



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월15일

(11) 등록번호 10-1585906

(24) 등록일자 2016년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/02 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7029144

(22) 출원일자(국제) 2009년06월24일
심사청구일자 2014년02월06일

(85) 번역문제출일자 2010년12월24일

(65) 공개번호 10-2011-0076847

(43) 공개일자 2011년07월06일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/062021

(87) 국제공개번호 WO 2010/004918

국제공개일자 2010년01월14일

(30) 우선권주장

08169338.4 2008년11월18일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/080,134 2008년07월11일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2007052663 A1*

US6666969 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

도레이 배터리 세퍼레이터 필름 주식회사
일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13

(72) 발명자

야마다 카즈히로
일본 토치기켄 나스시오바라시 잇쿠쵸 277-48나카무라 테이지
일본 도쿄도 수기나미쿠 호나마누마 1쵸메 3-26

(74) 대리인

하영옥

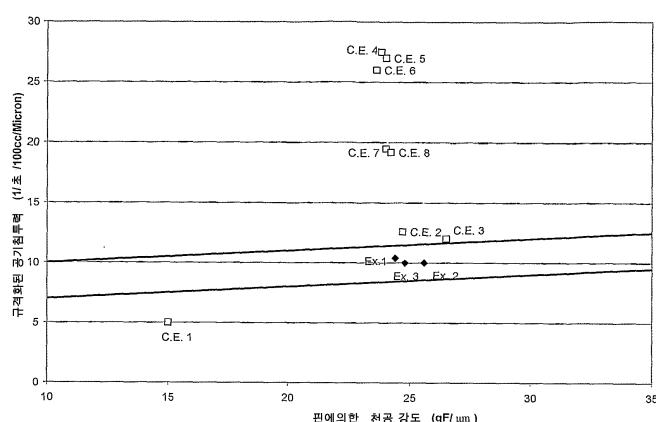
전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 미세다공막, 이 미세다공막의 제조방법 및 사용방법

(57) 요약

본 발명은 전지 세퍼레이터 막으로 적절하게 사용되는 미세다공 고분자막에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 막의 제조방법, 이러한 막을 전지 세퍼레이터로서 포함하는 전지, 이러한 전지의 제조방법 및 이러한 전지의 사용방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

규격화된 편에 의한 천공 강도가 $20.0\text{gF}/\mu\text{m}$ 이상이고, 규격화된 공기 투과율이 $11.0\text{초}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 이하인 미세다공성 고분자막으로서:

상기 미세다공성 고분자막의 표면은 $20.0\sim1.0\times10^2\text{nm}$ 의 범위 내의 평균 지름을 갖는 미세섬유를 포함하고, 상기 미세섬유 간의 평균 거리는 400.0nm 를 초과하는 것을 특징으로 하는 미세다공성 고분자막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

중량 평균 분자량(M_w)이 $1.0\times10^6\sim5.0\times10^6$ 의 범위 내이고 분자량 분포(MWD)가 2.0~50.0의 범위 내인 제 1 폴리에틸렌 및 중량 평균 분자량(M_w)이 $2.0\times10^5\sim9.0\times10^5$ 의 범위 내이고 분자량 분포(MWD)가 2.0~50.0의 범위 내인 제 2 폴리에틸렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공성 고분자막.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

두께 $23.0\mu\text{m}$ 이상의 단층막인 것을 특징으로 하는 미세다공성 고분자막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

두께는 $23.0\mu\text{m}\sim30.0\mu\text{m}$ 의 범위 내이고, 규격화된 편에 의한 천공 강도는 $22.0\text{gF}/\mu\text{m}\sim35.0\text{gF}/\mu\text{m}$ 의 범위 내이고, 규격화된 공기 투과율은 $7.0\text{초}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}\sim10.5\text{초}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 의 범위 내이고, 미세섬유의 평균 지름은 $40.0\text{nm}\sim70.0\text{nm}$ 의 범위 내이고, 미세섬유 간의 평균 거리는 $450.0\text{nm}\sim650.0\text{nm}$ 의 범위 내인 것을 특징으로 하는 미세다공성 고분자막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

폴리올레핀과 액상 파라핀의 혼합물로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 미세다공성 고분자막.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

105.0°C 에서의 횡방향(TD) 열수축률은 3.0%~10.0%의 범위 내이고, 기계방향(MD) 열수축률은 1.5%~8.0%의 범위 내이고, 다공율은 45.0%~50.0%의 범위 내이고, 기계방향(MD) 인장강도는 $1.0\times10^3\text{kg/cm}^2$ 이상이고, 횡방향(TD) 인장강도는 $1.2\times10^3\text{kg/cm}^2$ 이상이고, 기계방향(MD) 인장신율은 50.0% 이상이고, 횡방향(TD) 인장신율은 50.0% 이상이고, 셋다운 온도는 140.0°C 이하이고, 용융 온도는 144.0°C 이상이고, 또한 용융상태에서의 최대 기계방향(MD) 열수축률은 41.0% 이하이고, 용융상태에서의 최대 횡방향(TD) 수축률은 46.0% 이하인 것을 특징으로 하는 미세다공성 고분자막.

청구항 7

제 3 항에 있어서,

(a) 제 1 폴리에틸렌은 미세다공성 고분자막의 전체 중량에 대하여 25.0중량%~35.0중량%의 범위 내의 양으로 존

재하고, 중량 평균 분자량(M_w)은 $1.1 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^6$ 의 범위 내이고, 분자량 분포(MWD)는 4.0~15.0의 범위 내이고;

(b) 제 2 폴리에틸렌은 미세다공성 고분자막의 전체 중량에 대하여 65.0중량%~75.0중량%의 범위 내의 양으로 존재하고, 중량 평균 분자량(M_w)은 $3.0 \times 10^5 \sim 7.0 \times 10^5$ 의 범위 내이고, 분자량 분포(MWD)는 3.5~5.0의 범위 내이고, 또한 10,000개의 탄소 원자당 말단 불포화량은 0.1 미만인 것을 특징으로 하는 미세다공성 고분자막.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

폴리에틸렌을 필수 성분으로 하여 이루어진 것을 특징으로 하는 미세다공성 고분자막.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 미세다공성 고분자막의 규격화된 공기 투과율 $A(\text{초}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m})$ 는 관계식 $A \leq (0.1P) + 9$ [여기서, $P(\text{gF}/\mu\text{m})$]는 상기 규격화된 펀에 의한 천공 강도임]를 만족시키는 것을 특징으로 하는 미세다공성 고분자막.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 미세다공성 고분자막을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지 세퍼레이터 막.

청구항 11

(a) 압출물의 중량에 대한 중량비로 (i) 노난, 데칸, 데칼린, 운데칸, 및 도데칸으로 이루어진 군에서 선택되는 탄화수소; 액상 파라핀; 및 상기 탄화수소에 상당하는 끓는점을 갖는 미네랄 오일 중류액 중에서 선택되는 희석액 60.0중량%~80.0중량% 및 (ii) 폴리올레핀 혼합물 20.0중량%~40.0중량%를 포함하는 압출물을 하나 이상의 평면방향으로 연신하는 공정으로서, 상기 폴리올레핀 혼합물은 폴리올레핀 혼합물의 중량에 대한 중량비로 중량 평균 분자량(M_w)이 1.0×10^6 이상인 제 1 폴리에틸렌 25.0중량%~35.0중량% 및 중량 평균 분자량(M_w)이 1.0×10^6 미만이고 탄소원자 10,000개당 말단 불포화량이 0.2 미만인 제 2 폴리에틸렌 65.0중량%~75.0중량%를 포함하는 연신공정;

(b) 상기 연신된 압출물로부터 희석액의 적어도 일부를 제거하여 제 1 건조길이 및 제 1 건조폭을 갖는 건조된 압출물을 제조하는 제거공정; 및

(c) 상기 건조된 압출물을 1.3 이상의 범위내의 확대계수로 상기 제 1 건조폭으로부터 상기 제 1 건조폭보다 큰 제 2 건조폭으로 연신하는 공정으로서, 상기 연신은 상기 건조된 압출물을 $126.0^\circ\text{C} \sim 131.0^\circ\text{C}$ 의 범위내의 온도에 노출시키면서 행하고, 상기 제 1 건조길이는 연신동안 일정한 연신공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 제 1 폴리에틸렌은 중량 평균 분자량(M_w)이 $1.1 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^6$ 의 범위 내이고 분자량 분포(MWD)가 4.0~15.0의 범위 내이고, 상기 제 2 폴리에틸렌은 중량 평균 분자량(M_w)이 $2.0 \times 10^5 \sim 9.0 \times 10^5$ 의 범위 내이고 분자량 분포(MWD)가 3.5~5.0의 범위 내인 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 공정(a)의 압출물의 두께는 1.2~1.8mm의 범위 내인 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조방법.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 공정(a)의 압출물을 15.0°C~25.0°C의 범위 내의 온도에 노출하여 연신하기 전에 냉각하고, 상기 냉각된 압출물을 114.0°C~116.0°C의 범위의 온도에 노출하면서 5.0에 상당하는 기계방향(MD) 확대계수와 5.0에 상당하는 횡방향(TD) 확대계수로 기계방향(MD)과 횡방향(TD)으로 동시에 연신하고, 상기 연신된 압출물을 상기 공정(c)의 시작 전에 고정된 길이와 폭으로 1.0초~100.0초의 범위 내의 시간 동안 120.0°C~125.0°C의 범위 내의 온도에 노출하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조방법.

청구항 16

제 11 항에 있어서,

상기 희석액은 상기 연신된 압출물을 용제와 접촉시킴으로써 상기 연신된 압출물로부터 제거되는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조방법.

청구항 17

제 11 항에 있어서,

상기 공정(c)의 확대계수는 1.30~1.40의 범위 내인 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조방법.

