위인 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

(1) 400초/100cm<sup>2</sup>/20μm 이하의 정규화 투기도, (2) 25% 이상의 다공도, (3) 2,600mN/20μm 이상의 정규화 천공 강도, (4) 55,000kPa 이상의 MD 인장 강도, (5) 75,000kPa 이상의 TD 인장 강도, (6) 150% 이상의 MD 인장 신장, (7) 150% 이상의 TD 인장 신장, (8) 170°C 이상의 파열 온도, (9) 140°C 이하의 셋다운 온도 중 1개 이상을 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리프로필렌의  $\Delta H_m$ 은 110J/g~120J/g 범위인 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

**청구항 12**

(a) 제 1 층의 중량에 대하여 1중량%~20중량%의  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 제 1 층의 중량에 대하여 80중량%~99중량%의  $1.0 \times 10^6$  이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 각각 포함하는 제 1 층과 제 3 층; 및

(b) 5중량%~40중량%의  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw를 갖는 폴리프로필렌, 0중량% 이상~10중량%의  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 60중량%~95중량%의  $1.0 \times 10^6$  이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌(중량%는 제 2 층의 중량 기준임)을 포함하는 상기 제 1 층과 상기 제 3 층 사이에 위치하는 제 2 층을 포함하는 막으로서:

0중량% 초과~10중량%의 총 폴리프로필렌 함량, 300초/100cm<sup>2</sup>/20μm 이하의 정규화 투기도 및 5% 이하의 30분간의 130°C에서의 TD 열수축을 갖는 것을 특징으로 하는 막.

**청구항 13**

(a) 적어도 제 1 층 및 제 2 층을 포함하는 다층 층상 압출물을 적어도 하나의 평면 방향으로 연신하는 공정으로서, 상기 제 1 층은 제 1 폴리올레핀과 적어도 제 1 희석제를 포함하고, 상기 제 2 층은 제 2 폴리올레핀과 적어도 제 2 희석제를 포함하며, 상기 제 2 폴리올레핀은 제 2 폴리올레핀의 중량에 대하여 1중량%~40중량% 범위의 양의 폴리프로필렌을 포함하고, 상기 폴리프로필렌은  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw 및 110J/g 이상의  $\Delta H_m$ 을 갖는 공정;

(b) 상기 제 1 희석제 및 상기 제 2 희석제의 적어도 일부를 연신 압출물로부터 제거하여 MD에 따른 제 1 길이

및 TD에 따른 제 1 폭을 갖는 건조막을 조제하는 공정;

(c) 상기 건조막을 제 1 폭으로부터 1.1~1.8 범위의 제 2 배율로 제 1 폭보다 넓은 제 2 폭으로 TD 연신하는 공정; 이어서

(d) 상기 제 2 폭을 상기 제 1 폭으로부터 제 1 폭의 1.1배~1.6배까지의 범위로부터 선택되는 배율이며, 제 2 폭보다 좁은 폭인 제 3 폭으로 축소시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

제 13 항에 있어서,

(i) 상기 제 1 폴리올레핀은 80중량%~99중량% 범위의 양의 제 1 폴리에틸렌 및 1중량%~20중량% 범위의 양의 제 2 폴리에틸렌(중량%는 제 1 폴리올레핀의 중량 기준임)을 포함하며, 상기 제 1 폴리에틸렌은  $1.0 \times 10^6$  이하의 M<sub>w</sub>를 갖고, 제 2 폴리에틸렌은  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 M<sub>w</sub>를 가지며,

(ii) 상기 제 2 폴리올레핀은 5중량%~40중량% 범위의 양의 폴리프로필렌을 포함하고, (i) 60중량%~90중량% 범위의 양의  $1.0 \times 10^6$  이하의 M<sub>w</sub>를 갖는 제 1 폴리에틸렌 및 (ii) 0중량%~10중량% 범위의 양의  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 M<sub>w</sub>를 갖는 제 2 폴리에틸렌(중량%는 제 2 폴리올레핀의 중량 기준임)을 더 포함하며,

(iii) 상기 제 1 희석제는 상기 제 1 폴리올레핀과 상기 제 1 희석제의 혼합물의 중량에 대하여 60중량%~80중량% 범위의 양으로 압출물의 제 1 층 중에 존재하고, 또한

(iv) 상기 제 2 희석제는 상기 제 2 폴리올레핀과 상기 제 2 희석제의 혼합물의 중량에 대하여 60중량%~80중량% 범위의 양으로 압출물의 제 2 층 중에 존재하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

#### 청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 압출물은 제 3 폴리올레핀을 포함하는 제 3 층을 더 포함하고, 상기 제 3 폴리올레핀은 80중량%~99중량% 범위의 양의 제 1 폴리에틸렌 및 1중량%~20중량% 범위의 양의 제 2 폴리에틸렌(중량%는 제 3 폴리올레핀의 중량 기준임)을 포함하며, 상기 제 1 폴리에틸렌은  $1.0 \times 10^6$  이하의 M<sub>w</sub>를 갖고, 상기 제 2 폴리에틸렌은  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 M<sub>w</sub>를 갖는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

#### 청구항 17

제 16 항에 있어서,

(i) 상기 압출물은 3층 압출물이고;

(ii) 상기 제 2 층은 상기 제 1 층과 상기 제 3 층 사이에 위치하고, 상기 제 1 층 및 상기 제 3 층과 평면 접촉하고;

(iii) 상기 제 1 폴리올레핀과 상기 제 3 폴리올레핀의 종류 및 함유량은 동일하며;

(iv) 상기 제 2 층은 압출물의 전체 두께의 5%~15%의 두께를 가지며; 또한

(v) 상기 제 1 층 및 상기 제 3 층은 동일한 두께를 갖고, 상기 제 1 층 및 상기 제 3 층의 두께는 각각 압출물의 전체 두께의 42.5%~47.5% 범위인 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

#### 청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 제 1 희석제 및 상기 제 2 희석제는 노난, 데칸, 테칼린, 및 유동 파라핀 중 독립적으로 선택되는 1개 이상인 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

**청구항 19**

제 13 항에 있어서,

상기 공정(a)의 연신은 상기 압출물의 MD 치수 및 TD 치수를 동시에 증대시킴으로써 행해지는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

**청구항 20**

애노드, 캐소드, 전해질, 및  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는  $M_w$ 를 갖는 폴리프로필렌을 포함하는 다층 미세다공막을 포함하는 전지로서:

상기 다층 미세다공막은 9.5% 이하의 적어도 1개의 평면 방향으로의 30분간의 130°C에서의 열수축 및 400초/100 cm<sup>2</sup> 이하의 정규화 투기도를 갖고, 적어도 상기 애노드를 상기 캐소드로부터 분리시키는 것을 특징으로 하는 전지.

**청구항 21**

제 20 항에 있어서,

상기 전해질은 리튬 이온을 함유하고, 2차 전지인 것을 특징으로 하는 전지.

**청구항 22**

1개 이상의 전기적, 전기 화학적 및/또는 전기 기계적으로 제 20 항 또는 제 21 항에 기재된 전지에 접속되어 전지 시스템을 형성하는 저항성 부품 및/또는 반응성 부품을 더 포함하고, 상기 전지는 상기 부품(1개 이상)의 전원의 소스 또는 싱크인 것을 특징으로 하는 전지 시스템.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서,

상기 적어도 1개의 부품은 전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차를 구동하기 위한 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지 시스템.

**청구항 24**

삭제

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은 전지 세퍼레이터 필름으로서의 사용에 바람직한 다층 미세다공성 폴리머막에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 막의 제조 방법, 전지 세퍼레이터 필름으로서 이러한 막을 함유하는 전지, 이러한 전지의 제조 방법, 및 이러한 전지의 사용 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 미세다공막은 예를 들면 리튬 1차 전지 및 2차 전지, 리튬 폴리머 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 카드뮴 전지, 니켈 아연 전지, 은 아연 2차 전지 등에 있어서의 전지 세퍼레이터로서 사용할 수 있다. 미세다공성 폴리올레핀막을 전지 세퍼레이터, 특히 리튬 이온 전지 세퍼레이터에 사용하는 경우, 막의 성질이 전지의 특성, 생산성, 및 성능에 현저한 영향을 미친다. 따라서, 미세다공막은 특히 고온에 있어서 열적 수축에 대하여 내성을 갖는 것이 바람직하다. 열적 수축(즉, 열 수축)에 대한 내성은 내부 단락에 대한 전지의 방어성을 향상시킬 수 있다.

[0003] 이러한 내부 단락은 특히 전지 세퍼레이터 필름의 가장자리 부근에 있어서의 치수 안정성의 손실과 관련이 있다. 필름의 셋다운 온도보다 높은 온도에서 필름의 폭이 축소한다고 하면 애노드와 캐소드가 접촉할 수도 있다. 이것은 특히 각기둥형 및 원통형 전지에 있어서의 경우이고, 여기에서 막 폭의 작은 변화라도 전지의 가장자리 또는 그 부근에서 애노드-캐소드 접촉을 초래할 수 있다.

[0004]

종래, 열 수축 성능은 약 105°C로 판정되어 왔지만, 미세다공막의 셋다운 온도는 전형적으로 130°C~140°C 범위이다. 따라서, 130°C에서의 열 수축 성능이 셋다운 조건 하에서의 성능보다 우수한 필름을 분류하기 위한 보다 우수한 지표일 수 있다. 그러나, 130°C에서의 열 수축 성능은 일반적으로 105°C에서의 막의 열 수축 성능만으로부터는 예측할 수 없다는 것이 발견되었다. 즉, 105°C에서 양호한 열 수축 성능을 나타내는 세퍼레이터가 반드시 130°C에서 충분한 성능을 가질 필요는 없을 것이다. 따라서, 130°C에서의 열 수축에 대한 내성이 향상된 전지 세퍼레이터 필름에 대한 요구가 여전히 존재하고 있다.

### 발명의 내용

[0005]

일 양상에 있어서, 본 발명의 실시형태는  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw를 갖는 폴리프로필렌을 포함하는 다층 미세다공막으로서, 적어도 하나의 평면 방향으로의 9.5% 이하의 130°C 열 수축 및 300초/100cm<sup>2</sup>/20μm 이하의 정규화 투기도를 갖는 다층 미세다공막을 제공한다. 특정 막은 (a) 제 1 층의 중량에 대하여 1중량%~20중량%의  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 제 1 층의 중량에 대하여 80중량%~99중량%의  $1.0 \times 10^6$  이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 각각 포함하는 제 1 층 및 제 3 층, (b) 5중량%~40중량%의  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw를 갖는 폴리프로필렌, 0중량%~10중량%의  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 60중량%~95중량%의  $1.0 \times 10^6$  이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌(중량%는 제 2 층의 중량 기준)을 포함하는 제 1 층 및 제 3 층 사이에 위치하는 제 2 층을 포함하고; 여기에서 상기 막은 0중량%~10중량%의 총 폴리프로필렌 함량, 300초/100cm<sup>2</sup>/20μm 이하의 정규화 투기도, 및 5% 이하의 130°C에서의 TD 열 수축을 갖는다.

[0006]

다른 양상에 있어서, 본 발명의 실시형태는 미세다공막의 제조 방법으로서, (a) 제 1 층은 제 1 폴리올레핀과 적어도 제 1 희석제를 포함하고, 제 2 층은 제 2 폴리올레핀과 적어도 제 2 희석제를 포함하며, 상기 제 2 폴리올레핀은 제 2 폴리올레핀의 중량에 대하여 1중량%~40중량% 범위의 양의 폴리프로필렌을 포함하고, 상기 폴리프로필렌은  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw 및 110J/g 이상의  $\Delta H_m$ 을 갖는 적어도 제 1 층 및 제 2 층을 포함하는 다층 층상 압출물을 MD 또는 TD 중 적어도 하나로 연신하는 공정, (b) 제 1 희석제 및 제 2 희석제의 적어도 일부를 연신 압출물로부터 제거하여 TD에 따른 제 1 폭을 갖는 건조막을 제조하는 공정, (c) 상기 막을 제 1 폭으로부터 약 1.1~약 1.8 범위의 제 2 배율만큼 제 1 폭보다 넓은 제 2 폭으로 TD로 연신하는 공정, 이어서 (d) 상기 제 2 폭을 제 1 폭~상기 제 1 폭의 약 1.1~약 1.6배 범위인 제 3 폭으로 축소시키는 공정을 포함하는 미세다공막의 제조 방법을 제공한다.

[0007]

또 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 애노드, 캐소드, 전해질, 및  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 Mw 및 112J/g 이상의  $\Delta H_m$ 을 갖는 폴리프로필렌을 포함하는 다층 미세다공막을 포함하는 전지로서, 상기 막이 9.5% 이하의 적어도 하나의 평면 방향으로의 130°C 열 수축 및 400초/100cm<sup>2</sup> 이하의 정규화 투기도를 갖고, 다층 미세다공막이 적어도 애노드를 캐소드로부터 분리시키는 전지를 제공한다. 이러한 전지 시스템은 전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차에의 동력 공급 등의 많은 용도에 있어서 사용할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0008]

도 1은 본 발명의 전극 어셈블리를 포함하는 원통형 리튬 이온 2차 전지의 일례를 나타내는 단면 사시도이다.

