(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0003865
(43) 공개일자 2012년01월11일

(51) Int. Cl.
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 71/26* (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7022413
(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년03월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년09월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/026423
(87) 국제공개번호 WO 2010/114673
국제공개일자 2010년10월07일
(30) 우선권주장
09160964.4 2009년05월25일
유럽특허청(EPO)(EP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
도레이 토넨 기노우마쿠 고도카이샤
일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13
(72) 발명자
이시하라 타케시
일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도레이 토넨 기노우마쿠 고도카이샤 나스 플랜트 나이
미야오카 사토시
일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도레이 토넨 기노우마쿠 고도카이샤 나스 플랜트 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영욱

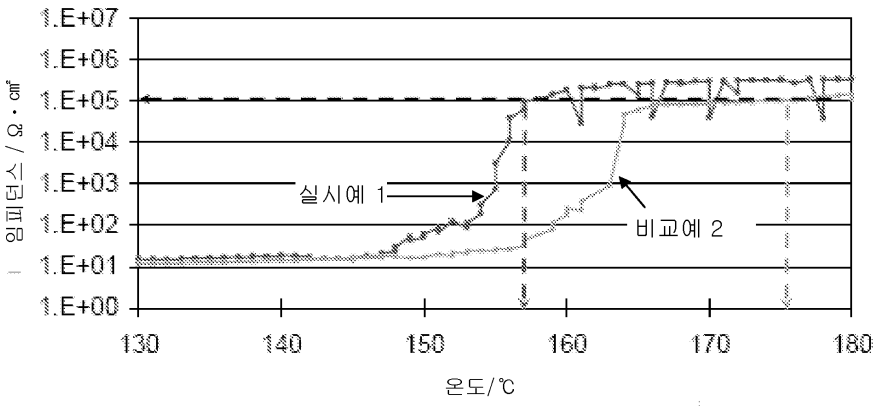
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 미세다공막, 이러한 막의 제조 방법 및 사용 방법

(57) 요 약

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

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

코노 코이치

일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도레이 토넨 기노우마쿠 고도카이샤 나스 플랜트 나이

야마다 카즈히로

일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도레이 토넨 기노우마쿠 고도카이샤 나스 플랜트 나이

크라우더 돈나 제이

미국 텍사스주 77586 씨브룩 모스코트 2725

브란트 패트릭

미국 텍사스주 77586 씨브룩 쇼어우드 드라이브 1038

(30) 우선권주장

09160965.1 2009년05월25일 유럽특허청(EPO)(EP)

09160966.9 2009년05월25일 유럽특허청(EPO)(EP)

09160967.7 2009년05월25일 유럽특허청(EPO)(EP)

09163698.5 2009년06월25일 유럽특허청(EPO)(EP)

09168194.0 2009년08월19일 유럽특허청(EPO)(EP)

61/164,817 2009년03월30일 미국(US)

61/164,824 2009년03월30일 미국(US)

61/164,827 2009년03월30일 미국(US)

61/164,833 2009년03월30일 미국(US)

61/177,060 2009년05월11일 미국(US)

61/220,094 2009년06월24일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

층을 포함하는 미세다공막으로서:

적어도 1개의 층은 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5}의 Mw를 갖는 제 1 폴리머를 포함하고, 상기 막은 130.5℃ 이하의 셧다운 온도 및 170.0℃ 이상의 파열 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 폴리머는 115.0℃ 이상 130.0℃ 이하의 Tm을 갖는 폴리올레핀인 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 폴리머는 121.0~125.0℃ 범위의 Tm을 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이고, 적어도 상기 막의 제 2 층은 5.0×10^{5} 이상의 Mw 및 150℃ 이상의 Tm을 갖는 폴리프로필렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

700초/100㎤/20㎛ 이하의 정규화 투기도를 갖는 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

에틸렌/α-올레핀 코폴리머를 포함하는 제 3 층을 더 포함하고, 상기 제 2 층은 상기 제 1 층과 상기 제 3 층 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 6

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 층 및 상기 제 3 층은 각각의 제 1 층 또는 제 3 층의 중량에 대하여 3중량%~50중량%의 에틸렌/α-올레핀 코폴리머를 각각 독립적으로 포함하고, 상기 제 2 층은 제 2 층의 중량에 대하여 40중량% 이하의 폴리프로필렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 제 1 층 및 상기 제 3 층은 각각의 제 1 층 또는 제 3 층의 중량에 대하여 40.0중량%~97.0중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 0중량%~25.0중량%의 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 각각 독립적으로 더 포함하고; 상기 제 2 층은 폴리에틸렌을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 2 층은 15.0중량%~40.0중량%의 폴리프로필렌, 0중량%~10.0중량%의 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 50.0중량%~85.0중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌(중량%는 제 2 층의 중량 기준)을 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 9

제 3 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에틸렌/α-올레핀 코폴리머는 약 1.0~5.0mol% 범위의 코모노머 함유량을 갖고, 상기 코모노머는 헥센 또는 옥텐인 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

약 50.0~약 7.00×10^{2}초/100㎠/20㎛ 범위의 정규화 투기도를 갖는 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

35℃/분의 속도로 가열을 실시하는 경우에 175℃ 이하의 온도에서 1.0×10^{4}(Ω)(㎠)의 표면 임피던스가 얻어지는 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

35℃/분의 속도로 가열을 실시하는 경우에 150℃~160℃의 온도에서 1.0×10^{4}(Ω)(㎠)의 표면 임피던스가 얻어지는 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

3000mN/20㎛ 이상의 정규화 천공 강도 및 20~50%의 다공도를 갖는 것을 특징으로 하는 미세다공막.

청구항 14

제 1 층 및 제 3 층은 각각 제 1 층 및 제 3 층의 중량에 대하여 20.0중량%~30.0중량%의 1.0×10^{4}~7.0×10^{4}의 Mw를 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머, 45.0중량%~70.0중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 0.0중량%~35.0중량%의 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 서로 독립적으로 포함하고;

상기 제 1 층과 상기 제 3 층의 사이에 위치하는 제 2 층은 20.0%~80.0중량%의 1.1×10^{6}의 Mw 및 110.0J/g을 초과하는 융해열을 갖는 폴리프로필렌, 0중량%~10.0중량%의 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 20.0중량%~70.0중량%의 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌(중량%는 제 2 층의 중량 기준)을 포함하는 다층 미세다공막으로서:

130.5℃ 이하의 셧다운 온도 및 170.0℃ 이상의 파열 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 다층 미세다공막.