청구항 18

제 11 항에 있어서,

상기 공정(c)의 연신은 1.33~1.37의 범위 내의 확대계수로 126.6°C~127.9°C의 범위 내의 온도에 상기 건조된 압출물을 노출하면서 행하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조방법.

청구항 19

제 11 항에 있어서,

상기 공정(c)은 제 1 건조길이와 제 2 건조폭을 일정하게 유지하면서 상기 연신공정 동안 미세다공막이 노출되는 온도 이상의 열고정 온도에 미세다공막을 노출시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 열고정 온도는 126.6°C~127.9°C의 범위 내인 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

애노드, 캐소드, 전해액, 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 존재하는 하나 이상의 세퍼레이터 막을 포함하는 전지로서, 상기 세퍼레이터 막은 제 10 항에 기재된 전지 세퍼레이터 막인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 23

삭제

청구항 24

제 22 항에 있어서,

원통형 전지인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 25

제 22 항에 있어서,

동력 공구, 전기 자동차, 또는 하이브리드 전기 자동차용 전원인 것을 특징으로 하는 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전지 세퍼레이터 막으로서 사용되기에 적합한 미세다공성 고분자 막에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 막의 제조방법, 상기 막을 전지 세퍼레이터로서 포함하는 전지, 상기 전지의 제조방법 및 상기 전지의 사용방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 미세다공막은, 예를 들면 일차 및 이차 리튬 전지, 리튬 폴리머 전지, 니켈 수소전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-아연 전지, 은-아연 이차 전지 등에 있어서 전지 세퍼레이터로서 사용될 수 있다. 미세다공막이 전지 세퍼레이터, 특히 리튬이온 전지 세퍼레이터에 사용되는 경우, 막의 특징은 전지의 특성, 생산성 및 성능에 현저하게 영향을 미친다. 비교적 높은 투과율(일반적으로, 공기 투과율으로서 측정)은 내부 저항을 낮게 하기 때문에 바람직하지만 이러한 특성이 향상됨으로써 막의 편에 의한 천공 강도를 감소시킬 수 있다. 따라서, 미세다공막에 대해서는 특히 $20.0\mu\text{m}$ 이상, 특히 $23\mu\text{m}$ 이상, 예를 들면 $23.0\mu\text{m} \sim 26.0\mu\text{m}$ 의 비교적 두꺼운 막에 있어서 공기 투과율과 편에 의한 천공 강도의 적절한 균형을 갖는 것이 바람직하다.

[0003] 미세다공막을 제조하는 방법 중 "습식법"이라 불리는 방법은 폴리올레핀과 액상 파라핀 용제의 혼합물을 압출하고, 그 압출물을 연신한 다음, 용제를 제거하는 것을 포함한다. 일부 종래 기술의 참고문헌은 추가 또는 변형된 가공공정에 의해 막의 특성을 개선하는 방법을 개시한다. 예를 들면, 일본 특허 출원 공개 2001-192487호 공보 및 2001-172420호 공보는 편에 의한 천공 강도는 비교적 크지만 공기 투과율은 저감된 비교적 두꺼운 미세다공막($27\mu\text{m}$)의 예를 개시한다. 상기 막은 건조 배향 후에 열처리를 포함하는 습식법으로 제조된다. 이러한 막은 개선된 편에 의한 천공 강도를 나타내는 반면, 바람직하지 않게 높은(부족한) 공기 투과율 거열리값(Gurley values)을 가질 수 있다.

[0004] 그외 참고문헌은 대체 용제를 사용함으로써 개선된 특성을 갖는 막을 제조하는 방법을 개시한다. 예를 들면, 미국 공개 특허출원 번호 2006/0103055호는 폴리올레핀의 결정화 온도 이상의 온도에서 열유도 액-액 상분리되는 폴리올레핀 용제 혼합물로부터 제조된, 개선된 공기 투과율과 편에 의한 천공 강도 특성을 갖는 미세다공막을 개시한다. 이러한 용제는 값이 고가이고 취급이 어려울 수 있다.

[0005] 다른 참고문헌에서는 대체 폴리올레핀을 사용하여 개선된 특성을 갖는 막의 제조법을 개시한다. 예를 들면, 일본 특허 공개 2002-128942호 공보, 2002-128943호 공보 및 2002-284918호 공보는 특정한 분자량의 범위 및 특정한 촉매를 사용하여 제조된 폴리올레핀을 사용하는 공정을 개시한다. 일반적으로, 이들 참고문헌에 개시된 방법은 공기 투과율을 개선하기보다 막의 편에 의한 천공 강도를 증가시키는데에 더욱 효과적이다.

[0006] 개선이 이루어졌지만, 편에 의한 천공 강도 및 공기 투과력이 증대되고 또한 이들 특성의 균형이 우수하여 전지 세퍼레이터 막으로서의 사용에 적합한 미세다공막이 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

[0007] 실시형태에 있어서, 본 발명은

[0008] (a) 압출물의 중량에 대한 중량비로 (i) 액상 파라핀 60.0중량%~80.0중량% 및 (ii) 폴리올레핀 혼합물 20.0중량%~40.0중량%를 포함하는 압출물을 연신하는 공정으로서, 상기 폴리올레핀 혼합물은 폴리올레핀 혼합물의 중량에 대한 중량비로 M_w 이 1.0×10^6 이상인 제 1 폴리에틸렌 25.0중량%~35.0중량% 및 M_w 이 1.0×10^6 미만이고 탄소원자 10,000개당 말단 불포화량이 0.2 미만인 제 2 폴리에틸렌 65.0중량%~75.0중량%를 포함하는 연신공정;

(b) 상기 연신 압출물로부터 액상 파라핀의 적어도 일부를 제거하여 제 1 건조길이와 제 2 건조폭을 갖는 건조압출물의 제조공정; 및

[0010] (c) 상기 제 1 건조폭으로부터 대략 1.3~대략 1.4의 범위 내의 확대계수로 상기 제 1 건조폭보다 큰 제 2 건조폭으로까지 상기 건조 압출물을 연신하는 공정으로서, 상기 건조 압출물을 대략 126.0°C~131.0°C의 범위 내의 온도에 노출시키면서 연신을 행하며, 연신시 상기 제 1 건조길이는 일정한 연신공정을 포함하는 미세다공막의 제조방법에 관한 것이다. 실시형태에 있어서, 막의 규격화된 편에 의한 천공 강도는 $20.0\text{gF}/\mu\text{m}$ ($196.0\text{mN}/\mu\text{m}$) 이상이고 규격화된 공기 투과율은 $11.0\text{초}/100\text{ cm}^3/\mu\text{m}$ 이하이다.

[0011] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 선행하는 방법에 의해 제조된 미세다공막에 관한 것이다.

[0012] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 $20.0\text{gF}/\mu\text{m}$ 이상의 규격화된 편에 의한 천공 강도, $11.0\text{초}/100.0\text{cm}^3/\mu\text{m}$ 이하의 규격화된 공기 투과율을 갖는 단층 미세다공성 고분자막으로서, 상기 막의 표면은 $20.0\text{nm}\sim1.0\times10^2\text{nm}$ 의 범위 내의 평균 지름 및 $4.0\times10^2\text{nm}$ 를 초과하는 미세섬유 간의 평균 거리를 갖는 미세섬유를 포함하는 단층 미세다공 중합막에 관한 것이다.

[0013] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 폴리올레핀과 파라핀 희석액을 포함하는 압출물로부터 얻어진 미세다공막에 관한 것으로, 상기 미세다공막은 규격화된 편에 의한 천공 강도가 $20.0\text{gF}/\mu\text{m}$ 이상이고 규격화된 공기 투과율이 $11.0\text{초}/100.0\text{cm}^3/\mu\text{m}$ 이하이다.

[0014] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 애노드, 캐소드, 전해질, 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 위치한 적어도 하나의 전지 세퍼레이터를 포함하는 전지에 관한 것으로, 상기 전지 세퍼레이터는 선행하는 실시형태 중 어느 하나의 미세다공막을 포함한다. 상기 전지는, 예를 들면 리튬 이온 일차 또는 이차 전지일 수 있다.

[0015] 전지는 전하의 소스 또는 싱크로서, 예를 들면, 전지식 톱 또는 드릴 같은 동력 공구용 전원으로서 사용된다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 선택된 미세다공막에 대한 규격화된 편에 의한 천공 강도와 규격화된 공기 투과율 사이의 관계를 나타내는 그레프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 실시형태에 있어서, 본 발명은 미세다공막, 특히 개선된 강도와 공기 투과율, 및 개선된 이들 특성의 균형을 갖는 단층 막에 관한 것이다. 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 이러한 막의 제조방법에 관한 것이다. 제조방법에 있어서, 초기 방법 공정은 파라핀 희석액과 폴리머 수지, 예를 들면, 폴리에틸렌 수지 같은 폴리올레핀 수지를 혼합시키고, 이어서 상기 폴리머와 희석액을 압출하여 압출물을 얻는 것을 포함한다. 이 초기 공정에서의 가공조건은 예를 들면, 여기에서 참조하여 원용한 PCT 공개 WO 2007/132942 및 WO 2008/016174에서 설명된 것과 동일할 수 있다.

[I] 미세다공막의 조성과 구조

[0019] 실시형태에 있어서, 미세다공막은 중량 평균 분자량 1.0×10^6 이상의 제 1 폴리에틸렌("제 1 폴리에틸렌"이라고 함)과 중량 평균 분자량 1.0×10^6 미만의 탄소 원자 10,000개당 0.2 미만의 말단 불포화량을 갖는 제 2 폴리에틸렌을 포함하는 압출물로부터 제조된다.