도 2는 도 1의 전지를 나타내는 단면도이다.

도 3은 도 2의 부분 A를 나타내는 확대 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009]

본 발명은 향상된 열 수축 특성, 즉 고온에서의 보다 우수한 치수 안정성을 갖는 미세다공막의 발견에 관한 것이다. 열 수축 특성의 향상은 비교적 낮은 온도(예를 들면, 110°C 이하, 이것은 종래 리튬 이온 전지의 작동 온도 범위 내이다)에서뿐만 아니라 비교적 높은 온도(예를 들면, 125°C 이상, 또는 135°C 이상, 예를 들면 리튬 이온 전지용 종래 전지 세퍼레이터 필름의 셋다운 온도 부근)에서도 관찰된다.

[0010]

### 다층 미세다공막의 구조 및 조성

[0011]

일 실시형태에 있어서, 미세다공막은 제 1 층 및 제 2 층을 포함한다. 제 1 층은 제 1 층 재료를 포함하고, 제 2 층은 독립적으로 선택되는 제 2 층 재료를 포함한다. 제 1 층 재료 및 제 2 층 재료는 예를 들면 독립적으로

선택되는 폴리올레핀일 수 있다. 예를 들면, 막은 막의 길이 및 폭에 따른 평면축과 거의 수직인 축방향 상방에서 보았을 경우에 평탄한 최상층, 및 이 최상층과 평행 또는 거의 평행인 평탄한 최하층을 갖는다. 다른 실시형태에 있어서, 다층 미세다공막은 3개 이상의 층, 예를 들면 제 1 층 및 제 3 층 및 상기 제 1 층과 상기 제 3 층 사이에 위치하는 제 2 층을 갖는 막을 포함한다. 제 3 층은 독립적으로 선택되는 제 3 층 재료를 포함할 수 있지만, 이것은 필수적인 것은 아니다. 다층 미세다공막이 3개 이상의 층을 갖는 경우, 적어도 1개의 층은 제 1 미세다공층 재료를 포함하고, 적어도 1개의 층은 제 2 미세다공층 재료를 포함한다. 일 실시형태에 있어서, 제 1 층 및 제 3 층은 실질적으로 동일한 폴리머 또는 폴리머의 혼합물로부터 제조된다(또한, 일반적으로는 그들을 포함한다)(예를 들면, 양쪽 모두 제 1 층 재료로부터 제조된다).

[0012] 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 3 층 사이에 위치하는 중간층(또는 "코어"층)인 3개의 층을 포함한다. 관련된 실시형태에 있어서, 다층 미세다공막은 추가의 층, 즉 2개의 스키너층 및 코어층 이외의 층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 막은 제 1 층과 제 3 층 사이에 추가의 코어층을 함유할 수 있다. 막은 피복된 막일 수 있고, 즉 제 1 층 및 제 3 층 위에 1개 이상의 추가의 층을 가지거나 또는 제 1 층 및 제 3 층으로서 1개 이상의 추가의 층이 도포될 수 있다. 일반적으로, 막의 제 2 층은 막의 전체 두께의 5%~15%의 두께를 갖고; 막의 제 1 층 및 제 3 층은 동일한 두께를 갖고, 제 1 층 및 제 3 층의 두께는 각각 막의 전체 두께의 42.5%~47.5% 범위이다.

[0013] 선택적으로, 코어층은 예를 들면 A/B/A 등의 적층 배치로 층이 대면하여 적층되는 1개 이상의 스키너층과 평면 접촉하고 있다. 막이 폴리올레핀을 함유하는 경우 막을 "폴리올레핀막"으로서 나타낼 수 있다. 막은 폴리올레핀만을 함유할 수 있지만, 이것은 필수적인 것은 아니고, 폴리올레핀막이 폴리올레핀 및 폴리올레핀이 아닌 재료를 함유하는 것은 본 발명의 범위 내이다. 바람직한 폴리올레핀은 각종 바람직한 프로세스, 예를 들면 크롬 촉매, Ziegler-Natta 촉매의 존재 하에서의 중합, 또는 1종 이상의 단일 부위 중합 촉매에 의한 중합에 의해 제조할 수 있다.

[0014] 이하, 제 1 층 재료 및 제 2 층 재료에 대해서 보다 상세하게 설명할 것이다.

[0015] 일 실시형태에 있어서, 제 1 층은 폴리에틸렌을 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. 폴리에틸렌은 2종 이상의 폴리에틸렌의 혼합물 등의 개별적인 폴리에틸렌의 혼합물 또는 리액터 블렌드일 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 폴리에틸렌은  $1.0 \times 10^6$  이하의 중량 평균 분자량("M<sub>w</sub>")을 갖는 제 1 폴리에틸렌 및  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 M<sub>w</sub>를 갖는 제 2 폴리에틸렌을 포함한다. 제 3 층 재료는  $1.0 \times 10^6$  이하의 M<sub>w</sub>를 갖는 제 1 폴리에틸렌 및  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 M<sub>w</sub>를 갖는 제 2 폴리에틸렌을 포함한다. 제 2 층 재료는 폴리프로필렌을 포함한다. 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. 폴리프로필렌은 2종 이상의 폴리프로필렌의 혼합물 등의 개별적인 폴리프로필렌의 혼합물 또는 리액터 블렌드일 수 있다. 예를 들면, 일 실시형태에 있어서 제 2 층 재료는  $1.0 \times 10^6$  이하의 M<sub>w</sub>를 갖는 제 1 폴리에틸렌,  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 M<sub>w</sub>를 갖는 폴리프로필렌, 및 선택적으로  $1.0 \times 10^6$ 을 초과하는 M<sub>w</sub>를 갖는 제 2 폴리에틸렌을 포함한다. 선택적으로, 제 2 층 재료 및 제 3 층 재료의 제 1 폴리에틸렌은 제 1 층 재료의 제 1 폴리에틸렌과 동일하다. 선택적으로, 제 2 층 재료 및 제 3 층 재료의 제 2 폴리에틸렌은 제 1 층 재료의 제 2 폴리에틸렌과 동일하다. 일 실시형태에 있어서, 제 1 층 재료 및 제 3 층 재료 중 어느 것도 0.5중량%를 초과하는 양의 폴리프로필렌을 함유하지 않는다. 관련된 실시형태에 있어서, 제 1 층 재료 및/또는 제 3 층 재료는 본질적으로 폴리에틸렌, 예를 들면 실질적으로 동일한 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌의 조합으로 이루어진다.

[0016] 일 실시형태에 있어서, 제 1 층 재료는 약 80중량%~약 99중량%, 예를 들면 92.5중량%~약 97.5중량%의 제 1 폴리에틸렌, 및 약 1중량%~약 20중량%, 특히 약 1중량%~약 5중량%의 제 2 폴리에틸렌(중량%는 제 1 층 재료의 중량 기준임)을 포함한다. 일 실시형태에 있어서, 제 3 층 재료의 폴리에틸렌은 제 1 층 재료와 거의 동일한 농도 범위의 실질적으로 동일한 폴리에틸렌 중에서 선택된다.

[0017] 일 실시형태에 있어서, 제 2 층 재료는 제 1 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 예를 들면 40중량% 이하의 폴리프로필

렌, 및 선택적으로 제 2 폴리에틸렌을 포함한다. 일 실시형태에 있어서, 미세다공막은 1.5~5중량%의 폴리프로필렌, 75~98중량%의 제 1 폴리에틸렌, 및 0 초과~5중량%의 제 2 폴리에틸렌(중량%는 제 2 층 재료의 중량 기준임)을 포함한다.

[0018] 미세다공막은 코폴리머, 무기종(규소 및/또는 알루미늄 원자를 함유하는 종 등) 및/또는 PCT 공개 WO2007/132942 및 WO2008/016174에 기재되어 있는 폴리머 등의 내열성 폴리머를 함유할 수 있지만, 이들은 필수적인 것은 아니다. 일 실시형태에 있어서, 막은 이러한 물질을 실질적으로 포함하지 않는다. 이 문맥에 있어서의 실질적으로 포함하지 않는다는 것은 미세다공막 중 이러한 물질의 양이 미세다공막을 제조하는데 사용되는 폴리머의 전체 중량에 대하여 1중량% 미만인 것을 의미한다.

[0019] 최종 미세다공막은 일반적으로 압출물을 제조하는데 사용되는 폴리머를 포함한다. 또한, 처리 중에 도입되는 소량의 희석제 또는 다른 종도 일반적으로 미세다공막의 중량에 대하여 1중량% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 처리 중에 폴리머의 분자량이 소량 저하되는 경우도 있지만, 이것은 허용 가능한 것이다. 일 실시형태에 있어서, 막 중의 폴리머의 M<sub>w</sub>는 막을 제조하는데 사용되는 폴리머의 M<sub>w</sub>의 예를 들면 약 10% 이하, 또는 약 1% 이하, 또는 약 0.1% 이하만큼 저하된다.

[0020] 이하, 폴리프로필렌, 제 1 폴리에틸렌 및 제 2 폴리에틸렌, 및 압출물 및 미세다공막을 제조하는데 사용되는 희석제에 대해서 보다 상세하게 설명할 것이다.

#### 미세다공막을 제조하는데 사용되는 재료

[0022] 일 실시형태에 있어서, 제 1 층 재료 및 제 3 층 재료는 제 1 희석제 및 제 1 폴리에틸렌 및 제 2 폴리에틸렌으로부터 조제되고; 제 2 층 재료는 제 2 희석제, 제 1 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 선택적으로 제 2 폴리에틸렌으로부터 조제된다. 선택적으로, 무기종(규소 및/또는 알루미늄 원자를 함유하는 종 등) 및/또는 PCT 공개 WO2007/132942 및 WO2008/016174(모두 그 전체가 참조에 의해 본 발명에 도입된다)에 기재되어 있는 폴리머 등의 내열성 폴리머를 이용하여 제 1 층 재료, 제 2 층 재료 및/또는 제 3 층 재료를 조제할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 이들 선택적 종은 사용하지 않는다.

#### A. 제 1 폴리에틸렌

[0024] 제 1 폴리에틸렌은  $1.0 \times 10^6$  이하, 예를 들면 약  $1.0 \times 10^5$ ~약  $9 \times 10^5$ , 예를 들면 약  $4 \times 10^5$ ~약  $8 \times 10^5$  범위의 M<sub>w</sub>를 갖는다. 선택적으로, 제 1 폴리에틸렌은 약 1~약 100, 예를 들면 약 3~약 20 범위의 분자량 분포("MWD")를 갖는다. 예를 들면, 제 1 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌("HPDE"), 중밀도 폴리에틸렌, 분기상 저밀도 폴리에틸렌, 또는 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌 중 1종 이상일 수 있다.

[0025] 일 실시형태에 있어서, 제 1 폴리에틸렌은 탄소 원자 10,000개당 0.2 이상, 예를 들면 탄소 원자 10,000개당 5 이상 또는 탄소 원자 10,000개당 10 이상의 말단 불포화기량을 갖는다. 말단 불포화기량은 예를 들면 PCT 공개 WO97/23554에 기재되어 있는 절차에 따라서 측정할 수 있다.

[0026] 일 실시형태에 있어서, 제 1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 호모폴리머 또는 (ii) 에틸렌과 10mol% 이하의 α-올레핀 등(예를 들면, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1 등)의 코모노머의 코폴리머 중 적어도 1개이다. 이러한 폴리머 또는 코폴리머는 Ziegler-Natta 촉매 프로세스, 크롬 촉매 프로세스, 또는 단일 부위 촉매 프로세스를 포함하는 임의의 편리한 중합법에 의해 제조할 수 있다. 선택적으로, 코모노머는 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥тен-1, 비닐아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 또는 스티렌, 또는 다른 모노머 중 1개 이상이다.

#### B. 제 2 폴리에틸렌

[0028] 제 2 폴리에틸렌은  $1.0 \times 10^6$  초과, 예를 들면  $1.0 \times 10^6$ ~약  $5 \times 10^6$  범위, 예를 들면 약  $1.2 \times 10^6$ ~약  $3 \times 10^6$ , 예를 들면 약  $2 \times 10^6$ 의 M<sub>w</sub>를 갖는다. 제 2 폴리에틸렌은 약 2~약 100, 예를 들면 약 3~약 10의 MWD를 갖는다. 예를 들면, 제 2 폴리에틸렌은 초고분자량 폴리에틸렌("UHMWPE")일 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 제 1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 호모폴리머 또는 (ii) 에틸렌과 10mol% 이하의 α-올레핀 등의 코모노머의 코폴리머 중 적어도 1개이다. 선택적으로, 코모노머는 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥тен-1, 비닐아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 또는 스티렌, 또는 다른 모노머 중 1개 이상이다. 이러한 폴리머 또는 코폴리머는 Ziegler-Natta 촉매 프로세스, 크롬 촉매 프로세스, 또는 단일 부위 촉매 프로세스를 포함하는 임의의 편리한 중합법에 의해 제조할 수 있다.