청구항 15

a. 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5} 범위의 Mw를 갖는 폴리머를 포함하는 적어도 제 1 폴리머와 적어도 1종의 제 1 희석제를 혼합하는 공정;

b. 1.0×10^{6} 이상의 Mw를 갖는 적어도 폴리프로필렌과 적어도 제 2 희석제를 혼합하는 공정;

c. 제 1 폴리에틸렌을 함유하는 제 1 층, 제 3 폴리에틸렌을 함유하는 제 2 층, 및 제 1 층과 제 3 층의 사이에 위치하는 폴리프로필렌을 함유하는 제 2 층을 갖는 다층 압출물을 상기 제 1 폴리머와 상기 폴리프로필렌과 상기 희석제를 혼합한 것으로부터 형성하는 공정; 및

d. 상기 제 1 희석제, 상기 제 2 희석제, 및 상기 제 3 희석제의 적어도 일부를 연신 다층 압출물로부터 제거해

서 막을 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5} 범위의 Mw를 갖는 폴리머를 포함하는 적어도 제 3 폴리머와 적어도 1종의 제 3 희석제를 혼합하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

청구항 17

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

상기 제 1 폴리머 및 상기 제 3 폴리머는 폴리올레핀을 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

청구항 18

제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 폴리머는 121.0~125.0℃ 범위의 Tm을 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머를 포함하고, 상기 제 2 폴리프로필렌은 5.0×10^{5} 이상의 Mw 및 150℃ 이상의 Tm을 갖는 폴리프로필렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

청구항 19

제 15 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정(d) 전에 압출물을 연신하는 공정 및 상기 공정(d) 동안 또는 후에 임의의 휘발종의 적어도 일부를 막으로부터 제거하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

청구항 20

제 16 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

(a) 상기 제 1 희석제와 혼합한 상기 제 1 폴리머의 양은 약 15~40중량% 범위이고, 상기 제 1 희석제의 양은 85~60중량% 범위이며(중량%는 모두 제 1 폴리머와 제 1 희석제를 혼합한 것 기준);

(b) 상기 제 3 희석제와 혼합한 상기 제 3 폴리머의 양은 약 15~40중량% 범위이고, 상기 제 3 희석제의 양은 85~60중량% 범위이며(중량%는 모두 제 3 폴리머와 제 3 희석제를 혼합한 것 기준); 그리고

(c) 상기 제 2 희석제와 혼합한 상기 폴리프로필렌의 양은 약 15~40중량% 범위이고, 상기 제 2 희석제의 양이 85~60중량% 범위인(중량%는 모두 폴리프로필렌과 제 2 희석제를 혼합한 것 기준) 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

청구항 21

제 15 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다층 압출물은 1.0×10^{6} 이상의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

청구항 22

제 15 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다층 압출물은 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

청구항 23

제 16 항에 있어서,

상기 제 1 층 및 상기 제 3 층은 각각 제 1 층 및 제 3 층 내의 폴리올레핀의 전체 중량에 대하여 3.0~50.0중량%의 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5} 범위의 Mw를 갖는 폴리머, 0~25.0중량%의 1.0×10^{6} 이상의 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 40.0~97.0중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 함유하고;

상기 제 2 층은 제 2 층 내의 폴리올레핀의 전체 중량에 대하여 15.0~40.0중량%의 폴리프로필렌, 및 0~10.0중량%의 독립적으로 선택되는 1.0×10^{6} 이상의 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 50.0~85.0중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 함유하고;

상기 제 1 희석제, 상기 제 2 희석제, 및 상기 제 3 희석제는 동일한 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 제 1 층 및 상기 제 3 층 내의 1.0×10^{6} 이상의 Mw를 갖는 폴리에틸렌은 상기 제 2 층 내의 1.0×10^{6} 이상의 Mw를 갖는 폴리에틸렌과 동일한 것을 특징으로 하는 미세다공막의 제조 방법.

청구항 25

제 15 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정(c)에 이어서 상기 다층 압출물을 냉각하는 공정을 더 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 적어도 1개의 층이 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5}의 Mw를 갖는 제 1 폴리머를 포함하는 다층 미세다공막에 관한 것이고, 상기 막은 130.5℃ 이하의 셧다운 온도 및 170.0℃ 이상의 파열 온도를 갖는다. 또한, 본 발명은 이러한 다층 미세다공막에 의해 형성되는 전지 세퍼레이터, 및 이러한 세퍼레이터를 포함하는 전지에 관한 것이다. 본 발명의 다른 양상은 다층 미세다공막의 제조 방법, 세퍼레이터로서 이러한 막을 사용하는 전지의 제조 방법, 및 이러한 전지의 사용 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

[0003] 일반적으로, 폴리프로필렌으로부터 제조된 다층 미세다공막 세퍼레이터는 증가된 멜트다운 온도를 가질 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 비교적 낮은 셧다운 온도를 제공하기 위해서, 특히 폴리에틸렌이 유의한 양의 말단 불포화기를 갖는 경우에는 폴리에틸렌을 포함해도 좋다. 예를 들면, WO97-23554A 및 JP2002-338730A를 참조한다. 일반적으로, 셧다운 온도는 비교적 느린 속도로 세퍼레이터의 온도를 상승시켜 셧다운 이행을 정확하게 관찰함으로써 측정한다. 그러나, 전지에 있어서는 예를 들면 과충전 중에 급속하게 가열이 일어날 수도 있다. 이러한 조건 하에서는 급속 가열 조건 하에서 이러한 막의 셧다운 반응이 충분하지 않을 수도 있고, 세퍼레이터 셧다운 온도를 초과하는 온도까지 셀이 비교적 빠르게 가열될 수도 있다. 파열 온도에 도달하기 전에 세퍼레이터가 셧다운할 수 없는 경우 전지가 고장날 수 있다.

[0004] 따라서, 비교적 높은 파열 특성을 유지하면서 종래 얻을 수 있었던 것보다 낮은 셧다운 온도를 갖는 세퍼레이터는 이러한 급속 가열 조건 중에 증대된 안전역을 제공한다. 즉, 급속 가열 조건 하에서의 셧다운 반응이 향상된 세퍼레이터는 유용하다.

발명의 내용

[0005] 일 실시형태에 있어서, 본 발명은 적어도 1개의 층이 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5}의 Mw를 갖는 제 1 폴리머, 특히 폴리올레핀을 포함하는 층을 포함하는 미세다공막에 관한 것이고, 상기 막은 130.5℃ 이하의 셧다운 온도 및 170.0℃ 이상의 파열 온도를 갖는다.

[0006] 다른 실시형태에 있어서, 막은 적어도 제 1 폴리머를 포함하는 적어도 제 1 층 및 적어도 폴리프로필렌을 포함하는 제 2 층을 포함한다. 이러한 일 실시형태에 있어서, 제 1 폴리머는 121.0~125.0℃ 범위의 Tm을 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이고, 막은 5.0×10^{5} 이상의 Mw 및 150℃ 이상의 Tm을 갖는 폴리프로필렌을 포함하는 제 2 층을 적어도 포함한다. 이러한 소정 실시형태는 제 1 폴리머, 예를 들면 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm을 갖는 폴리올레핀 또는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머도 포함하는 제 3 층을 더 포함하고, 제 2 층은 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치한다.

[0007] 다른 실시형태에 있어서, 기재되어 있는 미세다공막은 유사 과충전 조건 하에서 셧다운 반응의 향상을 나타낸다. 예를 들면, 이러한 소정 막은 35℃/분의 속도로 가열하는 경우 175℃ 이하, 예를 들면 150℃~160℃의 온도에서 1.0×104(Ω)(㎠)의 표면 임피던스를 얻는다.

[0008] 또 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 130.5℃ 이하의 셧다운 온도 및 170.0℃ 이상의 파열 온도를 갖는 다층 미세다공막을 제공하고, 상기 막은:

[0009] 각각 제 1 층 및 제 3 층의 중량에 대하여 20.0중량%~30.0중량%의 1.0×10^{4}~7.0×10^{4}의 Mw를 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머, 45.0중량%~70.0중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 0.0중량%~35.0중량%의 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 개별적으로 포함하는 제 1 층 및 제 3 층, 및

[0010] 20.0%~80.0중량%의 1.1×10^{6}의 Mw 및 110.0J/g을 초과하는 융해열을 갖는 폴리프로필렌, 0중량%~10.0중량%의 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 20.0중량%~70.0중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치하는 제 2 층을 포함하며, 중량%는 제 2 층의 중량 기준이다.

