



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월17일
 (11) 등록번호 10-1174986
 (24) 등록일자 2012년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08J 5/22 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
 H01M 10/0564 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7007721
 (22) 출원일자(국제) 2008년10월10일
 심사청구일자 2010년04월09일
 (85) 번역문제출일자 2010년04월09일
 (65) 공개번호 10-2010-0057901
 (43) 공개일자 2010년06월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/068915
 (87) 국제공개번호 WO 2009/048175
 국제공개일자 2009년04월16일
 (30) 우선권주장
 11/871,584 2007년10월12일 미국(US)
 (뒷면에 계속)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP3352801 B2*
 WO2008026780 A1
 US20070221568 A1
 JP평성06122142 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 토레이 배터리 세퍼레이터 필름 고도 가이샤
 일본 329-2763 도치기켄 나스시오바라시 이구치
 1190-13
 (72) 발명자
 기쿠치 신타로
 일본 사이타마켄 사이타마시 미누마구 후토노
 109-14
 다키타 고타로
 일본 도치기켄 나스시오바라시 다유유투카 200-8
 라피네-나카자토 III 202
 (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **미세다공성 막 및 이의 제조 및 사용 방법**

(57) 요약

본 발명은 중요한 특성들 간의 균형이 우수한, 예를 들면 전기화학적 안정성이 우수하고 열수축률이 낮으면서도 투과성 및 내열성이 높게 유지되고 기계적 강도, 내압축성 및 전해액 흡수성이 우수한 특성의 다층 미세다공성 막에 관한 것이다. 본 발명의 다층 미세다공성 막은 예를 들면 제 2 층의 한 면 또는 양면에 하나 이상의 미세다공성 막 제 2 층 및 하나 이상의 미세다공성 막 제 1 층을 예를 들면 공압출에 의해 적층하여 제조될 수 있다. 본 발명은 또한 상기 다층 미세다공성 막을 포함하는 전지 분리막, 및 상기 전지 분리막을 이용한 전지에 관한 것이다.

(30) 우선권주장

11/934,491 2007년11월02일 미국(US)

11/937,956 2007년11월09일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하며, 편 천공 강도가 3500 mN 이상이고 열 압축 후 공기 투과도가 700 초/cm² 이하이고 용융 상태에서의 최대 수축률이 20% 이하인, 다층 미세다공성 막(membrane)으로서,

상기 막이 서로 면 접촉 관계에 있는 하나 이상의 제 1 미세다공성 막 층 및 하나 이상의 제 2 미세다공성 막 층으로 이루어지며, 이때 상기 제 1 미세다공성 막 층은 제 1 폴리에틸렌, 제 1 폴리에틸렌과는 상이한 제 2 폴리에틸렌, 제 1 폴리프로필렌, 및 제 1 폴리프로필렌과는 상이한 제 2 폴리프로필렌을 포함하고, 상기 제 2 미세다공성 막 층은 제 1 폴리에틸렌 및 제 2 폴리에틸렌을 포함하고,

상기 제 1 미세다공성 막 층은 상기 제 1 미세다공성 막 층의 중량을 기준으로 (a) 중량 평균 분자량(Mw)이 1.0×10^6 미만인 제 1 폴리에틸렌 30 내지 65%, (b) Mw가 1.0×10^6 이상인 제 2 폴리에틸렌 5 내지 15%, (c) Mw가 0.8×10^6 이상이고 융합열(ΔH_m)이 80 J/g 이상인 제 1 폴리프로필렌 20 내지 40%, 및 (d) Mw가 0.8×10^6 미만이고 ΔH_m 이 80 J/g 이상인 제 2 폴리프로필렌 10 내지 30%를 포함하고;

상기 제 2 미세다공성 막 층은 상기 제 2 미세다공성 막 층의 중량을 기준으로 (a) Mw가 1.0×10^6 미만인 제 1 폴리에틸렌 60 내지 90%, 및 (a') Mw가 1.0×10^6 이상인 제 2 폴리에틸렌 10 내지 40%를 포함하는, 다층 미세다공성 막.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 미세다공성 막 층이 상기 제 1 미세다공성 막 층의 중량을 기준으로 (a) Mw가 4.5×10^5 내지 6.5×10^5 범위이고 분자량 분포(MWD)가 2 내지 10 범위인 제 1 폴리에틸렌 35 내지 60%, (b) Mw가 1.1×10^6 내지 5×10^6 범위이고 MWD가 2 내지 10 범위인 제 2 폴리에틸렌 5 내지 12%, (c) Mw가 0.9×10^6 내지 2×10^6 범위이고 MWD가 1.5 내지 10 범위이고 ΔH_m 이 $105 \leq \Delta H_m \leq 125$ 범위인 제 1 폴리프로필렌 25 내지 40%, 및 (d) Mw가 4×10^5 내지 7.5×10^5 범위이고 MWD가 2 내지 20이고 ΔH_m 이 $90 \leq \Delta H_m \leq 105$ 범위인 제 2 폴리프로필렌 10 내지 25%를 포함하고;

상기 제 2 미세다공성 막 층이 상기 제 2 미세다공성 막 층의 중량을 기준으로 (a) Mw가 4.5×10^5 내지 6.5×10^5 범위이고 MWD가 2 내지 10 범위인 제 1 폴리에틸렌 70 내지 85%, 및 (a') Mw가 1.1×10^6 내지 5×10^6 범위이고 MWD가 2 내지 10 범위인 제 2 폴리에틸렌 15 내지 30%를 포함하는, 다층 미세다공성 막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 막이 제 3 미세다공성 층을 더 포함하고,

상기 제 2 미세다공성 층이 상기 제 1 및 제 3 미세다공성 막 사이에 위치하고,

상기 제 3 층이 상기 제 3 미세다공성 막 층의 중량을 기준으로 (a) Mw가 1.0×10^6 미만인 제 1 폴리에틸렌 30 내지 65%, (b) Mw가 1.0×10^6 이상인 제 2 폴리에틸렌 5 내지 15%, (c) Mw가 0.8×10^6 이상이고 ΔH_m 이 80 J/g 이상인 제 1 폴리프로필렌 20 내지 40%, 및 (d) Mw가 0.8×10^6 미만이고 ΔH_m 이 80 J/g 이상인 제 2 폴리

프로필렌 10 내지 30%를 포함하는, 다층 미세다공성 막.

청구항 6

제 1 항, 제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 막이, 두께가 3 μm 이상이고; 펠트다운 온도 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 공기 투과도 400 초/100 cm^2 이하, 공극률 25 내지 80%, 하나 이상의 평면 방향에서의 인장 강도 40.000 kPa 이상, 인장 신도 100% 이상, 하나 이상의 평면 방향에서의 열 수축률 12% 이하, 열 압축 후의 두께 변화율 10% 이하, 전해액 흡수 속도 1.5 이상, 또는 표면 조도 $3 \times 10^2 \text{ nm}$ 이상 중 하나 이상을 갖는, 다층 미세다공성 막.

청구항 7

제 1 항, 제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 막이 2층 또는 3층 막인, 다층 미세다공성 막.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 미세다공성 막 층 및 상기 제 2 미세다공성 막 층이, 제1/제2/제1; 제1/제2/제1/제2; 또는 제1/제2/제1/제2/제1의 순서로 서로 면 접촉 관계에 있는, 다층 미세다공성 막.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 제 2 미세다공성 막 층이 상기 제 1 미세다공성 막 층보다 더 다량의 제 1 폴리에틸렌을 함유하고, 상기 다층 미세다공성 막 중의 제 1 폴리에틸렌의 총량이 상기 다층 미세다공성 막의 중량을 기준으로 37.5 중량% 이상인, 다층 미세다공성 막.

청구항 10

하나 이상의 애노드, 하나 이상의 캐소드, 전해질, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치한 하나 이상의 전지 분리막을 포함하고,

상기 전지 분리막이 제 1 항에 따른 다층 미세다공성 막을 포함하는, 전지.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전지 분리막으로 사용시 중요한 특성들 간의 균형이 우수한, 예를 들면 전기화학적 안정성이 우수하고 열 수축률이 낮을 뿐만 아니라 투과도 및 내열성이 높은 미세다공성 막에 관한 것이다. 이러한 다층 미세다공성 막은 또한 기계적 강도, 전해액 흡수성 및 내압축성이 우수하다. 본 발명은 또한 상기 다층 미세다공성 막의 제조 방법, 상기 미세다공성 막을 포함하는 전지 분리막, 및 상기 전지 분리막을 이용한 전지에 관한 것이다.

[0002]

배경기술

[0003] 미세다공성 폴리올레핀 막은, 예를 들면 1차 및 2차 리튬 전지, 리튬-폴리머 전지, 니켈-수소 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-아연 전지, 은-아연 2차 전지 등의 전지 분리막으로 사용될 수 있다. 미세다공성 폴리올레핀 막이 전지 분리막, 특히 리튬 이온 전지 분리막으로 사용되는 경우, 상기 막의 성능은 전지의 특성, 생산성 및 안전성에 미치는 영향이 상당하다. 따라서, 상기 미세다공성 막은 적합한 기계적 특성, 내열성, 투과도, 치수 안정성, 섯다운(shutdown) 특성, 멜트다운(meltdown) 특성 등을 가져야 한다. 알려진 바와 같이, 이러한 전지는 특히 제조, 충전, 재-충전, 사용 및/또는 저장 중에 고온에 노출되는 전지의 안전성을 개선하기 위해 비교적 낮은 섯다운 온도 및 비교적 높은 멜트다운 온도를 가질 것이 요구된다. 분리막 투과도를 개선하면, 일반적으로 전지의 저장 용량이 개선된다. 특히 전지가 과충전 조건 하에서 작동하는 경우, 전지 안전성을 개선하기 위해서는 높은 섯다운 속도가 요구된다. 전지 전극의 거칠기는 제조 중에 분리막을 관통하여 단락을 일으킬 수 있으므로, 핀 천공 강도의 개선이 요구된다. 두께 변화는 코어 상에 필름을 권취하는 경우 제조의 어려움을 초래할 수 있으므로, 두께 균일성의 개선이 요구된다. 두께 변화는 또한 전지에 비-등방성 온도 변화를 일으켜 분리막이 비교적 얇은 곳에 전지 열점(비교적 고온 영역)을 형성할 수 있다.

[0004] 일반적으로, 폴리에틸렌만을 함유하는 미세다공성 막(즉, 막이 폴리에틸렌으로 이루어지거나 또는 그로 본질적으로 이루어진 것)은 낮은 멜트다운 온도를 가지지만, 폴리프로필렌만을 함유하는 미세다공성 막은 높은 섯다운 온도를 가진다. 따라서, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 주성분으로 포함하는 미세다공성 막이 개선된 전지 분리막으로서 제안되었다. 따라서, 폴리에틸렌 수지 및 폴리프로필렌 수지로부터 형성된 미세다공성 막, 및 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 다층 미세다공성 막을 제공하는 것이 요구된다.

[0005] JP7-216118A는, 예를 들면 섯다운 온도 및 기계적 강도가 적절한 전지 분리막을 개시하고 있다. 상기 공개 문헌은 두 미세다공성 층을 가진 다층 다공성 필름을 포함하는 전지 분리막을 개시하고 있다. 두 층 모두 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 함유할 수 있지만, 상대적 양은 다르다. 예를 들면, 폴리에틸렌의 비율은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 합친 양을 기준으로 제 1 미세다공성 층에서는 0 내지 20 중량%이고, 제 2 미세다공성 층에서는 21 내지 60 중량%이다. 두 미세다공성 층에서의 폴리에틸렌의 총량은 다층 미세다공성 막의 총량을 기준으로 2 내지 40 중량%이다.

[0006] JP10-195215A는 허용가능한 섯다운 및 핀-당김(pulling) 특성을 가진 비교적 얇은 전지 분리막을 개시하고 있다. "핀 당김"이란 용어는 핀 돌려로 권취되어 권취형 라미네이트를 형성하는, 분리막, 캐소드 쉬트(sheet)

및 애노드 쉬트의 라미네이트로부터의 금속 핀의 상대적 당김성을 지칭한다. 상기 다층 다공성 필름은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 함유하지만, 상대적 양은 다르다. 폴리에틸렌의 비율은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 총 중량을 기준으로 내층에서는 0 내지 20 중량%이고 외층에서는 61 내지 100 중량%이다.

[0007] JP10-279718A는 전지 과충전시 리튬 전지에 허용될 수 없을 정도로 온도가 크게 상승하는 것을 방지하도록 설계된 분리막을 개시하고 있다. 분리막은 각 층에서의 상대적 양이 서로 다른 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 제조된 다층 다공성 필름으로부터 형성된다. 상기 필름은 폴리에틸렌-빈곤층의 중량을 기준으로 폴리에틸렌 함량이 0 내지 20 중량%인 폴리에틸렌-빈곤층을 갖는다. 제 2 층은 폴리에틸렌-풍부 층의 중량을 기준으로 폴리에틸렌 함량이 61 내지 100 중량%인 용융 지수가 3 이상인 폴리에틸렌을 0.5 중량% 이상 함유하는 폴리에틸렌-풍부 층이다.

[0008] 투과도, 핀 천공 강도 및 미세다공성 폴리올레핀 막의 섀다운 속도를 추가로 개선할 필요가 있다. 더욱이, 전지 분리막으로 사용시 단락 가능성을 낮추기 위해 미세다공성 폴리올레핀 막의 두께 균일성을 추가로 개선할 필요가 있다. 특히, 전지 분리막으로 사용되는 경우, 전기화학 안정성이 우수하고 열 수축률이 낮을 뿐만 아니라 투과도 및 내열성이 높은 미세다공성 막을 제공할 필요가 있다.

발명의 내용

[0009] 한 실시양태에서, 본 발명은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하며, 핀 천공 강도가 3500 mN 이상이고 열압축 후 공기 투과도가 700 초/cm² 이하이고 용융 상태에서의 최대 수축률이 20% 이하인 다층 미세다공성 막에 관한 것이다.

[0010] 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기 다층 미세다공성 막에 의해 형성된 전지 분리막에 관한 것이다. 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기 다층 미세다공성 막에 의해 형성된 상기 분리막을 포함하는 전지에 관한 것이다.

[0011] 한 실시양태에서, 본 발명은 제 1 층 및 제 2 층을 포함하는 다층 미세다공성 막에 관한 것이다. 제 1 층은 제 1 폴리올레핀 용액으로부터 제조될 수 있는 제 1 층 재료를 포함한다. 제 2 층은 제 2 폴리올레핀 용액으로부터 제조될 수 있는 제 2 층 재료를 포함한다. 다층 미세다공성 막은 적어도 이들 두 층을 포함하고 임의적으로는 추가적인 층들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 다층 미세다공성 막은 추가로 제 2 층과 면 접촉 관계에 있는 제 3 층을 더 포함할 수 있으며, 상기 제 2 층은 또한 제 1 층과 면 접촉 관계에 있다. 즉, 제 2 층은 제 1 층과 제 3 층의 중간 층일 수 있다. 이러한 실시양태에서, 제 1 및 제 3 층은 일반적으로 제 1 층 재료를 포함하고 제 2 층은 일반적으로 제 2 층 재료를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 다층 미세다공성 막은, (제 1 층 재료를 포함하는) 제 1 층이 중간 층이고 제 2 및 제 3 층이 상기 막의 외층(또는 피층)을 포함하는 3-층 막이다. 이러한 실시양태에서, 제 2 및 제 3 층은 둘 다 제 2 층 재료를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기 막은 제 1 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층, 및 제 2 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 함유하며(예컨대 제 2 층 재료를 포함하는 층의 한쪽 또는 두 쪽 모두에 제 1 층 재료를 포함하는 층을 함유함), 이때 제 1 층 재료는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하고 제 2 층 재료는 폴리에틸렌을 포함한다. 따라서, 한 실시양태에서, 상기 막은 제 1 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층 및 제 2 층 재료를 포함하는 제 2 층을 함유하며, 이때

[0012] (i) 제 1 층 재료는 제 1 층 재료의 중량을 기준으로 약 30 내지 약 65% 예컨대 약 35 내지 약 60%의 제 1 폴리에틸렌; 약 5 내지 약 15% 예컨대 약 5 내지 약 12%의 제 2 폴리에틸렌; 약 20 내지 약 40% 예컨대 약 25 내지 약 40%의 제 1 폴리프로필렌; 및 약 10 내지 약 30% 예컨대 약 10% 내지 약 25%의 제 2 폴리프로필렌을 포함하고;

[0013] (ii) 제 2 층 재료는 제 2 층 재료의 중량을 기준으로 약 60 내지 약 90% 예컨대 약 70 내지 약 85%의 제 1 폴리에틸렌; 및 약 10 내지 약 40% 예컨대 약 15 내지 약 30%의 제 2 폴리에틸렌을 포함한다.