[0020] 실시형태에 있어서, 미세다공막은 단층막이며, 예를 들면 이것은 추가 층, 예를 들면 고분자 층과 적층되거나 공압출되어 있지 않다. 그러나, 본 발명의 범위 내에서 단층막을 포함하는 폴리머는 두께방향으로 놓도 구배를 나타낸다. 이것은, 예를 들면 상기 막이 적어도 두 개의 폴리에틸렌으로부터 제조되고, 상기 막이 막 표면 근방의 구성 폴리에틸렌 중 하나의 놓도가 증가되었을 때 발생할 수 있다.

[0021] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 다층막이며, 상기 다층막 중 적어도 한 층은 규격화된 편에 의한 천공 강도 $20.0\text{gF}/\mu\text{m}$ 이상이고, 규격화된 거열리 공기 투과율 $11.0\text{초}/100.0\text{cm}^3/\mu\text{m}$ 이하이며, 상기 막의 표면은 $20.0\text{nm}\sim100.0\text{nm}$ 의 범위 내의 평균 지름과 400.0nm 를 초과하는 미세섬유 간 평균 거리를 갖는 미세섬유를 포함한다. 이러한 적층막은 WO 2008/016174에서 설명된 바와 같이 적층과 공압출과 같은 종래의 방법에 의해서 제조될 수 있다.

[0022] 압출물로부터 제조된 막은 폴리에틸렌을 필수적으로 또는 폴리에틸렌만으로 이루어질 수 있으며, 여기서 상기

용어 "폴리에틸렌"은 반복단위 중 적어도 90%(개수)가 에틸렌 단위인 호모폴리머 또는 코폴리머를 의미한다.

[0023] 압출물 및 미세다공막을 제조하기 위해 사용되는 제 1 및 제 2 폴리에틸렌과 파라핀 희석액에 대해서 더욱 상세하게 설명한다.

[II] 미세다공막의 제조에 사용되는 물질

[0025] 제 1 폴리에틸렌은, 예를 들면 중량 평균 분자량("Mw") 1.0×10^6 이상, 예를 들면 $1.0 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^6$ 의 범위 내의 중량 평균 분자량을 갖고, 대략 $2.0 \sim$ 대략 1.0×10^2 의 범위 내의 분자량 분포("MWD", 중량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나눈 것)를 갖는 폴리에틸렌일 수 있다. 여기서 사용되는 제 1 폴리에틸렌 수지는 Mw가 대략 $1.1 \times 10^6 \sim$ 대략 3.0×10^6 , 예를 들면 대략 2.0×10^6 이고, MWD가 대략 2.0~대략 50.0, 예를 들면 4.0~15.0인 초고 분자량 폴리에틸렌("UHMWPE")이며, 이것에 한정되는 것은 아니다. 제 1 폴리에틸렌은 에틸렌 호모폴리머, 또는 10.0% 이하의 하나 이상의 α-올레핀 공단량체를 포함하는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머일 수 있다. 에틸렌이 아닌 α-올레핀 공단량체는, 예를 들면 프로필렌, 부텐-1, 웬텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥тен-1, 비닐아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 또는 스티렌 또는 그 조합일 수 있다. 반드시 요구되는 것은 아니지만, 이러한 코폴리머는 단일부위 촉매를 사용하여 제조할 수 있다.

[0026] 제 2 폴리에틸렌은 Mw가 1.0×10^6 미만, 대략 $2.0 \times 10^5 \sim$ 대략 9.0×10^5 의 범위 내이고, MWD가 $2.0 \sim 1.0 \times 10^2$ 의 범위 내이며 10,000개의 탄소 원자당 0.2 이하의 말단 불포화량을 갖는다. 여기서 사용되는 제 2 폴리에틸렌의 예는 Mw가 대략 $3.0 \times 10^5 \sim 7.0 \times 10^5$ 의 범위의 내, 예를 들면 대략 5.0×10^5 이고, MWD가 대략 3.0~10.0 또는 3.5~5.0과 같은 대략 2.0~50.0 범위 내인 고밀도 폴리에틸렌("HDPE")이며, 이것에 한정되지 않는다. 제 2 폴리에틸렌은 에틸렌 호모폴리머, 또는 하나 이상의 α-올레핀 공단량체의 10.0몰% 이하를 포함하는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머일 수 있다. 에틸렌이 아닌 α-올레핀 공단량체는 예를 들면, 프로필렌, 부텐-1, 웬텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥тен-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타아크릴레이트, 또는 스티렌 또는 이들의 조합일 수 있다. 반드시 요구되는 것은 아니지만, 상기 중합체는 예를 들면, 지글러나타 또는 단일부위 중합촉매를 사용하는 공정으로 제조될 수 있다. 말단 불포화량은 예를 들면 PCT 공개 WO 97/23554에서 설명한 과정에 따라 측정될 수 있다.

[0027] 희석액은 파라핀계 물질이며, 예를 들면 노난, 테칸, 테칼린, p-크실렌, 운데칸, 도데센과 같은 지방족, 지환식 또는 방향족 탄화수소; 액상 파라핀; 및 상기 탄화수소에 상당하는 끓는점을 갖는 미네랄 오일 종류물 중 하나 이상일 수 있다. 실시형태에 있어서, 상기 희석액은 압출물을 제조하기 위해서 사용되는 폴리머용 비휘발성 액상 용제이다. 희석액의 점도는 25°C의 온도에서 측정했을 때, 일반적으로 대략 30cSt~대략 500cSt, 또는 대략 30.0cSt~대략 200.0cSt의 범위 내이다. 점도 선택이 특별히 중요하지는 않지만, 25°C에서의 점도가 대략 30cSt 미만일 경우, 폴리머와 희석액의 혼합물을 발포가 될 수 있어 배합에 어려움이 야기될 수 있다. 반면, 점도가 대략 500cSt를 초과하는 경우, 압출물로부터 용제를 제거하는 것은 더욱 어려울 수 있다. 상기 막은 미국 특허 출원번호 2006/0103055에 개시된 미세다공막을 제조하기 위해서 사용된 희석액으로부터 제조되지 않는다. 이들 미세다공막은 폴리올레핀의 결정화 온도 이상의 온도에서 열유도 액-액 상분리하는 폴리올레핀-용제 혼합물로부터 제조된다. 본 발명에 사용되는 폴리머와 희석액의 혼합물은 이러한 상분리를 하지 않는다.

[0028] 실시형태에 있어서, 압출물의 중량에 대해서 압출물 중의 희석액의 양은 예를 들면, 대략 60.0중량%~대략 80.0중량%의 범위 내일 수 있고, 나머지는 예를 들면, 혼합된 제 1 및 제 2 폴리에틸렌과 같은 압출물을 제조하기 위해 사용된 폴리머이다. 다른 실시형태에 있어서, 압출물은 대략 65.0중량%~대략 75.0중량% 또는 대략 70.0중량%~75.0중량%의 범위 내의 희석액의 양을 함유한다. 압출물을 제조하기 위해서 사용된 폴리머는 제 2 폴리에틸렌 또는 제 1 및 제 2 폴리에틸렌일 수 있다. 한 실시형태에 있어서, 압출물을 제조하기 위해 사용되는 폴리머는 전체 폴리머의 중량에 대해서 (a) 제 1 폴리에틸렌 대략 25.0중량%~대략 35.0중량%, 예를 들면, 대략 29.0중량%~대략 31.0중량% (b) 제 2 폴리에틸렌 대략 65.0중량%~대략 75.0중량%, 예를 들면 대략 69.0중량%~대략 71.0중량%를 포함한다. 실시형태에 있어서, 압출물은 폴리에틸렌과 희석액만으로 제조될 수 있다. 선택적으로, 폴리에틸렌은 폴리에틸렌의 중량에 대하여 1.0중량% 이하의 산화방지제와 혼합된다.

[0029] 반드시 요구되는 것은 아니지만, 압출물과 미세다공막은 코폴리머, 무기종(예를 들면, 실리콘 및/또는 알루미늄 원자를 포함하는 종) 및/또는 PCT 공개 WO 2007/132942 및 WO 2008/016174에 기재된 것과 같은 내열 폴리머를 함유할 수 있다. 실시형태에 있어서의 압출물 및 미세다공막은 이러한 물질을 실질적으로 함유하지 않는다. 여기서 실질적으로 함유하지 않는다면 미세다공막 중의 이러한 물질의 양이 압출물을 제조하는데 사용되는 폴리머

의 전체 중량에 대하여 1.0중량% 미만인 것을 의미한다.

[0030] [III] 미세다공막의 제조방법

[0031] 실시 형태에 있어서, 미세다공막은 단층 압출물로부터 제조된 단층(1층)막이다. 선택적으로, 막은 추가적인 층 및/또는 코팅을 포함한다.

[0032] 실시형태에 있어서, 미세다공막은 (1) 폴리머와 희석액을 혼합하는 공정, (2) 다이를 통해 상기 혼합된 폴리머와 희석액을 압출하여 압출물을 형성하는 공정, (3) 선택적으로, 15.0°C~25.0°C의 범위의 온도에 상기 압출물을 노출하여 냉각된 압출물, 예를 들면 젤형 시트를 형성하는 공정, (4) 상기 압출물을 대략 110°C~120°C의 범위의 온도에 노출하면서, 횡방향과 기계방향으로 4.0~6.0의 범위의 확대계수로 상기 냉각된 압축물을 연신하는 공정, (5) 상기 연신된 압축물로부터 적어도 일부의 희석액을 제거하여 제 1 건조길이 및 제 1 건조폭을 갖는 건조된 압출물을 형성하고, 선택적으로 임의의 휘발성 종의 적어도 일부를 제거하는 공정, 및 (6) 상기 건조된 압출물을 제 1 건조길이는 변화시키지 않고 제 1 건조폭으로부터 대략 1.3~대략 1.4의 범위 내의 확대계수로 제 1 건조폭보다 큰 제 2 건조폭으로 횡방향으로 연신하여 미세다공막을 제조하는 공정으로서, 상기 연신은 126.0°C ~131.0°C의 범위 내의 온도에 상기 건조된 압축물을 노출하면서 행해지는 공정을 포함하는 제조방법에 의해 제조된다.