[0011] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은:

[0012] 적어도 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5} 범위의 Mw를 갖는 폴리머를 포함하는 제 1 폴리머와 적어도 1종의 제 1 희석제를 혼합하는 공정;

[0013] 적어도 1.0×10^{6} 미만의 Mw를 갖는 폴리프로필렌과 적어도 제 2 희석제를 혼합하는 공정;

[0014] 제 1 폴리에틸렌을 함유하는 제 1 층, 제 3 폴리에틸렌을 함유하는 제 2 층, 및 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치하고 폴리프로필렌을 함유하는 제 2 층을 갖는 다층 압출물을 형성하는 공정; 및

[0015] 제 1 희석제, 제 2 희석제, 및 제 3 희석제의 적어도 일부를 다층 압출물로부터 제거하여 막을 제조하는 공정을 포함하는 미세다공막의 제조 방법에 관한 것이다.

[0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 방법은 적어도 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5} 범위의 Mw를 갖는 폴리머를 포함하는 제 3 폴리머와 적어도 1종의 제 3 희석제를 혼합하는 공정을 더 포함한다. 이러한 다른 실시형태에 있어서는 제 1 폴리머 및 제 3 폴리머는 기재되어 있는 특성을 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머 등의 폴리올레핀을 포함한다.

[0017] 다른 실시형태에 있어서, 상기 방법은 제 1 층 및 제 3 층이 각각 제 1 층 및 제 3 층 내의 폴리머의 전체 중량에 대하여 3~50중량%의 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5} 범위의 Mw를 갖는 폴리머, 0~25.0중량%의 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 40~97중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 함유하고, 제 2 층이 제 2 층 내의 폴리올레핀의 전체 중량에 대하여 15~40중량%의 폴리프로필렌, 및 0~10중량%의 독

립적으로 선택된 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 50~85중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 함유하고, 제 1 희석제, 제 2 희석제, 및 제 3 희석제는 동일한 다층 미세다공막을 제공하는 것을 포함한다.

[0018] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 상기 프로세스에 의해 제조되는 미세다공막에 관한 것이다.

[0019] 또 다른 실시형태에 있어서는 본 발명은 애노드, 캐소드, 전해질, 및 상기 실시형태 중 어느 하나의 미세다공막을 포함하고, 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하는 적어도 1개의 전지 세퍼레이터를 포함하는 전지에 관한 것이다. 전지는 예를 들면 리튬 이온 1차 전지 또는 2차 전지일 수 있다. 전지는 예를 들면 전동 톱 또는 드릴 등의 전동 공구용, 또는 전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차용의 전력원으로서 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 35℃/분의 속도로 가열하는 본 발명의 실시형태를 포함하는 셀과 건식법으로 제작된 시판의 세퍼레이터를 포함하는 셀의 1.0×10^{4}(Ω)(㎠)의 AC 임피던스에 도달하는 온도를 비교한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명에 기재되어 있는 다층 미세다공막 세퍼레이터는 종래의 다층막 세퍼레이터에 비해서 증대된 안전역을 제공한다. 급속 가열 조건 하에 있어서의 세퍼레이터의 임피던스에 의해 측정된 바로 비교적 빠르게 셧다운하는 세퍼레이터를 제공함으로써 안전성은 더 향상될 수 있다.

[0022] 일 실시형태에 있어서, 다층 미세다공막은 적어도 2개의 층을 포함한다. 막 중 1개의 층은 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5}의 Mw를 갖는 폴리머를 포함한다. 다른 층은 예를 들면 폴리프로필렌 등의 보다 높은 융점의 폴리머를 포함할 수 있다. 얻어지는 막은 130.5℃ 이하의 셧다운 온도 및 170.0℃ 이상의 파열 온도를 갖는다. 일 실시형태에 있어서, 1개의 층은 폴리올레핀, 특히 선택된 범위 내의 Tm 및 Mw를 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머를 포함하고, 다른 층은 5.0×10^{5} 이상의 Mw 및 150℃ 이상의 Tm을 갖는 폴리프로필렌을 적어도 포함한다.

[0023] 소정 실시형태에 있어서, 다층 미세다공막은 적어도 1개의 층이 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm을 갖는 폴리머를 함유하는 적어도 3층을 포함한다. 이러한 일 실시형태에 있어서, 막은 제 1 층 및 제 3 층, 및 그들 사이의 제 2 층을 포함하고; 여기에서 제 1 층 및 제 3 층은 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5}의 Mw를 갖는 폴리머를 포함하고, 제 2 층은 폴리프로필렌을 포함한다. 이러한 실시형태에 있어서, 제 1 층 및 제 3 층은 향상된 셧다운 성능을 제공하고, 한편 제 2 층은 파열 내성을 제공한다.

[0024] 본 발명의 실시형태에 있어서, 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5}의 Mw를 갖는 폴리머는 비교적 높은 투기도를 갖는 막의 제조를 가능하게 하는 좁은 융해 피크 폭을 갖는다.

[0025] 3층의 막의 공압출막에 관점에서 막을 설명하지만, 그에 한정되는 것은 아니고, 이 설명은 2개의 층의 막 또는 다른 방법, 예를 들면 적층에 의해 제조되는 막이 적용 범위에 있는 것을 제외하는 것을 의도하는 것은 아니다.

[0026] [1] 미세다공막의 조성 및 구조

[0027] 일 실시형태에 있어서, 미세다공막은:

[0028] 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5}의 중량 평균 분자량("Mw")을 갖는 폴리머를 적어도 포함하는 폴리머 조성물 P1을 포함하는 제 1 층, 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5}의 Mw를 갖는 폴리머를 적어도 포함하는 폴리머 조성물 P3을 포함하는 제 3 층, 및 폴리머 조성물 P2를 포함하고 제 1 층과 제 3 층의 사이에 위치하는 제 2 층을 포함한다. 제 2 층의 두께는 일반적으로 제 1 층, 제 2 층, 및 제 3 층을 조합한 두께의 약 4%~약 21%, 또는 약 5%~약 15%, 또는 7%~약 10% 범위이다. 일 실시형태에 있어서, 제 1 층 및 제 3 층은 1개 이상의 폴리에틸렌을 대량으로 포함하고, 한편 제 2 층은 1개 이상의 폴리에틸렌과 함께 1개 이상의 폴리프로필렌을 포함한다.

[0029] 다른 실시형태에 있어서, 미세다공막은:

[0030] 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5} 범위의 Mw를 갖는 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머를 포함하는 P1을 포함하는 제 1 층, 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5} 범위의 Mw를 갖는 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머를 포함하는 P3을 포함하는 제 3 층을 포함한다. 또한, P1 및 P3은 선택적으로 1.0×10^{6} 이하의 Mw 및 131.0℃ 이상의 융해 피크를 갖는 폴리에틸렌을 더 포함해도 좋다. 또한, P1 및 P3은 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 포함할 수 있다. 얻어지는 P1 및 P3 조성물의 Mw는 중요하지 않고, 예를 들면 약 1.0×10^{4}~약 1.0×10^{7}, 약 1.0×10^{5}~약 5.0×10^{6}, 또는 약 2.0×10^{5}~약 3.0×10^{6} 범위일 수 있다. 이러한 실시형태는 5.0×10^{5} 이상의 Mw 및 150℃ 이상의 Tm을 갖는 폴리프로필렌을 포함하는 P2를 포함하는 제 2 층을 포함한다. 또한, P2는 선택적으로 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖고, 전형적으로는 131.0℃ 이상의 융해 피크를 갖는 폴리에틸렌을 더 포함한다. 또한, P2는 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 포함한다. 제 2 층은 제 1 층과 제 3 층의 사이에 위치한다. 제 2 층의 두께는 일반적으로 제 1 층, 제 2 층, 및 제 3 층을 조합한 두께의 약 4%~약 21%, 또는 약 5%~약 15%, 또는 7%~약 10% 범위이다. 일 실시형태에 있어서, 제 1 층 및 제 3 층은 1개 이상의 폴리에틸렌을 대량으로 포함하고, 한편 제 2 층은 1개 이상의 폴리에틸렌과 함께 1개 이상의 폴리프로필렌을 포함한다.