[0014] 한 실시양태에서, 제 1 층 재료는 제 1 층 재료의 중량을 기준으로 (a) 중량 평균 분자량("Mw")이 1.0×10⁶ 미만 예컨대 약 4.5×10⁵ 내지 약 6.5×10⁵ 범위이고 분자량 분포(Mw/Mn으로 정의되는 "MWD")가 100 이하 예컨대 약 2 내지 10 또는 약 3 내지 약 5 범위인 제 1 폴리에틸렌 약 30 내지 약 65% 예컨대 약 35 내지 약 60%, (b) Mw가 1.0×10⁶ 이상 예컨대 약 1.1×10⁶ 내지 약 5×10⁶ 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 10

또는 약 4 내지 약 6 범위인 제 2 폴리에틸렌 약 5 내지 약 15% 예컨대 약 5 내지 약 12%, (c) Mw가 0.8×10^6 이상 예컨대 약 0.9×10^6 내지 약 2×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 1.5 내지 약 10 또는 약 2 내지 약 6 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g 예컨대 $105 \leq \Delta H_m \leq 125$ 또는 $110 \leq \Delta H_m \leq 120$ 인 제 1 폴리프로필렌 약 20 내지 약 40% 예컨대 약 25 내지 약 40%, 및 (d) Mw가 0.8×10^6 미만 예컨대 약 4×10^5 내지 약 7.5×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 20이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g 예컨대 약 $90 \leq \Delta H_m \leq 105$ 인 제 2 폴리프로필렌 약 10 내지 약 30% 예컨대 약 10 내지 약 25%를 포함하고; 제 2 층 재료는 제 2 층 재료의 중량을 기준으로 (a) Mw가 1.0×10^6 미만 예컨대 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 10 또는 약 3 내지 약 5 범위인 제 1 폴리에틸렌 약 60 내지 약 90% 예컨대 약 70 내지 약 85%, (b) Mw가 1.0×10^6 이상 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 10 또는 약 4 내지 약 6 범위인 제 2 폴리에틸렌 약 10 내지 약 40% 예컨대 약 15 내지 약 30%를 포함한다.

[0015]

본 발명의 또 하나의 실시양태에서, 본 발명의 다층 미세다공성 막은, 예를 들면 제 2 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층과 제 1 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 공압출하여, 제 2 층 재료를 함유하는 층들의 한 면 또는 양면 모두에 제 1 층 재료를 함유하는 층들이 위치되게 적층하는 것을 포함하는 단계에 의해 제조될 수 있다. 제 1 층 재료를 포함하는 층은, (1) 제 1 폴리올레핀 조성물과 하나 이상의 희석제(예컨대, 용매 예컨대 막-형성 용매)와 조합하여 제 1 혼합물(예컨대, 폴리올레핀 용액)을 형성하는 단계로서, 상기 제 1 폴리올레핀 조성물이 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 (a) Mw가 1.0×10^6 미만 예컨대 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 10 또는 약 3 내지 약 5 범위인 제 1 폴리에틸렌 수지 약 30 내지 약 65% 예컨대 약 35 내지 약 60%, (b) Mw가 1.0×10^6 이상 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 10 또는 약 4 내지 약 6 범위인 제 2 폴리에틸렌 수지 약 5 내지 약 15% 예컨대 약 5 내지 약 12%, (c) Mw가 0.8×10^6 이상 예컨대 약 0.9×10^6 내지 약 2×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 1.5 내지 약 10 또는 약 2 내지 약 6 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g 예컨대 $105 \leq \Delta H_m \leq 125$ 또는 $110 \leq \Delta H_m \leq 120$ 인 제 1 폴리프로필렌 수지 약 20 내지 약 40% 예컨대 약 25 내지 약 40%, 및 (d) Mw가 0.8×10^6 미만 예컨대 약 4×10^5 내지 약 7.5×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 20이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g 예컨대 약 $90 \leq \Delta H_m \leq 105$ 인 제 2 폴리프로필렌 수지 약 10 내지 약 30% 예컨대 약 10 내지 약 25%를 포함하는, 단계; (2) 상기 제 1 혼합물을 다이를 통해 압출하여 압출물을 형성하는 단계; (3) 상기 압출물을 냉각하여 냉각된 압출물을 형성하는 단계; (4) 상기 냉각된 압출물을 하나 이상의 방향으로 연신하여 연신된 쉬트를 형성하는 단계; (5) 상기 연신된 쉬트로부터 상기 희석제 또는 용매의 적어도 일부를 제거하여 제 1 막을 형성하는 단계; (6) 상기 막을 하나 이상의 방향으로 고 배율로 연신하여 연신된 막을 형성하는 단계; 및 (7) 상기 단계 (6)의 막 생성물을 열-고정하여 제 1 층 재료를 포함하는 제 1 미세다공성 막을 형성하는 단계에 의해 제조된다. 제 2 층 재료를 포함하는 층은, (1) 제 2 폴리올레핀 조성물과 하나 이상의 희석제(예컨대, 제 2 용매 예컨대 제 2 막-형성 용매)와 조합하여 제 2 혼합물(예컨대, 폴리올레핀 용액)을 형성하는 단계로서, 상기 제 2 폴리올레핀 조성물이 제 2 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 (a) Mw가 1.0×10^6 미만 예컨대 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 10 또는 약 3 내지 약 5 범위인 제 1 폴리에틸렌 수지 약 60 내지 약 90% 예컨대 약 70 내지 약 85%, (b) Mw가 1.0×10^6 이상 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 10 또는 약 4 내지 약 6 범위인 제 2 폴리에틸렌 수지 약 10 내지 약 40% 예컨대 약 15 내지 약 30%를 포함하는, 단계; (2) 상기 제 2 혼합물을 다이를 통해 압출하여 압출물을 형성하는 단계; (3) 상기 압출물을 냉각하여 냉각된 압출물을 형성하는 단계; (4) 상기 냉각된 압출물을 하나 이상의 방향으로 연신하여 연신된 쉬트를 형성하는 단계; (5) 상기 연신된 쉬트로부터 상기 희석제 또는 용매의 적어도 일부를 제거하여 제 2 막을 형성하는 단계; (6) 상기 제 2 막을 하나 이상의 방향으로 연신하여 연신된 막을 형성하는 단계; 및 (7) 상기 단계 (6)의 막 생성물을 열-고정하여 제 2 층 재료를 포함하는 제 2 미세다공성 막을 형성하는 단계에 의해 제조된다. 다층 막을 형성하기 위해서는, 제 1 층 재료를 포함하는 층들(즉, 제 1 막의 층들) 및 제 2 층 재료를 포함하는 층들(즉, 제 2 막의 층들)을 상기 단계 (7) 후 서로 적층하거나, 또는 단계 (3) 내지 (7) 중 임의의 단계에서 서로 적층하거나, 또는 단계 (2)에서, 공압출, 즉 별도의 다이를 통해 동시에 압출할 수 있다. 제 1 층 재료를 포함하는 미세다공성 층을 "a"로 하고 제 2 층 재료를 포함하는 층을 "b"라 하면, 다층 미세다공성 막은 예를 들면

a/b, a/b/a, b/a/b, a/b/a/b, b/a/b/a, a/b/a/b/a 등의 형태를 가질 수 있다. 제 1 층 재료를 포함하는 층들의 두께 합 대 제 2 층 재료를 포함하는 층들의 두께 합의 비는 예를 들면 10/90 내지 약 75/25, 예컨대 약 20/80 내지 약 50/50일 수 있다.

[0016] 제 1 층 재료를 포함하는 층 및 제 2 층 재료를 포함하는 층이 공압출에 의해 서로 적층되는 실시양태에서, 본 발명의 다층 미세다공성 막은, 예를 들면 (1a) 제 1 폴리올레핀 조성물과 하나 이상의 회석제 예컨대 막-형성 용매를 조합하여 제 1 혼합물 예컨대 폴리올레핀 용액을 형성하는 단계로서, 상기 제 1 폴리올레핀 조성물이 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 (a) Mw가 1.0×10^6 미만 예컨대 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 10 또는 약 3 내지 약 5 범위인 제 1 폴리에틸렌 수지 약 30 내지 약 65% 예컨대 약 35 내지 약 60%, (b) Mw가 1.0×10^6 이상 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 10 또는 약 4 내지 약 6 범위인 제 2 폴리에틸렌 수지 약 5 내지 약 15% 예컨대 약 5 내지 약 12%, (c) Mw가 0.8×10^6 이상 예컨대 약 0.9×10^6 내지 약 2×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 1.5 내지 약 10 또는 약 2 내지 약 6 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g 예컨대 $105 \leq \Delta H_m \leq 125$ 또는 $110 \leq \Delta H_m \leq 120$ 인 제 1 폴리프로필렌 수지 약 20 내지 약 40% 예컨대 약 25 내지 약 40%, 및 (d) Mw가 0.8×10^6 미만 예컨대 약 4×10^5 내지 약 7.5×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 20이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g 예컨대 약 $90 \leq \Delta H_m \leq 105$ 인 제 2 폴리프로필렌 수지 약 10 내지 약 30% 예컨대 약 10 내지 약 25%를 포함하는, 단계; (1b) 제 2 폴리올레핀 조성물과 하나 이상의 제 2 회석제 예컨대 제 2 막-형성 용매와 조합하여 제 2 혼합물(예컨대, 제 2 폴리올레핀 용액)을 형성하는 단계로서, 상기 제 2 폴리올레핀 조성물이 제 2 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 (a) Mw가 1.0×10^6 미만 예컨대 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 10 또는 약 3 내지 약 5 범위인 제 1 폴리에틸렌 수지 약 60 내지 약 90% 예컨대 약 70 내지 약 85%, (b) Mw가 1.0×10^6 이상 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 10 또는 약 4 내지 약 6 범위인 제 2 폴리에틸렌 수지 약 10 내지 약 40% 예컨대 약 15 내지 약 30%를 포함하는 단계; (2) 상기 제 1 및 제 2 폴리올레핀 용액을 다이를 통해 동시에 압출하여 서로 면 접촉 관계로 존재하는 제 1 및 제 2 압출물을 형성하는 단계; (3) 상기 제 1 및 제 2 압출물을, 예컨대 동시에, 냉각하여 냉각된 압출물을 형성하는 단계; (4) 상기 냉각된 압출물을 하나 이상의 방향으로, 예컨대 동시에, 연신하여 제 1 층 재료 및 제 2 층 재료를 포함하는 연신된 쉬트를 형성하는 단계; (5) 상기 연신된 쉬트로부터 상기 회석제의 적어도 일부를 제거하여 제 1 층 재료 및 제 2 층 재료를 포함하는 막을 형성하는 단계; (6) 상기 막을 하나 이상의 방향으로 고 배율로 연신하여, 제 1 층 재료를 포함하는 제 1 층 및 제 2 층 재료를 포함하는 제 2 층을 포함하는 연신된 막을 형성하는 단계; 및 (7) 상기 단계 (6)의 연신된 막 생성물을 열-고정하여, 제 1 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층 및 제 2 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 미세다공성 막을 형성하는 단계에 의해 제조된다.

[0017] 물론, 공압출을 사용하여 3층 이상의 다층 막, 예컨대 제 1 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층 및 제 2 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 막을 제조할 수 있다. 이는, 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 다양한 폴리올레핀 용액을 다이를 통해 압출하여 서로 면 접촉 관계로 존재하는 각각의 압출물을 형성하도록, 예를 들면 각각의 폴리올레핀 조성물을 포함하는 임의의 개수의 폴리올레핀 용액을 압출하는 방식으로 달성될 수 있다. 예를 들면, 서로 면 접촉 관계에 있는 압출물들은 제 1 층 및 제 2 층; 제 1 층, 제 2 층 및 제 1 층; 제 1 층, 제 2 층, 제 1 층 및 제 2 층 등을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명은 또한 상기 실시양태들 중 어느 하나에 기재된 다층 미세다공성 막에 의해 형성된 전지 분리막에 관한 것이다.

[0019] 본 발명은 또한 상기 실시양태들 중 어느 하나에 기재된 다층 미세다공성 막에 의해 형성된 분리막을 포함하는 전지, 및 상기 전지의 예컨대 전기 자동차 및 하이브리드 전기 자동차용 전원으로서의 용도에 관한 것이다.

[0020] 관련 실시양태에서, 본 발명의 다층 미세다공성 막은 하기의 독립적으로-선택되는 특징들의 단독 또는 조합을 특징으로 할 수 있다:

[0021] (1) 제 1 폴리에틸렌은 Mw가 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 이고 MWD가 약 3 내지 약 5 범위이다.

- [0022] (2) 제 2 폴리에틸렌은 Mw가 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 이고 MWD가 약 4 내지 약 6 범위이다.
- [0023] (3) 제 1 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌, 중간 밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0024] (4) 제 1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독중합체 또는 (ii) 에틸렌과 제 3의 α -올레핀, 즉 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 스타이렌, 부타다이엔, 1,5-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔 및 1,9-데카다이엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 α -올레핀의 공중합체 중 하나 이상이다.
- [0025] (5) 제 2 폴리에틸렌은 초고분자량 폴리에틸렌이다.
- [0026] (6) 제 2 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독중합체 또는 (ii) 에틸렌과 제 3의 α -올레핀, 즉 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 스타이렌, 부타다이엔, 1,5-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔 및 1,9-데카다이엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 α -올레핀의 공중합체 중 하나 이상이다.
- [0027] (7) 제 1 및 제 2 폴리프로필렌은 (i) 프로필렌 단독중합체 또는 (ii) 프로필렌과 제 4의 α -올레핀, 즉 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 스타이렌, 부타다이엔, 1,5-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔 및 1,9-데카다이엔과 같은 α -올레핀 중 하나 이상으로부터 선택되는 제 4 올레핀의 공중합체 중 하나 이상이다.
- [0028] (8) 제 1 폴리프로필렌은 Mw가 약 0.9×10^6 내지 약 2×10^6 이고 MWD가 약 2 내지 약 6 범위이고 ΔH_m 이 110 J/g 내지 120 J/g 범위이다.
- [0029] (9) 제 2 폴리프로필렌은 Mw가 약 4×10^5 내지 약 7.5×10^5 이고 MWD가 약 2 내지 약 20 범위이고 ΔH_m 이 약 90 J/g 내지 105 J/g 미만 범위이다.
- [0030] (10) 다층 미세다공성 막은 2층, 즉 제 1 층 재료로 구성된 외피 층 및 제 2 층 재료로 구성된 코어 층으로 이루어진다.
- [0031] (11) 다층 미세다공성 막은 3층, 예컨대 제 1 층 재료를 포함하는 두께(T1)의 제 1 층, 제 2 층 재료를 포함하는 두께(T2)의 제 2 층 및 제 1 층 재료를 포함하는 두께(T3)의 제 3 층을 갖는 것으로 구성되며, 제 1 층 및 제 3 층은 (T1+T3)/T2 비가 약 10/90 내지 약 75/25 예컨대 약 20/80 내지 약 50/50 범위가 되도록 하여, 두께(T2)를 가지고 제 2 층 재료를 포함하는 제 2 (또는 코어) 층의 서로 반대쪽 면에 존재한다.
- [0032] (12) 다층 미세다공성 막은 공극률이 약 25% 내지 약 80%이다.
- [0033] (13) 다층 미세다공성 막은 공기 투과도가 약 20 초/100cm² 내지 약 400 초/100cm²이다(20 μ m 두께의 미세다공성 폴리올레핀 막에 대한 공기 투과도 값을 기준으로 함).
- [0034] (14) 다층 미세다공성 막은 핀 천공 강도가 약 3,000 mN/20 μ m 이상, 바람직하게는 3,500 mN/20 μ m 이상이다.
- [0035] (15) 다층 미세다공성 막은 인장 강도가 약 40,000 kPa 이상, 바람직하게는 60,000 kPa 이상이다.
- [0036] (16) 다층 미세다공성 막은 인장 신도가 약 100% 이상이다.
- [0037] (17) 다층 미세다공성 막은, 상기 미세다공성 막을 약 105 $^{\circ}$ C의 온도에서 8시간 동안 유지시킨 후 측정시, 열 수축률이 기계 방향 및 횡방향으로 약 12% 이하이다.
- [0038] (18) 다층 미세다공성 막은 열 압축 후의 두께 변화율이 약 20%를 초과하지 않는다.
- [0039] (19) 다층 미세다공성 막은 셋다운 온도가 약 140 $^{\circ}$ C 이하이다.
- [0040] (20) 다층 미세다공성 막은 멜트다운 온도가 약 150 $^{\circ}$ C 이상이다.
- [0041] (21) 다층 미세다공성 막은 용융 상태(약 140 $^{\circ}$ C)에서의 최대 수축률이 약 20% 이하이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 본 발명은 중요한 특성들 간의 균형이 우수한, 예를 들면 전기화학적 안정성이 우수하고 열수축률이 낮으면서도 투과도 및 내열성이 높게 유지되고 기계적 강도, 내압축성 및 전해액 흡수성이 우수한 특성의 다층 미세다공성 막의 발견에 관한 것이다. 특히 중요하게도 전지 분리막으로 사용되는 경우, 본 발명의 다층 미세다공성 막은 우수한 열 수축률, 멜트다운 온도 및 열 기계적 특성, 즉 용융 상태에서의 감소된 최대 수축률을 나타낸다. 본 발명의 다층 미세다공성 막은, 예를 들면 하나 이상의 미세다공성 막 제 1 층 및 상기 제 1 층의 한 면 또는 양면의 하나 이상의 미세다공성 막 제 2 층을 예컨대 공압출에 의해 적층하여 제조된다. 제 1 층은 일반적으로 제 1 층 재료를 포함하거나, 이로 이루어지거나, 또는 이로 본질적으로 이루어진다. 제 2 층은 일반적으로 제 2 층 재료를 포함하거나, 이로 이루어지거나, 또는 이로 본질적으로 이루어진다. 막이 3층 이상을 포함하는 경우, 3층, 4층 등은 제 1 층 또는 제 2 층 재료를 포함하거나, 이로 이루어지거나, 또는 이로 본질적으로 이루어질 수 있다. 따라서, 한 실시양태에서, 본 발명은 적절히 잘-균형 잡힌 투과도, 핀 천공 강도, 섯다운 온도, 섯다운 속도, 멜트다운 온도 및 두께 균일성, 및 향상된 전기화학적 안정성 및 낮은 열 수축률을 갖는 다층 미세다공성 막에 관한 것이다. 다른 실시양태에서, 본 발명은 상기 다층 미세다공성 막의 제조 방법에 관한 것이다. 본원에서 "잘-균형 잡힌"이란 막의 특정 특성(예컨대, 투과도)이 또 다른 막 특성(예컨대, 전기화학적 안정성 및 낮은 열 수축률)을 개선하기 위해 바람직하지 않은 값으로 저하되지 않음을 의미한다.