[0033] 미세다공막의 제조에 일반적으로 유용한 추가적인 선택 공정이 사용될 수 있다. 예를 들면, 선택적인 고온 용제 처리 공정, 선택적인 열고정 공정, 선택적인 전리 방사선에 의한 가교 공정 및 선택적인 친수성 처리 공정 등 PCT 공개 WO 2007/132942 및 WO 2008/016174에 기재된 모든 것을 필요에 따라 행할 수 있다. 이를 선택 공정의 수 및 순서는 중요하지 않다.

[0034] (1) 폴리머와 희석액의 혼합

[0035] 상술한 폴리머는 예를 들면 견식 혼합 또는 용융 혼합에 의해 혼합될 수 있으며, 이어서 이 혼합물을 적절한 희석액(또는 희석액의 혼합물)과 혼합하여 폴리머와 희석액의 혼합물을 제조할 수 있다. 희석액이 하나 이상의 폴리머를 위한 용제일 경우, 이 혼합물은 폴리머 용액이라고 불릴 수 있다. 또한, 폴리머와 희석액은 단일공정에서 혼합될 수 있다. 이 혼합물은 하나 이상의 산화방지제와 같은 첨가제를 함유할 수 있다. 실시형태에 있어서, 이러한 첨가제의 양은 고분자 용액의 중량에 대하여 1.0중량%를 초과하지 않는다. 혼합 조건, 압출 조건 등의 선택은 예를 들면 PCT 공개 WO 2008/016174에 개시된 것과 같을 수 있다.

[0036] (2) 압출

[0037] 실시형태에 있어서, 혼합된 폴리머와 희석액을 압출기로부터 다이로 압출할 수 있다.

[0038] 압출물 또는 냉각된 압출물(이후에 설명함)은 연신공정 후에 소망한 두께(일반적으로 20.0 μm 이상)를 갖는 최종 막이 제조되도록 적절한 두께를 가져야만 한다. 예를 들면, 압출물은 대략 1.2mm~1.8mm 또는 1.3mm~1.7mm의 범위 내의 두께를 가질 수 있다. 이러한 압출물을 얻기 위한 공정조건은 예를 들면, PCT 공개 WO 2007/132942 및 WO 2008/016174에서 개시된 것과 같을 수 있다. 기계방향("MD")은 압출물이 다이로부터 제조되는 방향으로 정의된다. 횡방향("TD")은 압출물의 MD 및 두께방향의 수직인 방향으로 정의된다. 이 압출물은 다이로부터 연속적으로 제조될 수 있으며, 또는 다이로부터 일부씩 제조(배치식 공정의 경우와 같음)될 수 있다. TD 및 MD의 정의는 배치식과 연속식 모두에서 동일하다.

[0039] (3) 냉각된 압출물의 포뮬레이션

[0040] 압출물은 15°C 내지 25°C의 범위 내의 온도에 노출되어 냉각된 압출물을 형성할 수 있다. 냉각속도는 특별히 중요하지 않다. 예를 들면, 압출물은 압출물의 온도가 대략적으로 압출물의 겔화온도와 동일(또는 이하)해 질 때 까지 적어도 대략 30°C/분의 냉각속도로 냉각될 수 있다. 냉각의 공정 조건은 예를 들면, PCT 공개 WO 2008/016174 및 WO 2007/132942에 개시된 바와 동일할 수 있다. 실시형태에 있어서, 냉각된 압출물은 1.2mm~1.8mm 또는 1.3mm~1.7mm의 범위 내의 두께를 갖는다.

[0041] (4) 압출물의 연신

[0042] 이어서, 상기 압출물 또는 냉각된 압출물은 적어도 한 방향(예를 들면, MD 또는 TD와 같은 적어도 하나의 평면 방향)으로 연신되어 압출물이 제조된다. 예를 들면, 압축물을 대략 110.0°C~120.0°C의 범위 내의 온도, 예를 들면 114.0~116.0°C에 노출하면서, 압출물을 4.0~6.0의 범위 내의 확대계수로 MD와 TD로 동시에 연신 할 수 있다. 실시형태에 있어서, 연신 온도는 대략 115.0°C이다. 적합한 연신방법은, 예를 들면 PCT 공개 WO 2008/016174 및

WO 2007/132942에 기재되어 있다. 반드시 요구되는 것은 아니지만, MD 및 TD 확대는 동일할 수 있다. 실시 형태에 있어서, 연신 확대는 MD와 TD에서 5.0으로 동일하고, 연신 온도는 115.0°C이다.

[0043] 실시 형태에 있어서, 연신된 압출물을 희석액의 제거 전에 필요에 따라 열처리를 행한다. 열처리에서는, 연신된 압출물을 연신도중에 압출물을 노출시키는 온도 이상의 온도에 노출시킨다. 연신된 압출물의 면적(MD의 길이 및 TD의 폭)은 연신된 압출물이 더 높은 온도에 노출시키면서 일정하게 유지시킬 수 있다. 압출물은 폴리머와 희석 액을 포함하기 때문에, 그 길이와 폭은 "습식" 길이와 "습식" 폭이라고 할 수 있다. 실시형태에 있어서, 예를 들면 텐터클립을 사용하여 그 주위를 따라 연신된 압출물을 유지하여 습식길이와 습식폭을 일정하게 유지하면서 연신된 압출물을 $1.0초~1.0\times10^2초$ 의 범위 내의 시간 동안 120.0°C~125.0°C의 범위 내의 온도에 노출시킨다. 즉, 열처리 동안, MD 또는 TD로 연신된 압출물의 확대 또는 축소가 없다(즉, 크기 변화가 없다).

[0044] 본 공정 및 샘플(예를 들면, 압출물, 건조된 압출물, 막 등)을 승온된 온도에 노출시키는 건식 배향과 열고정과 같은 기타 공정에서, 이러한 노출은 공기를 가열하고, 상기 가열된 공기를 샘플에 근접하게 전달함으로써 달성이 될 수 있다. 가열된 공기의 온도는 일반적으로 소방하는 온도와 동일한 설정점으로 제어된 후 예를 들면 플래넘을 통하여 샘플을 향하여 전달된다. 가열된 표면에 샘플을 노출하는 것, 오븐에서 적외선 가열하는 것과 같은 종래의 방법을 포함한 승온된 온도에 샘플을 노출하는 기타 방법을 가열된 공기와 함께 또는 대신에 사용할 수 있다.

(5) 희석액의 제거

[0046] 실시 형태에 있어서, 적어도 일부의 희석액을 연신된 압출물로부터 제거(치환)하여, 예를 들면 건조된 압출물을 형성한다.

[0047] 예를 들면, PCT 공개 WO 2008/016174 및 WO 2007/132942에 기재된 바와 같이 치환(세정)용제를 사용하여 희석 액을 제거(세정 또는 치환)할 수 있다. 용어 "건조된 압출물"은 희석액의 적어도 일부가 제거된 압출물을 의미한다. 희석액을 제거함으로써 최종 막의 다공률이 증가하기 때문에 연신된 압출물로부터 모든 희석액을 제거하는 것이 바람직하지만 반드시 필수적인 것은 아니다.

[0048] 실시형태에 있어서, 세정용제와 같이 임의의 남아있는 휘발성 종 중 적어도 일부는 희석액 제거 후 언제든지 건조된 압출물로부터 제거될 수 있다. 세정용제를 제거할 수 있는 방법은 가열건조, 풍건(공기의 이동) 등과 같은 종래의 방법을 포함하여 어느 것을 사용해도 좋다. 세정용매와 같은 휘발성 종을 제거하는 공정 조건은 예를 들면, PCT 공개 WO 2008/016174 및 WO 2007/132942에 개시된 바와 동일하다.

(6) 막의 연신 (건식 배향)

[0049] 희석액의 제거 후, 압출물을 연신하여 미세다공막을 제조한다. 이 공정의 개시시, 희석액이 제거된 압출물은 MD의 초기 크기(제 1 건조길이) 및 TD의 초기 크기(제 1 건조폭)를 갖는다. 이어서, 압축물을 제 1 건조길이를 변화시키지 않고 TD로 제 1 건조폭으로부터 제 1 건조폭보다 큰 제 2 건조폭으로 확대계수 ≥1.3 으로, 예를 들면 대략 1.3~대략 1.4(예를 들면, 1.33~1.37)의 범위 내로 연신한다. 연신은 126.0°C~131.0°C의 범위 내의 온도, 예를 들면 126.6°C~127.9°C의 온도에 막을 노출시키면서 행한다. 실시형태에 있어서, 확대계수는 1.35이고 온도는 127.9°C이다.

[0051] 여기서 사용된 바와 같이, 용어 "제 1 건조폭"은 건식 배향의 개시 전의 TD에서의 희석액이 제거된 압출물의 크기를 의미한다. 용어 "제 1 건조길이"는 건식 배향의 개시 전의 MD에서의 희석액이 제거된 압출물의 크기를 의미한다.

[0052] 연신속도는 TD에서 1.0%/초 이상이 바람직하다. 연신속도는 2.0%/초 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3.0%/초 이상, 예를 들면 2.0%/초~10.0%/초의 범위 내의 속도이다. 특별히 한정하지는 않지만, 연신속도의 상한선은 일반적으로 대략 50.0%/초이다.

[0053] 건식(및 습식) 확대계수는 막 크기에 대해 승법적으로 작용한다. 예를 들면, TD로 확대계수 4.0("4배")로 연신 된 초기 폭(TD) 2.0cm를 갖는 막은 8.0cm의 최종 폭을 갖는다.