[0031] 일 실시형태에 있어서, 미세다공막은 3층을 포함하고, 그 중 적어도 1개는 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5}의 Mw를 갖는 폴리머를 포함하고, 제 1 층 및 제 3 층("표면"층 또는 "스킨"층이라고도 칭함)은 막의 외층을 포함하고, 제 2 층이 제 1 층과 제 3 층의 사이에 위치하는 중간층(또는, "코어"층)이다. 관련된 실시형태에 있어서, 미세다공막은 추가의 층, 즉 2개의 스킨층 및 코어층 이외의 층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 막은 추가의 코어층을 함유할 수 있다. 상기 막은 코팅된 막일 수 있고, 즉 제 1 층 및 제 2 층 위에 1개 이상의 추가의 층을 가지거나 또는 도포될 수 있다. 필수적인 것은 아니지만, 코어층은 층이 대면 적층되는 A/B/A 등의 적층 배열로 1개 이상의 스킨층과 평면 접촉할 수 있다. 막이 폴리올레핀을 함유하는 경우, 막을 "폴리올레핀막"이라고 칭할 수 있다. 막은 폴리올레핀만을 함유할 수 있지만, 이것은 필수적인 것은 아니고, 폴리올레핀막이 폴리올레핀 및 폴리올레핀이 아닌 재료를 함유하는 것은 본 발명의 범위 내이다. 일 실시형태에 있어서, 막은 폴리올레핀으로 이루어지거나, 또는 본질적으로 폴리올레핀으로 이루어진다. 소정 실시형태에 있어서, P1 및 P3은 독립적으로 폴리에틸렌으로 이루어지거나, 또는 본질적으로 폴리에틸렌으로 이루어지고, P2는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌으로 이루어지거나, 또는 본질적으로 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌으로 이루어진다.

[0032] 필수적인 것은 아니지만, 제 1 층 및 제 3 층은 동일한 두께 및 조성을 가질 수 있다. 제 1 층 및 제 3 층의 조합된 두께는 선택적으로 다층 미세다공막의 전체 두께의 79%~96% 범위일 수 있다. 예를 들면, 그 두께는 80%~90%, 또는 85%~90% 범위일 수 있다. 제 1 층 또는 제 3 층에 있어서 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5} 범위의 Mw를 갖는 폴리머의 양은 각각 제 1 층 또는 제 3 층의 중량에 대하여 3.0~50.0중량%, 또는 10.0~40.0중량%, 또는 15.0~30.0중량% 범위가 되도록 독립적으로 선택할 수 있다. 제 2 층의 P2에 있어서의 폴리프로필렌의 양은 제 2 층의 중량에 대하여 일반적으로 40.0중량% 이하, 5.0~35.0중량%, 또는 10.0~30.0중량%이다. 제 1 층 및 제 3 층은 각각 독립적으로 제 1 층 또는 제 3 층의 중량에 대하여 40.0중량%~97.0중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 0중량%~25.0중량%의 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 더 포함하고; 제 2 층은 폴리에틸렌을 더 포함한다. 이러한 소정 실시형태에 있어서, 제 2 층은 15.0~40.0중량%의 폴리프로필렌, 0중량%~10.0중량%의 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 50.0중량%~85.0중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 포함하고, 중량%는 제 2 층의 중량 기준이다.

[0033] [2] 다층 미세다공막을 제조하는데 사용되는 재료

[0034] 폴리머 조성물 P1, P2, 및 P3은 1개 이상의 폴리머, 특히 폴리올레핀, 예를 들면 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 코폴리머를 포함하는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함한다. 본 발명에 사용되는 용어 폴리에틸렌은 에틸렌 유래의 반복 단위를 함유하는 폴리올레핀 호모폴리머 또는 코폴리머를 나타낸다. 이들 폴리에틸렌으로는 한정되는 것은 아니지만, 폴리에틸렌 호모폴리머 및/또는 반복 단위의 적어도 85%(개수 기준)가 에틸렌 유래인 코폴리머가 열거된다. 본 발명에 사용되는 용어 폴리프로필렌은 프로필렌 유래의 반복 단위를 함유하는 폴리올레핀 호모폴리머 또는 코폴리머를 나타낸다. 이들 폴리프로필렌으로는 한정되는 것은 아니지만, 폴리프로필렌 호모폴리머 및/또는 반복 단위의 적어도 85%(개수 기준)가 프로필렌 유래인 코폴리머가 열거된다. 이들 폴리에틸렌 및 폴리

프로필렌은 각각 독립적으로 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 혼합물 또는 리액터 블렌드일 수 있다.

[0035] 일반적으로, P1 및/또는 P3은 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5} 범위의 Mw를 갖는 제 1 폴리머를 포함한다. Tm이 115.0℃ 이하인 경우, 동시에 막 투과도를 저하시키지 않고 열에 대하여 안정한 막(예를 들면, 열 수축률이 작은 것)을 제조하는 것이 보다 곤란하다. 열에 안정한 막을 제조하기 위해서 115.0℃를 초과하는 열처리 온도(예를 들면, 열고정 온도)가 일반적으로 사용되고, 열고정 온도가 폴리머의 Tm 이상인 경우에는 막 투과도가 저하된다. 제 1 폴리머의 Tm이 131.0℃를 초과하는 경우, 높은 투기도 및 낮은 셧다운 온도를 모두 갖는 미세다공막을 제조하는 것이 보다 곤란하다. 제 1 폴리머의 Mw가 현저하게 5.0×10^{3} 미만이거나 또는 Mw가 4.0×10^{5}을 현저하게 초과하는 경우, Tm이 비교적 높은 경우, 예를 들면 125℃~130℃ 범위 또는 그 이상인 경우이어도 양호한 투기도를 갖는 미세다공막을 제조하는 것이 보다 곤란하다는 것이 발견되었다.

[0036] 일 실시형태에 있어서, 제 1 폴리머는 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함한다. 소정의 유용한 폴리에틸렌 호모폴리머 및 코폴리머는 8.0×10^{3}~2.0×10^{5} 범위의 Mw를 갖는다. 일 실시형태에 있어서, 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머는 1.0×10^{4}~1.0×10^{5} 또는 1.0×10^{4}~7.0×10^{4} 범위의 Mw를 갖는다. 선택적으로, 에틸렌계 폴리머는 100 이하, 예를 들면 1.5~20, 약 1.5~약 5, 또는 약 1.8~약 3.5 범위의 분자량 분포("MWD": Mw/Mn으로서 정의됨)를 갖는다.

[0037] 일 실시형태에 있어서, 폴리에틸렌 코폴리머는 에틸렌과 α-올레핀 등의 코모노머의 코폴리머를 포함한다. 코모노머는 일반적으로 에틸렌의 양에 비하여 비교적 소량 존재한다. 예를 들면, 코모노머량은 코폴리머 100mol%에 대하여 일반적으로 10mol% 미만, 예를 들면 1.0%~5.0mol%이다. 코모노머는 예를 들면 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 아세트산비닐, 메타크릴산메틸, 스티렌, 또는 다른 모노머 중 1종 이상일 수 있다. 이러한 폴리머 또는 코폴리머는 단일 부위 촉매를 포함하는 임의의 적합한 촉매를 이용하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 폴리머는 그 전체가 참조에 의해 본 발명에 도입된 미국 특허 No. 5,084,534에 개시되어 있는 방법(예를 들면, 상기 특허의 실시예 27 및 실시예 41에 개시되어 있는 방법)에 의해 제조할 수 있다.