[0043] [1] 다층 미세다공성 막의 조성 및 구조

[0044] 한 실시양태에서, 다층 미세다공성 막은 두 개 층을 포함한다. 제 1 층은 제 1 미세다공성 층 재료를 포함하고, 제 2 층은 제 2 미세다공성 층 재료를 포함한다. 예를 들면, 상기 막은 막의 측면 및 기계 방향에 대략 수직인 축에 대해 위에서 보았을 때 평면 상부 층을 갖고, 기저부 평면 층은 상부 층에 의해 시야에서 가려져 있다. 다른 실시양태에서, 다층 미세다공성 막은 세 개 이상의 층을 포함하며, 이때 외층("표면" 또는 "외피" 층이라고도 함)은 제 1 미세다공성 층 재료를 포함하고 하나 이상의 중간 층은 제 2 미세다공성 층 재료를 포함한다. 다른 실시양태에서, 다층 미세다공성 막은 세 개 이상의 층을 포함하며, 이때 외층은 제 2 미세다공성 층 재료를 포함하고 하나 이상의 중간 층은 제 1 미세다공성 층 재료를 포함한다. 관계된 실시양태에서, 다층 미세다공성 막이 두 개 층을 포함하는 경우, 제 1 층은 제 1 미세다공성 층 재료로 본질적으로 이루어지고 제 2 층은 제 2 미세다공성 층 재료로 본질적으로 이루어진다. 다른 관계된 실시양태에서, 예를 들면 다층 미세다공성 막이 세 개 이상의 층을 포함하는 경우, 외층은 제 1 (또는 제 2) 미세다공성 층 재료로 본질적으로 이루어지고 하나 이상의 중간 층은 제 2 (또는 제 1) 미세다공성 층 재료로 본질적으로 이루어진다.

[0045] 다층 미세다공성 막이 세 개 이상의 층을 갖는 경우, 이는 제 1 미세다공성 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층 및 제 2 미세다공성 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 갖는다.

[0046] 제 1 층 재료를 포함하는 막으로 구성된 미세다공성 층 및 제 2 층 재료로 구성된 미세다공성 층은 일반적으로 제 1 폴리에틸렌 및 제 2 폴리에틸렌을 함유한다. 제 2 층 재료(이는 본원에서 "제 2 미세다공성 층 재료"라고도 한다)는 제 1 층 재료(이는 본원에서 "제 1 미세다공성 층 재료"라고도 한다)보다 더 다량의 제 1 폴리에틸렌을 함유하고, 다층 미세다공성 막 내의 제 1 폴리에틸렌의 총량은 다층 미세다공성 막의 중량을 기준으로 37.5 중량% 이상이다. 제 1 미세다공성 층 재료는 또한 제 1 폴리프로필렌 및 제 2 폴리프로필렌을 함유한다.

[0047] 한 실시양태에서, 제 1 미세다공성 층 재료는 제 1 미세다공성 층 재료의 중량을 기준으로 약 30 내지 약 65 중량% 예컨대 약 35 내지 약 60 중량%의 제 1 폴리에틸렌; 약 5 내지 약 15 중량% 예컨대 약 5 내지 약 12 중량%의 제 2 폴리에틸렌; 약 20 내지 약 40 중량% 예컨대 약 25 내지 약 40 중량%의 제 1 폴리프로필렌; 및 약 10 내지 약 30 중량% 예컨대 약 10 내지 약 25 중량%의 제 2 폴리프로필렌을 포함한다. 제 1 폴리에틸렌은 예를 들면 고밀도 폴리에틸렌("HDPE")일 수 있고, 제 2 폴리에틸렌은 예를 들면 초고분자량 폴리에틸렌("UHMWPE")일 수 있다.

[0048] 한 실시양태에서, 제 2 미세다공성 층 재료는 제 1 폴리에틸렌 및 제 2 폴리에틸렌을 포함한다. 제 2 미세다공성 층 재료는 제 2 미세다공성 층 재료의 중량을 기준으로 약 60 내지 약 90 중량% 예컨대 약 70 내지 약 85 중량%의 제 1 폴리에틸렌 및 약 10 내지 약 40 중량% 예컨대 약 15 내지 약 30 중량%의 제 2 폴리에틸렌을 포함한다. 또한, 제 1 폴리에틸렌은 예를 들면 고밀도 폴리에틸렌("HDPE")일 수 있고, 제 2 폴리에틸렌은 예를 들면 초고분자량 폴리에틸렌("UHMWPE")일 수 있다.

[0049] A. 제 1 폴리에틸렌

[0050] 제 1 폴리에틸렌은 $M_w < 1.0 \times 10^6$ 예컨대 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 $MWD \leq 100$ 예컨대 약 2 내지 약 10 또는 약 3 내지 약 5 범위이다. 예를 들면, 제 1 폴리에틸렌은 HPDE, 중간 밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상일 수 있다. 한 실시양태에서, 제 1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독중합체 또는 (ii) 에틸렌과, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1 등과 같은 제 3 α -올레핀의 공중합체(전형적으로 에틸렌 양보다 비교적 소량) 중 하나 이상이다. 제 3 올레핀의 양은 전체 공중합체의 몰 기준으로 10 몰% 미만일 수 있다. 이러한 공중합체는 단일-부위 촉매를 사용하여 제조될 수 있다.

[0051] **B. 제 2 폴리에틸렌**

[0052] 제 2 폴리에틸렌은 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$ 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 범위이고 $MWD \leq 100$ 예컨대 약 2 내지 약 10 또는 약 4 내지 약 6 범위이다. 예를 들면, 제 2 폴리에틸렌은 UHMWPE일 수 있다. 한 실시양태에서, 제 2 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 단독중합체 또는 (ii) 에틸렌과, 전형적으로 에틸렌 양보다 비교적 소량으로 존재하는 제 3 α -올레핀의 공중합체 중 하나 이상이다. 제 3 올레핀은 예를 들면 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 스타이렌 중 하나 이상일 수 있다. 제 3 올레핀의 양은 전체 공중합체 100 몰%를 기준으로 10 몰% 미만일 수 있다.

[0053] **C. 제 1 폴리프로필렌**

[0054] 제 1 폴리프로필렌은 $M_w \geq 0.8 \times 10^6$ 예컨대 약 0.9×10^6 내지 약 2×10^6 범위이고 $MWD \leq 100$ 예컨대 약 1.5 내지 약 10 또는 약 2 내지 약 6 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g 예컨대 $105 \leq \Delta H_m \leq 125$ 또는 $110 \leq \Delta H_m \leq 120$ 이다. 제 1 폴리프로필렌은 예를 들면 (i) 프로필렌 단독중합체 또는 (ii) 프로필렌과 제 4 올레핀의 공중합체 중 하나 이상일 수 있다. 상기 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다. 제 4 올레핀은 예를 들면 α -올레핀 예컨대 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 및 스타이렌 등; 및 다이올레핀 예컨대 부타다이엔, 1,5-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔, 1,9-데카다이엔 등 중 하나 이상일 수 있다. 상기 공중합체 중 제 4 올레핀의 양은 바람직하게는 내열성, 내압축성, 내열수축성 등과 같은 다층 미세다공성 막의 특성에 해롭지 않은 범위이다. 예를 들면, 제 4 올레핀의 양은 전체 공중합체 100 몰%를 기준으로 10 몰% 미만일 수 있다. 임의적으로, 제 1 폴리프로필렌은 하나 이상의 하기 특성을 갖는다: (i) 폴리프로필렌은 등방성이고; (ii) 폴리프로필렌은 융합열이 약 90 J/g 예컨대 약 90 내지 약 120 J/g이고; (iii) 폴리프로필렌은 용융 피크가 약 160°C 이상이고; (iv) 폴리프로필렌은 약 230°C의 온도 및 25 초⁻¹의 변형 속도에서 측정시 트라우톤(Trouton) 비가 약 15 이상이고; 및/또는 (v) 폴리프로필렌은 인장 점도가 230°C의 온도 및 25 초⁻¹의 변형 속도에서 약 50,000 Pa 이상이다.

[0055] **D. 제 2 폴리프로필렌**

[0056] 제 2 폴리프로필렌은 $M_w < 0.8 \times 10^6$ 예컨대 약 4×10^5 내지 약 7.5×10^5 범위이고 $MWD \leq 100$ 예컨대 약 2 내지 약 20 또는 약 3 내지 약 15 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g 예컨대 약 $90 \leq \Delta H_m \leq 105$ 범위이다. 제 2 폴리프로필렌은 예를 들면 (i) 프로필렌 단독중합체 또는 (ii) 프로필렌과 제 4 올레핀의 공중합체 중 하나 이상일 수 있다. 상기 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다. 제 4 올레핀은 예를 들면 α -올레핀 예컨대 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 및 스타이렌 등; 및 다이올레핀 예컨대 부타다이엔, 1,5-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔, 1,9-데카다이엔 등 중 하나 이상일 수 있다. 상기 공중합체 중 제 4 올레핀의 양은 바람직하게는 내열성, 내압축성, 내열수축성 등과 같은 다층 미세다공성 막의 특성에 해롭지 않은 범위이다. 예를 들면, 제 4 올레핀의 양은 전체 공중합체 100 몰%를 기준으로 10 몰% 미만일 수 있다. 임의적으로, 제 2 폴리프로필렌은 하나 이상의 하기 특성을 갖는다: (i) 폴리프로필렌은 등방성이고; (ii) 폴리프로필렌은 융합열이 약 90 J/g 예컨대 약 90 내지 약 120 J/g이고; (iii) 폴리프로필렌은 용융 피크(제 2 용융)가 약 160°C 이상이고; (iv) 폴리프로필렌은 약 230°C의 온도 및 25 초⁻¹의 변형 속도에서 측정시 트라우톤 비가 약 15 이상이고; 및/또는 (v) 폴리프로필렌은 인장 점도가 230°C의 온도 및 25 초⁻¹의 변형 속도에서 약 50,000 Pa 이상이다. 한 실시양태에서, 제 2 폴리프로필렌은 ΔH_m 이 제 1 폴리프로필렌의 ΔH_m 보다 작다.

[0057] **[2] 재료**

[0058] **A. 제 1 폴리올레핀 조성물을 제조하는 데 사용된 중합체 수치**

[0059] 폴리에틸렌

[0060] 제 1 미세다공성 층 재료는 제 1 폴리올레핀 용액으로부터 제조된다. 제 1 폴리올레핀 용액은 제 1 폴리올레핀 조성물 및 희석제 또는 용매를 포함한다. 공정에서 미세다공성 막이 제조되기 때문에, 희석제 또는 용매를 막-형성 용매라고 할 수 있다. 제 1 폴리올레핀 조성물은 제 1 폴리에틸렌 수지, 제 2 폴리에틸렌 수지, 제 1 폴리프로필렌 수지 및 제 2 폴리프로필렌 수지를 포함한다. 제 1 폴리올레핀 조성물 중 제 1 폴리에틸렌 수지의 양은 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 30 내지 약 65% 예컨대 약 35 내지 약 60%이다. 제 1 폴리올레핀 조성물 중 제 2 폴리에틸렌 수지의 양은 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 5 내지 약 15% 예컨대 약 5 내지 약 12%이다. 제 1 폴리올레핀 조성물 중 제 1 폴리프로필렌 수지의 양은 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 20 내지 약 40% 예컨대 약 25 내지 약 40%이다. 제 1 폴리올레핀 조성물 중 제 2 폴리프로필렌 수지의 양은 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 10 내지 약 30% 예컨대 약 10 내지 약 25%이다.

[0061] 제 1 폴리에틸렌 수지는 $M_w < 1.0 \times 10^6$ 예컨대 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 $MWD \leq 100$ 예컨대 약 2 내지 약 10 또는 약 3 내지 약 5 범위이다. 본원에 사용하기 위한 제 1 폴리에틸렌 수지의 비-제한적 예는 M_w 가 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 MWD 가 약 3 내지 약 5 범위인 것이다. 제 1 폴리에틸렌 수지는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌/ α -올레핀 공중합체이며, 예를 들면 소량 예컨대 약 5 몰%의 제 3 α -올레핀을 함유하는 것이다. 에틸렌이 아닌 제 3 α -올레핀은 바람직하게는 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 스타이렌, 또는 이들의 조합이다. 이러한 공중합체는 바람직하게는 단일-부위 촉매를 사용하여 제조된다.

[0062] 제 2 폴리에틸렌 수지는 예를 들면 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)이고, 이는 $M_w \geq 1.0 \times 10^6$ 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 범위이고 $MWD \leq 100$ 예컨대 약 2 내지 약 10 또는 약 4 내지 약 6 범위이다. 본원에 사용하기 위한 제 2 폴리에틸렌 수지의 비-제한적 예는 M_w 가 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 범위이고 MWD 가 약 4 내지 약 6 범위인 것이다. 제 2 폴리에틸렌 수지는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌/ α -올레핀 공중합체이며, 예를 들면 소량 예컨대 약 5 몰%의 제 3 α -올레핀을 함유하는 것이다. 에틸렌이 아닌 제 3 α -올레핀은 바람직하게는 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 스타이렌, 또는 이들의 조합이다. 이러한 공중합체는 바람직하게는 단일-부위 촉매를 사용하여 제조된다. 특히 한정되는 것은 아니지만, 제 1 폴리에틸렌은 예를 들면 폴리에틸렌 중 10,000 탄소 원자에 대해 두 개 이상의 말단 불포화를 가질 수 있다. 말단 불포화는 예를 들면 통상적인 적외선 분광법 또는 핵자가공명법에 의해 측정될 수 있다. MWD 는 수-평균 분자량("Mn")에 대한 M_w 의 비와 같다. 미세다공성 막을 제조하는 데 사용되는 중합체의 MWD 는 예를 들면 다단계 중합에 의해 제어될 수 있다. 폴리에틸렌 조성물의 MWD 는 폴리에틸렌 성분들의 분자량 및 혼합 비율을 조절함으로써 제어될 수 있다.

[0063] 폴리에틸렌의 M_w 및 MWD 는 시차 굴절률 검출기(DRI)가 장착된, 고온 크기 배제 크로마토그래프(High Temperature Size Exclusion Chromatograph) 또는 "SEC"(GPC PL 220, 폴리머 래버러토리즈(Polymer Laboratories))를 사용하여 결정된다. 세 개의 PL겔 혼합된-B 컬럼(폴리머 래버러토리즈로부터 입수가 가능)이 사용된다. 정상 유속은 $0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ 이고 정상 주입 부피는 300 mL이다. 이송 라인, 컬럼 및 DRI 검출기는 145°C 로 유지된 오븐 내에 함유된다. 문헌[*Macromolecules*, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820 (2001)]에 개시된 절차에 따라 측정한다.

[0064] GPC 용매으로는 약 1000 ppm의 부틸화된 하이드록시 톨루엔(BHT)을 함유하는 여과된 알드리치 시약 등급 1,2,4-트라이클로로벤젠(TCB)가 사용된다. 상기 TCB를 상기 SEC 내로 주입하기에 앞서 온라인 탈기 장치를 사용하여 탈기시켰다. 유리 용기에 건조 중합체를 넣고, 필요한 양의 TCB 용매를 가한 다음, 혼합물을 약 2 시간 동안 계속 진탕하면서 160°C 에서 가열하여 중합체 용액을 제조하였다. UHMWPE 용액의 농도는 0.25 내지 0.75 mg/ml 이었다. 샘플 용액을, 모델 SP260 샘플 프랩 스테이션(Sample Prep Station)(폴리머 래버러토리즈로부터 입수가 가능)을 사용하여 $2 \mu\text{m}$ 필터를 가지고 GPC에 주입하기 전에 오프-라인 상에서 여과될 것이다.

[0065] 상기 컬럼 세트의 분리 효능은, 보정 곡선을 생성하기 위해 사용된 약 580 내지 약 10,000,000 Mp 범위의 17 개 개별 폴리스타이렌 표준시료를 사용하여 생성된 보정 곡선에 의해 보정된다. 폴리스타이렌 표준시료는 폴리머 래버러토리즈(메사추세츠주 암허스트 소재)로부터 입수가 가능하다. 보정 곡선($\log M_p$ 대 보유 부피)은, 각각의 PS 표준시료에 대한 DRI 신호 피크에서의 보유 부피를 기록하고, 이러한 일련의 데이터를 2차 다항식에 대입함으로써 생성된다. 웨이브 메트릭스 인코포레이티드(Wave Metrics, Inc.)로부터 입수가 가능한 아이고어

프로(IGOR Pro)를 사용하여 샘플을 분석한다.

[0066] 폴리프로필렌

[0067] 제 1 폴리프로필렌 수지는 $M_w \geq 0.8 \times 10^6$ 예컨대 약 0.9×10^6 내지 약 2×10^6 범위이고 $MWD \leq 100$ 예컨대 약 1.5 내지 약 10 또는 약 2 내지 약 6 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g 예컨대 $105 \leq \Delta H_m \leq 125$ 또는 $110 \leq \Delta H_m \leq 120$ 범위이다. 제 1 폴리프로필렌은 예를 들면 (i) 프로필렌 단독중합체 또는 (ii) 프로필렌과 제 4 올레핀의 공중합체 중 하나 이상일 수 있다. 상기 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다. 제 4 올레핀은 예를 들면 α -올레핀 예컨대 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 및 스타이렌 등; 및 다이올레핀 예컨대 부타다이엔, 1,5-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔, 1,9-데카다이엔 등 중 하나 이상일 수 있다. 상기 공중합체 중 제 4 올레핀의 양은 바람직하게는 내열성, 내압축성, 내열수축성 등과 같은 다층 미세다공성 막의 특성에 해롭지 않은 범위이다. 예를 들면, 제 4 올레핀의 양은 전체 공중합체 100 몰%를 기준으로 10 몰% 미만일 수 있다.