[0029] C. 폴리프로필렌

[0030] 선택적으로, 폴리프로필렌은 프로필렌과 10.0mol% 이하의 코모노머(1종 이상의  $\alpha$ -올레핀 등), 예를 들면 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥тен-1, 비닐아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 및 스티렌 등; 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔 등의 디올레핀; 및 다른 코모노머의 코폴리머를 포함한다.

[0031] 일 실시형태에 있어서, 폴리프로필렌은 그 자체가 1개 이상의 폴리프로필렌 호모폴리머 또는 코폴리머(랜덤 또는 블록)를 포함하는 제 1 폴리프로필렌을 포함한다. 제 1 폴리프로필렌은  $5 \times 10^5$  이상, 예를 들면 약  $5.0 \times 10^5$  ~ 약  $2.0 \times 10^6$ , 예를 들면 약  $1.1 \times 10^6$  ~ 약  $1.5 \times 10^6$ 의 Mw를 갖는다. 선택적으로, 폴리프로필렌은 100 이하, 예를 들면 약 1 ~ 약 50, 또는 2.0 ~ 6.0의 MWD; 및/또는 100.0J/g 이상, 예를 들면 110.0J/g ~ 120.0J/g, 예를 들면 약 113.0J/g ~ 119.0J/g 또는 114.0J/g ~ 약 116.0J/g의 융해열("ΔHm")을 갖는다. ΔHm은 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942에 기재되어 있는 바와 같이 JIS K7122에 따른 시차 주사 열량 측정을 이용하여 측정한다.

[0032] 선택적으로, 폴리프로필렌은 이하의 특성: (i) 폴리프로필렌은 이소택틱이다; (ii) 230°C의 온도 및 25초<sup>-1</sup>의 변형 속도에서 적어도 약 50,000Pa sec의 신장 점도; (iii) 적어도 약 160°C의 융해 피크(제 2 융해); 및/또는 (iv) 약 230°C의 온도 및 25초<sup>-1</sup>의 변형 속도에서 측정한 경우에 적어도 약 15의 Trouton 비 중 1개 이상을 갖는다.

[0033] 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 Mw 및 MWD는 시차 굴절률 검출기(DRI)를 구비한 고온 사이즈 배제 크로마토그래피, 또는 "SEC"(GPC PL 220, Polymer Laboratories)를 이용하여 측정한다. 측정은 "Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820(2001)"에 개시되어 있는 절차에 따라서 이루어진다. Mw 및 MWD를 측정하기 위해서 3개의 PLgel Mixed-B 컬럼(Polymer Laboratories 제품)을 사용한다. 폴리에틸렌에 관해서, 공칭 유량은 0.5cm<sup>3</sup>/분이고, 공칭 주입량은 300μl이며, 트랜스퍼 라인, 컬럼, 및 DRI 검출기는 145°C로 유지된 오븐 내에 포함되어 있다. 폴리프로필렌에 관해서는 공칭 유량은 1.0cm<sup>3</sup>/분이고, 공칭 주입량은 300μl이며, 트랜스퍼 라인, 컬럼, 및 DRI 검출기는 160°C로 유지된 오븐 내에 포함되어 있다.

[0034] 사용되는 GPC 용매는 약 1000ppm의 부틸화히드록시톨루엔(BHT)을 함유하는 여과된 Aldrich 시약 그레이드의 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)이다. TCB를 SEC에 도입하기 전에 온라인 탈기 장치로 탈기한다. SEC 용리액과 동일한 용매를 사용한다. 건조 폴리머를 유리 용기에 넣고, 소망량의 TCB 용매를 첨가하고, 이어서 이 혼합물을 160°C에서 연속적으로 교반하면서 약 2시간 동안 가열함으로써 폴리머 용액을 조제한다. 폴리머 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.

[0035] Mp("Mp"는 Mw에 있어서의 피크로스 정의됨)가 약 580 ~ 약 10,000,000 범위의 17종의 각각의 폴리스티렌 표준을 이용하여 작성한 검량선으로 컬럼 세트의 분리 효율을 교정한다. 폴리스티렌 표준은 Polymer Laboratories(Amherst, MA)로부터 입수한다. 각 PS 표준에 대해서 DRI 신호에 있어서의 피크에서의 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.

[0036] 미세다공막의 제조 방법

[0037] 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 다층 미세다공막은 2층막이다. 다른 실시형태에 있어서, 다층 미세다공막은 적어도 3개의 층을 갖는다. 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니지만, 주로 제 1 층 재료를 포함하는 제 1 층 및 제 3 층, 상기 제 1 층과 상기 제 3 층 사이에 위치하는 제 2 층 재료를 포함하는 제 2 층을 갖는 3층막에 관해서 미세다공막의 제조 방법을 설명한다.

[0038] 본 발명의 다층 미세다공막의 한 제조 방법은 예를 들면 압출물 또는 막, 예를 들면 단층 압출물 또는 단층 미세다공막의 적층 또는 공압출 등에 의한 층상화를 포함한다. 예를 들면, 제 1 층 재료를 포함하는 1개 이상의 층은 제 2 층 재료를 포함하는 1개 이상의 층, 예를 들면 제 2 층 재료를 포함하는 층(또는 복수개의 층)의 한 쪽 또는 양 쪽에 위치하는 제 1 층 재료를 포함하는 층과 함께 공압출할 수 있다.

[0039] 막의 제조 프로세스는 제 1 평면 방향(예를 들면, 압출의 기계 방향 또는 "MD") 및 직교하는 제 2 평면 방향(예를 들면, MD에 횡행하는 방향, 가로 방향 또는 "TD"라고 칭함)을 갖는 다층 압출물의 냉각과 관련이 있다. 압출물은 적어도 제 1 층, 제 2 층, 및 제 3 층을 포함할 수 있고, 여기에서 제 2 층은 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치한다. 압출물의 제 1 층 및 제 3 층은 제 1 층 재료 및 적어도 제 1 희석제를 포함하고, 압출물의 제 2 층

은 제 2 층 재료 및 적어도 제 2 희석제를 포함한다. 제 1 층 및 제 3 층은 스킨층이라고도 칭하는 압출물의 외 층일 수 있다. 당업자는 압출물의 제 3 층이 다른 층 재료, 예를 들면 제 3 층 재료로부터 형성될 수 있고, 제 1 층과는 다른 두께를 가질 수 있다는 것을 이해할 것이다. 또한, 이 프로세스는 냉각 압출물의 MD 및/또는 TD로의 연신, 및 제 1 희석제 및 제 2 희석제의 적어도 일부를 연신 압출물로부터 제거하여 제 1 평면 방향의 제 1 건조 길이 및 제 2 평면 방향의 제 1 건조 폭을 갖는 건조막을 제조하는 것과 관련이 있다. 이어서, 이 프로세스는 TD, 및 선택적으로 MD에 따라 건조막을 연신하여 최종막을 형성하는 것과 관련이 있다. 이하, 3층막을 제조하기 위한 실시형태를 보다 상세하게 설명할 것이다.

#### [0040] 제 1 층 재료와 제 1 희석제의 혼합

제 1 층 재료는 제 1 폴리에틸렌 및 선택적으로 제 2 폴리에틸렌을 예를 들면 건조 혼합 또는 용융 블렌드에 의해 혼합함으로써 제조된다. 혼합된 폴리머를 1종 이상의 희석제와 혼합하여 폴리머와 희석제의 혼합물을 형성해도 좋다. 폴리머는 폴리머 수지의 형태일 수 있다. 희석제는 예를 들면 제 1 층 재료의 폴리머용 용매일 수 있다. 희석제가 이러한 용매인 경우, 희석제는 막 형성 용매라고 칭할 수 있고, 폴리머와 희석제의 혼합물은 폴리머 용액, 예를 들면 폴리올레핀 용액이라고 칭할 수 있다. 제 1 층 재료와 희석제의 혼합물은 선택적으로 1종 이상의 산화 방지제 등의 첨가제를 함유할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 이러한 첨가제의 양은 폴리머와 희석제의 혼합물의 중량에 대하여 1중량%를 초과하지 않는다.

[0042] 선택적으로, 제 1 희석제는 실온에서 액체인 용매이다. 임의의 이론 또는 모델에 구속되지 않을 것을 기대하지만, 제 1 폴리올레핀 용액을 형성하기 위해 액체 용매를 사용하는 것은 비교적 높은 연신 배율로 압출물(일반적으로는 겔상 시트)의 연신을 행하는 것을 가능하게 하는 것으로 생각된다.

[0043] 본 발명의 희석제로서는 압출 온도에서 수지와 결합되어 단상을 형성할 수 있는 임의의 종을 사용해도 좋다. 희석제의 예로는 노난, 데칸, 데칼린 및 파라핀 오일 등의 지방족 또는 환상 탄화수소; 및 디부틸프탈레이트 및 디옥틸프탈레이트 등의 프탈산 에스테르가 열거된다. 40°C에서의 동적 점도가 20~200cSt인 파라핀 오일을 사용할 수 있다. 제 1 희석제, 혼합 조건, 압출 조건 등의 선택은 예를 들면 그 전체가 참조에 의해 본 발명에 도입되는 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 개시되어 있는 바와 동일할 수 있다.

[0044] 제 1 폴리올레핀 용액에 있어서 희석제와 제 1 층 재료의 혼합물 중의 제 1 희석제의 양은 중요한 것은 아니다. 일 실시형태에 있어서, 제 1 희석제의 양은 제 1 희석제와 제 1 층 재료의 혼합물의 중량에 대하여 20중량%~99중량%, 바람직하게는 60중량%~80중량% 범위이다. 희석제의 농도가 보다 높은 것은 본 발명에 기재되어 있는 소정 막의 열수축 성능의 향상에 일부 기여하는 것으로 생각된다.

#### [0045] 제 2 층 재료와 제 2 희석제의 혼합

[0046] 제 2 층 재료와 제 2 희석제는 제 1 층 재료와 제 1 희석제를 혼합하는데 사용된 방법과 동일한 방법에 의해 혼합할 수 있다. 예를 들면, 제 2 층 재료를 포함하는 폴리머는 제 1 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 선택적으로 제 2 폴리에틸렌을 용융 블렌딩함으로써 혼합할 수 있다. 제 2 희석제는 제 1 희석제와 동일한 희석제 중에서 선택할 수 있다. 또한, 제 2 희석제는 제 1 희석제와는 독립적으로 선택할 수 있고(또한 일반적으로는 독립적으로 선택됨), 희석제는 제 1 희석제와 동일할 수 있으며, 제 1 희석제를 제 1 폴리올레핀 용액에 사용하는 것과 동일한 상대 농도로 사용할 수 있다.

[0047] 일 실시형태에 있어서, 제 2 폴리올레핀 용액의 제조 방법은 혼합 온도가 폴리프로필렌의 융점( $T_m$ )~ $T_m$ +90°C 범위인 것이 바람직하다고 하는 점에서 제 1 폴리올레핀 용액의 조제 방법과는 다르다.

#### [0048] 압출

[0049] 일 실시형태에 있어서, 제 1 층 재료와 제 1 희석제의 혼합물은 제 1 압출기로부터 제 1 다이 및 제 3 다이로 안내되고, 제 2 층 재료와 제 2 희석제의 혼합물은 제 2 압출기로부터 제 2 다이로 안내된다. 시트 형태의 층상 압출물(즉, 두께 방향보다 평면 방향으로 현저하게 큰 물체)을 제 1 다이, 제 2 다이, 및 제 3 다이로부터 압출(예를 들면, 공압출)하여 다층 제 1 희석제와 제 1 층 재료의 혼합물의 스키너 및 제 2 층 재료와 제 2 희석제의 혼합물의 코어층을 갖는 다층 압출물을 제조할 수 있다.

[0050] 다이 또는 복수개의 다이 및 압출 조건의 선택은 예를 들면 PCT 공개 No. WO2008/016174에 개시되어 있는 바와 동일할 수 있다.