[0038] 일 실시형태에 있어서, 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머의 양은 예를 들면 막을 제조하는데 사용되는 폴리머의 전체 중량에 대하여 예를 들면 약 1.0중량%~30.0중량% 또는 1.0중량%~20.0중량%, 예를 들면 약 4.0중량%~17.0중량%, 또는 약 8.0중량%~약 13.0중량% 등 1.0중량% 이상일 수 있다.

[0039] Tm은 JIS K7122에 따라 하기와 같이 측정한다. 제 1 폴리에틸렌의 시료를 210℃에서 용융 프레스되는 두께 0.5mm의 성형물로서 조제하고, 이어서 약 25℃의 온도에 노출시키면서 약 24시간 동안 보존한다. 이어서, 시료를 시차 주사 열량계(Pyris Diamond DSC, Perkin Elmer, Inc. 제품)의 시료 홀더에 넣고, 질소 분위기 중에서 25℃의 온도에 노출시킨다. 이어서, 시료를 230℃의 온도에 도달할 때까지 10℃/분의 속도로 상승하는 온도에 노출시킨다(제 1 가열 사이클). 시료를 230℃의 온도에 1분간 노출시키고, 이어서 30℃의 온도에 도달할 때까지 10℃/분의 속도로 저하하는 온도에 노출시킨다. 시료를 30℃의 온도에 1분간 노출시키고, 이어서 230℃의 온도에 도달할 때까지 10℃/분의 속도로 상승하는 온도에 노출시킨다(제 2 가열 사이클). DSC는 제 2 가열 사이클 동안에 시료에의 열류량을 기록한다. Tm은 30℃~200℃의 온도 범위에 있어서 DSC에 의해 기록되는 시료에의 열류량이 최대일 때의 온도이다. 폴리에틸렌은 주 피크에 인접한 제 2 융해 피크, 및/또는 용융 종점 전이를 나타내어도 좋지만, 본 발명의 목적을 위해서는 이러한 제 2 융해 피크는 이들 피크 중 가장 높은 것을 Tm으로 간주하여 단일 융점으로서 함께 고려된다.

[0040] 일 실시형태에 있어서, 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머는 120.0℃~126.0℃, 또는 120.5℃~124.5℃, 또는 121.0℃~124.0℃ 등 120.0℃~128.0℃ 범위의 Tm을 갖는다. 다른 실시형태에 있어서는 폴리에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머는 122.0℃~126.0℃ 범위의 Tm을 갖는다.

[0041] 또한, P1, P2, 및/또는 P3은 130℃를 초과하는 Tm, 약 2.0×10^{5}~약 0.95×10^{6} 범위의 Mw, 약 2~약 100 범위의 MWD를 갖는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)도 포함해도 좋다. 특정의 이들 HDPE는 탄소 원자 10,000개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 가질 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 약 2.0×10^{5}~약 9×10^{5}, 예를 들면 약 4×10^{5}~약 6×10^{5} 범위의 Mw 및 약 3~약 10의 MWD를 갖는 HDPE가 선택된다. 일 실시형태에 있어서, 탄소 원자 10,000개당 0.1 이하, 또는 탄소 원자 10,000개당 0.10 이하, 예를 들면 탄소원자 10,000개당 0.05~0.14 범위(예를 들면, 측정의 검출 한계 미만)의 말단 불포화기량을 갖는 HDPE가 선택된다.

[0042] 또한, P1, P2, 및/또는 P3은 130℃를 초과하는 Tm, 약 2.0×10^5~약 0.95×10^6 범위의 Mw, 약 2~약 100 범위의 MWD를 갖고, 또한 탄소 원자 10,000개당 0.20 이상의 말단 불포화기량을 갖는 HDPE를 포함할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, HDPE는 탄소 원자 10,000개당 0.30 이상, 또는 탄소 원자 10,000개당 0.50 이상, 예를 들면 탄소 원자 10,000개당 0.7~10 범위의 말단 불포화기량을 갖는다. 본 발명에서 사용되는 HDPE의 비한정적인 예로는 약 3.0×10^5~약 7.0×10^5 범위, 예를 들면 약 7.0×10^5의 Mw 및 약 4~약 50의 MWD를 갖는 것이 있다.

[0043] 본 발명에 있어서 유용한 HDPE는 폴리에틸렌 호모폴리머, 또는 예를 들면 소량, 예를 들면 5mol% 이하의 1개 이상의 α-올레핀 코모노머를 함유하는 것 등의 코폴리머일 수 있다. α-올레핀 코모노머는 에틸렌이 아니고, 바람직하게는 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 아세트산비닐, 메타크릴산메틸, 또는 스티렌, 또는 그들의 조합이다. 폴리머는 예를 들면 Ziegler-Natta 또는 단일 부위 중합 촉매를 사용한 프로세스로 제조할 수 있지만, 이것은 필수적인 것은 아니다. 말단 불포화기량은 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO97/23554에 기재되어 있는 절차에 따라서 측정할 수 있다.

[0044] 소정 실시형태에 있어서, P1, P2, 및/또는 P3은 약 1.0×10^6~약 5.0×10^6의 Mw 및 약 2~약 100의 MWD를 갖는 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)을 더 포함해도 좋다. 본 발명에서 사용되는 이들 UHMWPE의 비한정적인 예로는 약 1.0×10^6~약 3.0×10^6, 예를 들면 약 2.0×10^6의 Mw 및 약 2~약 50, 바람직하게는 약 4~15의 MWD를 갖는 것이 있다. 본 발명에 있어서 유용한 UHMWPE로는 폴리에틸렌 호모폴리머, 또는 예를 들면 소량, 예를 들면 약 5mol% 이하의 1개 이상의 α-올레핀 코모노머를 함유하는 코폴리머 등의 코폴리머가 열거된다. α-올레핀 코모노머는 에틸렌이 아니고, 예를 들면 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 아세트산비닐, 메타크릴산메틸, 또는 스티렌, 또는 그들의 조합일 수 있다. 이러한 코폴리머는 단일 부위 촉매, Zeigler-Natta 촉매를 이용하여, 또는 다른 중합법에 의해 제조할 수 있다.

[0045] P2는 일반적으로 폴리프로필렌, 바람직하게는 약 5.0×10^5를 초과하고, 전형적으로는 1.0×10^6를 초과하는 Mw를 갖는 폴리프로필렌을 포함한다. 특정 실시형태에 있어서, 폴리프로필렌은 약 7.5×10^5~약 1.5×10^6 범위의 Mw를 갖는다. 일 실시형태에 있어서, 폴리프로필렌은 약 1~약 100, 예를 들면 약 1.5~약 50, 또는 약 2~약 6 범위의 MWD; 및/또는 110J/g 이상, 예를 들면 112J/g~120J/g, 또는 114J/g~116J/g의 융해열("ΔHm")을 갖는다. ΔHm은 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942에 기재되어 있는 바와 같이 JIS K7122에 따른 시차 주사 열량 측정을 이용하여 측정한다. 폴리프로필렌은 예를 들면 (i) 프로필렌 호모폴리머 또는 (ii) 프로필렌과 코모노머의 코폴리머 중 1개 이상일 수 있다. 코폴리머는 랜덤 코폴리머 또는 블록 코폴리머일 수 있다. 코모노머는 예를 들면 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 아세트산비닐, 메타크릴산메틸, 및 스티렌 등의 α-올레핀; 및 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔 등의 디올레핀 중 1개 이상일 수 있다. 코모노머를 사용하는 경우에 코모노머는 예를 들면 코폴리머 100mol%에 대하여 10mol% 이하의 소량으로 존재한다. 선택적으로, 폴리프로필렌은 이하의 특성: (i) 폴리프로필렌은 이소택틱이다; (ii) 폴리프로필렌은 230℃의 온도 및 $25초^{-1}$의 변형 속도에 있어서 적어도 약 50,000Pa·초의 신장 점도를 갖는다; (iii) 폴리프로필렌은 적어도 약 160℃의 융해 피크(제 2 융해)를 갖는다; 그리고/또는 (iv) 폴리프로필렌은 약 230℃의 온도 및 $25초^{-1}$의 변형 속도에서 측정하는 경우에 적어도 약 15의 Trouton비를 갖는다 중 1개 이상을 갖는다.