[0068] 제 2 폴리프로필렌은 $M_w < 0.8 \times 10^6$ 예컨대 약 4×10^5 내지 약 7.5×10^5 범위이고 $MWD \leq 100$ 예컨대 약 2 내지 약 20 또는 약 3 내지 약 15 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g 예컨대 약 $90 \leq \Delta H_m \leq 105$ 범위이다. 제 2 폴리프로필렌은 예를 들면 (i) 프로필렌 단독중합체 또는 (ii) 프로필렌과 제 4 올레핀의 공중합체 중 하나 이상일 수 있다. 상기 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다. 제 4 올레핀은 예를 들면 α -올레핀 예컨대 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 및 스타이렌 등; 및 다이올레핀 예컨대 부타다이엔, 1,5-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔, 1,9-데카다이엔 등 중 하나 이상일 수 있다. 상기 공중합체 중 제 4 올레핀의 양은 바람직하게는 내열성, 내압축성, 내열수축성 등과 같은 다층 미세다공성 막의 특성에 해롭지 않은 범위이다. 예를 들면, 제 4 올레핀의 양은 전체 공중합체 100 몰%를 기준으로 10 몰% 미만일 수 있다.

[0069] 폴리프로필렌의 ΔH_m , M_w 및 MWD 는 그 전체가 본원에 참고로 인용된 특허 출원 US 2008/0057389에 개시된 방법에 따라 측정될 수 있다.

[0070] B. 제 2 폴리올레핀 조성물을 제조하는 데 사용된 중합체 수치

[0071] 제 2 미세다공성 층 재료는 제 1 폴리올레핀 용액 중에서 독립적으로 선택되는 제 2 폴리올레핀 용액으로부터 제조될 수 있다. 제 2 폴리올레핀 용액은 제 2 폴리올레핀 조성물 및 희석제 또는 용매(이는 제 1 폴리올레핀 용액에 사용된 희석제 또는 용매와 동일할 수 있다)를 포함한다. 제 1 폴리올레핀 용액의 경우와 마찬가지로, 상기 희석제 또는 용매를 막-형성 용매라고 할 수 있다. 제 2 폴리올레핀 조성물은 제 1 폴리에틸렌 수치 및 제 2 폴리에틸렌 수치를 포함한다. 제 2 폴리올레핀 조성물 중 제 1 폴리에틸렌 수치의 양은 제 2 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 60 내지 약 90% 예컨대 약 70 내지 약 85%이다. 제 2 폴리올레핀 조성물 중 제 2 폴리에틸렌 수치의 양은 제 2 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 약 10 내지 약 40% 예컨대 약 15 내지 약 30%이다.

[0072] 제 2 폴리올레핀 조성물에 사용하기 위한 제 1 및 제 2 폴리에틸렌 수치는 상기 제 1 폴리올레핀 조성물에 대해 기술된 것과 동일할 수 있으나, 반드시 그런 것은 아니다. 즉, 제 2 폴리올레핀 조성물 중 제 1 및 제 2 폴리에틸렌 수치는 제 1 폴리올레핀 조성물의 제 1 및 제 2 폴리에틸렌 수치로부터 독립적으로 선택된다. 따라서, 제 2 폴리올레핀 조성물의 제 1 폴리에틸렌 수치는 제 1 폴리올레핀 조성물의 제 1 폴리에틸렌 수치에 대해 기술된 폴리에틸렌 수치 중에서 선택된다. 유사하게, 제 2 폴리올레핀 조성물의 제 2 폴리에틸렌 수치는 제 1 폴리올레핀 조성물의 제 2 폴리에틸렌 수치에 대해 기술된 폴리에틸렌 수치로부터 선택된다.

[0073] C. 기타 성분

[0074] 상기 성분들 외에, 제 1 및 제 2 폴리올레핀 용액은 (a) 추가적인 폴리올레핀 및/또는 (b) 약 170°C 이상의 용점 또는 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 내열성 중합체 수치를 상기 미세다공성 막의 특성을 손상시키지 않는 양, 예컨대 상기 폴리올레핀 조성물을 기준으로 10 중량% 이하의 양으로 함유할 수 있다.

[0075] (a) 추가적인 폴리올레핀

[0076] 추가적인 폴리올레핀은 (a) M_w 가 각각 1×10^4 내지 4×10^6 인 폴리부텐-1, 폴리펜텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리헥센-1, 폴리옥텐-1, 폴리비닐 아세테이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리스타이렌 및 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 및 (b) M_w 가 1×10^3 내지 1×10^4 인 폴리에틸렌 중 하나 이상일 수 있다. 폴리부텐-1, 폴리펜텐-1,

폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리헥센-1, 폴리옥텐-1, 폴리비닐 아세테이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리스타이렌은 단독중합체뿐만 아니라, 다른 α -올레핀을 함유하는 공중합체일 수도 있다.

[0077] (b) 내열성 수지

[0078] 내열성 수지는 예를 들면 (a) 부분적으로 결정질일 수 있는 용점이 약 170°C 이상인 비정질 수지, 및 (b) Tg가 약 170°C 이상인 완전 비정질 수지, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 용점 및 Tg는 JIS K7121에 따라 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 결정된다. 내열성 수지의 구체적인 예는 폴리에스터 예컨대 폴리부틸렌 테레프탈레이트(용점: 약 160 내지 230°C), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(용점: 약 250 내지 270°C) 등, 플루오로수지, 폴리아마이드(용점: 215 내지 265°C), 폴리아릴렌 설파이드, 폴리아미드(Tg: 280°C 이상), 폴리아마이드 이미드(Tg: 280°C), 폴리에터 설폰(Tg: 223°C), 폴리에터에터케톤(용점: 334°C), 폴리카보네이트(용점: 220 내지 240°C), 셀룰로오스 아세테이트(용점: 220°C), 셀룰로오스 트리아세테이트(용점: 300°C), 폴리설폰(Tg: 190°C), 폴리에터이미드(용점: 216°C) 등을 포함한다.

[0079] [3] 제조 방법

[0080] 한 실시양태에서, 본 발명의 다층 미세다공성 막은 2층 막이다. 다른 실시양태에서, 상기 다층 미세다공성 막은 세 개 이상을 층을 갖는다. 간결하게, 미세다공성 막의 제조는 주로 2층 및 3층 막에 대해 기술될 것이지만, 당해 분야 숙련자는 3층 이상을 갖는 본 발명의 막의 제조에 동일한 기술을 적용할 수 있음을 알 것이다. 이러한 다층 막의 비-제한적 예는, 막의 상부로부터 기저부로 보았을 때, 제 1 층 재료를 포함하는 층, 제 2 층 재료를 포함하는 층 및 제 1 층 재료를 포함하는 층; 제 1 층 재료를 포함하는 층, 제 2 층 재료를 포함하는 층, 제 1 층 재료를 포함하는 층 및 제 2 층 재료를 포함하는 층 등을 포함할 것이다.

[0081] 한 실시양태에서, 3층 미세다공성 막은 제 2 층 재료의 층의 각 면에서 면 접촉 관계에 있는 제 2층 재료의 층 및 제 1 층 재료의 층을 포함한다. 한 실시양태에서, 제 2 층은 제 2 폴리올레핀 용액으로 제조되고 제 2 층은 제 1 폴리올레핀 용액으로 제조된다.

[0082] 본 발명의 다층 미세다공성 막 내의 폴리에틸렌의 총량은 다층 미세다공성 막의 중량을 기준으로 약 51 중량% 이상이어야 한다. 본 발명의 다층 미세다공성 막을 제조하는 데는 여러 옵션이 있다.

[0083] 본 발명의 다층 미세다공성 막의 제조 방법은 제 1 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층과 제 2 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 예를 들면 공압출에 의해 적층하되, 제 1 층 재료를 포함하는 층들이 제 2 층 재료를 포함하는 층들의 한 면 또는 양면에 위치하는 것을 포함한다. 제 1 층 재료는 (1) 제 1 폴리올레핀 조성물과 하나 이상의 희석제를 조합하여 제 1 혼합물을 형성하는 단계; (2) 상기 제 1 혼합물을 다이를 통해 압출하여 압출물을 형성하는 단계; (3) 상기 압출물을 냉각하여 냉각된 압출물을 형성하는 단계; (4) 상기 냉각된 압출물을 하나 이상의 방향으로 연신하여 연신된 쉬트를 형성하는 단계; (5) 상기 연신된 쉬트로부터 상기 희석제의 적어도 일부를 제거하여 막을 형성하는 단계; (6) 상기 막을 연신하여 연신된 막을 형성하는 단계; 및 (7) 상기 단계 (6)의 연신된 막 생성물을 열-고정하여 제 1 미세다공성 층 재료를 형성하는 단계에 의해 제조될 수 있다. 제 2 층 재료는 (1) 제 2 폴리올레핀 조성물과 하나 이상의 희석제를 조합하여 제 2 혼합물을 형성하는 단계; (2) 상기 제 2 혼합물을 다이를 통해 압출하여 제 2 압출물을 형성하는 단계; (3) 제 2 압출물을 냉각하여 냉각된 제 2 압출물을 형성하는 단계; (4) 상기 냉각된 제 2 압출물을 하나 이상의 방향으로 연신하여 연신된 쉬트를 형성하는 단계; (5) 상기 연신된 쉬트로부터 상기 희석제 또는 용매의 적어도 일부를 제거하여 막을 형성하는 단계; (6) 상기 막을 고 배율로 연신하여 연신된 막을 형성하는 단계; 및 (7) 상기 단계 (6)의 연신된 막 생성물을 열-고정하여 제 2 미세다공성 층 재료를 형성하는 단계에 의해 제조될 수 있다. 제 1 미세다공성 층 재료를 포함하는 층 및 제 2 층 재료를 포함하는 층은 단계 (7) 후 서로 적층될 수 있거나, 또는 단계 (3) 내지 단계 (7) 중 어느 한 단계에서 서로 적층될 수 있거나, 또는 단계 (2)에서 공압출, 즉 별도의 다이를 통해 동시 압출될 수 있다. 제 1 층 재료를 포함하는 층(들)의 두께 합 대 제 2 층 재료를 포함하는 층(들)의 두께 합을 비는 예를 들면 약 10/90 내지 약 75/25, 예컨대 약 20/80 내지 약 50/50 범위일 수 있다. 이러한 비는 공압출 중에 압출기를 통해 압출된 제 1 폴리올레핀 용액의 양(중량 기준)을 압출기를 통해 압출된 제 2 폴리올레핀 용액의 양과 비교하여 구할 수 있다.

[0084] 제 1 층 재료를 포함하는 층과 제 2 층 재료를 포함하는 층을 공압출에 의해 서로 적층하여 다층 막을 형성하는 경우, 상기 다층 미세다공성 막은 (1a) 제 1 폴리올레핀 조성물과 하나 이상의 희석제(예컨대, 용매)를 조합하여 제 1 혼합물(예컨대, 폴리올레핀 용액)을 형성하는 단계; (1b) 상기 제 2 폴리올레핀 조성물과 하나 이상의 희석제(예컨대, 제 2 용매)를 조합하여 제 2 혼합물(예컨대, 폴리올레핀 용액)을 형성하는 단계; (2) 상기 제 1 및 제 2 폴리올레핀 용액을 다이를 통해 동시에 압출하여, 서로 면 접촉 관계에 있는 제 1 및 제 2

압출물을 형성하는 단계; (3) 상기 제 1 및 제 2 압출물을 동시에 냉각하여, 높은 폴리올레핀 함량을 가진 냉각된 압출물을 형성하는 단계; (4) 상기 냉각된 압출물을 높은 연신 온도에서 하나 이상의 방향으로 동시에 연신하여, 제 1 층 재료 및 제 2 층 재료를 포함하는 연신된 쉬트를 형성하는 단계; (5) 상기 연신된 쉬트로부터 상기 회석제 또는 용매의 적어도 일부를 제거하여, 제 1 층 재료 및 제 2 층 재료를 포함하는 막을 형성하는 단계; (6) 상기 막을 하나 이상의 방향으로 고 배율로 연신하여, 제 1 층 재료 및 제 2 층 재료를 포함하는 연신된 막을 형성하는 단계; 및 (7) 상기 단계 (6)의 연신된 막 생성물을 열-고정하여, 제 1 층 재료를 포함하는 제 1 층 및 제 2 층 재료를 포함하는 제 2 층을 포함하는 공압출된 미세다공성 막을 형성하는 단계에 의해 제조될 수 있다.

[0085] 물론, 공압출은, 본 발명의 방법의 단계 (2)에서 다양한 폴리올레핀 용액을 다이를 통해 동시에 압출하여 각각의 압출물을 형성함으로써 서로 면 접촉 관계에 있도록 각각의 폴리올레핀 조성물을 포함하는 임의의 개수의 폴리올레핀 용액을 압출하는 것에 의해 제 1 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층 및 제 2 층 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 포함할 수도 있다. 예를 들면, 서로 면 접촉 관계에 있는 압출물들은 제 1 층 및 제 2 층; 제 1 층, 제 2 층 및 제 1 층; 제 1 층, 제 2 층, 제 1 층 및 제 2 층을 포함할 수 있다.

[0086] **1a. 제 1 혼합물의 제조**

[0087] 제 1 폴리올레핀 조성물은, 적절한 제 1 회석제 또는 용매 예컨대 막-형성 용매와 예를 들면 건식 혼합 또는 용융 블렌딩에 의해 조합되어 제 1 혼합물을 생성할 수 있는 상기 기술된 바와 같은 폴리올레핀 수지를 포함한다. 임의적으로, 제 1 혼합물은 하나 이상의 산화방지제, 미세 실리케이트 분말(기공-형성 재료) 등과 같은 다양한 첨가제를 함유할 수 있으며, 이때 이들은 다층 미세다공성 막의 원하는 특성을 크게 손상시키지 않는 농도 범위로 사용된다.

[0088] 제 1 회석제 또는 용매는 바람직하게는 실온에서 액체인 것이다. 어떠한 이론이나 모형에 제한되고자 하는 것은 아니지만, 액체 회석제 또는 용매를 사용하여 제 1 혼합물을 형성함으로써 인해 겔-형 쉬트의 연신을 비교적 높은 연신 배율로 실시할 수 있는 것으로 생각된다. 한 실시양태에서, 제 1 회석제 또는 용매는 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소 예컨대 노란, 데칸, 데칼린, p-자일렌, 운데칸, 도데칸, 액체 파라핀 등; 비점이 이들 탄화수소에 대응하는 광유 증류분; 및 실온에서 액체인 프탈레이트 예컨대 다이부틸 프탈레이트, 다이옥틸 프탈레이트 등 중 하나 이상일 수 있다. 한 실시양태에서, 액체 용매 함량이 안정적인 다층 겔-형 쉬트를 수득하기 위해, 비-휘발성 액체 용매 예컨대 액체 파라핀을 단독으로 또는 다른 용매와 함께 사용하는 것이 바람직하다. 임의적으로, 용융-블렌딩 상태에서는 폴리에틸렌과 혼화성이지만 실온에서는 고체인 용매를 단독으로 또는 액체 용매와 함께 사용할 수도 있다. 이러한 고체 용매는 예를 들면 스테아릴 알코올, 세틸 알코올, 파라핀 왁스 등을 포함할 수 있다. 제한되는 것은 아니지만, 상기 용액이 액체 용매를 전혀 함유하지 않은 경우, 겔-형 쉬트 또는 생성 막을 균일하게 연신하는 것이 곤란할 수 있다.

[0089] 액체 용매의 점도는 제한적이지 않다. 예를 들면, 액체 용매의 점도는 25°C에서 약 30 내지 약 500 cSt, 또는 약 30 내지 약 200 cSt이다. 25°C에서의 점도가 약 30 cSt 미만이면, 폴리올레핀 용액이 발포되기 쉬워 블렌딩이 곤란해질 수 있다. 한편, 점도가 약 500 cSt보다 크면, 다층 미세다공성 폴리올레핀 막으로부터의 액체 용매의 제거가 곤란할 수 있다.

[0090] 한 실시양태에서, 제 1 폴리올레핀 조성물을 제조하는 데 사용된 수지 등은 예를 들면 이축 압출기 또는 혼합기에서 용융-블렌딩된다. 예를 들면, 이축 압출기와 같은 통상의 압출기(또는 혼합기 또는 혼합기-압출기)를 사용하여 수지 등을 조합하여 제 1 폴리올레핀 조성물을 형성할 수 있다. 상기 회석제 또는 용매는 공정 단계 중 임의의 편리한 때에 폴리올레핀 조성물(또는 다르게는 폴리올레핀 조성물을 제조하는 데 사용된 수지)에 첨가될 수 있다. 예를 들면, 한 실시양태에서, 제 1 폴리올레핀 조성물과 제 1 회석제 또는 용매가 용융-블렌딩되는 경우, 상기 회석제 또는 용매는, (i) 용융-블렌딩 개시 전, (ii) 제 1 폴리올레핀 조성물의 용융-블렌딩 중에, 또는 (iii) 용융-블렌딩 후 중 임의의 시점에서, 예를 들면 폴리올레핀 조성물을 용융-블렌딩하는 데 사용된 압출기 구역 하류에 위치한 제 2 압출기 또는 압출기 구역에서 용융-블렌딩되거나 또는 부분적으로 용융-블렌딩된 폴리올레핀 조성물에 상기 회석제 또는 용매를 공급함으로써, 상기 폴리올레핀 조성물(또는 이의 성분들)에 첨가될 수 있다.