(7) (필요에 따른) 제어된 막의 폭 감소

[0055] 필요에 따라, 공정(6)에서 제조된 막을 제 2 건조폭으로부터 제 3 건조폭으로의 감소를 제어할 수 있고, 상기 제 3 건조폭은 제 1 건조폭의 1.0배~제 1 건조폭의 대략 1.39배의 범위 내이다. 바람직한 실시 형태에 있어서는, 제 3 폭은 제 1 폭의 1.2배~제 1 폭의 1.3배 큰 범위 내이다. 반드시 요구되는 것은 아니지만, 막을

공정(6)에서 건조된 압출물을 노출하는 온도보다 높은(더 따뜻한) 온도에 노출시키면서 건조폭을 감소시킬 수 있다. 실시형태에 있어서, 막을 예를 들면 126.0°C~131.0°C 또는 126.6°C~127.9°C의 범위 내의 온도에 노출시킨다.

[0056] (8) 필요에 따른 열고정

공정(6) 및/또는 공정(7)의 막은 필요에 따라 열처리(열고정)하여 결정을 안정화시켜 막 중에 균일한 라멜라를 형성할 수 있다. 열고정 공정은, 예를 들면 텐터방법이나 또는 롤방법과 같은 종래 방법에 의하여 행할 수 있다. 열고정을 제 1 건조길이 및 제 2 또는 제 3 건조폭을 일정하게 유지(텐터클립으로 막의 주변을 유지시킴으로써)시키면서 막을 127.0°C~131.0°C의 범위 내, 예를 들면 126.9°C~127.9°C의 온도에서 $1.0\sim1.0\times10^2$ 초 범위 내의 시간 동안 노출시킴으로써 행할 수 있다. 실시 형태에 있어서, 열고정 온도는 127.9°C이고, 종래의 열고정 "열고착" 상태하에서, 즉 막의 면적변화 없이 행해진다. 일반적으로, 공정(6)의 연신 동안 상기 막을 노출시킨 온도보다 더 높은 온도에 공정(7)의 막을 노출시킴으로써 TD 열수축률이 감소된 막이 제조된다고 생각된다.

필요에 따라, 어니얼링 처리를 열처리 전, 중 또는 후에 행할 수 있다. 어니얼링은 미세다공막에 하중을 가하지 않는 열처리이고, 예를 들면 벨트 컨베이어를 구비한 히팅챔버 또는 공기부양식 히팅챔버를 사용함으로써 행할 수 있다. 또한, 어니얼링은 느슨해진 텐터로 열고정한 열처리 후에 연속하여 행해져도 좋다. 어니얼링 온도는 대략 126.9°C~128.9°C의 범위 내가 바람직하다. 어니얼링에 의해 열수축률 및 강도가 개선된 미세다공막이 제공된다고 생각된다.

선택적인 히트롤러, 고온 용제, 가교, 친수화 및 코팅처리를 필요에 따라, PCT 공개 WO 2008/016174에 기재된 바와 같이 행할 수 있다.

[0060] [IV] 미세다공막의 구조, 특성 및 조성

[0061] (1) 구조

최종 막의 두께는 $23.0\mu\text{m}$ 이상과 같이 일반적으로 $20.0\mu\text{m}$ 이상이다. 예를 들면, 막은 대략 $23.0\mu\text{m}$ ~대략 $30.0\mu\text{m}$ 의 범위 내, 예를 들면 대략 $24.0\mu\text{m}$ ~대략 $26.0\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 실시형태에 있어서, 막의 두께는 $20.0\mu\text{m}$ ~ $21.0\mu\text{m}$, 또는 $21.0\mu\text{m}$ ~ $22.0\mu\text{m}$, 또는 $22.0\mu\text{m}$ ~ $23.0\mu\text{m}$, 또는 $23.0\mu\text{m}$ ~ $24.0\mu\text{m}$, 또는 $24.0\mu\text{m}$ ~ $25.0\mu\text{m}$, 또는 $25.0\mu\text{m}$ ~ $26.0\mu\text{m}$, 또는 $26.0\mu\text{m}$ ~ $27.0\mu\text{m}$ 의 범위 내이다. 미세다공막의 두께는, 예를 들면 10.0cm 의 폭에 걸쳐서 1.0cm 의 세로 간격으로 접촉두께계에 의해 측정한 후 평균을 내어 막의 두께를 산출할 수 있다. Mitsutoyo Corporation으로부터 입수 가능한 Litematic과 같은 두께계가 적합하다. 또한, 비접촉 두께 측정방법, 예를 들면 광학적 두께 측정방법도 적합하다.

최종 막의 평면표면은 미세섬유의 네트워크를 포함한다. 미세섬유는 일반적으로 막 제조에 사용되는 폴리머를 포함한다. 미세섬유의 평균 지름은 20.0nm ~ $1.0\times10^2\text{nm}$ 의 범위 내이며, 또한 미세섬유 간(즉, 인접한 미세섬유 간)의 평균 거리는 $4.0\times10^2\text{nm}$ 를 초과한다. 실시형태에 있어서, 미세섬유의 평균 지름은 40.0nm ~ 70.0nm 의 범위 내이고, 또한 미세섬유 간의 평균 거리는 450nm ~ 650nm 의 범위 내이다. 미세섬유 지름 및 미세섬유 간의 평균 거리는 원자간력 현미경("AFM"), 주사형 전자현미경("SEM") 또는 고분자성 미세섬유를 적당한 크기의 범위로 이미지화 하기에 충분한 감도와 해상력을 갖는 다른 임의의 방법을 사용하여 측정할 수 있다.

AFM을 사용하는 경우, Seiko Instrument, Inc.로부터 입수 가능한 모델 SPA 500 주사형 프로브 현미경이 적합하다. 미세섬유의 평균 지름과 미세섬유 간의 평균 거리는 AFM 이미지로부터, 예를 들면 이미지에 나타난 미세섬유의 측정된 크기와 간격을 평균화함(일반적으로 적어도 5번의 측정을 평균화함)으로써 직접 얻을 수 있다. 다음의 실시예에서는, 각 샘플의 $4.0\mu\text{m}\times4.0\mu\text{m}$ 의 면적을 AFM을 사용하여 직접 이미지화한다. 평균 미세섬유의 지름은 현미경 사진으로부터 5개의 미세섬유의 지름을 측정하고 그 측정치를 평균(산술 평균)함으로써 얻어진다. 미세섬유 간의 평균 거리는 현미경 사진에서 이미지화한 면적 중 5군데의 인접한(가장 근접한) 미세섬유 간의 거리를 측정하고 그 측정치를 평균화(산술평균)함으로써 현미경 사진으로부터 얻어진다. 막을 전도성 양면 테이프를 사용하여 AFM 샘플 스테이지에 마운팅한다. AFM 주사 주파수는 $0.10\sim0.25\text{Hz}$ 의 범위 내, 예를 들면 0.16Hz 이고, 감쇄율(진폭 덤핑률)은 $-0.1\sim-0.6$ 의 범위내, 예를 들면 -0.140 이다.

SEM을 사용하는 경우, 미국 특허 출원 번호 2006/0103055에 기재된 측정방법 및 분석방법이 적합하다. 상기 미국 특허 출원 번호 2006/0103055의 문단 102~117를 여기에 참조하여 원용한다.

[0066] (2) 특성

[0067] 또한, 바람직한 실시형태에 있어서, 본 발명의 미세다공막은 다음 특성 중 적어도 하나를 가진다.

[0068] (a) 규격화된 공기 투과율 $\leq 12.0\text{sec}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}$

[0069] 공기 투과율은 JIS P8117에 따라 측정하고, 그 결과를 식 $A=(X)/T_1$ 을 사용하여 $1.0\mu\text{m}$ 두께의 값으로 규격화하고, 여기서 X는 실제 두께가 $T_1(\mu\text{m})$ 인 막의 측정된 공기 투과율이고, A는 $1.0\mu\text{m}$ 의 두께에서의 규격화된 공기 투과율이다. 실시형태에 있어서, 규격화된 공기 투과율은 $11.0\text{sec}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 이하, 예를 들면 $10.5\text{sec}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}\sim 7.0\text{sec}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 의 범위 내이다. 다른 실시형태에 있어서, 규격화된 공기 투과율은 $5.0\text{sec}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}\sim 136.0\text{sec}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}$, 또는 $8.0\text{sec}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}$ ~대략 $15.0\text{sec}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}$, 또는 대략 $10.0\text{sec}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}$ ~대략 $11.0\text{sec}/100.0\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 의 범위 내이다.

[0070] 다른 실시형태에서, 막의 규격화된 공기 투과율은 $A\leq(0.1*P)+9$ 의 관계를 만족시키며, 여기서 P는 후술하는 막의 규격화된 편에 의한 천공 강도(gF로 측정됨)이다. 또 다른 실시형태에서, 규격화된 공기 투과율은 $(0.1*P)+6\leq A\leq(0.1*P)+9$ 의 관계를 만족시킨다. 라인 $A=(0.1*P)+6$ 및 $A=(0.1*P)+9$ 는 도 1에서 실선으로 나타낸다.

[0071] (b) 다공률 $\geq 45.0\%$

[0072] 종래 막의 다공률은 막의 실제 중량을 100.0% 의 폴리에틸렌의 등가인 비공성막(동일한 길이, 폭 및 두께라는 의미의 등가)의 중량과 비교함으로써 측정된다. 다공률은 다음의 식을 이용하여 산출된다: $\text{다공률\%}=100.0\times(w_2-w_1)/w_2$, 여기서 "w1"은 다공성막의 실제 중량이며, "w2"는 같은 크기와 두께를 갖는 100% 폴리에틸렌의 등가의 비공성막의 중량이다. 실시형태에 있어서, 막은 대략 $41.0\%\sim 60.0\%$, 예를 들면 대략 $45.0\%\sim 50.0\%$ 의 범위 내의 다공률을 가진다.