[0046] 폴리에틸렌의 Mw 및 Mn은 시차 굴절률 검출기(DRI)를 구비한 고온 사이즈 배제 크로마토그래피, 즉 "SEC"(GPC PL 220, Polymer Laboratories)를 이용하여 측정한다. 3개의 PLgel Mixed-B 컬럼(Polymer Laboratories 제품)을 사용한다. 공칭 유량은 0.5㎤/분이고, 공칭 주입량은 300㎕이다. 트랜스퍼 라인, 컬럼, 및 DRI 검출기가 145℃로 유지된 오븐 내에 포함되었다. 측정은 "Macromolecules, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820(2001)"에 개시되어 있는 절차에 따라 이루어진다.

[0047] 사용되는 GPC 용매는 약 1000ppm의 부틸화히드록시톨루엔(BHT)을 함유하는 여과된 Aldirch 시약 등급의 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)이다. TCB을 SEC에 도입하기 전에 온라인 탈기 장치로 탈기한다. 폴리머 용액은 건조 폴리머를 유리 용기에 넣고, 소망량의 상기 TCB 용매를 첨가하고, 이어서 이 혼합물을 160℃에서 약 2시간 동안 연속 교반하면서 가열함으로써 조제된다. UHMWPE 용액의 농도는 0.25~0.75mg/ml이다. 시료 용액은 GPC에 주입하기 전에 모델 SP260 Sample Prep Station(Polymer Laboratories 제품)을 이용하여 2㎛ 필터로 오프라인 여과한다.

[0048] Mp가 약 580~약 10,000,000 범위인 17종의 각각의 폴리스티렌 표준을 이용하여 작성한 검량선으로 컬럼 세트의 분리 효율을 교정하고, 이것을 검량선의 작성에 사용한다. 폴리스티렌 표준은 Polymer Laboratories(Amherst,

MA)로부터 얻는다. 각각의 PS 표준에 대해서 DRI 신호에 있어서의 피크에서의 저장 용량을 기록하고, 이 데이터 세트를 2차 다항식에 대입함으로써 검량선(log Mp vs. 저장 용량)을 작성한다. Wave Metrics, Inc. 제품인 IGOR Pro를 이용하여 시료를 분석한다.

[0049] 폴리프로필렌의 Mw 및 Mn은 그 전체가 참조에 의해 본 발명에 도입된 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942에 개시되어 있는 방법으로 측정한다.

[0050] 다층 미세다공막을 제조하는데 사용되는 희석제

[0051] 제 1 희석제, 제 2 희석제, 및 제 3 희석제는 예를 들면 노난, 데칸, 데칼린, p-크실렌, 운데칸, 도데칸 등의 지방족, 지환식, 또는 방향족 탄화수소 중 1개 이상; 유동 파라핀; 및 상술의 탄화수소와 동일한 정도의 비점을 갖는 미네랄 오일 증류물일 수 있다. 필수적인 것은 아니지만, 제 1 희석제, 제 2 희석제, 및 제 3 희석제는 동일할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 희석제는 압출물을 제조하는데 사용되는 비휘발성 액체 용매이다. 희석제의 점도는 25℃의 온도에서 측정하는 경우, 일반적으로 약 30cSt~약 500cSt, 또는 약 30cSt~약 200cSt 범위이다. 점도의 선택은 특별하게 중요한 것은 아니지만, 25℃에 있어서의 점도가 약 30cSt 미만인 경우에는 폴리머와 희석제의 혼합물에 거품이 발생할 수 있고, 그 결과 배합이 곤란해진다. 한편, 점도가 약 500cSt를 초과하는 경우에는 압출물로부터 용매를 제거하는 것이 보다 곤란해질 수 있다.

[0052] 일 실시형태에 있어서, 압출물 중의 희석제의 총량은 예를 들면 압출물의 중량에 대하여 약 25중량%~약 80중량%, 또는 60중량%~80중량% 범위일 수 있고, 나머지가 압출물을 제조하는데 사용되는 폴리머이다. 다른 실시형태에 있어서, 압출물은 약 65중량%~80중량%, 또는 70중량%~75중량% 범위의 양의 희석제를 함유한다.

[0053] 압출물 및 미세다공막은 무기종(규소 및/또는 알루미늄 원자를 함유하는 종 등) 및/또는 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942 및 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 기재되어 있는 폴리머 등의 내열성 폴리머를 함유할 수 있지만, 이들은 필수적인 것은 아니다. 일 실시형태에 있어서, 압출물 및 막은 이러한 물질을 실질적으로 포함하지 않는다. 이 문장에 있어서의 실질적으로 포함하지 않는다는 것은 미세다공막 중의 이러한 물질의 양이 압출물을 제조하는데 사용되는 폴리머의 전체 중량에 대하여 1중량% 미만이다라는 것을 의미한다.

[0054] 최종 미세다공막은 일반적으로 압출물을 제조하는데 사용되는 폴리머를 포함한다. 처리 동안에 도입되는 소량의 희석제 또는 다른 종도 일반적으로 미세다공성 폴리올레핀막의 중량에 대하여 1중량% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 처리 동안에 폴리머의 분자량의 소량의 저하가 발생할 수 있지만, 이것은 허용 가능하다. 일 실시형태에 있어서, 처리 동안에 분자량의 저하가 존재하는 경우, 이것은 막 중의 폴리머의 MWD의 값과 압출 전의 폴리머의 MWD의 차이, 예를 들면 약 10% 이하, 또는 약 1% 이하, 또는 약 0.1% 이하의 차이를 야기한다.

[0055] [3] 다층 미세다공성 폴리올레핀막의 제조 방법

[0056] 일 실시형태에 있어서, 다층 미세다공막은 미세다공막의 외층을 구성하는 제1 미세다공층 및 제 3 미세다공층, 및 제 1 층과 제 3 층의 사이에 위치하는 제 2 층을 포함한다. 제 1 층은 P1로부터 제조되고, 제 2 층은 P2로부터 제조되며, 제 3 층은 P3으로부터 제조된다.

[0057] 다층막을 제조하기 위한 한 방법은 (a) 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^3~4.0×10^5 범위의 Mw를 갖는 제 1 폴리머를 적어도 포함하는 적어도 P1과 적어도 1종의 제 1 희석제를 혼합하는 공정, 및 (b) 적어도 바람직하게는 폴리프로필렌을 포함하는 P2와 적어도 1종의 제 2 희석제를 혼합하는 공정을 포함한다. 3층의 막이 소망되는 경우, 이러한 방법은 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^3~4.0×10^5 범위의 Mw를 갖는 제 1 폴리머를 적어도 포함하는 적어도 P3과 적어도 제 3 희석제를 혼합하는 공정을 포함한다.