[0091] 용융-블렌딩을 사용하는 경우, 용융-블렌딩 온도는 제한적이지 않다. 예를 들면, 제 1 폴리올레핀 용액의 용융-블렌딩 온도는 제 1 폴리올레핀 조성물 내 폴리에틸렌 수지의 용점(T_{m1})보다 약 10°C 더 높은 온도 내지 T_{m1} 보다 약 120°C 더 높은 온도 범위일 수 있다. 간략히, 이러한 범위는 $T_{m1} + 10^\circ\text{C}$ 내지 $T_{m1} + 120^\circ\text{C}$ 로 표시될 수 있다. 한 실시양태에서, 제 1 폴리올레핀 조성물 내 폴리에틸렌 수지가 약 130°C 내지 약 140°C의 용

점을 갖는 경우, 용융-블렌딩 온도는 약 140℃ 내지 약 250℃ 또는 약 170℃ 내지 약 240℃ 범위일 수 있다.

[0092] 이축 압출기와 같은 압출기를 용융-블렌딩에 사용하는 경우, 스크류 파라미터는 제한적이지 않다. 예를 들면, 스크류는 이축 압출기의 스크류 직경(D)에 대한 스크류 길이(L)의 비(L/D)에 의해 특징지어질 수 있으며, 이의 범위는 예를 들면 약 20 내지 약 100, 또는 약 35 내지 약 70일 수 있다. 이러한 파라미터가 제한적이지는 않지만, L/D가 약 20 미만이면, 용융-블렌딩이 더 어려울 수 있고, L/D가 100을 초과하면, 이축 압출기에서의 폴리올레핀 용액의 체류 시간이 너무 커져 이를 방지하기 위해 더 빠른 압출기 속도를 필요로 할 수 있다(이는 분자량 저하로 이어져 바람직하지 않다). 이축 압출기의 실린더(또는 보어(bore))의 내경은 예를 들면 약 40 mm 내지 약 100 mm 범위이다.

[0093] 한 실시양태에서, 제 1 폴리올레핀 용액 중 제 1 폴리올레핀 조성물의 양은 상기 폴리올레핀 용액의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 75 중량% 예컨대 약 20 내지 약 70 중량% 범위일 수 있다. 제 1 폴리올레핀 용액 중 제 1 폴리올레핀 조성물의 양은 제한적이지 않지만, 상기 양이 약 1 중량% 미만이면, 다층 미세다공성 막을 바람직한 효율로 제조하기가 더 어려울 수 있다. 더욱이, 상기 양이 1 중량% 미만이면, 압출 중 다이 출구에 서의 팽윤 또는 넥인(neck-in) 방지가 더 어려울 수 있어, 제조 공정 동안 형성된 막의 전구체인 다층 겔-형 슈트를 형성하고 지지하기가 더 어려워질 수 있다. 한편, 제 1 폴리올레핀 조성물의 양이 약 75 중량%를 초과하면, 다층 겔-형 슈트를 형성하기가 더 어려울 수 있다.

[0094] **1b. 제 2 혼합물의 제조**

[0095] 제 2 혼합물은 상기 혼합물을 제조하는 데 사용된 것과 동일한 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들면, 제 2 혼합물은 제 2 폴리올레핀 조성물을 제 2 희석제 또는 용매와 용융-블렌딩하여 제조될 수 있다. 제 2 희석제 또는 용매는 제 1 희석제 또는 용매와 동일한 용매 중에서 선택될 수 있다. 제 2 희석제 또는 용매가 제 1 희석제 또는 용매 중에서 독립적으로 선택될 수 있으나, 제 2 희석제 또는 용매는 제 1 희석제 또는 용매와 동일할 수 있고 제 1 폴리올레핀 용액에 사용된 제 1 희석제 또는 용매와 동일한 상대적 농도로 사용될 수 있다. 임의적으로, 제 2 폴리올레핀 용액은 하나 이상의 산화방지제, 미세 실리케이트 분말(기공-형성 재료) 등과 같은 다양한 첨가제를 함유할 수 있으며, 이때 이들은 다층 미세다공성 막의 원하는 특성을 크게 손상시키지 않는 농도 범위로 사용된다.

[0096] 제 2 폴리올레핀 조성물은 일반적으로 제 1 폴리올레핀 조성물 중에서 독립적으로 선택된다. 제 2 폴리올레핀 조성물은 제 1 폴리올레핀 조성물에 사용된 것과 같은 제 1 및 제 2 폴리에틸렌 수지를 포함한다. 제 1 및 제 2 미세다공성 층 재료가 동일한 조성을 갖지 않기 때문에, 제 2 폴리올레핀 조성물 제조에 사용된 폴리에틸렌 수지의 상대적 양은 제 1 폴리올레핀 조성물 제조에 사용된 제 1 및 제 2 폴리에틸렌 수지의 양과 상이하다.

[0097] 제한적이지 않지만, 제 2 폴리올레핀 용액에 대한 용융-블렌딩 조건은, 제 2 폴리올레핀 용액의 용융-블렌딩 온도가 제 2 폴리올레핀 조성물 중 폴리에틸렌 수지의 대략적인 용점(T_{m2}) + 10℃ 내지 T_{m2} + 120℃ 범위일 수 있다는 점에서 제 1 폴리올레핀 조성물 제조에 대해 기술된 조건과 다를 수 있다.

[0098] **2. 압출**

[0099] 한 실시양태에서, 제 1 혼합물은 제 1 압출기로부터 제 1 다이로 유도되고, 제 2 혼합물은 제 2 압출기로부터 제 2 다이로 유도된다. 슈트 형태(즉, 두께 방향보다 횡방향에 훨씬 더 큰 몸체)의 적층 압출물은 제 1 및 제 2 다이로부터 압출될 수 있다. 임의적으로, 제 1 및 제 2 혼합물은 제 1 및 제 2 다이로부터 공-압출되며, 이때 제 1 혼합물로부터 형성된 제 1 압출물 층의 편평한 면은 제 2 혼합물로부터 형성된 제 2 압출물 층의 편평한 면과 접촉하고 있다. 상기 압출물의 편평한 면은 상기 압출물의 기계 방향의 제 1 벡터 및 상기 압출물의 횡방향의 제 2 벡터에 의해 정의될 수 있다.

[0100] 한 실시양태에서, 제 1 다이 및 제 2 다이가 제 1 혼합물을 함유하는 다이 어셈블리의 제 1 영역과 제 2 혼합물을 함유하는 다이 어셈블리의 제 2 영역 사이에서 공통 부분을 공유하는 경우와 같이, 상기 다이 어셈블리가 제 1 및 제 2 다이를 포함하는 경우에 다이 어셈블리가 사용된다.

[0101] 다른 실시양태에서, 복수의 다이가 사용되며, 이때 각각의 다이는 압출기에 연결되어 제 1 또는 제 2 혼합물을 상기 각각의 다이로 유도한다. 예를 들면, 한 실시양태에서, 제 1 혼합물을 함유하는 제 1 압출기는 제 1 다이 및 제 3 다이에 연결되고, 제 2 혼합물을 함유하는 제 2 압출기는 제 2 다이에 연결된다. 상기 실시양태에서의 경우와 마찬가지로, 생성 적층 압출물은 제 1, 제 2 및 제 3 다이로부터 동시에 공압출되어, 제 1 혼합물로부터 제조된 표면 층(예컨대, 상부 및 기저부 층)을 구성하는 제 1 및 제 3 층을 포함하는 3층 압출

물 및 상기 두 표면 층과 접촉 관계에 있으며 그 두 층 사이에 위치한 압출물의 중간 또는 매개 층을 구성하는 제 2 층을 형성할 수 있다.

[0102] 또 다른 실시양태에서, 동일한 다이 어셈블리가 사용되지만, 제 1 및 제 2 혼합물이 역전되어 있다. 즉, 제 2 혼합물을 함유하는 제 2 압출기는 제 1 다이 및 제 3 다이에 연결되고, 제 1 혼합물을 함유하는 제 1 압출기는 제 2 다이에 연결된다.

[0103] 상기 임의의 실시양태에서, 다이 압출은 통상적인 다이 압출 장치를 사용하여 실시될 수 있다. 예를 들면, 압출은 편평한 다이 또는 인플레이션 다이에 의해 실시될 수 있다. 다층 겔-형 슈트 형태의 압출물의 공-압출에 유용한 한 실시양태에서, 다기관 압출이 사용될 수 있으며, 이때 제 1 및 제 2 혼합물은 다층 압출 다이의 별도의 다기관으로 유도되어 다이 립(lip) 입구에서 적층된다. 또 다른 이러한 실시양태에서, 블록 압출이 사용될 수 있으며, 이때 제 1 및 제 2 혼합물이 층류 흐름 내로 먼저 조합되고, 이어서 층류 흐름이 다이에 연결된다. 다기관 및 블록 공정은 (예를 들면, JP06-122142A, JP06-106599A에 개시된 바와 같이) 폴리올레핀 필름 처리 분야의 숙련자들에게 알려져 있기 때문에, 통상적인 것으로 간주되고, 따라서 그 조작을 상세히 기술하지는 않는다.

[0104] 다이 선택은 제한적이지 않으며, 통상적인 다층 슈트-형성 다이, 평면 다이 또는 인플레이션 다이도 사용될 수 있다. 다이 갭은 제한적이지 않다. 예를 들면, 다층 슈트-형성 평면 다이는 다이 갭이 약 0.1 mm 내지 약 5 mm일 수 있다. 다이 온도 및 압출 속도 또한 비-제한적 파라미터이다. 예를 들면, 다이는 압출 중에 약 140 내지 약 250°C 범위의 다이 온도로 가열될 수 있다. 압출 속도는 예를 들면 약 0.2 내지 약 15 m/분 범위일 수 있다. 적층 압출물의 층들의 두께는 독립적으로 선택될 수 있다. 압출을 2층 및 3층 압출물을 제조하는 실시양태로 기술하였지만, 압출 단계는 그에 국한되지 않는다. 예를 들면, 복수의 다이 및/또는 다이 어셈블리가 상기 실시양태들의 압출 방법을 사용하여 4층 이상을 갖는 다층 압출물을 제조하는 데 사용될 수 있다. 이러한 적층 압출물에서, 각각의 표면 또는 중간층은 제 1 혼합물 및/또는 제 2 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다.

[0105] **3. 다층 냉각된 압출물의 형성**

[0106] 다층 압출물과 같은 압출물 예를 들면 냉각에 의해 높은 폴리올레핀 함량의 다층 겔-형 슈트로 형성될 수 있다. 냉각 속도 및 냉각 온도는 특히 제한되지 않는다. 예를 들면, 다층 겔-형 슈트는, 다층 겔-형 슈트의 온도(냉각 온도)가 대략 다층 겔-형 슈트의 겔라틴 온도와 동일(또는 그 이하)할 때까지, 약 50°C/분 이상의 냉각 속도로 냉각될 수 있다. 한 실시양태에서, 다층 겔-형 슈트를 형성하기 위해, 압출물은 약 25°C 이하로 냉각된다. 임의의 이론이나 모형에 국한되고자 하는 것은 아니지만, 적층된 압출물의 냉각은 희석제 또는 용매에 의해 분리된 제 1 및 제 2 폴리올레핀 용액의 폴리올레핀 마이크로-상(micro-phase)을 고정하는 것으로 생각된다. 일반적으로, 냉각 속도를 늦추면(예컨대, 50°C/분 미만) 다층 겔-형 슈트의 유사 세포 단위(pseudo-cell unit)가 커지고 고차 구조가 보다 거칠어질 수 있다. 한편, 냉각 속도를 높이면(예컨대, 80°C/분) 더욱 치밀한 세포 단위가 된다. 제한적 파라미터는 아니지만, 압출물의 냉각 속도를 50°C/분 미만으로 하면 층내 폴리올레핀 결정도가 상승하여 후속 연신 단계에 적합한 다층 겔-형 슈트를 제조하기가 어려울 수 있다. 냉각 방법의 선택은 제한적이지 않다. 예를 들면, 통상적인 슈트 냉각 방법을 사용할 수 있다. 한 실시양태에서, 냉각 방법은 상기 적층된 압출물을 냉풍, 냉각수 등과 같은 냉매에 접촉시키는 방법을 포함한다. 다르게는, 상기 압출물을 냉매 등에 의해 냉각된 냉각 롤러에 접촉시켜 냉각할 수 있다.

[0107] 높은 폴리올레핀 함량이란, 상기 냉각된 압출물이 냉각된 압출물의 중량을 기준으로 상기 폴리올레핀 조성물의 수지로부터 유도된 폴리올레핀을 약 15% 이상, 예컨대 약 15 내지 약 50% 포함하는 것을 의미한다. 폴리올레핀 함량이 냉각된 압출물의 약 15% 미만이면, 일련의 우수한 특성들을 나타내는 본 발명의 미세다공성 막 구조를 형성하는 것이 더 어렵다는 것을 의미한다. 폴리올레핀 함량이 약 50%보다 높으면, 점도가 더 높아져 원하는 막 구조를 형성하기가 더 어렵다. 상기 냉각된 압출물은 적어도 바람직하게는 상기 폴리올레핀 용액의 함량 정도로 높은 폴리올레핀 함량을 갖는다.

[0108] **4. 냉각된 압출물의 연신**

[0109] 이어서, 일반적으로 높은 폴리올레핀 함량의 겔-형 주물 또는 슈트 형태의 상기 냉각된 압출물을 한 방향 이상으로 연신한다. 어떠한 이론이나 모형에 국한되고자 하는 것은 아니지만, 상기 겔-형 슈트는 희석제 또는 용매를 함유하고 있으므로 균일하게 연신될 수 있는 것으로 생각된다. 상기 겔-형 슈트는 가열 후 바람직하게는 예를 들면 텐터법, 롤법, 인플레이션법 또는 이들의 조합에 의해 소정의 배율로 연신된다. 연신은 1축 또는 2축 방식으로 실시될 수 있지만, 2축 연신이 바람직하다. 2축 연신의 경우, 동시 2축 연신, 순차 연신

또는 다-단계 연신(예컨대, 동시 2축 연신 및 순차 연신의 조합) 중 어느 것일 수도 있지만, 동시 2축 연신이 바람직하다. 어느 방향에서든 연신의 수준은 동일할 필요는 없다.

[0110] 이러한 제 1 연신 단계의 연신 배율은 1축 연신의 경우 예를 들면 2배 이상, 바람직하게는 3 내지 30배일 수 있다. 2축 연신의 경우, 연신 배율은 예를 들면 어느 방향으로든 3배 이상, 즉 면적 배율로 9배 이상, 바람직하게는 16배 이상, 더욱 바람직하게는 25배 이상 예컨대 49배 이상일 수 있다. 이러한 제 1 연신 단계에 대한 예는 약 9배 내지 약 400배의 연신을 포함할 것이다. 추가의 예는 약 16 내지 약 49배 연신일 것이다. 또한, 어느 방향에서나 연신의 양은 동일할 필요는 없다. 면적 배율이 9배 이상이면, 미세다공성 막의 핀 친공 강도가 개선될 수 있다. 면적 배율이 400배 이상이면, 대형 연신 장치를 비롯한 연신 장치, 연신 조작 등을 다루기가 어려울 수 있다.

[0111] 본 발명의 다층 막에 양호한 미세다공성 구조를 얻기 위해, 상기 제 1 연신 단계의 연신 온도는 비교적 높고, 바람직하게는 상기 냉각된 압출물의 조합된 폴리에틸렌 내용물의 대략적인 결정 분산 온도("Tcd") 내지 약 Tcd + 30°C, 예컨대 조합된 폴리에틸렌 내용물의 Tcd 내지 Tcd + 25°C 범위, 더욱 구체적으로는 Tcd + 10°C 내지 Tcd + 25°C 범위, 가장 구체적으로는 Tcd + 15°C 내지 Tcd + 25°C 범위이다. 연신 온도가 Tcd 미만이면, 조합된 폴리에틸렌 내용물의 연화가 불충분해져서 연신에 의해 겔-형 슈트가 파손되기 쉽고 고-배율의 연신을 달성할 수 없다.

[0112] 상기 결정 분산 온도는 ASTM D 4065에 의한 동적 점탄성(dynamic viscoelasticity)의 온도 특성을 측정하여 결정된다. 상기 조합된 본 발명의 폴리에틸렌 수지는 약 90 내지 100°C의 결정 분산 온도를 가지므로, 연신 온도는 90 내지 130°C, 예컨대 약 100 내지 125°C, 더욱 구체적으로는 105 내지 125°C로 한다.

[0113] 상기 연신에 의해 폴리올레핀 예컨대 폴리에틸렌 라멜라 사이에 개열이 일어나고 폴리올레핀 상들이 미세화되거나 다수의 피브릴이 형성될 수 있다. 상기 피브릴은 3-차원 네트워크 구조를 형성한다. 상기 연신에 의해 미세다공성 막 및 이의 기공들의 기계적 강도가 개선되어, 전지 분리막에 적합한 미세다공성 막이 제조되는 것으로 생각된다.

[0114] 원하는 특성에 따라서, 두께 방향으로 온도 분포를 두어서 연신할 수도 있고, 이에 의해 기계적 강도가 더 개선된 미세다공성 막을 제공할 수 있다. 상세한 방법은 일본 특허 제 3347854 호에 기술되어 있다.