[0073] (c) 규격화된 편에 의한 천공 강도 $\geq 20.0\text{gF}/\mu\text{m}$ ($\geq 196\text{mN}$)

[0074] T_1 의 두께를 갖는 미세다공막을 구형 말단면을 가진 지름 1.0mm 의 바늘(곡률반경 $R:0.5\text{mm}$)로 $2\text{mm}/\text{초}$ 의 속도로 찔렀을 때, 측정된 최대 하중을 편에 의한 천공 강도(grams Force 또는 "gF")라고 정의한다. 편에 의한 천공 강도는 방정식 $L_2=(L_1)/T_1$ 을 사용하여 $1.0\mu\text{m}$ 의 막 두께에서의 값으로 규격화되는데, 여기서 L_1 은 측정된 편에 의한 천공 강도이고, L_2 는 규격화된 편에 의한 천공 강도이며, T_1 은 μm 의 평균 막의 두께이다.

[0075] 실시형태에 있어서, 규격화된 편에 의한 천공 강도는 $22.0\text{gF}/\mu\text{m}\sim 35.0\text{gF}/\mu\text{m}$ 또는 $24.0\text{gF}/\mu\text{m}\sim 28.0\text{gF}/\mu\text{m}$ 의 범위 내이다.

[0076] (d) MD 인장강도 $\geq 1.0\times 10^3\text{Kg/cm}^2$ 및 TD 인장강도 $\geq 1.2\times 10^3\text{Kg/cm}^2$

[0077] 인장강도는 ASTM D-882A에 의해 MD 및 TD에서 측정된다. 실시형태에 있어서, 막의 MD 인장강도는 $1.0\times 10^3\text{Kg/cm}^2\sim 2.0\times 10^3\text{Kg/cm}^2$ 의 범위 내이고, TD 인장강도는 $1.2\times 10^3\text{Kg/cm}^2\sim 2.3\times 10^3\text{Kg/cm}^2$ 의 범위 내이다.

[0078] (e) 50.0% 이상의 MD 및 TD 인장신율

[0079] 인장신율은 ASTM D-882A에 의해 측정된다. 실시형태에 있어서, 막의 MD 및 TD 인장신율은 각각 50%~350%의 범위 내이다. 다른 실시형태에 있어서, 막의 MD 인장신율은 예를 들면 150%~200.0%의 범위 내이고, TD 인장신율은, 예를 들면 140%~230%의 범위 내이다.

[0080] (f) 셋다운 온도 $\leq 140.0^\circ\text{C}$

[0081] 미세다공막의 셋다운 온도는 열기계 분석기(Seiko Instruments, Inc.로부터 입수 가능한 TMA/SS6000)에 의해 다음과 같이 측정된다: $3.0\text{mm}\times 50.0\text{mm}$ 의 직사각형 샘플을 샘플의 장축은 미세다공막의 TD와 나란하고, 단축은 MD와 나란하도록 미세다공막으로부터 잘라낸다. 샘플을 10.0mm 의 척 거리로, 즉 상부 척으로부터 하부 척까지의 거리를 10.0mm 로 하여 열기계 분석기기에 세팅한다. 하부 척을 고정하고 19.6mN 의 하중을 상부 척의 샘플에 가한다. 척과 샘플을 가열될 수 있는 튜브에 포입한다. 30.0°C 에서 시작하여, 튜브 내부의 온도를 $5.0^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온하고, 19.6mN 하중하에서의 샘플의 길이 변화를 0.5초 간격으로 측정하고, 온도가 상승할 때 기록한다. 온도는 200.0°C 까지 상승한다. "셋다운 온도"는 막의 제조에 사용되는 폴리머 중 가장 낮은 녹는점을 갖는 폴리머의 대략적인 녹는점에서 관측된 변곡점의 온도로서 정의된다. 실시 형태에 있어서, 셋다운 온도는 140.0°C 이하, 예를 들면, $130.0^\circ\text{C}\sim 135.0^\circ\text{C}$ 같이, $128.0^\circ\text{C}\sim 136.0^\circ\text{C}$ 의 범위이다.

[0082] (g) 녹는점 $\geq 144.0^\circ\text{C}$

[0083] 녹는점은 다음의 과정에 의해 측정된다: $3.0\text{mm} \times 50.0\text{mm}$ 의 직사각형 샘플을 샘플의 장축은 미세다공막의 TD와 나란하고, 단축은 MD와 나란하도록 미세다공막으로부터 잘라낸다. 샘플을 10mm 의 척 거리로, 즉 상부 척부터 하부 척까지의 거리를 10mm 로 하여 열기계 분석기(Seiko Instruments, Inc.로부터 입수가능한 TMA/SS6000)에 세팅한다. 하부 척을 고정하고 19.6mN 비중은 상부 척의 샘플에 가한다. 척과 샘플을 가열될 수 있는 튜브에 포입한다. 30.0°C 에서 시작하여, 튜브 내부의 온도를 $5.0^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온하고, 19.6mN 하중하의 샘플의 길이 변화를 0.5초 간격으로 측정하고, 온도가 상승할 때 기록한다. 온도는 200.0°C 까지 상승한다. 샘플의 녹는점은 샘플이 파괴되는 온도로 정의되며, 일반적으로 대략 145.0°C ~대략 200.0°C 의 범위 내의 온도이다.

[0084] 실시형태에 있어서, 녹는점은 143.0°C ~ 155.0°C 의 범위 내, 예를 들면 144.0°C ~ 150.0°C 이다.

[0085] (h) 105.0°C 에서의 TD 열수축비 $\leq 10.0\%$ 및 105.0°C MD 열수축비 $\leq 8.5\%$

[0086] 105.0°C 에서의 미세다공막 직각 평면방향의 수축비는 다음과 같이 측정된다:

[0087] (i) MD 및 TD 모두에 있어서 주변 온도에서의 미세다공막의 시험편의 크기를 측정하고, (ii) 하중을 가하지 않고 8.0시간 동안 105.0°C 의 온도에서 미세다공막의 시험판의 평형을 유지시키고, (iii) MD와 TD 모두에 있어서 막의 크기를 측정한다. MD 또는 TD에서의 열(또는 "서멀") 수축비는 측정(1)의 결과를 측정(2)의 결과로 나누고 얻어진 값을 백분율로 표현함으로써 얻을 수 있다.

[0088] 실시형태에 있어서, 미세다공막은 105.0°C 에서 $3.0\% \sim 10.0\%$, 예를 들면 $4.0\% \sim 8.0\%$ 의 범위 내의 TD 열수축비를 갖고; 105.0°C 에서 $1.5\% \sim 8.0\%$, 예를 들면 $2.0\% \sim 6.0\%$ 의 범위 내의 MD 열수축비를 가진다.

[0089] (m) 용용상태에서의 최대 TD 수축률 $\leq 46.0\%$ 및 용용상태에서의 최대 MD 수축률 $\leq 41.0\%$

[0090] 용용상태에서의 최대 수축률은 다음 과정에 의하여 측정된다: 녹는점의 측정에 대해 설명한 TMA 과정을 사용하여, 135.0°C ~ 145.0°C 의 온도범위에서 측정된 샘플 길이를 기록한다. 막이 수축하고, 막이 수축할 때 척간 거리는 줄어든다. 용용상태에서의 최대 수축률은 23.0°C 에서 측정된 척간 샘플 길이(L_1 은 10mm 와 동일함) - 대략 135.0°C ~대략 145.0°C 의 온도의 범위에서 일반적으로 측정된 최소 길이(L_2 와 동일함)를 L_1 으로 나눈 것, 즉 $[L_1-L_2]/L_1 \times 100\%$ 로 정의된다. TD 최대수축률을 측정할 경우에는, 사용되는 $3.0\text{mm} \times 50.0\text{mm}$ 의 직사각형 샘플을 샘플의 장축은 미세다공막의 TD와 나란하고, 단축은 MD와 나란하도록 미세다공막으로부터 잘라낸다. MD 최대 수축률을 측정할 경우에는, 사용되는 $3.0\text{mm} \times 50.0\text{mm}$ 의 직사각형 샘플을 샘플의 장축은 미세다공막의 MD와 나란하고, 단축은 TD와 나란하도록 미세다공막으로부터 잘라낸다.

[0091] 실시 형태에 있어서, 용용상태에서의 막의 최대 TD 수축률은 대략 140.0°C 에서 발생(상기 TMA 방법)하는 것이 관찰된다. 상기 온도에서, 용용상태에서의 최대 TD 수축률은 $43.0\% \sim 46.0\%$ 의 범위 내이고; 용용상태에서의 최대 MD 수축률은 $37.0\% \sim 41.0\%$ 의 범위 내이다.

[0092] (2) 미세다공막 조성

[0093] 미세다공막은 일반적으로 압출물 제조에 사용되는 폴리머를 일반적으로 동일한 상대량으로 포함한다. 세정 용제 및/또는 처리 용제(회석액)가 미세다공막의 중량에 대해 일반적으로 대략 1.0중량\% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 소량의 폴리머 분자량의 감소가 공정 중에 발생할 수 있으나, 수용가능하다. 상기 폴리머가 폴리올레핀이고 습식법으로 막을 제조하는 실시형태에 있어서는, 공정 중의 분자량의 감소에 의해 막중 폴리머의 MWD가 압출물 제조에 사용되는 폴리머의 MWD와 대략 5.0% 이하, 또는 대략 1.0% 이하, 또는 0.1% 이하의 차이가 발생한다.

[0094] 실시형태에 있어서, 미세다공막은 막의 중량에 대해서 제 1 및 제 2 폴리에틸렌을, 예를 들면 제 1 폴리에틸렌 대략 25.0중량\% ~대략 35.0중량\% 및 제 2 폴리에틸렌 65.0중량\% ~ 75.0중량\% 포함한다. 실시형태에 있어서, 막은 제 1 폴리에틸렌 30.0중량\% 및 제 2 폴리에틸렌 70.0중량\% 를 포함한다.