#### [0051] 다층 압출물의 냉각

[0052] 다층 압출물을  $15^{\circ}\text{C}$ ~ $25^{\circ}\text{C}$  범위의 온도에 노출시켜 냉각 압출물을 형성할 수 있다. 냉각 속도는 특별하게 중요한 것은 아니다. 예를 들면, 압출물은 압출물의 온도(냉각된 온도)가 압출물의 젤화 온도(또는 그 이하)와 대략 동등해질 때까지 적어도 약  $30^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 냉각 속도로 냉각할 수 있다. 냉각 처리의 조건은 예를 들면 PCT 공개 No. WO2008/01617에 개시되어 있는 것과 동일할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 냉각 압출물은 10mm 이하, 예를 들면 0.1mm~10mm, 또는 0.5mm~5mm 범위의 두께를 갖는다. 일반적으로, 냉각 압출물의 제 2 층은 냉각 압출물의 전체 두께의 5%~15%의 두께를 갖고; 냉각 압출물의 제 1 층 및 제 3 층은 실질적으로 동일한 두께를 가지며, 제 1 층 및 제 3 층의 두께는 각각 냉각 압출물의 전체 두께의 42.5%~47.5% 범위이다.

#### 냉각 압출물의 연신

[0053] [0054] 이어서, 냉각 압출물을 적어도 하나의 방향(예를 들면, MD 또는 TD 등의 적어도 하나의 평면 방향)으로 연신("습식" 연신이라고 칭함)하여 연신 압출물을 제조한다. 선택적으로, 압출물은 4~6 범위의 배율로 가로 방향 및 기계 방향으로 동시에 연신한다. 바람직한 연신 방법은 예를 들면 PCT 공개 No. WO2008/016174에 기재되어 있다. 필수적인 것은 아니지만, MD 및 TD 배율은 동일할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 연신 배율은 MD 및 TD에 있어서 5와 동등하다. 소정 실시형태에 있어서, 연신은 약 850%/분 이하, 800%/분 이하, 775%/분 이하, 또는 700%/분 이하의 변형 속도로 행해진다. 600%/분~약 800%/분, 또는 700%/분~800%/분 범위의 변형 속도가 유용하다. 2축 연신되는 필름은 MD 치수 및 TD 치수 모두 연신될 것이지만, 본 발명에서 사용되는 용어 "변형 속도"는 필름의 적어도 1개의 평면 치수(예를 들면, MD, TD, 또는 그들의 조합)이 증대하는 속도를 나타낸다. 예를 들면, 1분의 2축 연신 프로세스의 과정에 걸쳐서 MD 및 TD로 5배의 배율로 연신되는 필름은 MD 및 TD 모두에 있어서 500%/분의 변형 속도를 갖고, 500%의 변형 속도로 연신되었다고 기재할 수 있다.

[0055] 필수적인 것은 아니지만, 연신은 압출물을 약  $T_{cd}$  온도~ $T_m$  범위의 온도에 노출시키면서 행할 수 있다.  $T_{cd}$  및  $T_m$ 은 결정 분산 온도, 및 압출물을 제조하는데 사용되는 폴리에틸렌 중에서 융점이 가장 낮은 폴리에틸렌(즉, 제 1 폴리에틸렌 및 제 2 폴리에틸렌)의 융점으로서 정의된다. 결정 분산 온도는 ASTM D 4065에 따라서 동적 점탄성의 온도 특성을 측정함으로써 결정된다.  $T_{cd}$ 가 약  $90\sim100^{\circ}\text{C}$  범위인 실시형태에 있어서, 연신 온도는 약  $90\sim125^{\circ}\text{C}$ ; 바람직하게는 약  $100\sim125^{\circ}\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $105\sim125^{\circ}\text{C}$ , 더욱 바람직하게는  $119\sim$ 약  $125^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 보다 높은 연신 온도는 작동 조건에서 수축이 적은 막을 제공할 수도 있다고 생각된다.

[0056] 일 실시형태에 있어서, 연신 압출물은 희석제 제거 이전에 선택적으로 열처리된다. 열처리에 있어서, 연신 압출물은 압출물이 연신 동안 노출되는 온도보다 높은(따뜻한) 온도에 노출된다. 일 실시형태에 있어서, 연신 압출물은 1초~100초 범위의 시간 동안  $120^{\circ}\text{C}$ ~ $125^{\circ}\text{C}$  범위의 온도에 노출되고, 한편 예를 들면 텐터 클립을 이용하여 연신 압출물을 그 외주에 따라 고정함으로써 습윤 길이 및 습윤 폭이 일정하게 유지된다. 다른 실시형태에 있어서, 연신 압출물은 압출물이 연신 동안 노출되는 온도보다 높지 않은 온도, 바람직하게는 그보다 낮은(차가운) 온도에 노출된다. 일 실시형태에 있어서, 연신 압출물은 1초~100초 범위의 시간 동안  $90^{\circ}\text{C}$ ~ $120^{\circ}\text{C}$ , 연신 온도가  $119\sim120^{\circ}\text{C}$ 인 경우에는 특히 약  $90^{\circ}\text{C}$ ~ $100^{\circ}\text{C}$  범위의 온도에 노출되고, 한편 예를 들면 텐터 클립을 이용하여 연신 압출물을 그 외주에 따라 고정함으로써 습윤 길이 및 습윤 폭은 일정하게 유지된다. 연신 압출물이 보다 높은 온도에 노출되는 동안 연신 압출물의 평면 치수(MD 길이 및 TD 폭)는 일정하게 유지될 수 있다. 압출물을 폴리머 및 희석제를 함유하므로, 그 길이 및 폭은 "습윤" 길이 및 "습윤" 폭으로서 나타낸다. 즉, 열처리 동안 MD 또는 TD로의 연신 압출물의 확대 또는 축소(즉, 치수 변화)는 없다.

[0057] 이 공정, 및 시료(예를 들면, 압출물, 건조 압출물, 막 등)가 고온에 노출되는 건조 연신 및 열처리 등의 다른 공정에 있어서, 이러한 노출은 공기를 가열하고, 이어서 가열된 공기를 시료 부근으로 운반함으로써 행할 수 있다. 가열 공기의 온도는 일반적으로 소망 온도와 동등한 설정값으로 제어되고, 이어서 예를 들면 플레넘을 통해 시료를 향해 운반된다. 시료를 가열면에 노출시키는 방법, 오븐에서의 적외선 가열 등의 종래 방법을 포함하는 시료를 고온에 노출시키는 다른 방법을 가열 공기와 함께, 또는 그 대신에 사용할 수 있다.

[0058] 어떠한 특정 이론에도 구속되지 않는 것이 기대되지만, 비교적 높은 연신 온도는 폴리머에 얹힘의 완화를 가능하게 하고, 이로써 보다 높은 온도에서 열수축이 감소된다고 생각된다. 선택적 열처리는 보다 높은 온도에서의 열수축 성능의 향상에 기여한다고 생각된다.

#### 제 1 희석제 및 제 2 희석제의 제거

[0060] 일 실시형태에 있어서, 제 1 희석제 및 제 2 희석제(예를 들면, 막 형성 용매)의 적어도 일부를 연신 압출물로부터 제거(또는 치환)하여 건조막을 형성한다. 치환(또는 "세정") 용매를 이용하여 제 1 희석제 및 제 2 희석제를 제거(세정 또는 치환)할 수 있다. 제 1 희석제 및 제 2 희석제를 제거하기 위한 처리 조건은 예를 들면 PCT

공개 No. WO2008/016174에 개시되어 있다 것과 동일할 수 있다. 용어 "건조막"은 희석제의 적어도 일부가 제거되어 있는 압출물을 나타낸다. 희석제를 전부 연신 압출물로부터 제거할 필요는 없지만, 희석제를 제거하면 최종막의 다공도가 증가하므로 희석제를 전부 제거하는 것이 바람직할 수 있다.

[0061] 일 실시형태에 있어서, 세정 용매 등의 임의의 잔존 휘발종의 적어도 일부를 희석제 제거 후 임의의 시점에서 건조막으로부터 제거할 수 있다. 가열 건조, 송풍 건조(공기 이동시킴) 등의 종래 방법을 포함한 세정 용매를 제거할 수 있는 임의의 방법을 사용할 수 있다. 세정 용매 등의 휘발종을 제거하기 위한 처리 조건은 예를 들면 PCT 공개 No. WO2008/016174 및 WO2007/132942에 개시되어 있는 바와 동일할 수 있다.

#### 건조막의 연신

[0063] 건조막을 적어도 TD로 연신한다("건조 연신"이라고 칭함). 건조 연신된 건조막은 "배향"막이라고 칭한다. 건조 연신 전의 건조막은 MD로의 최초 크기(제 1 건조 길이) 및 TD로의 최초 크기(제 1 건조 폭)를 갖는다. 본 발명에 사용되는 용어 "제 1 건조 폭"은 건조 배향 개시 전의 건조막의 가로 방향으로의 크기를 나타낸다. 용어 "제 1 건조 길이"는 건조 배향 개시 전의 건조막의 기계 방향으로의 크기를 나타낸다. 예를 들면, WO2008/016174에 기재되어 있는 종류의 텐터 연신 장치를 사용할 수 있다.

[0064] 건조막은 제 1 건조 폭으로부터 약 1.1~약 1.8 범위의 배율("TD 건조 연신 배율")로 제 1 건조 폭보다 넓은 제 2 건조 폭으로 TD 연신할 수 있다. 선택적으로, 건조 연신을 사용하는 경우 건조막은 제 1 건조 길이로부터 임의의 배율("MD 건조 연신 배율")로 제 1 건조 길이보다 긴 제 2 건조 길이로 MD 연신할 수 있다. 연신(희석제 함유 압출물은 이미 연신되어 있으므로 재연신이라고도 칭함)은 MD 및 TD로 순차적 또는 동시적일 수 있다. TD 열수축은 일반적으로 MD 열수축보다 전지의 특성에 미치는 영향이 크기 때문에 TD 건조 배율의 크기는 일반적으로 MD 건조 배율의 크기를 초과하지 않는다. TD 건조 연신을 사용하는 경우, 건조 연신은 MD 및 TD로 동시적 또는 순차적일 수 있다. 건조 연신이 순차적인 경우, 일반적으로 우선 MD 연신을 행하고, 이어서 TD 연신을 행한다.

[0065] 건조 연신은 일반적으로 건조막을  $T_m$  이하, 예를 들면 약  $T_{cd}-30^\circ\text{C}$ ~ $T_m$  범위의 온도에 노출시키면서 행한다. 막이 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 층 및 제 3 층과 상기 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치하는 폴리프로필렌을 포함하는 제 2 층을 갖는 다층막인 실시형태에 있어서, 연신 온도는 일반적으로 약 70~약 135°C, 예를 들면 약 80°C~약 132°C, 특히 125°C~132°C 또는 128°C~131°C 범위의 온도에 노출시키면서 행한다.

[0066] 일 실시형태에 있어서, MD 건조 연신 배율은 약 1.1~약 1.5, 예를 들면 1.2~1.4 범위이고; TD 건조 연신 배율은 약 1.1~약 1.3, 예를 들면 1.15~1.25 범위이며, 우선 MD 연신을 행하고, 이어서 TD 방향으로의 연신을 행한다.

[0067] 연신율은 연신 방향(MD 또는 TD)으로 3%/초 이상인 것이 바람직하고, 이 연신율은 MD 및 TD 연신에 대해서 독립적으로 선택할 수 있다. 연신율은 바람직하게는 5%/초 이상이고, 보다 바람직하게는 10%/초 이상이며, 예를 들면 5%/초~25%/초 범위이다. 특별하게 중요한 것은 아니지만, 연신율의 상한은 막을 파열을 방지하기 위해서 50%/초인 것이 바람직하다.

#### 제어된 폭의 축소

[0069] 건조 연신에 있어서, 건조막에 제 2 건조 폭으로부터 제 3 폭으로의 제어된 폭의 축소를 실시하고, 제 3 건조 폭은 제 1 건조 폭으로부터 제 1 건조 폭의 약 1.1~약 1.6배, 특히 1.3~1.5배 범위이다. 폭의 축소는 일반적으로 막을  $T_{cd}-30^\circ\text{C}$  이상이지만  $T_m$  미만인 온도에 노출시키면서 행한다. 예를 들면, 폭의 축소 동안에 막은 약 70°C~약 135°C, 예를 들면 약 127°C~약 132°C, 예를 들면 약 128°C~약 131°C 범위의 온도에 노출될 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 막 폭의 감소는 막을  $T_m$  미만의 온도에 노출시키면서 행한다. 특정 실시형태에 있어서, 제 3 건조 폭은 제 1 건조 폭의 1.0~약 1.6배, 또는 1.2배~1.5배 범위이다.

[0070] 제어된 폭의 축소 동안에 TD 연신 중에 막이 노출된 온도 이상의 온도에 노출시키는 것은 최종막의 내열수축성이 보다 향상시킨다고 생각된다.