[0115] **5. 희석제 또는 용매의 제거**

[0116] 제 1 및 제 2 희석제가 상기 겔-형 슈트 예컨대 다층 겔-형 슈트로부터 적어도 부분적으로 제거(또는 대체)되어 용매-제거된 겔-형 슈트를 형성한다. 대체(또는 "세척") 용매는 제 1 및 제 2 희석제 또는 용매의 적어도 일부를 제거(세척 또는 대체)하기 위해 사용될 수 있다. 임의의 이론에 구애되고자 하는 것은 아니지만, 제 1 폴리올레핀 용액 및 제 2 폴리올레핀 용액으로 제조된 다층 겔-형 슈트의 폴리올레핀 상은 상기 희석제 또는 용매 상과 분리되므로, 희석제 또는 용매를 제거하면, 미세 3-차원 네트워크 구조를 형성하고 3-차원적으로 및 불규칙적으로 소통하는 공극을 갖는 피브릴에 의해 구성된 다공성 막이 얻어진다. 세척 용매의 선택은, 제 1 및/또는 제 2 희석제 또는 용매의 적어도 일부를 용해 또는 대체할 수 있는 것이지만 하면, 제한적이지 않다. 적절한 세척 용매의 예는 휘발성 용매 예를 들면 포화 탄화수소 예컨대 펜탄, 헥산, 헵탄 등; 염화 탄화수소 예컨대 염화 메틸렌, 사염화탄소 등; 에터 예컨대 다이에틸 에터, 다이옥산 등; 케톤 예컨대 메틸 에틸 케톤 등; 선형 플루오로카본 예컨대 트라이플루오로에탄, C₆F₁₄ C₇F₁₆ 등; 환형 하이드로플루오로카본 예컨대 C₃H₃F₇ 등; 하이드로플루오로에터 예컨대 C₄F₉OCH₃, C₄F₉OC₂H₅ 등; 퍼플루오로에터 예컨대 C₄F₉OCF₃, C₄F₉OC₂F₅ 등 중 하나 이상을 포함한다.

[0117] 희석제 또는 용매를 제거하는 방법은 제한적이지 않으며, 통상적인 방법을 비롯하여, 상당량의 희석제 또는 용매를 제거할 수 있는 방법이라면 어느 것이라도 사용될 수 있다. 예를 들면, 다층 겔-형 슈트의 세척은 세척 용매 중의 슈트 침지 및/또는 세척 용매로 슈트를 샤워시키는 방법에 의해 실시될 수 있다. 사용되는 세척 용매의 양은 제한적이지 않지만, 일반적으로 희석제 또는 용매의 제거를 위해 선택된 방법에 따를 것이다. 예를 들면, 사용되는 세척 용매의 양은 겔-형 슈트의 중량을 기준으로 약 300 내지 약 30,000 중량부 범위일 수 있다. 제거된 희석제 또는 용매의 양은 특히 제한되지 않지만, 일반적으로 적어도 제 1 및 제 2 희석제 또는 용매의 다량이 겔-형 슈트로부터 제거되는 경우 더욱 고품질의 막이 얻어질 것이다. 한 실시양태에서, 희석제 또는 용매는, 다층 겔-형 슈트 중의 잔류 희석제 또는 용매의 양이 상기 겔-형 슈트의 중량을 기준으로 1 중량% 미만일 될 때까지 (예컨대, 세척에 의해) 상기 겔-형 슈트로부터 제거된다.

[0118] 희석제 또는 용매가 제거된 미세다공성 막 예컨대 다층 미세다공성 막을 가열 건조법 또는 공기 건조법(예컨

대, 이동 공기를 이용한 공기 건조)에 의해 건조하여 막으로부터 잔류 휘발성 성분들 예컨대 세척 용매를 제거할 수 있다. 세척 용매의 상당량을 제거할 수 있는 임의의 건조 방법이 사용될 수도 있다. 바람직하게는, 실질적으로 모든 세척 용매를 건조 중에 제거한다. 건조 온도는 바람직하게는 Tcd 이하이고, 더욱 바람직하게는 Tcd보다 5°C 이상 낮은 온도이다. 건조는 미세다공성 막 100 중량%(건조 중량 기준)에 대하여 잔류 세척 용매가 바람직하게는 5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 중량% 이하로 될 때까지 실시된다. 건조가 불충분하면, 후속 열 처리에 의해 미세다공성 막의 공극률이 감소하고 투과성이 불량할 수 있다.

[0119] **6. 용매-제거된 및/또는 건조된 막의 연신**

[0120] 희석제 또는 용매-제거된 및/또는 건조된 막은 제 2 연신 단계에서 적어도 1축 방향으로 고 배율로 연신(재-연신)된다. 막의 재-연신은 예를 들면 상기 제 1 연신 단계와 같이 가열하면서 텐터법에 의해 실시될 수 있다. 재-연신은 1축 또는 2축 연신일 수 있다. 2축 연신의 경우, 동시 2축 연신 또는 순차 연신 중 어느 것일 수도 있지만, 동시 2축 연신이 바람직하다. 재-연신은 보통 연신된 겔-형 슈트로부터 수득된 긴 슈트 형태의 막에 대하여 실시되므로, 재-연신에 있어서의 MD 및 TD 방향(여기서, MD는 "기계 방향(machine direction)", 즉 가공 중에 막이 이동하는 방향을 의미하고, TD는 "횡방향(transverse direction)", 즉 막의 MD 및 수평면 둘 다에 수직인 방향을 의미한다)은 통상적으로 상기 냉각된 압출물의 연신 방향과 같다. 그러나, 본 발명에서, 재-연신은 실제로 상기 냉각된 압출물의 연신에서 사용된 것보다 약간 더 크다. 이러한 단계에서의 연신 배율은 적어도 한 방향으로 1.1 내지 약 1.8배, 예컨대 약 1.2 내지 약 1.6배이다. 연신은 각 방향으로 배율이 동일할 필요는 없다. 본 발명의 방법의 상기 단계 (4)에서의 연신 배율이 약 9 내지 약 400 배 범위에서 더 작으면, 본 발명의 방법의 단계 (6)에서의 연신 배율은 약 1.1 내지 약 1.8배 범위에서 더 커야 한다. 유사하게, 본 발명의 방법의 단계 (4)에서의 연신이 약 9 내지 약 400 범위에서 더 크면, 본 발명의 방법의 단계 (6)에서의 연신은 약 1.1 내지 약 1.8 범위에서 더 작아야 한다.

[0121] 제 2 연신 또는 재-연신은 바람직하게는 Tm 이하, 더욱 바람직하게는 Tcd 내지 Tm 범위의 제 2 온도에서 실시된다. 제 2 연신 온도가 Tm을 초과하면, 용융 점도가 일반적으로 너무 낮아 양호한 연신을 실시할 수 없고, 그 결과 투과도가 낮아지는 것으로 생각된다. 제 2 연신 온도가 Tcd 미만이면, 폴리올레핀의 연화가 불충분하여 연신에 의해 막이 파손되기 쉬어, 균일하게 연신할 수 없다. 한 실시양태에서, 제 2 연신 온도는 통상적으로 약 90 내지 약 135°C, 예컨대 약 95 내지 약 130°C로 한다.

[0122] 상기 언급된 바와 같이 상기 단계에서의 막의 1축 연신 배율은 바람직하게는 약 1.1 내지 약 1.8배이다. 1.1 내지 1.8배의 배율은 일반적으로 평균 기공 크기가 큰 구조를 갖는 막을 제공한다. 1축 연신의 경우, 종방향 또는 횡방향으로 1.1 내지 1.8배로 형성할 수 있다. 2축 연신의 경우, 종방향 또는 횡방향으로 1.1 내지 1.8 배로 한다면, 막을 각각의 연신 방향으로 동일하거나 상이한 배율로 연신할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다.

[0123] 막의 제 2 연신 배율이 1.1배 미만이면, 본 발명의 막 구조가 막 투과도, 전해액 흡수성 및 내압축성 면에서 더 불량해지는 것으로 생각된다. 제 2 연신 배율이 1.8배를 초과하면, 형성된 피브릴이 지나치게 미세해지고, 또한 막의 내열수축성 및 전해액 흡수성이 감소하는 것으로 생각된다. 제 2 연신 배율은 1.2 내지 1.6배로 하는 것이 바람직하다.

[0124] 연신 속도는 연신 방향으로 3%/초 이상인 것이 바람직하다. 1축 연신의 경우, 연신 속도는 종방향 또는 횡방향으로 3%/초 이상인 것이 바람직하다. 2축 연신의 경우, 연신 속도는 종방향 및 횡방향 둘 다 3%/초 이상인 것이 바람직하다. 연신 속도가 3%/초 미만이면, 막의 투과도가 감소하고, 횡방향으로의 연신시에 폭 방향으로 특성(특히, 공기 투과도)이 더 불균일한 막을 제공한다. 연신 속도는 5%/초 이상인 것이 바람직하고, 10%/초 이상인 것이 더욱 바람직하다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 연신 속도의 상한은 막의 파손을 방지하기 위해 50%/초로 하는 것이 바람직하다.

[0125] **7. 열 처리**

[0126] 단계 (6)의 막 생성물을 열 처리(열-고정)하여 막 내의 결정을 안정화시키고 라멜라를 균일하게 한다. 열-고정은 바람직하게는 텐터법 또는 롤법에 의해 실시된다. 열-고정 온도는 바람직하게는 Tcd 내지 Tm 범위이다. 열-고정 온도가 너무 낮으면, 막의 핀 천공 강도, 인장 파단 강도, 인장 파단 신도 및 내열수축성이 저하되고, 반대로 열-고정 온도가 너무 높으면, 막 투과도가 저하되는 것으로 생각된다.

[0127] 어닐링 처리는 열-고정 단계 후에 실시될 수 있다. 어닐링은 다층 미세다공성 막에 하중이 가해지지 않은 상태에서 열 처리하는 것으로서, 예를 들면 벨트 컨베이어 또는 공기-부양형 가열 챔버를 갖는 가열 챔버를 사

용하여 실시될 수 있다. 또한, 열-고정 처리하고 텐터를 완화한 후 연속적으로 어닐링을 실시할 수도 있다. 어닐링 온도는 바람직하게는 T_m 이하, 더욱 바람직하게는 약 60°C 내지 약 $T_m - 5^\circ\text{C}$ 범위이다. 어닐링은 높은 투과도 및 강도를 가진 다층 미세다공성 막을 제공하는 것으로 생각된다. 임의적으로, 상기 다층 막을 앞선 열-고정 없이 어닐링한다. 한 실시양태에서, 상기 단계 (7)의 열-고정은 임의적이다.

[0128] **8. 연신된 쉬트의 열-고정 처리**

[0129] 단계 (4)와 (5) 사이에서 연신된 쉬트는 다층 미세다공성 막의 특성을 손상시키지 않는 범위에서 열-고정될 수 있다. 열-고정 방법은 상기 단계 (7)과 동일한 방식으로 실시될 수 있다.

[0130] **9. 열 압연 처리**

[0131] 상기 단계 (4) 내지 (7) 중 어느 하나의 단계 후에, 단계 (4)로부터 연신된 쉬트의 적어도 한 면을 하나 이상의 열 롤러와 접촉시킬 수 있다. 롤러의 온도는 바람직하게는 $T_{cd} + 10^\circ\text{C}$ 내지 T_m 범위이다. 연신된 쉬트와 열 롤의 접촉 시간은 바람직하게는 0.5초 내지 1분이다. 열 롤은 평탄형 또는 요철 표면을 가질 수 있다. 열 롤은 용매를 제거하기 위한 흡입 기능을 가질 수 있다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 롤러-가열 시스템의 하나의 예시에 있어서는 롤러 표면과 접촉하고 있는 가열 오일을 보유하는 것을 포함할 수도 있다.

[0132] **10. 고온 용매 처리**

[0133] 단계(4)와 (5) 사이에서, 연신된 쉬트는 고온 용매와 접촉할 수 있다. 고온 용매 처리는, 연신에 의해 형성된 피브릴을 비교적 두꺼운 섬유 줄기를 갖는 엽맥(leaf vein) 형태로 형성하여, 기공 크기가 크고 강도 및 투과도가 적당한 다층 미세다공성 막을 제공한다. "엽맥 형태"란, 피브릴이 굵은 섬유 줄기 및 그 줄기로부터 복잡한 네트워크 구조로 연장되는 얇은 섬유로 이루어진 상태를 의미한다. 고온 용매 처리 방법의 상세는 WO 2000/20493에 기술되어 있다.

[0134] **11. 세척 용매를 함유하는 막의 열-고정**

[0135] 단계 (5)와 (6) 사이에서, 세척 용매를 함유하는 미세다공성 막은 미세다공성 막의 특성을 손상시키지 않는 정도로 열-고정될 수 있다. 열-고정 방법은 상기 단계 (7)에 기술된 것과 동일할 수 있다.

[0136] **12. 가교-결합**

[0137] 열-고정된 다층 미세다공성 막은 α -선, β -선, γ -선, 전자선 등의 이온화 방사선에 의해 가교-결합될 수 있다. 전자선 조사의 경우, 전자선량은 바람직하게는 0.1 내지 약 100 Mrad이고, 가속 전압은 바람직하게는 약 100 내지 약 300 kV이다. 가교-결합 처리에 의해 다층 미세다공성 막의 멜트다운 온도가 상승한다.

[0138] **13. 친수화 처리**

[0139] 열-고정된 다층 미세다공성 막은 친수화 처리(막을 더욱 친수성으로 만드는 처리)될 수 있다. 친수화 처리는 단량체-그래프트화 처리, 계면활성제 처리, 코로나-방전 처리 등일 수 있다. 단량체-그래프트화 처리는 바람직하게는 가교-결합 처리 후에 실시된다.

[0140] 열-고정된 미세다공성 막을 친수성으로 만드는 계면활성제 처리의 경우, 비-이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제 중 어느 것도 사용될 수 있지만, 비-이온성 계면활성제가 바람직하다. 미세다공성 막은 물 또는 저급 알코올 예컨대 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알코올 등의 계면활성제 용액 중에 침지되거나, 또는 닥터 블레이드법에 의해 용액으로 코팅될 수 있다.

[0141] **14. 표면-코팅 처리**

[0142] 필요한 것은 아니지만, 단계 (7)로부터 형성된 열-고정된 미세다공성 막을, 다공성 폴리프로필렌, 다공성 플루오로수지 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리테트라플루오로에틸렌, 다공성 폴리이미드, 다공성 폴리페닐렌 설파이드 등으로 코팅하여 전지 분리막으로 이용되는 막의 멜트다운 특성을 개선할 수 있다. 상기 코팅에 사용되는 폴리프로필렌은 바람직하게는 약 5,000 내지 약 500,000의 M_w 및 25°C 에서 톨루엔 100 g 중 약 0.5 g 이상의 용해도를 갖는다. 이러한 폴리프로필렌은 더욱 바람직하게는 약 0.12 내지 약 0.88의 라세믹 다이어드(racemic diade; 인접한 2개의 단량체 단위가 서로 거울-상 이성질체 관계인 구조 단위) 분율을 갖는다. 표면-코팅층은, 예를 들면 적합한 용매 중의 상기 코팅 수지의 용액을 도포하고, 상기 용매의 일부를 제거하여 수지 농도를 증가시켜 수지 상과 용매 상이 분리된 구조를 형성하고, 상기 용매의 잔부를 제거함으로써 형성될 수 있다. 상기 목적에 적합한 용매의 예는 방향족 화합물 예컨대 톨루엔 또는 자일렌을 포함한다.

[0143] [4] 적층

[0144] 적층 기법 및 방법의 선택은 특히 제한적이지 않으며, 열-유도 적층과 같은 통상적인 적층 방법을 사용하여 다층 겔-형 슈트를 적층할 수 있다. 적절한 적층 방법은 예를 들면 열-씰링(sealing), 임펄스-씰링, 초음파-결합 등의 단독 또는 조합을 포함한다. 열-씰링은 예를 들면 겔-형 슈트를 한 쌍 이상의 가열 롤러를 통해 유도하는 한 쌍 이상의 가열 롤러를 사용하여 실시될 수 있다. 열-씰링 온도 및 압력은 특히 제한적이지 않지만, 충분한 가열 및 압력을 충분한 시간 동안 적용하여 겔-형 슈트를 적절히 결합시킴으로써 비교적 균일한 특성 및 탈리 경향이 적은 다층 미세다공성 막을 제공하여야 한다. 한 실시양태에서, 열-씰링 온도는 예를 들면 약 90℃ 내지 약 135℃ 또는 약 90℃ 내지 약 115℃일 수 있다. 한 실시양태에서, 열-씰링 압력은 약 0.01 MPa 내지 약 50 MPa일 수 있다. 제 1 및 제 2 폴리올레핀 용액으로부터 형성된 층들(즉, 제 1 또는 제 2 미세다공성 층 재료를 포함하는 층들)의 두께는, 하나 이상의 연신 단계가 사용되는 경우, 제 1 및 제 2 겔-형 슈트의 두께를 조절하고 연신의 양(연신 배율 및 건식 연신 배율)을 조절하는 것에 의해 제어될 수 있다. 임의적으로, 적층 단계는, 다단의 가열 롤러를 통해 겔-형 슈트를 통과시킴으로써, 연신 단계와 조합될 수 있다.

[0145] [5] 다층 미세다공성 막의 특성

[0146] 최종 미세다공성 막은 일반적으로 압출물 제조에 사용되는 중합체를 포함한다. 가공 중에 도입된 소량의 희석제 또는 다른 층들이 또한 일반적으로 미세다공성 폴리올레핀 막의 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 양으로 존재할 수도 있다. 소량의 분자량 저하가 가공 중에 일어날 수 있지만, 이는 허용가능하다. 한 실시양태에서, 가공 중의 분자량 저하(존재하는 경우)는 막 내 중합체의 MWD 값과 막 제조에 사용된 중합체의 MWD 값을 예를 들면 약 10% 이하 또는 약 1% 이하 또는 약 0.1% 이하 정도 다르게 만든다.