[0058] 또한, 상기 방법은 P2와 제 2 희석제의 조합의 적어도 일부를 공압출하면서 P1과 제 1 희석제의 조합의 적어도 일부를 적어도 1개의 다이를 통해 공압출하여 각각 P1 및 P2를 함유하는 제 1 층 및 제 2 층을 갖는 다층 압출물을 형성하는 것도 포함한다. 3층의 막을 형성하는 경우, P3과 제 3 희석제의 조합의 적어도 일부를 적어도 1개의 다이를 통해 공압출하여 P2를 포함하는 제 2 층이 제 1 층과 제 3 층의 사이에 위치하도록 제 3 층을 형성하고; 선택적으로, 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^3~4.0×10^5 범위의 Mw를 갖는 제 1 폴리머의 총량은 P1의 중량에 대하여 1.0~50중량% 범위이다.

[0059] 상기 방법은 제 1 희석제, 제 2 희석제, 및 제 3 희석제의 적어도 일부를 압출물로부터 제거하여 다층 미세다공막을 제조하는 공정을 더 포함한다. 막의 가로(TD) 방향으로의 크기는 제 1 건조 폭이라고 칭할 수 있고, 막의 기계 방향(MD)으로의 크기는 제 1 건조 길이라고 칭할 수 있다. 필요에 따라 상기 방법은 건조 압출물을 제 1

건조 길이는 변화시키지 않고, 제 1 건조 폭으로부터 약 1.1~약 1.6 범위의 배율로 제 1 건조 폭보다 넓은 제 2 건조폭으로 가로 방향으로 연신하여 연신막을 제작하는 공정을 더 포함할 수 있다. 연신은 건조 압출물을 116℃~130℃의 온도, 예를 들면 118℃~129℃의 온도에 노출시키면서 행할 수 있다.

[0060] 미세다공막의 제조에 있어서 일반적으로 유용한 추가의 공정을 선택적으로 사용할 수 있다. 예를 들면, 선택적인 압출물 냉각 공정, 선택적인 압출물 연신 공정, 선택적인 열용매 처리 공정, 선택적인 열처리 공정, 선택적인 전리 방사선에 의한 가교 공정, 및 선택적인 친수성 처리 공정 등 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942 및 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 기재되어 있는 것은 필요에 따라 행할 수 있다. 이들 선택적 공정의 수도 순서도 중요한 것은 아니다.

[0061] (1) 및 (2) 폴리머와 희석제의 혼합

[0062] 상술한 폴리머는 예를 들면 건조 혼합 또는 용융 블렌딩에 의해 혼합할 수 있고, 이어서 이 혼합물을 적절한 희석제(또는 희석제의 혼합물)와 혼합하여 폴리머와 희석제의 혼합물을 제조할 수 있다. 또한, 폴리머(1개 또는 복수개)와 희석제는 단일 공정으로 혼합할 수 있다. 제 1 희석제, 제 2 희석제, 및 제 3 희석제는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 예를 들면 동일하거나 상이한 유동 파라핀이다. 희석제가 1종 이상의 폴리머에 대한 용매인 경우, 혼합물은 폴리머 용액이라고 칭할 수 있다. 혼합물은 1종 이상의 항산화제 등의 첨가제를 함유할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 이러한 첨가제의 양은 폴리머 용액의 중량에 대하여 1중량%를 초과하지 않는다. 혼합 조건, 압출 조건 등의 선택은 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 개시되어 있는 바와 동일할 수 있다.

[0063] (3) 압출

[0064] 일 실시형태에 있어서, 혼합된 폴리머와 희석제를 압출기로부터 다이로 안내한다.

[0065] 압출물 또는 냉각 압출물(후술)은 연신 공정 후에 바람직한 두께를 갖는 최종막을 제조하기 위해 적절한 두께를 가져야 한다. 예를 들면, 압출물은 약 0.2mm~2mm, 또는 1.2mm~1.8mm 범위의 두께를 가질 수 있다. 이 압출을 실행하기 위한 처리 조건은 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942 및 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 개시되어 있는 바와 동일할 수 있다. MD는 압출물이 다이로부터 제조되는 방향으로 정의된다. TD는 MD 및 압출물의 두께 방향 양쪽에 대하여 수직인 방향으로 정의된다. 압출물은 다이로부터 연속적으로 제조될 수 있고, 또는 예를 들면 배치 프로세싱의 경우와 같이 불연속적으로 제조될 수도 있다. TD 및 MD의 정의는 배치 프로세싱 및 연속 프로세싱 모두에서 동일하다. 압출물은 (a) P1(그리고, 선택적으로 HDPE 및/또는 UHMWPE)과 제 1 희석제의 조합, (b) P2(그리고, 선택적으로 HDPE 및/또는 UHMWPE)와 제 2 희석제, 및 (c) P3(그리고, 선택적으로 HDPE 및/또는 UHMWPE)과 제 3 희석제를 공압출함으로써 제조할 수 있지만, 이것은 필수적인 것은 아니다. 상기 조성물의 층상 압출물을 제조할 수 있는 임의의 방법, 예를 들면 적층을 사용할 수 있다. 적층을 이용하여 막을 제조하는 경우, 희석제(1종 또는 복수종)는 적층의 전 또는 후에 제거할 수 있다.

[0066] 선택적 냉각

[0067] 필요에 따라서, 다층 압출물을 15℃~25℃ 범위의 온도에 노출시켜 냉각 압출물을 형성할 수 있다. 냉각 속도는 특별하게 중요한 것은 아니다. 예를 들면, 압출물은 압출물의 온도(냉각된 온도)가 압출물의 겔화 온도와 거의 동일하게(또는 그 이하) 될 때까지 적어도 약 30℃/분의 냉각 속도에서 냉각될 수 있다. 냉각 처리 조건은 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174 및 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942에 개시되어 있는 바와 동일할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 냉각 압출물은 1.2mm~1.8mm, 또는 1.3mm~1.7mm 범위의 두께를 갖는다.

[0068] 선택적 연신

[0069] 필요에 따라서, 압출물 또는 냉각 압출물을 적어도 한 방향(예를 들면, MD 또는 TD 등 적어도 하나의 평면 방향)으로 연신하여 연신 압출물을 제조할 수 있다. 예를 들면, 압출물을 약 110℃~120℃, 예를 들면 112℃~118℃, 또는 113℃~115℃ 범위의 온도에 노출시키면서 가로 방향 및 기계 방향으로 동시에 4~6 범위의 배율로 연신할 수 있다. 바람직한 연신 방법은 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174 및 PCT 특허 공개 No. WO2007/13294에 기재되어 있다. 필수적인 것은 아니지만, MD 및 TD 배율은 동일할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 연신 배율은 MD 및 TD에 있어서 5로 동일하고, 연신 온도는 115.0℃이다. 다른 실시형태에 있어서, 연신 배율은 MD 및 TD에 있어서 5로 동일하고, 연신 온도는 113.0℃이다.

[0070] (4) 희석제의 제거

[0071] 희석제의 적어도 일부를 연신 압출물로부터 제거(또는 치환)하여 막을 형성한다. 예를 들면, PCT 특허 공개 No.

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

[0072] 일 실시형태에 있어서, 세정 용매 등의 임의의 잔존 휘발종의 적어도 일부를 희석제 제거 후 임의의 시점에서 막으로부터 제거할 수 있다. 가열 건조, 송풍 건조(공기 이동) 등의 종래 방법을 포함하는 세정 용매를 제거할 수 있는 임의의 방법을 사용할 수 있다. 세정 용매 등의 휘발종을 제거하기 위한 처리 조건은 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174 및 PCT 특허 공개 No. WO2007/132942에 개시되어 있는 바와 동일할 수 있다.