#### 선택적 열처리

[0072] 선택적으로, 희석제의 제거 후, 예를 들면 건조 연신 후, 제어된 폭의 축소 후, 그 양쪽의 후에 1회 이상 막을 열적으로 처리(열처리)한다. 열처리는 결정을 안정화시켜 막 중에 균일한 박층을 형성한다고 생각된다. 일 실시형태에 있어서, 열처리는 막을  $T_{cd}$ ~ $T_m$  범위, 예를 들면 약 100°C~약 135°C, 예를 들면 약 127°C~약 132°C, 또는 약 129°C~약 131°C 범위의 온도에 노출시키면서 행한다. 일반적으로, 열처리는 막 중에 균일한 박층을 형성하는데 충분한 시간, 예를 들면 1~100초 범위의 시간 동안 행한다. 일 실시형태에 있어서, 열처리는 종래 열처리 "

"열고정" 조건 하에서 실시한다. 용어 "열고정"은 예를 들면 열처리 동안에 막의 외주를 텐터 클립으로 고정함으로써 막의 길이 및 폭을 실질적으로 일정하게 유지하면서 행하는 열처리를 나타낸다.

[0073] 선택적으로, 열처리 공정 후에 어닐링 처리를 행할 수 있다. 어닐링은 막에 하중을 가하지 않는 열처리이고, 예를 들면 벨트 컨베이어를 구비한 가열실 또는 에어 부유형 가열실을 이용하여 행해도 좋다. 어닐링은 열처리 후에 텐터를 느슨하게 한 상태에서 연속적으로 행할 수 있다. 어닐링 동안에 막을  $T_m$  이하 범위, 예를 들면 약 60°C~약  $T_m$ -5°C 범위의 온도에 노출시킬 수 있다. 어닐링은 투과도 및 강도가 향상된 미세다공막을 제공한다고 생각된다.

[0074] 선택적 가열 롤러 처리, 열용매 처리, 가교 처리, 친수성 처리, 및 코팅 처리를 예를 들면 PCT 공개 No. WO2008/016174에 기재되어 있는 바와 같이 필요에 따라 행할 수 있다.

[0075] 선택적으로, 열처리 전, 열처리 동안, 또는 열처리 후에 어닐링 처리를 행할 수 있다. 어닐링은 막에 부하를 가하지 않는 열처리이고, 예를 들면 벨트 컨베이어를 구비한 가열실 또는 에어 부유형 가열실을 이용하여 행할 수 있다. 어닐링은 예를 들면 열처리 후에 텐터를 느슨하게 한 상태에서 연속적으로 행할 수 있다. 어닐링 동안에 막이 노출되는 온도("어닐링 온도")는 예를 들면 약 126.9°C~128.9°C 범위일 수 있다. 어닐링은 열수축 및 강도가 향상된 미세다공막을 제공한다고 생각된다.

[0076] 선택적으로 가열 롤러 처리, 열용매 처리, 가교 처리, 친수성 처리, 및 코팅 처리를 예를 들면 PCT 공개 No. WO2008/016174에 기재되어 있는 바와 같이 필요에 따라 행할 수 있다.

#### 다층 미세다공막의 특성

[0077] 일 실시형태에 있어서, 막은 다층 미세다공막이다. 막의 두께는 일반적으로 3 $\mu\text{m}$  이상의 범위이다. 예를 들면, 막은 약 5 $\mu\text{m}$ ~약 200 $\mu\text{m}$ , 예를 들면 약 10 $\mu\text{m}$ ~약 50 $\mu\text{m}$  범위의 두께를 가질 수 있다. 막의 두께는 예를 들면 길이 방향 1cm 간격으로 10cm 폭에 걸쳐 접촉식 두께 측정기에 의해 측정할 수 있고, 이어서 평균하여 막 두께를 얻을 수 있다. Mitsutoyo Corporation 제품인 Litematic 등의 두께 측정기가 바람직하다. 또한, 이 방법은 후술하는 바와 같이 열압축 후의 두께 변화를 측정하는데 바람직하다. 또한, 비접촉식 두께 측정법, 예를 들면 광학적 두께 측정법도 바람직하다.

[0078] 선택적으로, 막은 하기 특성 중 1개 이상을 갖는다.

#### A. 다공도

[0079] 일 실시형태에 있어서, 막은 25% 이상, 예를 들면 약 25%~약 80%, 또는 30%~60% 범위의 다공도를 갖는다. 막의 다공도는 종래 막의 실제 중량과 동일한 조성의 동등한 비다공막(동일한 길이, 폭, 및 두께를 갖는다고 하는 관점에서 동등함)의 중량을 비교함으로써 측정한다. 이어서, 하기 식 다공도  $\% = 100 \times (w_2 - w_1) / w_2$ 를 이용하여 다공도를 측정하고, 여기에서 " $w_1$ "은 미세다공막의 실제 중량이고, " $w_2$ "는 동일한 크기 및 두께를 갖는 동등한 비다공막의 중량이다.

#### B. 정규화 투기도

[0080] 일 실시형태에 있어서, 막의 정규화 투기도(Gurley 값)는 400초/100cm<sup>3</sup>/20 $\mu\text{m}$  이하이다. 정규화 투기도는 JIS P8117에 따라 측정하고, 그 결과를 식  $A=20\mu\text{m} \times (X)/T_1$ 을 이용하여 두께 20 $\mu\text{m}$ 의 동등한 막의 투기도값에 대해 정규화하고, 여기에서 X는 실제 두께  $T_1$ 을 갖는 막의 투기도의 측정값이고, A는 두께 20 $\mu\text{m}$ 의 동등한 막의 정규화 투기도이다. 투기도값은 20 $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 동등한 필름의 값에 대해 정규화되므로 투기도값은 "초/100cm<sup>3</sup>/20 $\mu\text{m}$ " 단위로 나타내어진다. 일 실시형태에 있어서, 정규화 투기도는 20.0초/100cm<sup>3</sup>/20 $\mu\text{m}$ ~약 400초/100cm<sup>3</sup>/20 $\mu\text{m}$ , 또는 150초/100cm<sup>3</sup>/20 $\mu\text{m}$ ~250초/100cm<sup>3</sup>/20 $\mu\text{m}$  범위이다.

#### C. 정규화 천공 강도

[0081] 일 실시형태에 있어서, 막은 130mN/ $\mu\text{m}$  이상, 예를 들면 130mN/ $\mu\text{m}$ ~250mN/ $\mu\text{m}$  범위의 정규화 천공 강도를 갖는다. 천공 강도는 두께  $T_1$ 을 갖는 미세다공막을 말단이 구면(곡률 반경 R: 0.5mm)인 직경 1mm의 바늘로 2mm/초의 속도로 찔렀을 때에 측정한 최대 하중으로서 정의된다. 이 천공 강도를 식  $S_2=1\mu\text{m} \times (S_1)/T_1$ 을 이용하여 1 $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 막에서의 값에 대해 정규화하고, 여기에서  $S_1$ 은 천공 강도의 측정값이고,  $S_2$ 는 정규화 천공 강도이며,  $T_1$ 은 막의 평균 두께이다.

[0086] D. 인장 강도

일 실시형태에 있어서, 막은 55,000kPa 이상, 예를 들면 58,000~90,000kPa 범위의 MD 인장 강도 및/또는 70,000kPa 이상, 예를 들면 75,000kPa~110,000kPa 범위의 TD 인장 강도를 갖는다. 인장 강도는 ASTM D-882A에 따라 MD 및 TD에 있어서 측정한다.

[0088] E. 100% 이상의 인장 신장

인장 신장은 ASTM D-882A에 따라 측정한다. 일 실시형태에 있어서, 막의 MD 및 TD 인장 신장은 각각 150% 이상, 예를 들면 150%~350% 범위이다. 다른 실시형태에 있어서는 막의 MD 인장 신장은 예를 들면 150%~250% 범위이고, TD 인장 신장은 예를 들면 150%~250% 범위이다.

[0090] F. 셋다운 온도

일 실시형태에 있어서, 막은 140°C 이하, 예를 들면 약 132°C~약 138°C 범위의 셋다운 온도를 갖는다. 미세다공막의 셋다운 온도는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 도입되는 PCT 공개 No. WO2007/052663에 개시되어 있는 방법에 의해 측정한다. 이 방법에 따라서 미세다공막을 증가하는 온도(5°C/분)에 노출시키고, 그 동안 막의 투기도를 측정한다. 미세다공막의 셋다운 온도는 미세다공막의 투기(Gurley)가 100,000초/100cm<sup>3</sup>일 때의 온도로서 정의된다. 미세다공막의 투기도는 투기 측정기(Asahi Seiko Co., Ltd. 제품, EGO-1T)를 이용하여 JIS P8117에 따라 측정한다.

[0092] G. 파열 온도

일 실시형태에 있어서, 막의 파열 온도는 170°C 이상, 예를 들면 171°C~200°C, 또는 172°C~190°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 벨트다운 온도는 볼이 시료를 완전하게 관통하는 온도, 즉 시료가 파괴되는 온도로서 정의된다.

[0094] 일 실시형태에 있어서, 파열 온도는 180°C~190°C 범위이다. 막은 바람직하게 높은 파열 온도를 가지므로, 전기 자동차 및 하이브리드 전기 자동차에 동력을 공급하기 위해서 사용되는 전지 등의 고전력, 고용량 리튬 이온 전지에 있어서의 전지 세퍼레이터로서 사용하는데 바람직하다.

[0095] H. 벨트다운 온도

벨트다운 온도는 하기 절차에 따라 측정한다: 3mm×50mm의 장방형의 시료를 시료의 장축이 TD와 일직선이 되고, 단축이 MD와 일직선이 되도록 액체 투과성 미세총막으로부터 잘라낸다. 이 시료를 척간 거리 10mm, 즉 상부 척으로부터 하부 척까지의 거리 10mm로 열기계 분석 장치(TMA/SS6000, Seiko Instruments, Inc. 제품)에 세팅한다. 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 벨트다운 온도는 시료가 파괴되는 온도로서 정의되고, 일반적으로 145°C 초과~약 200°C 범위의 온도이다. 일 실시형태에 있어서, 벨트다운 온도는 180°C 이상, 예를 들면 180°C~200°C, 예를 들면 185°C~약 195°C 범위이다.

[0097] I. 약 1% 이하의 적어도 하나의 평면 방향에 있어서의 105°C에서의 열수축

일 실시형태에 있어서, 막은 1% 이하, 예를 들면 0.5% 이하, 예를 들면 0.1%~0.25% 범위의 적어도 하나의 평면 방향에 있어서의 105°C에서의 열수축을 갖는다. MD 및 TD로의 105°C에서의 막의 수축은 하기와 같이 측정한다: (i) 주위 온도에서의 미세다공막의 시험편의 크기를 MD 및 TD 양쪽에 대해 측정하고, (ii) 미세다공막의 시험편을 105°C의 온도에서 8시간 동안 하중을 가하지 않고 평형화시키고, 이어서 (iii) 막의 크기를 MD 및 TD 양쪽에 대해 측정한다. MD 및 TD로의 열(또는 "열적") 수축은 측정(i)의 결과를 측정(ii)의 결과로 나누고, 얻어진 몫을 백분율로 나타냄으로써 얻을 수 있다.

[0099] J. 130°C에서의 열수축

일 실시형태에 있어서, 막은 130°C에서 측정된 8% 이하, 예를 들면 1%~7.5%의 TD 열수축을 갖는다. 130°C는 이 범위의 상단(셋다운)에 가깝지만 일반적으로 충전 및 방전 동안의 리튬 이온 2차 전지의 작동 온도 범위 내이므로, 예를 들면 8% 이하의 비교적 낮은 열수축값은 특히 중요할 수 있다.

[0101] 측정값은 105°C에서의 열수축의 측정값과 약간 다르고, 이것은 막의 TD와 평행한 막의 가장자리가 일반적으로 전지 내에 고정되고, 특히 막의 MD와 평행한 가장자리의 중심 부근에 있어서 TD로의 확대 또는 축소(수축)를 가능하게 하는 자유도가 한정되어 있다는 사실을 반영하고 있다. 따라서, TD에 따라 50mm, MD에 따라 50mm의 정방형의 미세다공성 필름의 시료를 TD와 평행한 가장자리를 (예를 들면, 테이프 등에 의해) 프레임에 고정하고, MD로 35mm, TD로 50mm의 선명한 개구를 남기고 프레임에 설치한다. 이어서, 시료가 부착된 프레임을 30분 동안 130°C의 온도에서 (예를 들면, 오븐 등에서) 열적 평형 상태에서 가열하고, 이어서 냉각한다. TD 열수축은 일반적으로 MD와 평행한 필름의 가장자리가 내측으로(프레임의 개구의 중심을 향해서) 약간 구부러지게 한다. TD로의 열수축(백분율로 나타냄)은 가열 전의 시료의 TD 길이를 가열 후의 시료의 TD (프레임 내의) 최단 길이로 나누어 100%를 곱한 것과 동일하다.