[0147] 최종 막의 두께는 일반적으로 3 μm 내지 200 μm 범위이다. 예를 들면, 막은 약 5 μm 내지 약 50 μm, 예컨대 약 15 μm 내지 약 30 μm 범위의 두께를 가질 수 있다. 미세다공성 막의 두께는 예를 들면 10 cm의 폭에 대해 1 cm 길이 간격으로 접촉 두께를 측정된 다음, 평균하여 막 두께를 구할 수 있다. 미쯔토요 코포레이션(Mitsutoyo Coporation)으로부터 입수가 가능한 리테마틱(Litematic)과 같은 두께 측정기가 적합하다. 또한, 비-접촉식 두께 측정 방법으로는 예컨대 광학 두께 측정법이 또한 적합하다.

[0148] 한 실시양태에서, 다층 미세다공성 막은 하나 이상의 하기 물성을 갖는다.

[0149] (a) 공기 투과도 ≤ 700 초/100cm²(20μm 두께 값으로 환산)

[0150] 막의 공기 투과도는 JIS P8117에 준거하여 측정된다. 한 실시양태에서, 막 공기 투과도는 20 내지 600 초/100cm² 범위이다. 필요한 경우, JIS P8117에 준거하여 두께 T₁인 미세다공성 막에 대하여 측정된 공기 투과도 P₁은 식 P₂=(P₁×20)/T₁에 의해 20 μm의 두께에서의 공기 투과도 P₂로 환산될 수 있다. 한 실시양태에서, 막의 공기 투과도는 400 초/100cm² 이하 예컨대 100 내지 400 초/100cm², 또는 150 내지 300 초/100cm² 범위이다.

[0151] (b) 약 25 내지 약 80%의 공극률

[0152] 막의 공극률은 통상 막의 실제 중량을 100% 폴리에틸렌의 등가(길이, 폭 및 두께가 같다는 점에서 등가)의 비-다공성 막의 중량과 비교함으로써 측정된다. 그 후, 공극률은 식: 공극률% = 100×(w₂-w₁)/w₂를 사용하여 결정하며, 여기서 "w₁"은 미세다공성 막의 실제 중량이고 "w₂"는 크기 및 두께가 같은 100% 폴리에틸렌의 등가 비-다공성 막의 중량이다.

[0153] (c) 핀 천공 강도 ≥ 3500 mN (20 μm 두께의 막에 대한 등가 값으로 환산)

[0154] 막의 핀 천공 강도(20 μm의 막 두께에서의 값으로 환산됨)는 단부(end)가 구면(곡률 반경 R: 0.5 mm)인 직경 1 mm의 침으로 2 mm/초의 속도로 미세다공성 막을 찔렀을 때 측정된 최대 하중으로 표시된다. 한 실시양태에서, 막의 핀 천공 강도(20 μm로 환산됨)는 3800 mN 내지 5,000 mN 범위이다.

[0155] 최대 하중은 단부가 구면(곡률 반경 R: 0.5 mm)인 직경 1 mm의 침으로 2 mm/초의 속도로 두께가 T₁인 각각의 미세다공성 막을 찔렀을 때 측정된다. 측정된 최대 하중 L₁은 식: L₂ = (L₁×20)/T₁에 의해 20 μm의 두께에서의 최대 하중 L₂로 환산되며, 핀 천공 강도로 정의한다.

[0156] (d) MD 및 TD 인장 강도 ≥ 40,000 kPa

- [0157] (ASTM D-882에 준거하여 10 mm 폭의 시편을 사용하여) 종방향 및 횡방향 둘 다에서 측정된 인장 강도 40,000 kPa 이상은, 특히 전지 분리막으로 사용될 때 적합한 내구성 미세다공성 막의 특징이다. MD 인장 강도는 예컨대 약 80,000 내지 150,000 kPa 범위이고, TD 인장 강도는 예컨대 약 80,000 내지 약 150,000 kPa 범위이다.
- [0158] (e) 인장 신도 $\geq 100\%$
- [0159] (ASTM D-882에 준거하여) 종방향 및 횡방향 둘 다에서 측정된 인장 신도 100% 이상은, 특히 전지 분리막으로 사용될 때 적합한 내구성 미세다공성 막의 특징이다.
- [0160] (f) 105°C에서의 TD 열 수축률 $\leq 12\%$ 및 105°C에서의 MD 열 수축률 $\leq 12\%$
- [0161] 105°C에서 미세다공성 막 수직면 방향의 열 수축률(예컨대, 기계 방향 또는 횡방향)은 하기와 같이 측정된다:
- [0162] (i) 주변 온도에서 미세다공성 막의 시편 크기를 기계 방향 및 횡방향 둘 다에서 측정하고, (ii) 미세다공성 막의 시편을 하중이 가해지지 않은 상태에서 105°C의 온도에서 8시간 동안 평형화시키고, 이어서 (iii) 기계 및 횡방향 둘 다에서의 막의 크기를 측정한다. 기계 또는 횡방향에서의 열 수축률은 측정 (i)의 결과를 측정 (ii)의 결과로 나누고 그 몫을 퍼센트로 표현함으로써 얻을 수 있다.
- [0163] 한 실시양태에서, 미세다공성 막은 105°C에서의 TD 열 수축률이 10% 이하, 예컨대 1% 내지 9.5% 범위이고, 105°C에서의 MD 열 수축률이 8% 이하, 예컨대 1% 내지 7.5% 범위이다.
- [0164] (g) 열 압축 후 두께 변화율 $\leq 20\%$ (절대값으로 표시됨)
- [0165] 2.2 MPa의 압력 하에 90°C에서 5분간 열 압축한 후 두께 변화율은 일반적으로 압축 전 두께 100%에 대해 20% 이하이다. 두께 변화율이 20% 이하인 미세다공성 막 분리막을 포함하는 전지는 적당히 큰 용량 및 양호한 사이클 특성을 갖는다. 한 실시양태에서, 열 압축 후 막의 두께 변화율은 10% 내지 20% 범위이다.
- [0166] 열 압축 후 두께 변화율을 측정하기 위해, 미세다공성 막 샘플을 한 쌍의 매우 평탄한 플레이트 사이에 위치시키고, 2.2 MPa(22 kgf/cm²)의 압력 하에 90°C에서 5분간 프레스 기계에 의해 열-압축함으로써, 상기와 같은 방식으로 평균 두께를 구한다. 두께 변화율은 식: (압축 후의 평균 두께 - 압축 전의 평균 두께)/(압축 전의 평균 두께) $\times 100$ 에 의해 계산된다.
- [0167] 한 실시양태에서, 열 압축 후의 두께 변화율은 10% 이하 예컨대 1% 내지 10% 범위이다.
- [0168] (h) 열 압축 후의 공기 투과도 ≤ 700 초/100cm²
- [0169] 상기 조건 하에서 열-압축하였을 때의 미세다공성 폴리올레핀 막은 일반적으로 700 초/100cm² 이하의 공기 투과도(걸리(Gurley) 값)를 갖는다. 이러한 막을 사용한 전지는 적당히 큰 용량 및 사이클 특성을 갖는다. 공기 투과도는 바람직하게는 600 초/100cm² 이하 예컨대 200 내지 550 초/100cm² 범위이다.
- [0170] 열 압축 후 공기 투과도는 JIS P8117에 준거하여 측정된다.
- [0171] (i) 3×10^2 nm 이상의 표면 조도
- [0172] 동력학적 힘 모드(dynamic force mode)에서 원자력 현미경(AFM)에 의해 측정된 막의 표면 조도는 일반적으로 3×10^2 nm 이상(막을 가로지르는 평균 최대 높이 차이로서 측정됨)이다. 막의 표면 조도는 바람직하게는 3.5×10^2 nm 이상, 예컨대 400 nm 내지 700 nm 범위이다.
- [0173] (j) 1.5 이상의 전해액 흡수 속도
- [0174] 동적 표면 장력 측정 장치(에코 인스트루먼트즈 캄파니 리미티드(Eko Instruments Co., Ltd.)로부터 입수가 가능한 고-정밀 전자 저울을 갖는 DCAT21)를 사용하여, 미세다공성 막 샘플을 600초 동안 18°C로 유지된 전해액(전해질: 1 몰/L의 LiPF₆, 에틸렌 카보네이트/다이메틸 카보네이트 부피비: 3/7)에 침지시켜 식[침지 후 미세다공성 막의 중량(g)/침지 전 미세다공성 막의 중량(g)]에 의해 전해액 흡수 속도를 측정한다. 전해액 흡수 속도는 비교예 8의 미세다공성 막에서의 전해액 흡수 속도를 1로 가정했을 때의 상대값으로 표시된다. 한 실시양태에서, 막의 전해액 흡수 속도는 2.5 내지 6 범위이다.
- [0175] (k) 140°C 이하의 섯다운 온도
- [0176] 막의 섯다운 온도는 140°C 이하, 예컨대 130°C 내지 139°C 범위이다. 미세다공성 막의 섯다운 온도는 다음과

같은 열기계 분석기(세이코 인스트루먼트 인코포레이티드(Seiko Instruments, Inc.)로부터 입수가 가능한 TMA/SS6000)에 의해 측정된다: 3 mm × 50 mm의 직사각형 샘플을, 상기 샘플의 장축이 미세다공성 막의 횡방향으로 정렬되게 하고 단축이 기계 방향으로 정렬되도록 미세다공성 막으로부터 잘라낸다. 상기 샘플을 열기계 분석기에 10 mm의 척(chuck) 거리로 설정한다(즉, 상부 척으로부터 하부 척까지의 거리가 10 mm이다). 하부 척을 고정하고 19.6 mN의 하중을 상부 척에서 상기 샘플에 가한다. 상기 척들 및 샘플을 가열가능한 튜브에 넣는다. 30℃에서 출발하여, 튜브 내의 온도를 5℃/분의 속도로 상승시키고, 19.6 mN 하중 하에서의 샘플 길이 변화를 0.5초 간격으로 측정하고, 온도 증가에 따라 기록한다. 온도를 200℃까지 증가시킨다. "첫다운 온도"는 막을 제조하는 데 사용되는 중합체들 중에서 가장 낮은 용점을 갖는 중합체의 대략적인 용점에서 관찰된 변곡점의 온도로 정의된다.

[0177] (1) 150℃ 이상의 멜트다운 온도

[0178] 멜트다운 온도는 다음의 절차에 의해 측정된다: 3 mm × 50 mm의 직사각형 샘플을, 상기 샘플의 장축이 공정 중에 제조됨에 따라 미세다공성 막의 횡방향으로 정렬되게 하고 단축이 기계 방향으로 정렬되도록 미세다공성 막으로부터 잘라낸다. 상기 샘플을 열기계 분석기(세이코 인스트루먼트 인코포레이티드로부터 입수가 가능한 TMA/SS6000)에 10 mm의 척 길이로 설정한다(즉, 상부 척으로부터 하부 척까지의 거리가 10 mm이다). 하부 척을 고정하고 19.6 mN의 하중을 상부 척에서 상기 샘플에 가한다. 상기 척 및 샘플을 가열가능한 튜브에 넣는다. 30℃에서 출발하여, 튜브 내의 온도를 5℃/분의 속도로 상승시키고, 19.6 mN 하중 하에서의 샘플 길이 변화를 0.5초 간격으로 측정하고, 온도 증가에 따라 기록한다. 온도를 200℃까지 증가시킨다. 상기 샘플의 멜트다운 온도는 상기 샘플이 일반적으로 약 145℃ 내지 약 200℃ 범위의 온도에서 파단되는 온도로 정의된다.

[0179] 한 실시양태에서, 상기 멜트다운 온도는 168℃ 내지 185℃, 또는 170℃ 내지 190℃, 또는 174℃ 내지 185℃ 범위이다.

[0180] (m) 용융 상태에서의 최대 수축률 ≤ 20%

[0181] 막의 면 방향으로의 용융 상태에서의 최대 수축률은 하기 절차에 의해 측정된다: 멜트다운 온도의 측정에서 기술된 TMA 절차를 사용하여, 135℃ 내지 145℃ 범위의 온도에서 측정된 샘플 길이를 기록한다. 막이 수축하고, 상기 척들 간의 거리가 막 수축에 따라 감소한다. 용융 상태에서의 최대 수축률은 23℃에서 측정된 척들 간의 샘플 길이(10 mm의 L1) 마이너스 일반적으로 약 135℃ 내지 약 145℃ 범위에서 측정된 최소 길이(L2)를 L1으로 나눈 값으로 정의된다, 즉 $[L1-L2]/L1*100$. 3 mm × 50 mm의 직사각형 샘플을, 상기 샘플의 장축이 공정 중에 제조됨에 따라 미세다공성 막의 횡방향으로 정렬되게 하고 단축이 기계 방향으로 정렬되도록 미세다공성 막으로부터 잘라낸다.

[0182] 한 실시양태에서, 용융 상태에서의 막의 최대 TD 수축률은 약 140℃에서 발생하는 것으로 관찰된다(상기 TMA 방법). 한 실시양태에서, 용융 상태에서의 최대 TD 수축률은 2% 내지 15% 범위이다.

[0183] (n) 용량 회복률 ≥ 75%

[0184] 용량 회복률은, 막이 리튬 이온 전지에서 전기 분리막으로 사용되는 경우 막의 전기화학 안정성과 관련된 막의 특성이다. 용량 회복률은 퍼센트로 표시되고 30일 동안 고온에서 전지를 저장한 후 손실된 전지 저장 용량의 양과 관련된다. 전기 차 또는 하이브리드 전기 차를 움직이기 위한 모터 수단을 시동하거나 동력 전달에 사용되는 것과 같은 자동차 전지의 경우, 75% 이상의 용량 회복률이 바람직한데, 왜냐하면 상기 비교적 높은-동력, 고 용량 제품들은 특히 전하를 충전하기 위한 전지 능력의 임의의 손실에 특히 민감하기 때문이다. "고-용량" 전지란 용어는 일반적으로 1 암페어 시간(1 Ah) 이상, 예컨대 2.0 Ah 내지 3.6 Ah을 공급할 수 있는 전지를 의미한다.

[0185] 막의 용량 회복률을 측정하기 위해, 70 mm의 길이(MD) 및 60 mm의 폭(TD)을 갖는 막을 막과 같은 평면 치수를 갖는 애노드 및 캐소드 사이에 위치시킨다. 애노드는 천연 그래파이트로 제조되고 캐소드는 LiCoO₂로 제조된다. 전해질은 1 M 용액으로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 메틸에틸 카보네이트(EMC)(4/6, V/V)의 혼합물 내로 LiPF₆를 용해함으로써 제조된다. 전해질을 애노드와 캐소드 사이 영역의 막 내로 넣어 전지를 완성한다.

[0186] 전하 용량 회복률은 23℃의 온도에서 전지를 충전한 다음 방전시키고, 방전 동안 전지에 의해 공급된 전하량을 기록함으로써 측정된다("초기 충전 용량"). 이어서, 전지를 30일간 80℃의 온도에 노출시킨 다음, 23℃로 냉각시킨다. 냉각 후, 충전 용량을 재-측정한다("최종 충전 용량"). 용량 회복률은 최종 충전 용량을 초기

충전 용량으로 나누고 100%를 곱한 값으로 정의된다.