[0095] [V] 전지 세퍼레이터

[0096] 실시형태에 있어서, 선행하는 실시형태중 어느 미세다공막도 리튬 이온 전지와 같은 에너지 저장장치 및 변환장치에 있어서 전극을 분리하는데 유용하다. 전지 세퍼레이터는 미세다공막을 포함할 수 있고, 선택적으로 예를 들면 미세다공막, 부직포 다공웹 등과 같은 추가적인 층을 더 포함할 수 있다.

[0097] [VI] 전지

[0098] 본 발명의 미세다공막은, 예를 들면 리튬 이온 일차 및 이차 전지에 있어서 전지 세퍼레이터로서 유용하다. 이러한 전지는 PCT 공개 WO 2008/016174에 기재되어있다.

[0099]

전자는 하나 이상의 전기 또는 전자 부품으로부터 전력 공급원 또는 전력싱크로서 유용하고, 이러한 부품으로는 저항기, 캐패시터, 변압기를 포함한 인덕터와 같은 수동부품; 전기 모터 및 발전기와 같은 전자동력 장치; 및 다이오드, 트랜지스터 및 집적 회로와 같은 전자장치를 들 수 있다. 상기 부품은 직렬 및/또는 병렬 전자 회로로 전지에 접속되어 전지 시스템을 형성한다. 상기 회로는 전지에 직접적으로 또는 간접적으로 접속될 수 있다. 예를 들면, 전지로부터 흐르는 전기는 전기화학적으로(예를 들면, 이차전지 또는 연료셀) 및/또는 전기기계적으로(예를 들면, 발전기를 구동시키는 전지모터) 변환된 후, 상기 전기는 하나 이상의 부품에서 소비되거나 저장될 수 있다. 전지 시스템은 동력공구 중의 전기 모터와 같은 비교적 고출력 장치에 전력을 공급하는 전원으로서 사용될 수 있다.

[0100]

본 발명의 형태를 하기 예시한 실시 형태를 참조하여 더욱 자세히 설명한다. 이들 예는 본 발명의 더욱 넓은 범위 내의 다른 실시 형태를 배제하는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0101]

실시예 1

[0102]

폴리올레핀 조성물을 (a) $M_w 5.6 \times 10^5$, MWD 4.1 및 10,000개의 탄소 원자당 0.1의 말단 불포화량을 갖는 폴리에틸렌 수지("제 2 폴리에틸렌") 70.0중량%와 (b) $M_w 2.0 \times 10^6$ 및 MWD 5.1을 갖는 폴리에틸렌 수지("제 1 폴리에틸렌") 30.0중량%를 혼합하여 제조한다. 상기 조성물 중의 혼합된 폴리에틸렌 수지는 135°C의 녹는점을 갖고, 100°C의 결정 분산온도를 갖는다.

[0103]

폴리에틸렌의 M_w 와 MWD는 고온 사이즈 배제 크로마토그래피 또는 표차 굴절률 검출기(DRI)가 장착된 "SEC"(Polymer Laboratories 제품의 GPC PL 220)를 사용하여 측정한다. 3개의 PLgel Mixed-B 칼럼(Polymer Laboratories로부터 입수가능함)이 사용된다. 공칭 유속은 0.5cm/min이고 공칭 주입량은 300 μL이다. 트랜스퍼라인, 칼럼 및 DRI 검출기를 145°C로 유지된 오븐에 넣는다. 측정은 "Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820 (2001)"에 개시되어 있는 과정에 따라 행한다.

[0104]

사용된 GPC 용제는 대략 1000ppm의 부틸화하드록시톨루엔(BHT)을 포함하는 여과된 Aldrich 시약급 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)이다. TCB는 SEC로 도입되기 이전에 온라인 탈기기에 의해 탈기된다. 폴리머 용액은 유리 컨테이너에 건조 폴리머를 넣고, 소량의 상기 TCB 용제를 첨가한 다음, 대략 2시간 동안의 연속 교반하면서 160°C에서 혼합물을 가열함으로써 제조한다. UHMWPE 용액의 농도는 0.25~0.75mg/ml이다. 샘플 용액을 오프라인으로 여과한 후, 모델 SP260 샘플 프렙스테이션(Polymer Laboratories로부터 입수가능함)을 사용하여 2μm 필터를 구비한 GPC에 주입한다. 상기 칼럼 세트의 분리 효율은 이는 교정곡선을 얻기 위해 사용되는 대략 580~대략 10,000,000의 Mp 범위 내의 17개의 각각의 폴리스티렌 표준을 사용하여 얻어진 교정곡선을 사용하여 교정한다. 폴리스티렌 표준은 Polymer Laboratories로부터 입수 가능하다.(마이애미 Amherst)으로 얻어진다. 교정 곡선(logMp vs. 체류 체적)은 각각의 PS 표준에 대한 DRI 신호의 정점에서의 체류 체적을 기록하고, 이 데이터세트를 2차 다항식에 맞춤으로써 얻어진다. 샘플은 Wave Metrics, Inc로부터 입수 가능한 IGOR Pro를 사용하여 분석된다.

[0105]

28.5중량%의 폴리올레핀 조성물을 액상 파라핀(40°C에서 50cSt) 71.5중량%와 강배합형 2축 압출기로 혼합한다. 210°C에서 혼합하여 폴리에틸렌 용액을 제조한다. 폴리에틸렌 용액을 2축 압출기에 연결된 TDай로부터 압출한다. 상기 압출물을 40.0°C로 제어된 온도의 냉각기를 가진 압출기에 접촉시켜 냉각하여 1.4mm의 두께를 갖는 냉각된 압출물을 형성한다. 텐더 연신기를 사용하여, 압출물(겔형 시트의 형태)은 115.0°C에서 MD와 TD모두로 확대계수 5배로 동시에 2축 연신한다. 그 후, 20cm MD×20cm TD의 크기로 상기 시트의 길이와 폭을 유지시키면서 연신된 압출물을 60초 동안 120.0°C의 온도에 노출한다. 그 다음, 고정된 시트의 크기를 유지하면서 시트를 25°C로 제어된 메틸렌 클로라이드의 베스에 3분 동안 침지하고(폴리올레핀 용액에 존재하는 액상 파라핀의 중량이 1.0중량% 이하가 되도록 액상 파라핀을 제거함)실온에서 공기의 흐름으로 건조한다. 건조 배향 초반에, 건조된 압출물은 TD(제 1 건조폭) 1.0×10^2 mm의 초기 크기 및 MD(제 1 건조길이) 1.0×10^2 mm의 초기크기를 갖는다. 건조된 압출물을 제 1 건조길이를 일정하게 유지하면서, 128.0°C에서 배치식 연신기에 의해 TD로 1.35배의 확대계수로 연신한다. 그 후, 막을 128.0°C에서 10분 동안 열고정한다. 막의 특성을 표 1에 나타낸다. 도 1은 막의 규격화된 공기 투과율 및 규격화된 편에 의한 천공 강도를 도시한다. 또한, 도 1은 $A = (0.1 * P) + 6$ 및 $A = (0.1 * P) + 9$ 를 만족시키는 참조선들을 보여준다. 막의 표면 형태를 AFM을 사용하여 분석한다. 막의 표면에서, 평균 미세섬유 지름은 50nm이며, 미세섬유 간의 평균 거리는 510nm이다.

[0106]