[0102] K. 용융 상태에 있어서의 최대 열수축

[0103] 막의 평면 방향으로의 용융 상태에 있어서의 최대 수축은 하기 절차에 따라 측정한다:

[0104] 멜트다운 온도의 측정에 관해서 기재한 TMA 절차를 이용하여 135°C~145°C 온도 범위에서 측정한 시료의 길이를 기록한다. 막이 수축하고, 막이 수축함에 따라 척간 거리가 감소한다. 용융 상태에 있어서의 최대 수축은 23°C에서 측정된 척간의 시료 길이(10mm와 동일한 L1)에서 일반적으로 약 135°C~약 145°C 범위에서 측정한 최소 길이(L2와 동일함)를 빼고 L1로 나눈 것, 즉  $[L1-L2]/L1 \times 100\%$ 으로서 정의된다. TD 최대 수축을 측정하는 경우, 사용하는 3mm×50mm의 장방형의 시료를 미세다공막이 본 프로세스로 제조됨에 따라 시료의 장축이 미세다공막의 가로 방향과 일직선이 되고, 단축이 기계 방향과 일직선이 되도록 미세다공막으로부터 잘라낸다. MD 최대 수축을 측정하는 경우, 사용하는 3mm×50mm의 장방형의 시료를 미세다공막이 본 프로세스로 제조됨에 따라 시료의 장축이 미세다공막의 기계 방향과 일직선이 되고, 단축이 가로 방향과 일직선이 되도록 미세다공막으로부터 잘라낸다.

[0105] 일 실시형태에 있어서, 용융 상태에 있어서의 막의 최대 MD 열수축은 25% 이하, 또는 20% 이하, 예를 들면 1%~25% 또는 2%~20% 범위이다. 일 실시형태에 있어서, 용융 상태에 있어서의 막의 최대 TD 열수축은 11% 이하, 또는 6% 이하, 예를 들면 1%~10% 또는 2%~5.5% 범위이다.

[0106] 전지

[0107] 본 발명의 미세다공막은 예를 들면 리튬 이온 1차 전지 및 2차 전지 등에 있어서의 전지 세퍼레이터로서 유용하다. 이러한 전지는 그 전체가 참조에 의해 본 발명에 도입되는 PCT 공개 WO2008/016174에 기재되어 있다.

[0108] 도 1은 2매의 전지 세퍼레이터를 포함하는 원통형 리튬 이온 2차 전지의 예를 나타낸다. 본 발명의 미세다공막은 이러한 형태의 전지의 전지 세퍼레이터로서의 용도에 바람직하다. 이 전지는 제 1 세퍼레이터(10), 제 2 세퍼레이터(11), 캐소드 시트(13), 및 애노드 시트(12)를 포함하는 권회형 전극 어셈블리(1)를 갖는다. 세퍼레이터의 두께는 일정하지 않고, 도시의 목적으로 크게 확대되어 있다. 권회형 전극 어셈블리(1)는 예를 들면 제 2 세퍼레이터(11)가 캐소드 시트(13)의 외측에 배치되고, 한편 제 1 세퍼레이터(10)가 캐소드 시트의 내측에 배치되도록 권회될 수 있다. 이 실시형태에 있어서, 도 2에 나타낸 바와 같이 제 2 세퍼레이터(11)는 권회형 전극 어셈블리(1)의 내면측에 배치되어 있다.

[0109] 이 실시형태에 있어서, 도 3에 나타낸 바와 같이 애노드 활물질층(12b)은 집전체(12a)의 양측에 형성되어 있고, 캐소드 활물질층(13b)은 집전체(13a)의 양측에 형성되어 있다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 애노드 리드(20)는 애노드 시트(12)의 말단부에 부착되어 있고, 캐소드 리드(21)는 캐소드 시트(13)의 말단부에 부착되어 있다. 애노드 리드(20)는 전지 뚜껑(27)에 접속되어 있고, 캐소드 리드(21)는 전지통(23)에 접속되어 있다.

[0110] 원통형의 전지에 관해서 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 세퍼레이터는 예를 들면 적층된 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 세퍼레이터아 평행하게 교대로 접속된 애노드(1개 이상)(12) 및 캐소드(3개)(13)의 적층 플레이트 형태로 전극을 함유하는 전지 등의 각기동형 전지에 있어서의 사용에 바람직하다.

[0111] 전리를 조립하는 경우, 애노드 시트(12), 캐소드 시트(13), 및 제 1 세퍼레이터 및 제 2 세퍼레이터(10, 11)를 전해질 용액에 함침시켜 세퍼레이터(10, 11)를 통한 이온 수송을 제공한다. 함침 처리는 예를 들면 전극 어셈블리(1)를 실온에서 전해질 용액에 침지시킴으로써 행할 수 있다. 원통형 리튬 이온 2차 전지는 바닥에 절연판(22)을 갖는 전지통(23)에 권회형 전극 어셈블리(1)(도 1 참조)를 삽입하고, 전지통(23)에 전해질 용액을 주입하고, 전극 어셈블리(1)를 절연판(22)으로 덮고, 개스킷(28)을 통해 전지통(23)에 전지 뚜껑(24, 25, 26, 27)을 코킹함으로써 제조할 수 있다. 전지 뚜껑은 애노드 단자로서 기능한다.

[0112] 도 3(도 1의 전지 뚜껑, 즉 애노드 단자가 우측을 향하도록 배향됨)은 전지의 온도가 상승함에 따라 (세퍼레이터 제조 프로세스에 관해서) 가로 방향으로의 수축 경향이 적은 세퍼레이터를 사용하는 것의 이점을 도시하고 있다. 세퍼레이터의 하나의 역할은 애노드 활물질층과 캐소드 활물질층의 접촉을 방지하는 것이다. 유의량의 TD 열수축이 있었을 경우, 세퍼레이터(10) 및 세퍼레이터(11)의 얇은 가장자리가 전지 뚜껑으로부터 벗겨지고(도 3의 좌측을 향하여 벗겨짐) 이에 의해 애노드 활물질층과 캐소드 활물질층이 접촉되어 단락이 생긴다. 세퍼레이터는 일반적으로  $200\mu\text{m}$  미만으로 상당히 얇을 수 있으므로, 애노드 활물질층과 캐소드 활물질층이 상당히 근접할 수 있다. 따라서, 상승된 전지 온도에서 세퍼레이터의 TD 수축량의 약간의 감소만으로도 내부 단락에 대한 전지의 내성을 대폭 향상시킬 수 있다. 따라서, 셋다운에 가까운 온도에서의 세퍼레이터의 열수축 성능은 중요하다.

[0113] 전지는 1개 이상의 전기 부품 또는 전자 부품으로부터의 전원의 소스 또는 싱크로서 유용하고, 이러한 부품으로는 예를 들면 변압기를 포함하는 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 회로로 전지에 접속시켜 전지 시스템을 형성할 수 있다. 회로는 직접적 또는 간접적으로 전지에 접속될 수 있다. 예를 들면, 전지로부터 흐르는 전기는 1개 이상의 이들 부품에서 전기가 소멸되거나 또는 축적되기 전에 (예를 들면, 2차 전지 또는 연료 전지에 의해) 전기 화학적 및/또는 (예를 들면, 발전기를 구동하는 전동기에 의해) 전기 기계적으로 변환할 수 있다. 전지 시스템은 예를 들면 전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차를 구동하기 위한 전원으로서 사용할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 전지는 전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차에 동력을 공급하기 위한 전동기 및/또는 발전기에 전기적으로 접속된다.

[0114] 본 발명은 본 발명의 범위를 한정하는 것을 의도하지 않고 하기 실시예를 참조해서 보다 상세하게 설명될 것이다.

#### [0115] 실시예

##### [0116] 실시예 1

###### [0117] (1) 제 1 폴리올레핀 용액의 조제

[0118] (a)  $5.62 \times 10^5$ 의 Mw, 4.05의 MWD를 갖는 제 1 폴리에틸렌 수지 68.6중량%, (b)  $1.95 \times 10^6$ 의 Mw 및 5.09의 MWD를 갖는 제 2 폴리에틸렌 수지 1.4중량%, 및 (c)  $1.1 \times 10^6$ 의 Mw, 114J/g의 융해열 및 5의 MWD를 갖는 폴리프로필렌 수지 30중량%를 건조 혼합함으로써 제 1 폴리올레핀 조성물을 조제하고, %는 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량 기준이다. 조성물 중의 제 1 폴리에틸렌 수지는 135°C의 Tm 및 100°C의 Tcd를 갖는다.

[0119] 얻어진 제 1 폴리올레핀 조성물 30중량%를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 제 1 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 유동 파라핀(40°C에서 50cSt) 70중량%를 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하여 제 1 폴리올레핀 용액을 조제한다. 중량%는 제 1 폴리올레핀 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌딩은 210°C 및 200rpm에서 행한다.

###### [0120] (2) 제 2 폴리올레핀 용액의 조제

[0121] 상기와 동일한 방법으로 (a)  $5.62 \times 10^5$ 의 Mw 및 4.05의 MWD를 갖는 제 1 폴리에틸렌 수지 82중량%, 및 (b)  $1.95 \times 10^6$ 의 Mw 및 5.09의 MWD를 갖는 제 2 폴리에틸렌 수지 18중량%를 건조 혼합함으로써 제 2 폴리올레핀 용액을 조제하고, %는 제 2 폴리올레핀 조성물의 중량 기준이다. 조성물 중의 제 1 폴리에틸렌 수지는 135°C의 Tm 및 100°C의 Tcd를 갖는다.

[0122] 얻어진 제 2 폴리올레핀 조성물 25중량%를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 제 2 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 유동 파라핀(40°C에서 50cSt) 75중량%를 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하고, 제 2 폴리올레핀 용액을 조제한다. 중량%는 제 2 폴리올레핀 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌딩은 210°C 및 200rpm에서 행한다.

###### [0123] (3) 막의 제조

[0124] 제 1 폴리올레핀 용액 및 제 2 폴리올레핀 용액을 각각 2축 스크류 압출기로부터 3층 압출 T 다이에 공급하고, 그로부터 압출하여 제 2 폴리올레핀 용액층/제 1 폴리올레핀 용액층/제 2 폴리올레핀 용액층의 층 두께비가 45.3/9.4/45.3인 층상 압출물(적층물이라고도 칭함)을 제조한다. 압출물을 20°C로 제어된 냉각 롤러에 통과시키

면서 냉각시켜 3층 젤상 시트의 형태의 압출물을 제조한다. 젤상 시트를 119.5°C의 온도로 150초 동안 가열하고, 이어서 119.5°C의 온도("2축 연신 온도")에 노출시키면서 텐터 연신기로 750%/분의 평균 변형 속도로 MD 및 TD의 각각 5배의 배율로 (동시) 2축 연신한다. 연신된 젤상 시트를 120.0°C에서 18초 동안 열처리한다. 연신된 3층 젤상 시트를 20cm×20cm의 알루미늄 프레임에 고정하고, 25°C로 제어된 메틸렌클로라이드 배스에 3분간 침지해서 유동 파라핀을 제거하고, 실온의 기류에서 건조시켜서 건조막을 제조한다.

[0125] 건조 연신 전의 건조막은 최초의 건조 길이(MD) 및 최초의 건조 폭(TD)을 갖는다. 건조막을 129.5°C의 온도에 노출시키면서 1.6배의 배율로 TD로 건조 연신하여 제 2 건조 폭을 얻는다. 막의 길이(MD)는 TD 건조 연신 동안 최초의 건조 길이와 거의 동등하게 유지된다. TD 건조 연신에 이어서, 막을 129.5°C의 온도("폭 축소 온도")에 노출시키면서 제 2 건조 폭으로부터 1.4배의 최종 배율로 제어된 폭의 축소(TD)를 실시하고, 최종 배율은 건조 연신 개시시 최초의 막의 폭 기준이다. 막의 길이(MD)는 폭의 축소 동안 제 2 건조 길이와 거의 동일하게 유지된다. 막은 배치 연신기에 고정된 상태를 유지하지하고, 이어서 이 막을 10분 동안 129.5°C의 온도("열처리 온도")에 노출시키면서 열처리하여 최종 다층 미세다공막을 제조한다. 이어서, 건조막을 건조 연신한다.

#### [0126] 실시예 2

##### [0127] (1) 제 1 폴리올레핀 용액의 조제

[0128] (a)  $5.62 \times 10^5$ 의 Mw, 4.05의 MWD를 갖는 제 1 폴리에틸렌 수지 68.6중량%, (b)  $1.95 \times 10^6$ 의 Mw 및 5.09의 MWD를 갖는 제 2 폴리에틸렌 수지 1.4중량%, 및 (c)  $1.1 \times 10^6$ 의 Mw, 114J/g의 용해열 및 5의 MWD를 갖는 폴리프로필렌 수지 30중량%를 건조 혼합함으로써 제 1 폴리올레핀 조성물을 조제하고, %는 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량 기준이다. 조성물 중의 제 1 폴리에틸렌 수지는 135°C의 Tm 및 100°C의 Tcd를 갖는다.

[0129] 얻어진 제 1 폴리올레핀 조성물 30중량%를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 제 1 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 유동 파라핀(40°C에서 50cSt) 70중량%를 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하여 제 1 폴리올레핀 용액을 조제한다. 중량%는 제 1 폴리올레핀 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌딩은 210°C 및 200rpm에서 행한다.