- [0187] 한 실시양태에서, 막의 용량 회복률 $\geq 77\%$, 예컨대 78% 내지 100%, 또는 79% 내지 85% 범위이다.
- [0188] **[6] 전지 분리막**
- [0189] 한 실시양태에서, 본 발명의 상기 임의의 다층 미세다공성 막으로부터 형성된 전지 분리막은 약 3 내지 약 200 μm , 약 5 내지 약 50 μm 또는 약 7 내지 약 35 μm 의 두께를 갖지만, 가장 적합한 두께는 제조할 전지의 유형에 따라 적절하게 선택된다.
- [0190] **[7] 전지**
- [0191] 한 실시양태에서, 본 발명의 다층 미세다공성 막은 1차 및 2차 전지 예컨대 리튬 이온 2차 전지, 리튬-폴리머 2차 전지, 니켈-수소 2차 전지, 니켈-카드뮴 2차 전지, 니켈-아연 2차 전지, 은-아연 2차 전지, 특히 리튬 이온 2차 전지를 위한 분리막으로 사용될 수 있다. 리튬 이온 2차 전지에 대해 이하에서 설명한다.
- [0192] 리튬 이온 2차 전지는 캐소드, 애노드, 및 애노드와 캐소드 사이에 위치한 분리막을 포함한다. 분리막은 일반적으로 전해액(전해질)을 함유한다. 전극 구조는 제한적이지 않고 통상의 전극 구조도 사용될 수 있다. 전극 구조는 예를 들면 디스크-형 캐소드 및 애노드가 대향된 코인형, 평면형 캐소드 및 애노드가 애노드와 캐소드 사이에 위치한 하나 이상의 분리막과 함께 교대로 적층된 라미네이트형, 리본-형 캐소드 및 애노드가 권취된 권취형 등일 수 있다.
- [0193] 캐소드는 일반적으로 집전체, 및 상기 집전체 상에 형성되며 리튬 이온을 흡수 및 방출할 수 있는 양극 활물질 층을 포함한다. 양극 활물질은 무기 화합물 예컨대 전이 금속 산화물, 리튬과 전이 금속의 복합 산화물(리튬 복합 산화물), 전이 금속 황화물 등일 수 있다. 전이 금속은 예를 들면 V, Mn, Fe, Co, Ni 등일 수 있다. 한 실시양태에서, 리튬 복합 산화물은 니켈산 리튬, 코발트산 리튬, 망간산 리튬, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 계 층류 리튬 복합 산화물일 수 있다. 애노드는 일반적으로 집전체, 및 상기 집전체 상에 형성되는 음극 활물질 층을 포함한다. 음극 활물질은 예를 들면 탄소질 재료 예컨대 천연 그래파이트, 합성 그래파이트, 코크스, 카본 블랙 등일 수 있다.
- [0194] 전해액은 리튬 염을 유기 용매에 용해함으로써 얻어지는 용액일 수 있다. 용매 및/또는 리튬 염의 선택은 제한적이지 않고, 통상적인 용매 및 염들을 사용할 수 있다. 리튬 염은 예를 들면 LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, 저급 지방족 카복실산 리튬, LiAlCl_4 등일 수 있다. 리튬 염은 단독 또는 조합하여 사용될 수 있다. 유기 용매는 (전지의 섀도우 온도에 비해) 비교적 높은 비점 및 높은 유전율을 갖는 유기 용매일 수 있다. 적절한 유기 용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, γ -부티로락톤 등; 낮은 비점 및 낮은 점도를 갖는 유기 용매 예컨대 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 다이메톡시에탄, 다이옥솔란, 다이에틸 카보네이트, 다이메틸 카보네이트 등; 및 이들의 혼합물일 수 있다. 유전율이 높은 유기 용매는 일반적으로 점도가 높은 반면, 점도가 낮은 유기 용매는 유전율이 낮기 때문에, 높고 낮은 점도 용매들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0195] 전지를 조립할 때, 분리막을 일반적으로 전해액에 함침시켜 분리막(다층 미세다공성 막)에 이온 투과성을 제공한다. 함침 방법의 선택은 제한적이지 않고, 통상적인 함침 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 함침 처리는 다층 미세다공성 막을 실온에서 전해액에 침지함으로써 실시될 수 있다.
- [0196] 전지 조립에 선택되는 방법은 제한적이지 않고, 통상적인 전지 조립 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 실린더형 전지를 조립할 경우, 캐소드 쉬트, 다층 미세다공성 분리막 및 애노드 쉬트를 이 순서로 적층하고, 생성 적층물을 권취하여 권취형 전극 어셈블리를 형성한다. 코일형 권취의 단락을 막기 위해 제 2 분리막이 필요할 수 있다. 생성 전극 어셈블리를 전지 캔에 삽입한 다음, 상기 전해액으로 함침시키고, 안전 밸브를 구비한 캐소드 단자로 작용하는 전지 두껍을 개스킷을 통해 전지 캔에 체결하여 전지를 제조한다. 분리막의 전해액 흡수 속도는 3.0 이상 또는 3.5 이상이어야 하며, 여기서 전해액 흡수 속도 값은 비교예 8의 분리막에 대해 측정된 전해액 흡수 속도로 정규화된다(즉, 비교예 1의 분리막의 전해액 흡수 속도 값을 1.0로 정의한다).
- [0197] **실시예**

- [0198] 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위가 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0199] 실시예 1
- [0200] (1) 제 1 폴리올레핀 용액의 제조
- [0201] 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로, (a) Mw가 5.6×10^5 이고 MWD가 4.05인 제 1 폴리에틸렌 수지 40%, (b) Mw가 1.9×10^6 이고 MWD가 5.09인 제 2 폴리에틸렌 수지 10%, (c) Mw가 1.1×10^6 이고 ΔH_m (융합열)이 114 J/g이고 MWD가 5인 제 1 폴리프로필렌 수지 37.5%, 및 (d) Mw가 6.6×10^5 이고 ΔH_m 이 103.3 J/g이고 MWD가 11.4인 제 2 폴리프로필렌 수지 12.5%를 포함하는 제 1 폴리올레핀 조성물을 건식-블렌딩에 의해 제조한다. 상기 조성물 중의 폴리에틸렌 수지는 용점이 135°C이고, 결정 분산 온도는 100°C이다.
- [0202] 생성 제 1 폴리올레핀 조성물 25 중량부를 내경이 58 mm이고 L/D가 42인 강-블렌딩 이축 압출기 내로 가하고, 액체 파라핀(40°C에서 50 cst) 75 중량부를 사이드(side) 공급기를 통해 상기 이축 압출기로 공급한다. 210°C 및 200 rpm에서 용융-블렌딩을 실시하여 제 1 폴리올레핀 용액을 제조한다.
- [0203] (2) 제 2 폴리올레핀 용액의 제조
- [0204] 하기를 제외하고는 상기와 동일한 방식으로 제 2 폴리올레핀 용액을 제조한다. 제 2 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로, (a) Mw가 5.6×10^5 이고 MWD가 4.05인 제 1 폴리에틸렌 수지 80%, 및 (b) Mw가 1.9×10^6 이고 MWD가 5.09인 제 2 폴리에틸렌 수지 20%를 포함하는 제 2 폴리올레핀 조성물을 건식-블렌딩에 의해 제조한다. 상기 조성물 중의 폴리에틸렌 수지는 용점이 135°C이고, 결정 분산 온도는 100°C이다.
- [0205] 생성 제 2 폴리올레핀 조성물 30 중량부를 내경이 58 mm이고 L/D가 42인 강-블렌딩 이축 압출기 내로 가하고, 액체 파라핀(40°C에서 50 cst) 70 중량부를 사이드 공급기를 통해 상기 이축 압출기로 공급한다. 210°C 및 200 rpm에서 용융-블렌딩을 실시하여 제 2 폴리올레핀 용액을 제조한다.
- [0206] (3) 막의 제조
- [0207] 제 1 및 제 2 폴리올레핀 용액을 그들 각각의 이축 압출기로부터 3층 압출식 T-다이로 공급하고 이로부터 압출하여 제 1 폴리올레핀 용액 층/제 2 폴리올레핀 용액 층/제 1 폴리올레핀 용액 층의 압출물(적층물이라고도 함)을 10/80/10의 층 두께 비로 형성한다. 상기 압출물을 20°C로 제어된 냉각 롤에 통과시키면서 냉각하여 3층 겔-형 슈트를 형성하고, 이를 텐터-연신기에 의해 기계(길이) 및 횡방향으로 5배의 배율로 115°C에서 동시에 2축 연신한다. 연신된 3층 겔-형 슈트를 20cm×20cm의 알루미늄 프레임에 고정하고, 25°C로 조절된 염화메틸렌 욕에 침지시켜 100 rpm으로 3분간 요동시키면서 액체 파라핀을 제거하고, 실온에서 기류에 의해 건조한다. 건조된 막을 125°C에서 횡방향으로 1.4배의 배율로 회분식 연신기에 의해 재-연신한다. 재-연신된 막을 회분식 연신기에 고정한 상태로, 125°C에서 10분 동안 열-고정하여 3층 미세다공성 막을 제조한다.
- [0208] 실시예 2
- [0209] 제 1 및 제 2 미세다공성 폴리올레핀 막을 제 1 미세다공성 막/제 2 미세다공성 막/제 1 미세다공성 막의 순서로 25/50/25의 층 두께 비로 적층한 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.
- [0210] 실시예 3
- [0211] 제 1 폴리올레핀 용액의 제 1 폴리올레핀 조성물이 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 제 1 폴리에틸렌 수지 50%, 제 2 폴리에틸렌 수지 5%, 제 1 폴리프로필렌 수지 30% 및 제 2 폴리프로필렌 수지 15%를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.
- [0212] 실시예 4
- [0213] 제 1 폴리올레핀 용액의 제 1 폴리올레핀 조성물이 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 제 1 폴리에틸렌 수지 40%, 제 2 폴리에틸렌 수지 15%, 제 1 폴리프로필렌 수지 25% 및 제 2 폴리프로필렌 수지 20%를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.
- [0214] 실시예 5
- [0215] 제 1 폴리올레핀 조성물 중의 제 2 폴리프로필렌 수지의 Mw가 5.7×10^5 이고 ΔH_m 이 94.6 J/g이고 MWD가 5.9인 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.

- [0216] 실시예 6
- [0217] 제 1 폴리올레핀 조성물 중의 제 1 폴리프로필렌 수지의 M_w 가 0.9×10^5 이고 ΔH_m 이 106 J/g이고 MWD가 4.5인 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.
- [0218] 비교예 1
- [0219] 제 1 폴리올레핀 용액의 제 1 폴리올레핀 조성물이 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 제 1 폴리에틸렌 수지 50%, 제 2 폴리에틸렌 수지 37.5%, 제 1 폴리프로필렌 수지 37.5% 및 제 2 폴리프로필렌 수지 12.5%를 포함하고, 제 1 및 제 2 미세다공성 폴리올레핀 막을 제 1 미세다공성 막/제 2 미세다공성 막/제 1 미세다공성 막의 순서로 40/20/40의 층 두께 비로 적층한 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.
- [0220] 비교예 2
- [0221] 제 1 및 제 2 미세다공성 폴리올레핀 막을 제 2 미세다공성 막/제 1 미세다공성 막/제 2 미세다공성 막의 순서로 10/80/10의 층 두께 비로 적층한 것을 제외하고는 비교예 1을 반복한다.
- [0222] 비교예 3
- [0223] 제 1 및 제 2 미세다공성 폴리올레핀 막을 제 1 미세다공성 막/제 2 미세다공성 막/제 1 미세다공성 막의 순서로 10/80/10의 층 두께 비로 적층한 것을 제외하고는 비교예 1을 반복한다.
- [0224] 비교예 4
- [0225] 제 1 폴리올레핀 용액의 제 1 폴리올레핀 조성물이 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 제 1 폴리에틸렌 수지 50% 및 제 1 폴리프로필렌 수지 50%를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 이러한 제 1 폴리올레핀 조성물에는 제 2 폴리프로필렌 또는 제 2 폴리에틸렌 수지가 없다.
- [0226] 비교예 5
- [0227] 제 1 폴리올레핀 용액의 제 1 폴리올레핀 조성물이 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 제 1 폴리에틸렌 수지 50% 및 제 2 폴리프로필렌 수지 50%를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 이러한 제 1 폴리올레핀 조성물에는 제 1 폴리프로필렌 또는 제 2 폴리에틸렌 수지가 없다.
- [0228] 비교예 6
- [0229] 제 1 폴리올레핀 용액의 제 1 폴리올레핀 조성물이 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 제 1 폴리프로필렌 수지 12.5% 및 제 2 폴리프로필렌 수지 37.5%를 제 1 폴리에틸렌 수지 50%와 함께 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 이러한 제 1 폴리올레핀 조성물에는 제 2 폴리에틸렌 수지가 없다.
- [0230] 비교예 7
- [0231] 제 1 폴리올레핀 용액의 제 1 폴리올레핀 조성물이 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 제 1 폴리에틸렌 수지 25%, 및 M_w 가 2.0×10^6 이고 MWD가 8인 제 2 폴리에틸렌 수지 25%를 포함하는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.
- [0232] 비교예 8
- [0233] 제 1 폴리올레핀 용액의 제 1 폴리올레핀 조성물이 제 1 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 제 1 폴리에틸렌 수지 80% 및 제 2 폴리에틸렌 수지 20%를 포함하고, 건조된 3층 막의 재-연신을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 상기 제 1 폴리올레핀 조성물은 제 1 또는 제 2 폴리프로필렌 수지가 없다.
- [0234] 특성
- [0235] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 8의 다층 미세다공성 막의 특성을 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

표 1

특성	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6
두께 μm	18.0	18.1	17.9	18.0	18.2	18.1
공기 투과도	250	240	230	240	250	240
공극률 %	53.6	54.9	55.1	54.6	53.8	53.5
천공 강도	4018	4195	3826	4203	4000	4025
인장 강도 MD/TD	111720 112700	115100 116200	110000 109000	112000 113000	111000 112000	111900 112900
인장 신도 MD/TD	140 140	130 135	130 130	140 145	140 140	140 140
열 수축률 MD/TD	6.0 8.9	6.5 9.3	5.5 8.3	5.8 8.7	6.0 8.8	5.9 8.8
표면 조도 ($\times 10^2 \text{ nm}$)	4.2	4.1	4.0	4.1	4.2	4.2
전해액 흡수 속도	3.5	3.9	4.2	4.3	3.6	3.6
열 압축 후 두께 변화율 %	-9	-7	-6	-6	-10	-9
열 압축 후 공기 투과도	500	480	460	480	500	480
멜트다운 온도 $^{\circ}\text{C}$	177	179	176	175	176	177
최대 수축률 % *	14.2	14.9	12.3	14.9	14.3	14.4
용량 회복률 %	80	82	83	81	80	79
셋다운 온도 $^{\circ}\text{C}$	135	135	135	135	135	135

* 용융 상태에서의 최대 수축률(% , 약 140°C 에서)

[0236]

표 2

특성	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
두께 μm	17.8	18.2	18.3	18.4	18.2	18.0	18.1	18.2
공기 투과도	420	440	360	280	230	250	270	490
공극률 %	56.7	57.3	45.2	50.3	55.2	54.8	54.2	38.3
천공 강도	2842	2646	3724	4214	2842	3136	3724	5292
인장 강도 MD//TD	72520 73500	68600 69580	78400 116620	117600 118580	73500 74480	75460 77420	98000 98980	179340 141120
인장 신도 MD//TD	125 125	125 125	190 140	150 145	130 130	130 130	140 140	140 240
열 수축률 MD//TD	5.3 8.2	3.3 5.9	8.0 5.0	7.1 10.1	6.2 8.9	6.5 8.7	6.3 9.4	6.0 5.5
표면 조도 ($\times 10^2 \text{ nm}$)	3.3	2.3	3.3	3.2	33	15	3.4	2.2
전해액 흡수 속도	4	1.1	2.9	2.3	4.8	4.6	3.4	1
열 압축 후 두께 변화율	-6	-15	-15	-8	-16	-8	-8	-20
열 압축 후 공기 투과도	800	1210	1010	780	550	630	520	1020
멜트다운 온도 $^{\circ}\text{C}$	179	175	173	179	162	169	177	148
최대 수축률 %*	11.1	8.8	4.8	15.8	4.3	5.2	35.1	32.0
용량 회복률 %	81	70	79	79	80	80	77	63
셋다운 온도 $^{\circ}\text{C}$	135	135	135	135	135	135	135	135

*용융 상태에서의 최대 수축률(%), 약 140°C 에서)

[0237]

[0238]

표 1로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 다층 미세다공성 막은 잘-균형잡힌 특성들 예를 들면 공기 투과도, 편천공 강도, 인장 강도, 인장 신도, 셋다운 온도 및 멜트다운 온도를 가질 뿐만 아니라, 전해액 흡수성이 우수하고, 열 압축 후 두께 및 공기 투과도 변화가 적다. 본 발명의 다층 미세다공성 막을 포함하는 리튬 이온 2차 전지는 용량 회복율이 75% 이상이어서, 바람직한 고온 유지 특성을 나타낸다.

[0239]

한편, 비교예의 미세다공성 막 생성물은 특성들 간의 균형이 불량하다. 이는 105°C 에서 측정된 TD 열 수축률(통상의 측정법)과 용융 상태에서의 최대 TD 열 수축률(이는 멜트다운 온도 또는 그 근방에서 막의 치수 안정성의 우수한 척도로 간주되는 파라미터이다) 간의 균형에 있어서 특히 그러하다.

[0240]

하나의 전지 불량 모드는 특히 막의 모서리(특히 TD 모서리) 근방에서의 치수 안정성 손실을 초래하는 전지 분리막 필름으로 사용되는 막의 고온 연화를 포함한다. 막의 폭(TD)이 막의 셋다운 온도(일반적으로 105°C 보다 훨씬 높음)보다 높은 온도로 감소하는 경우, 애노드, 캐소드 및 분리막 사이에 간격이 좁으면 전지에 내부 단락이 초래될 수 있다. 이는 분광 각형 전지의 경우에 특히 그러한데, 여기서는 막 폭의 작은 변화조차도 전지의 반대쪽 또는 그 근방에서 애노드-캐소드 접촉을 초래할 수 있다. 막은 일반적으로 105°C 에서 충분히 연화되어 이러한 효과를 나타내지 않기 때문에, 105°C 에서의 막의 열 수축 성능이 항상 이러한 고장 모드에 대한 잠재적인 신뢰할 수 있는 지표는 아니다. 반대로, 용융 상태에서의 막의 최대 TD 열 수축률은 상기 막

의 셋다운 온도보다 높은 온도에서 측정되기 때문에, 내부 단락의 상기 유형에 대한 더 좋은 지표가 된다. 상기 표 1 및 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 용융 상태에서의 최대 TD 열 수축률은 105℃에서의 막의 열 수축 성능의 기준으로 예상할 수 없다. 105℃에서 12% 이하의 TD 열 수축률을 갖는 막은 용융 상태에서의 최대 TD 열 수축률이 30%를 초과할 수 있다. 예를 들면, 비교예 7 및 8 참조. 본 발명은 열 수축성들 간의 균형이 개선된 본원에 기술된 바와 같은 막 유형의 발견에 일부 기초한다.

[0241] 우선권 문헌을 비롯한 본원에 인용된 모든 특허문헌, 시험 절차 및 기타 문헌들은 본원과 상호 모순되지 않는 한 그리고 법이 허용하는 그 전체를 한 본원에 참고로 인용한다.

[0242] 본원에는 예시적 형태들이 구체적으로 개시되었지만, 당해 분야 숙련자들이라면 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 다양한 다른 변형예들을 생각할 수 있고 그들을 쉽게 제조할 수 있음을 알 수 있을 것이다. 따라서, 본원에 첨부된 특허청구범위는 본원에 개시된 실시예 및 개시내용에 국한되지 않으며 오히려 당해 발명이 속하는 기술 분야 숙련자들에게 균등물로 고려되는 모든 특징들을 비롯한 본원에 개시된 모든 특허가능한 신규한 특징들을 포함하는 것으로 해석되는 것으로 의도된다.

[0243] 수치 하한 및 수치 상한이 본원에 기술되는 경우, 임의의 하한 내지 임의의 상한 범위도 고려된다.