실시예 2

- [0107] (a) 실시예 1의 제 2 폴리에틸렌 수지 70.0중량% 및 실시예 1의 제 1 폴리에필렌 수지 30.0중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물을 건식 배합에 의해 제조한다. 상기 백분율은 폴리올레핀 조성물의 중량에 기초한다. 폴리올레핀 조성물 중의 폴리에틸렌 수지는 실시예 1에서와 동일한 녹는점과 결정 분산 온도를 가진다.
- [0108] 얻어진 폴리올레핀 조성물 30.0중량%를 폴리올레핀 조성물과 액상 파라핀의 합계 중량에 대하여 액상 파라핀(40 °C에서 50cst) 70중량%와 함께 강혼합형 2축 압출기에 투입한다. 용융배합을 210°C에서 행하여 폴리에틸렌 용액을 제조한다. 이 폴리에틸렌 용액을 2축 압출기에 마운팅된 T다이로부터 압출한다. 그 압출물을 40.0°C로 제어된 냉각률을 통과시키면서 냉각하여 냉각된 압출물, 즉 1.4mm의 두께의 겔상 시트를 형성한다.
- [0109] 텐터-연신기를 사용하여 냉각된 압출물을 115.0°C에서 MD와 TD에 대해 5배의 확대계수로 동시에 이축 연신한 다음, 텐터 클립으로 시트주위를 고정된 길이와 폭으로 유지하면서 12초간 125.5°C의 온도에 노출한다. 이어서, 상기 연신된 압출물을 25°C로 제어된 메틸렌글로라이드에 침지하여 폴리올레핀 용액중에 존재하는 액상 파라핀의 중량이 1.0중량% 이하이도록 액상 파라핀을 제거하고, 그 다음 실온에서 공기를 유동시켜 건조한다. 건조된 압출물을 건조길이를 일정하게 유지하면서 127.9°C의 온도에 노출하면서 텐터-연신기에 의해 TD에 대해 1.35배의 확대계수로 연신한다(건식 배향). 연신에 이어서, 건조막을 건조길이와 건조폭을 일정하게 유지하면서 127.9 °C의 온도에 26초 동안 노출하면서 텐터형 기기에 의해 열고정하여 미세다공막을 제조한다. 표 1에 막의 특성을 나타내고, 또한 규격화된 공기 투과력과 규격화된 펀에 의한 천공 강도의 관계를 도 1에 나타낸다. 막의 표면 형태는 AFM을 사용하여 측정된다. 막의 표면에서, 평균 미세섬유 지름은 53nm이고 미세섬유 간 평균 거리는 540nm이다.
- [0110] 실시예 3
- [0111] 냉각된 압출물의 두께가 1.2mm이고 건조 배향이 127.7°C의 온도에서 노출된 막으로 행하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복한다. 막의 특성을 도 1과 표 1에 나타낸다. 평균 미세섬유 지름은 48nm이고, 막의 표면에서 미세섬유 간의 평균 거리는 480nm이다.
- [0112] 비교예 1
- [0113] 폴리올레핀 조성물 중의 제 1 및 제 2 폴리에틸렌의 양이 각각 18.0중량% 및 82.0중량%이고; 폴리올레핀 용액 중의 폴리올레핀 조성물의 양이 25.0중량%이고; 냉각된 압출물의 두께가 1.5mm이고; 2축 연신동안 압출물을 118.0°C의 온도에 노출하고; 2축 연신된 압출물을 액상 파라핀을 제거하기 전에 95.0°C의 온도에 노출하고; 건조 배향 TD 확대계수가 1.40이고; 또한 건조 배향 및 열고정을 126.8°C의 온도에 막을 노출하면서 행하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복한다.
- [0114] 비교예 2
- [0115] 폴리올레핀 조성물 중의 제 1 및 제 2 폴리에틸렌의 양이 각각 2.0중량% 및 98.0중량%이고; 폴리올레핀 용액 중의 폴리올레핀 조성물의 양이 40.0중량%이고; 냉각된 압출물의 두께가 1.0mm이고; 2축 연신동안 압출물을 119.3 °C의 온도에 노출하고; 2축 연신된 압출물을 액상 파라핀을 제거하기 전에 95.0°C의 온도에 노출하고; 건조 배향 TD 확대계수가 1.40이고; 또한 건조 배향과 열고정을 130.0°C의 온도에 막을 노출하면서 행하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복한다.
- [0116] 비교예 3
- [0117] 폴리올레핀 용액 중의 폴리올레핀 조성물의 양이 28.5중량%이고; 냉각된 압출물의 두께가 1.2mm이고; 2축 연신동안 압출물을 114.0°C의 온도에 노출하고; 2축 연신된 압출물을 액상 파라핀을 제거하기 전에 122.0°C의 온도에 노출하고; 건조 배향 TD 확대계수는 1.20이고; 또한 건조 배향과 열고정을 128.0°C의 온도에 막을 노출하면서 행하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복한다.
- [0118] 비교예 4
- [0119] 제 2 폴리에틸렌은 Mw 750,000, MWD 11.8 및 10,000개의 탄소원자당 0.6의 말단 불포화량을 갖고; 폴리올레핀 조성물 중의 제 1 및 제 2 폴리에틸렌의 양이 각각 18.0중량% 및 82.0중량%이고; 폴리올레핀 용액 중의 폴리올레핀 조성물의 양이 30.0 중량%이고; 냉각된 압출물의 두께가 0.8mm이고; 2축 연신동안 압출물을 113.8°C의 온도에 노출하고; 2축 연신된 압출물을 액상 파라핀을 제거하기 전에 95.0°C의 온도에 노출하고; 건조 배향은 사용하지 않고; 또한 열고정을 124.3°C의 온도에 막을 노출하면서 행하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복한다.
- [0120] 비교예 5

[0121] 제 2 폴리에틸렌은 Mw 750,000, MWD 11.8 및 10,000개의 탄소원자당 0.6의 말단 불포화량을 갖고; 폴리올레핀 조성물 중의 제 1 및 제 2 폴리에틸렌의 양이 각각 18.0중량% 및 82.0중량%이고; 폴리올레핀 용액 중의 폴리올레핀 조성물의 양이 30.0중량%이고; 냉각된 압출물의 두께가 1.0mm이고; 2축 연신동안 압출물을 114.4°C의 온도에 노출하고; 2축 연신된 압출물을 액상파라핀을 제거하기 전에 95.0°C의 온도에 노출하고; 건조 배향은 사용하지 않고; 또한 열고정을 124.7°C의 온도에 막을 노출하면서 행하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복한다.

비교예 6

[0123] 제 2 폴리에틸렌은 Mw 750,000, MWD 11.8 및 10,000개의 탄소원자당 0.6의 말단 불포화량을 갖고; 폴리올레핀 조성물 중의 제 1 및 제 2 폴리에틸렌의 양이 각각 18.0중량% 및 82.0중량%이고; 폴리올레핀 용액 중의 폴리올레핀 조성물의 양이 30.0중량%이고; 냉각된 압출물의 두께가 1.2mm이고; 2축 연신동안 압출물을 114.2°C의 온도에 노출하고; 2축 연신된 압출물을 액상 파라핀을 제거하기 전에 95.0°C의 온도에 노출하고; 건조 배향은 사용하지 않고; 또한 열고정을 124.3°C의 온도에 막을 노출하면서 행하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복한다.

비교예 7

[0125] 폴리올레핀 용액 중의 폴리올레핀 조성물의 양이 25.0중량%이고; 냉각된 압출물의 두께가 1.1mm이고; 2축 연신동안 압출물을 115.7°C의 온도에 노출하고; 2축 연신된 압출물을 액상 파라핀을 제거하기 전에 95.0°C의 온도에 노출하고; 건조 배향은 사용하지 않고; 또한 열고정을 126.3°C의 온도에 막을 노출하면서 행하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복한다. 열고정에 이어서, 막의 폭을 0.95의 확대계수로 제어 감소시켰다.

비교예 8

[0127] 폴리올레핀 용액 중의 폴리올레핀 조성물의 양이 28.5중량%이고; 냉각된 압출물의 두께가 0.7mm이고; 2축 연신동안 압출물을 116.5°C의 온도에 노출하고; 2축 연신된 압출물을 액상 파라핀을 제거하기 전에 95.0°C의 온도에 노출하고; 건조 배향은 사용하지 않고; 또한 열고정을 126.5°C의 온도에 막을 노출하면서 행하는 것을 제외하고는 실시예 2를 반복한다. 열고정에 이어서, 막의 폭을 확대계수 0.97로 제어 감소시켰다.

특성

[0129] 실시예와 비교예에서 얻어진 미세다공막의 특성을 아래에 설명된 방법에 의해 측정한다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

특성	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
두께 μm	25	25	25	20	19	20	16	20	25	20	12
규격화된 공기 투과력 ($\text{초} / 100 \text{cm}^2/\mu\text{m}$)	10.4	10.0	10.0	5.0	12.6	12.0	27.5	27.0	26.0	19.5	19.2
다공성 %	47	47	50	52	39	45	35	36	37	40	39
규격화된 천공 강도 ($\text{gf}/\mu\text{m}$)	24.4	25.6	24.8	15.0	24.7	26.5	23.8	24.0	23.6	24.0	24.2
인장력 MD//TD (kgF/cm^2)	1300 1450	1300 1550	1400 1400	700 800	1150 1650	1500 1450	1500 1200	1500 1250	1450 1250	1550 1200	1500 1100
인신장력 MD//TD (%)	190 210	170 170	160 190	140 140	210 130	160 210	160 260	170 280	170 280	160 270	140 220
열수축 105 °C MD//TD (%)	5.0 7.0	5.0 6.5	7.0 8.0	4.5 5.0	2.5 2.5	4.5 6.0	6.0 4.0	5.5 4.5	6.5 4.5	6.0 3.5	7.5 3.5

[0130]

[0131] 실시예 1, 2, 및 3으로부터, 바람직한 규격화된 공기 투과율 및 규격화된 펀에 의한 천공 강도를 갖는 미세다공 막은 폴리올레핀과 액상 파라핀 희석액으로부터 제조될 수 있다는 것을 알 수 있다. 표 1로부터 본 발명의 막은 20.0gF/ μm 이상의 규격화된 펀에 의한 천공 강도 및 11.0초/100.0 $\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 이하의 규격화된 공기 투과율을 모두 갖는 것을 알 수 있다. 비교예의 막에 비해서 상기 개선은 다공률 및 열수축률과 같은 기타 중요한 막 특성의 현저한 열화 없이 달성된다. 특히, 도 1로 부터, 본 발명의 막(실시예 1~실시예 3으로서 도면에 나타냄), 특히 대략 23.0/ μm 를 초과하는 두께를 갖는 단층막은 비교예의 막(비교예 1~비교예 8로서 나타냄)에 비해서 규격화된

핀에 의한 천공 강도와 규격화된 공기 투과력을의 밸런스가 더욱 우수한 것을 알 수 있다. 비교예의 막은, 도 1에서 나타낸 바와 같이, 바람직한 규격화된 공기 투과율 또는 바람직한 규격화된 핀에 의한 천공 강도 중 어느 하나를 나타내지만 둘 다는 아니다.

[0132] 특히, 테스트 절차, 및 우선권을 포함한 기타 인용된 문현 모두는 그 내용이 벗어나지 않고 원용을 허락하는 모든 권한 범위로 참조하여 원용한다.

[0133] 여기에 개시된 실시형태는 특수한 것으로서, 본 명세서의 정신 및 범위를 벗어나지 않는 범위에서 당업자에 의해 각종 변형이 가능할 수 있는 것을 명백하다. 따라서, 여기에 첨부된 청구항의 범위는 여기에 나타낸 실시예 및 설명을 한정하는 것이 아니라 본 명세서의 내용을 적용하는 당업자에 의해 동등하게 처리될 수 있는 모든 특징을 포함한 본 발명에 속하는 특징을 모두 포함하는 것으로 이해된다.

[0134] 본 명세서에서 수치 하한 및 수치 상한을 나타낸 경우, 임의의 하한에서 임의의 상한까지의 범위를 고려한 것이다.

도면

도면1