##### [0130] (2) 제 2 폴리올레핀 용액의 조제

[0131] 상기와 동일한 방법으로 (a)  $5.62 \times 10^5$ 의 Mw 및 4.05의 MWD를 갖는 제 1 폴리에틸렌 수지 98중량%, 및 (b)  $1.95 \times 10^6$ 의 Mw 및 5.09의 MWD를 갖는 제 2 폴리에틸렌 수지 2중량%를 건조 혼합함으로써 제 2 폴리올레핀 용액을 조제하고, %는 제 2 폴리올레핀 조성물의 중량 기준이다. 조성물 중의 제 1 폴리에틸렌 수지는 135°C의 Tm 및 100°C의 Tcd를 갖는다.

[0132] 얻어진 제 2 폴리올레핀 조성물 30중량%를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 제 2 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 유동 파라핀(40°C에서 50cSt) 70중량%를 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하고, 제 2 폴리올레핀 용액을 조제한다. 중량%는 제 2 폴리올레핀 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌딩은 210°C 및 200rpm에서 행한다.

##### [0133] (3) 막의 제조

[0134] 제 1 폴리올레핀 용액 및 제 2 폴리올레핀 용액을 각각 2축 스크류 압출기로부터 3층 압출 T 다이에 공급하고, 그로부터 압출하여 제 2 폴리올레핀 용액층/제 1 폴리올레핀 용액층/제 2 폴리올레핀 용액층의 층 두께비가 45.5/9.0/45.5인 층상 압출물(적층물이라고도 칭함)을 제조한다. 압출물을 20°C로 제어된 냉각 롤러에 통과시키면서 냉각시켜 3층 젤상 시트의 형태의 압출물을 제조한다. 젤상 시트를 119.3°C의 온도로 150초 동안 가열하고, 이어서 119.3°C의 온도("2축 연신 온도")에 노출시키면서 텐터 연신기로 710%/분의 평균 변형 속도로 MD 및 TD의 각각 5배의 배율로 (동시) 2축 연신한다. 연신된 젤상 시트를 90.0°C에서 18초 동안 열처리한다. 연신된 3층 젤상 시트를 20cm×20cm의 알루미늄 프레임에 고정하고, 25°C로 제어된 메틸렌클로라이드 배스에 3분간 침지해서 유동 파라핀을 제거하고, 실온의 기류에서 건조시켜서 건조막을 제조한다.

[0135] 건조 연신 전의 건조막은 최초의 건조 길이(MD) 및 최초의 건조 폭(TD)을 갖는다. 건조막을 129.0°C의 온도에 노출시키면서 1.5배의 배율로 TD로 건조 연신하여 제 2 건조 폭을 얻는다. 막의 길이(MD)는 TD 건조 연신 동안 최초의 건조 길이와 거의 동등하게 유지된다. TD 건조 연신에 이어서, 막을 129.0°C의 온도("폭 축소 온도")에 노출시키면서 제 2 건조 폭으로부터 1.3배의 최종 배율로 제어된 폭의 축소(TD)를 실시하고, 최종 배율은 건조 연신 개시시 최초의 막의 폭 기준이다. 막의 길이(MD)는 폭의 축소 동안 제 2 건조 길이와 거의 동일하게 유지

된다. 막은 배치 연신기에 고정된 상태를 유지하지하고, 이어서 이 막을 10분 동안 129.0°C의 온도("열처리 온도")에 노출시키면서 열처리하여 최종 다층 미세다공막을 제조한다. 이어서, 건조막을 건조 연신한다.

#### [0136] 비교예 1

##### [0137] (1) 제 1 폴리올레핀 용액의 조제

[0138] (a)  $5.62 \times 10^5$ 의 Mw, 4.05의 MWD를 갖는 제 1 폴리에틸렌 수지 68.6중량%, (b)  $1.95 \times 10^6$ 의 Mw 및 5.09의 MWD를 갖는 제 2 폴리에틸렌 수지 1.4중량%, 및 (c)  $1.1 \times 10^6$ 의 Mw, 114J/g의 융해열 및 5의 MWD를 갖는 폴리프로필렌 수지 30중량%를 건조 혼합함으로써 제 1 폴리올레핀 조성물을 조제하고, %는 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량 기준이다. 조성물 중의 제 1 폴리에틸렌 수지는 135°C의 Tm 및 100°C의 Tcd를 갖는다.

[0139] 얻어진 제 1 폴리올레핀 조성물 30중량%를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 제 1 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 유동 파라핀(40°C에서 50cSt) 70중량%를 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하여 제 1 폴리올레핀 용액을 조제한다. 중량%는 제 1 폴리올레핀 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌딩은 210°C 및 200rpm에서 행한다.

##### [0140] (2) 제 2 폴리올레핀 용액의 조제

[0141] 상기와 동일한 방법으로 (a)  $5.62 \times 10^5$ 의 Mw 및 4.05의 MWD를 갖는 제 1 폴리에틸렌 수지 82중량%, 및 (b)  $1.95 \times 10^6$ 의 Mw 및 5.09의 MWD를 갖는 제 2 폴리에틸렌 수지 18중량%를 건조 혼합함으로써 제 2 폴리올레핀 용액을 조제하고, %는 제 2 폴리올레핀 조성물의 중량 기준이다. 조성물 중의 제 1 폴리에틸렌 수지는 135°C의 Tm 및 100°C의 Tcd를 갖는다.

[0142] 얻어진 제 2 폴리올레핀 조성물 25중량%를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 제 2 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 유동 파라핀(40°C에서 50cSt) 75중량%를 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하고, 제 2 폴리올레핀 용액을 조제한다. 중량%는 제 2 폴리올레핀 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌딩은 210°C 및 200rpm에서 행한다.

##### [0143] (3) 막의 제조

[0144] 제 1 폴리올레핀 용액 및 제 2 폴리올레핀 용액을 각각 2축 스크류 압출기로부터 3층 압출 T 다이에 공급하고, 그로부터 압출하여 제 2 폴리올레핀 용액층/제 1 폴리올레핀 용액층/제 2 폴리올레핀 용액층의 층 두께비가 45.8/8.4/45.8인 층상 압출물(적층물이라고도 칭함)을 제조한다. 압출물을 20°C로 제어된 냉각 롤러에 통과시키면서 냉각시켜 3층 젤상 시트의 형태의 압출물을 제조한다. 젤상 시트를 117.0°C의 온도로 120초 동안 가열하고, 이어서 117.0°C의 온도("2축 연신 온도")에 노출시키면서 텐터 연신기로 940%/분의 평균 변형 속도로 MD 및 TD의 각각 5배의 배율로 (동시) 2축 연신한다. 연신된 젤상 시트를 95.0°C에서 15초 동안 열처리한다. 연신된 3층 젤상 시트를 20cm×20cm의 알루미늄 프레임에 고정하고, 25°C로 제어된 메틸렌클로라이드 배스에 3분간 침지해서 유동 파라핀을 제거하고, 실온의 기류에서 건조시켜서 건조막을 제조한다.

[0145] 건조 연신 전의 건조막은 최초의 건조 길이(MD) 및 최초의 건조 폭(TD)을 갖는다. 건조막을 128.7°C의 온도에 노출시키면서 1.6배의 배율로 TD로 건조 연신하여 제 2 건조 폭을 얻는다. 막의 길이(MD)는 TD 건조 연신 동안 최초의 건조 길이와 거의 동등하게 유지된다. TD 건조 연신에 이어서, 막을 128.7°C의 온도("폭 축소 온도")에 노출시키면서 제 2 건조 폭으로부터 1.4배의 최종 배율로 제어된 폭의 축소(TD)를 실시하고, 최종 배율은 건조 연신 개시시 최초의 막의 폭 기준이다. 막의 길이(MD)는 폭의 축소 동안 제 2 건조 길이와 거의 동일하게 유지된다. 막은 배치 연신기에 고정된 상태를 유지하지하고, 이어서 이 막을 10분 동안 128.7°C의 온도("열처리 온도")에 노출시키면서 열처리하여 최종 다층 미세다공막을 제조한다. 이어서, 건조막을 건조 연신한다.

#### [0146] 비교예 2

##### [0147] (1) 제 1 폴리올레핀 용액의 조제

[0148] (a)  $5.62 \times 10^5$ 의 Mw, 4.05의 MWD를 갖는 제 1 폴리에틸렌 수지 68.6중량%, (b)  $1.95 \times 10^6$ 의 Mw 및 5.09의 MWD를 갖는 제 2 폴리에틸렌 수지 1.4중량%, 및 (c)  $1.1 \times 10^6$ 의 Mw, 114J/g의 융해열 및 5의 MWD를 갖는 폴리프로필렌 수지 30중량%를 건조 혼합함으로써 제 1 폴리올레핀 조성물을 조제하고, %는 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량 기준이다. 조성물 중의 제 1 폴리에틸렌 수지는 135°C의 Tm 및 100°C의 Tcd를 갖는다.

- [0149] 얻어진 제 1 폴리올레핀 조성물 30중량%를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 제 1 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 유동 파라핀(40°C에서 50cSt) 70중량%를 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하여 제 1 폴리올레핀 용액을 조제한다. 중량%는 제 1 폴리올레핀 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌딩은 210°C 및 200rpm에서 행한다.
- [0150] (2) 제 2 폴리올레핀 용액의 조제
- [0151] 상기와 동일한 방법으로 (a)  $5.62 \times 10^5$ 의 Mw 및 4.05의 MWD를 갖는 제 1 폴리에틸렌 수지 82중량%, 및 (b)  $1.95 \times 10^6$ 의 Mw 및 5.09의 MWD를 갖는 제 2 폴리에틸렌 수지 18중량%를 건조 혼합함으로써 제 2 폴리올레핀 용액을 조제하고, %는 제 2 폴리올레핀 조성물의 중량 기준이다. 조성물 중의 제 1 폴리에틸렌 수지는 135°C의 Tm 및 100°C의 Tcd를 갖는다.
- [0152] 얻어진 제 2 폴리올레핀 조성물 25중량%를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 제 2 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 유동 파라핀(40°C에서 50cSt) 70중량%를 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하고, 제 2 폴리올레핀 용액을 조제한다. 중량%는 제 2 폴리올레핀 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌딩은 210°C 및 200rpm에서 행한다.
- [0153] (3) 막의 제조
- [0154] 제 1 폴리올레핀 용액 및 제 2 폴리올레핀 용액을 각각 2축 스크류 압출기로부터 3층 압출 T 다이에 공급하고, 그로부터 압출하여 제 2 폴리올레핀 용액층/제 1 폴리올레핀 용액층/제 2 폴리올레핀 용액층의 층 두께비가 45.3/9.4/45.3인 층상 압출물(적층물이라고도 칭함)을 제조한다. 압출물을 20°C로 제어된 냉각 롤러에 통과시키면서 냉각시켜 3층 젤상 시트의 형태의 압출물을 제조한다. 젤상 시트를 115.5°C의 온도로 129초 동안 가열하고, 이어서 115.5°C의 온도("2축 연신 온도")에 노출시키면서 텐터 연신기로 880%/분의 평균 변형 속도로 MD 및 TD의 각각 5배의 배율로 (동시) 2축 연신한다. 연신된 젤상 시트를 95.0°C에서 16초 동안 열처리한다. 연신된 3층 젤상 시트를 20cm×20cm의 알루미늄 프레임에 고정하고, 25°C로 제어된 메틸렌클로라이드 배스에 3분간 침지해서 유동 파라핀을 제거하고, 실온의 기류에서 건조시켜서 건조막을 제조한다.
- [0155] 건조 연신 전의 건조막은 최초의 건조 길이(MD) 및 최초의 건조 폭(TD)을 갖는다. 건조막을 127.3°C의 온도에 노출시키면서 1.6배의 배율로 TD로 건조 연신하여 제 2 건조 폭을 얻는다. 막의 길이(MD)는 TD 건조 연신 동안 최초의 건조 길이와 거의 동등하게 유지된다. TD 건조 연신에 이어서, 막을 127.3°C의 온도("폭 축소 온도")에 노출시키면서 제 2 건조 폭으로부터 1.3배의 최종 배율로 제어된 폭의 축소(TD)를 실시하고, 최종 배율은 건조 연신 개시시 최초의 막의 폭 기준이다. 막의 길이(MD)는 폭의 축소 동안 제 2 건조 길이와 거의 동일하게 유지된다. 막은 배치 연신기에 고정된 상태를 유지하지하고, 이어서 이 막을 10분 동안 127.3°C의 온도("열처리 온도")에 노출시키면서 열처리하여 최종 다층 미세다공막을 제조한다. 이어서, 건조막을 건조 연신한다.
- [0156] 비교예 3
- [0157] (1) 제 1 폴리올레핀 용액의 조제
- [0158] (a)  $5.6 \times 10^5$ 의 Mw, 4.05의 Mw/Mn을 갖는 제 1 폴리에틸렌 82%, (b)  $1.9 \times 10^6$ 의 Mw 및 5.09의 Mw/Mn를 갖는 제 2 폴리에틸렌 18%를 포함하는 제 1 폴리올레핀 조성물을 건식 블렌딩에 의해 조제한다. 조성물 중의 폴리에틸렌 수지는 135°C의 융점 및 100°C의 결정 분산 온도를 갖는다.
- [0159] 얻어진 제 1 폴리올레핀 조성물 25중량부를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 유동 파라핀(40°C에서 50cSt) 65질량부를 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하고, 폴리올레핀 용액을 작성한다. 용융 블렌딩은 210°C 및 200rpm에서 행하여 제 1 폴리올레핀 용액을 조제한다.
- [0160] (2) 제 2 폴리올레핀 용액의 조제
- [0161] 하기를 제외하고는 상기와 동일한 방법으로 제 2 폴리올레핀 용액을 조제한다. 제 2 폴리올레핀 조성물의 중량에 대하여 (a) 63.7%의  $5.6 \times 10^5$ 의 Mw 및 4.05의 Mw/Mn을 갖는 제 1 폴리에틸렌, (b) 1.3%의  $1.9 \times 10^6$ 의 Mw 및 5.09의 Mw/Mn을 갖는 제 2 폴리에틸렌, 및 (c) 35%의  $1.6 \times 10^6$ 의 Mw, 5.2의 Mw/Mn, 및 114.0J/g의  $\Delta H_m$ 을 갖는 폴리프로필렌 수지를 포함하는 제 2 폴리올레핀 조성물을 건식 블렌딩에 의해 조제한다. 조성물 중의 폴리에틸렌 수지는 135°C의 융점 및 100°C의 결정 분산 온도를 갖는다. 얻어진 제 2 폴리올레핀 조성물 30중량부를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 유동 파라핀(40°C에서 50cSt) 70질량

부를 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급한다. 용융 브렌딩을 210°C 및 200rpm에서 행하여 제 2 폴리올레핀 용액을 조제한다.

### [0162] (3) 막의 제조

제 1 폴리올레핀 용액 및 제 2 폴리올레핀 용액을 각각 2축 스크류 압출기로부터 3층 압출 T 다이에 공급하고, 그로부터 압출하여 제 1 폴리올레핀 용액층/제 2 폴리올레핀 용액층/제 1 폴리올레핀 용액층의 층 두께비가 46.45/7.1/46.45인 층상 압출물(적층물이라고도 칭함)을 제조한다. 압출물을 20°C로 제어된 냉각 롤러에 통과시키면서 냉각시켜 3층 겔상 시트를 형성하고, 이것을 텐터 연신기로 기계(길이) 및 가로 방향의 양쪽으로 5배의 배율로 119.3°C에서 동시 2축 연신한다. 연신된 3층 겔상 시트를 20cm×20cm의 알루미늄 프레임에 고정하고, 25°C로 제어된 메틸렌클로라이드 베스에 3분간 침지해서 유동 파라핀을 제거하고, 실온의 기류에서 건조시킨다. 건조막을 127.3°C의 온도에 노출시키면서 배치 연신기로 가로 방향(TD)으로 1.5배의 배율로 재연신한 후, 동일한 온도에서 1.3배의 TD 배율로 완화시키고(텐터 클립은 보다 좁은 폭으로 재조정), 배율은 재연신 전의 건조 연신 전의 막의 폭(TD) 기준이다. 재연신된 막은 배치 연신기에 고정된 상태를 유지하지만, 이것을 127.3°C에서 10분 동안 열처리해서 3층 미세다공막을 제조한다.

[0164] 다층 미세다공막의 실시예 및 비교예의 조성 및 처리 조건을 표 1에 나타낸다. 실시예 및 비교예의 다층 미세다공막의 특성을 표 2에 나타낸다.

**표 1**

No.	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
압출물 총 구조 <sup>(2)</sup> 총 두께비 총 PP 함량 질량%	(I)/(II)/(I) 45.3/9.4/45.3 2.82	(I)/(II)/(I) 45.5/9.0/45.5 2.70	(I)/(II)/(I) 45.8/8.4/45.8 2.52	(I)/(II)/(I) 45.3/9.4/45.3 2.82	(I)/(II)/(I) 46.45/7.1/46.45 2.94
겔상 시트의 연신 온도 (°C) 배율(MDXTD) <sup>(3)</sup>	119.5 5 x 5	119.3 5 x 5	117 5 x 5	115.5 5 x 5	119.3 5 x 5
건조막의 연신 온도 (°C) 배율(TD)	129.5 1.6	129.0 1.5	128.7 1.6	127.3 1.6	127.3 1.5
재연신막의 완화 온도 (°C) 최종 배율(TD)	129.5 1.4	129.0 1.3	128.7 1.4	127.3 1.4	127.3 1.3
열고정 처리 온도 (°C) 시간(분)	129.5 10	129.0 10	128.7 10	127.3 10	127.3 10

[0165]

표 2

특성	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
두께 $\mu\text{m}$	25.0	25.0	20.0	25.0	20.0
투기도 (초/100cc/20 $\mu$ )	216	216	290	267	169.6
다공도 %	38.6	40.3	41.7	46.2	43.0
천공 강도 (mN/1 $\mu$ )	160	131	210	237	137
인장 강도 MD, TD (kPa)	$8.12 \times 10^4$ , $9.76 \times 10^4$	$5.89 \times 10^4$ , $7.88 \times 10^4$	$10.2 \times 10^4$ , $12.8 \times 10^4$	$10.8 \times 10^4$ , $13.2 \times 10^4$	$6.61 \times 10^4$ , $7.76 \times 10^4$
인장 신장 MD, TD (%)	245, 210	178, 164	217, 175	199, 170	147 140
열수축 (%) @ 105°C MD, TD	2.1, 0.9	1.8, 1.1	2.6, 0.7	3.6, 1.0	3.5, 1.5
열수축 130°C MD, TD	9.1, 7.9	7.1, 4.6	11.1, 9.9	17.4, 18.2	22.0 29.5
셋다운 온도 °C	134	134	134	134	133
파열 온도 °C	188	183	188	188	187
용융 상태에 있어서의 최대 열수축 (%) MD/TD	7.5/12.7	5.0/0.2	11.4/21.2	17.0/31.8	3.9/4.4

[0166]

표 2로부터, 실시예 1 및 실시예 2의 미세다공막은 9.5% 이하의 130°C에서의 열수축, 특히 9.5% 이하의 130°C에서의 TD 수축을 포함하는 밸런스가 우수한 중요한 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 비교예 1 및 비교예 2의 막에 비해서, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2는 130°C 및 용융 상태에 있어서 향상된 열수축을 실현하면서도 양호한 105°C 열수축을 유지하고 있다. 한편, 비교예 3은 용융 상태에 있어서의 적은 수축 및 양호한 105°C 수축을 나타내고 있지만, 130°C에 있어서의 성능은 비교적 좋지 않다. 실시예 1 및 실시예 2는 투과도 및 천공 등의 다른 특성을 유지하면서도 비교예에서는 달성되지 않는 조건의 범위에서 수축 성능을 실현하는 막을 제공하고 있다.

[0167]

밸런스가 우수한 특성을 갖는 본 발명의 다층 미세다공막, 및 이러한 다층 미세다공막의 전자 세퍼레이터로서의 사용은 우수한 안전성, 내열성, 유지 특성, 및 생산성을 갖는 전지를 제공한다.

[0168]

우선권 서류를 포함한 본 발명에서 인용한 모든 특허, 시험 절차, 및 기타 문헌은 참조에 의해 이러한 개시가 본 발명에 모순되지 않는 범위로 완전하게 도입되고, 또한 이러한 도입이 허용되는 모든 권한에 대해서 완전하게 도입된다.

[0169]

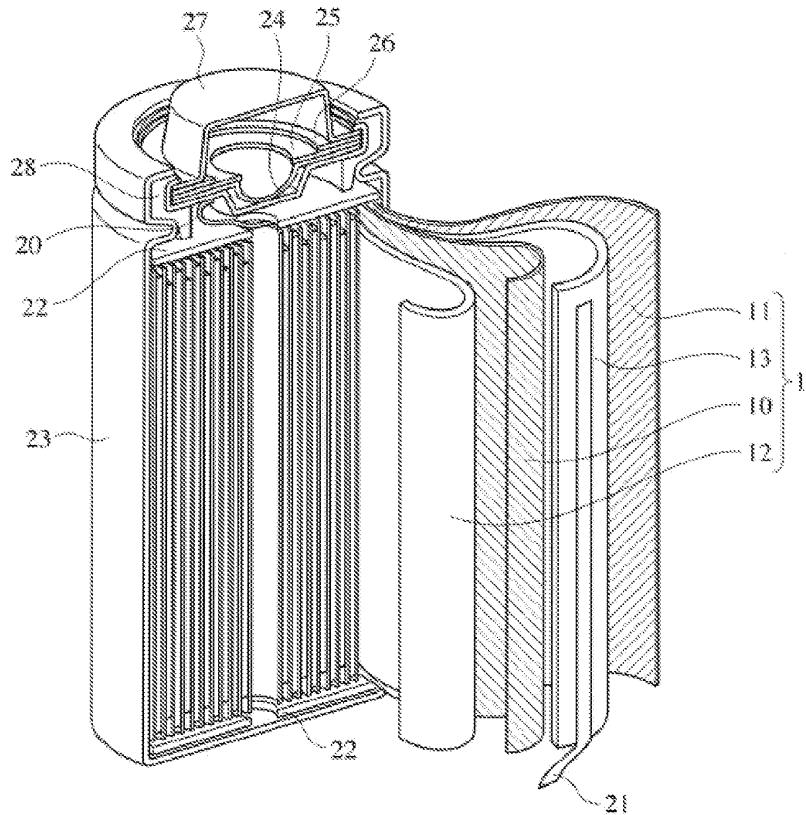
본 명세서 중에 개시한 예시적 형태는 특정한 것에 대해서 기재하고 있지만, 각종 변형 형태가 당업자에게는 명확할 것이고, 당업자에 의해 본 개시의 정신 및 범위로부터 일탈하지 않도록 용이하게 행해질 수 있다는 것이 이해될 것이다. 따라서, 본 명세서에 첨부한 특허 청구 범위의 범위는 본 명세서 중에 나타낸 실시예 및 설명에 한정되는 것은 아니고, 특히 청구 범위는 본 개시가 속하는 분야의 당업자에 의해 그 등가물로서 취급되는 모든 특징을 포함하는 본 명세서에 갖춰지는 특허 가능한 신규성이 있는 특징의 모두를 포함하는 것으로서 해석되는 것이 의도된다.

[0170]

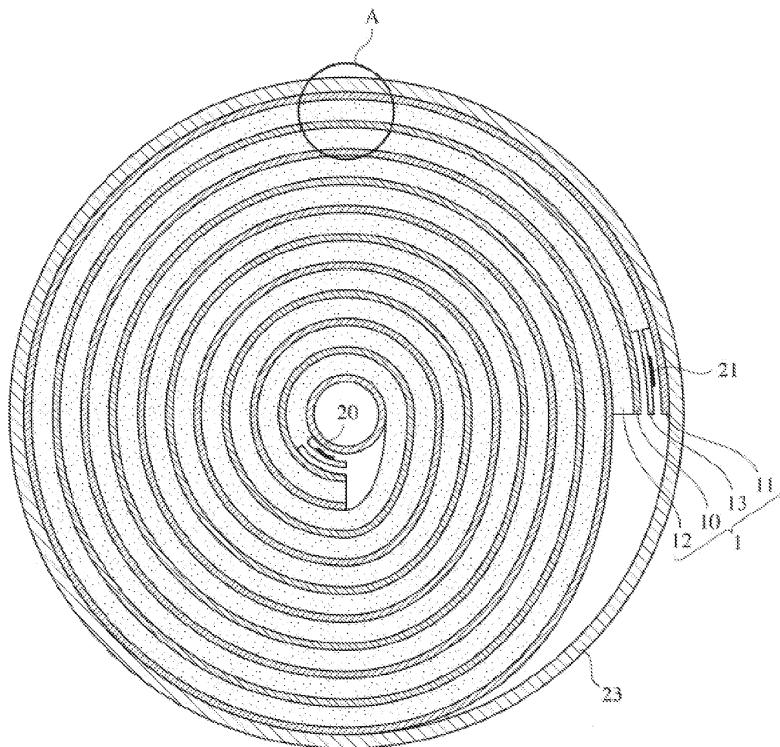
수치의 하한 및 수치의 상한이 본 명세서중에 열거되어 있는 경우, 모든 하한으로부터 모든 상한까지의 범위가 상정되어 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