[0073] (5) 선택적인 막의 연신(건조 배향)

[0074] 막을 연신하여 연신막을 제조할 수 있다. 이 공정의 개시시에 막은 MD로의 최초 크기(제 1 건조 길이) 및 TD로의 최초 크기(제 1 건조 폭)를 갖는다. 막을 제 1 건조 길이는 변화시키지 않고, 제 1 건조 폭으로부터 약 1.1~약 1.6(예를 들면, 1.20~1.40) 범위의 배율로 제 1 건조 폭보다 넓은 제 2 건조 폭으로 TD로 연신한다. 연신은 건조 압출물을 116℃~130℃, 예를 들면 118℃~129℃ 또는 118℃~125℃ 범위의 온도에 노출시키면서 행할 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 연신은 118.5℃~119.0℃에서 행한다. 건조 연신은 일반적으로 건조막을 Tm 이하, 예를 들면 약 Tcd-30℃~Tm 범위의 온도에 노출시키면서 행하고, 이 공정에 적절한 Tm은 사용되는 폴리머 중에서 가장 낮은 Tm을 갖는 폴리머의 Tm이다. 막이 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 층 및 제 3 층, 및 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치하는 폴리프로필렌을 포함하는 제 2 층을 갖는 다층막인 실시형태에 있어서, 연신 온도는 일반적으로 약 70℃~약 135℃, 예를 들면 약 80℃~약 132℃, 예를 들면 125℃~132℃ 또는 128℃~131℃ 범위의 온도에 막을 노출시키면서 행한다.

[0075] 본 발명에서 사용되는 용어 "제 1 건조 폭"은 건조 압출물의 건조 배향 개시 전의 가로 방향으로의 크기를 나타낸다. 용어 "제 1 건조 길이"는 건조 압출물의 건조 배향 개시 전의 기계 방향으로의 크기를 나타낸다.

[0076] 연신 속도는 TD에 있어서 바람직하게 1%/초 이상이다. 연신 속도는 바람직하게는 2%/초 이상, 보다 바람직하게는 3%/초 이상, 예를 들면 2%/초~10%/초 범위이다. 특별하게 중요한 것은 아니지만, 연신 속도의 상한은 일반적으로 약 50%/초이다.

[0077] (6) 선택적으로 제어된 폭의 축소

[0078] 건조 연신에 이어서, 건조막에 제 2 건조 폭으로부터 제 3 폭으로의 제어된 폭의 축소를 실시하고, 제 3 건조 폭은 제 1 건조 폭~제 1 건조 폭의 약 1.3배 범위이다. 일 실시형태에 있어서, 각각 제 1 폭에 대하여 제 2 건조 폭은 1.4배 넓고, 제 3 폭은 1.2배 넓다. 폭의 축소는 일반적으로 막을 Tcd-30℃ 이상이지만 Tm 미만인 온도에 노출시키면서 행한다. 이 공정에 적절한 Tm은 사용되는 폴리머 중에서 가장 낮은 Tm을 갖는 폴리머의 Tm이다. 예를 들면, 폭의 축소 동안에 막을 약 70℃~약 135℃, 예를 들면 약 116℃~약 132℃, 예를 들면 약 118℃~약 119℃ 범위의 온도에 노출시킬 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 막 폭의 축소는 막을 Tm 미만의 온도에 노출시키면서 행한다. 일 실시형태에 있어서, 제 3 건조 폭은 제 1 건조 폭의 1.0배~제 1 건조 폭의 약 1.6배, 예를 들면 1.2~1.5배 범위이다.

[0079] 제어된 폭의 축소 동안에 막을 TD 연신 동안에 막이 노출되는 온도 이상의 온도에 노출시키는 것은 최종막의 내열 수축성을 보다 증가시킨다고 생각된다.

[0080] 선택적 열고정

[0081] 선택적으로, 희석제의 제거 후, 예를 들면 건조 연신 후, 제어된 폭의 축소, 또는 그 양쪽의 후에 막을 1회 이상 열처리(열고정)한다. 열고정은 결정을 안정화하여 막 중에 균일한 박층을 형성하는 것으로 생각된다. 일 실시형태에 있어서, 열고정은 Tcd~Tm 범위의 온도에 막을 노출시키면서 행하고, 이 공정에 적절한 Tm은 사용되는 폴리머 중에서 가장 낮은 Tm을 갖는 폴리머의 Tm이며, 예를 들면 약 116℃~약 125℃, 또는 약 118.5℃~약 119.0℃ 등 약 100℃~약 135℃ 범위의 온도이다. 일반적으로, 열고정은 막 중에 균일한 박층을 형성하는데 충분한 시간, 예를 들면 1~600초 범위의 시간 동안 행한다. 일 실시형태에 있어서, 열고정은 종래의 열고정 "열적 고정" 조건 하에 실시한다. 용어 "열적 고정"은 예를 들면 열고정 동안에 텐터 클립을 사용하여 막의 둘레를 고정함으로써 막의 길이 및 폭을 실질적으로 일정하게 유지하면서 행하는 열고정을 나타낸다.

[0082] 선택적으로, 열고정 공정 후에 어닐링 처리를 행할 수 있다. 어닐링은 막에 하중을 가하지 않는 열처리이고, 예를 들면 벨트 컨베이어를 구비한 가열 챔버 또는 에어 부유형 가열 챔버를 이용하여 행해도 좋다. 또한, 어닐링은 열고정 후에 텐터를 느슨하게 하여 연속적으로 행해도 좋다. 어닐링 동안에 막은 Tm 이하, 예를 들면 약 60

℃~약 Tm-5℃ 범위의 온도에 노출시킬 수 있다. 어닐링은 미세다공막에 향상된 투과도 및 강도를 제공하는 것으로 생각된다.

[0083] 선택적 열 롤러 처리, 열용매 처리, 가교 처리, 친수성 처리 및 코팅 처리를 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 기재되어 있는 바와 같이 필요에 따라 행할 수 있다.

[0084] 선택적으로, 어닐링 처리는 열고정 전, 열고정 동안, 또는 열고정 후에 행할 수 있다. 어닐링은 막에 부하를 가하지 않는 가열 처리이고, 예를 들면 벨트 컨베이어를 구비한 가열 챔버 또는 에어 부유형 가열 챔버를 이용하여 행할 수 있다. 어닐링은 예를 들면 열고정 후에 텐터를 느슨하게 하여 연속적으로 행할 수 있다. 어닐링 동안에 막이 노출되는 온도("어닐링 온도")는 예를 들면 약 116℃~125℃ 범위일 수 있다. 어닐링은 미세다공막에 향상된 열 수축 특성 및 강도를 제공하는 것으로 생각된다.

[0085] 선택적 열 롤러 처리, 열용매 처리, 가교 처리, 친수성 처리, 및 코팅 처리를 예를 들면 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 기재되어 있는 바와 같이 필요에 따라 행할 수 있다.

[0086] [4] 다층 미세다공막의 특성

[0087] 일 실시형태에 있어서, 다층 미세다공성 폴리에틸렌막은 130.5℃ 이하의 비교적 낮은 셧다운 온도 및 170.0℃ 이상의 파열 온도를 갖는다. 일 실시형태에 있어서, 막은 35℃/분의 속도로 가열을 실시하는 경우에 175℃ 이하, 예를 들면 150~160℃의 온도에서 1.0×10^4(Ω)(㎠)의 표면 임피던스를 얻을 수 있다. 막은 일반적으로 약 3㎛~약 200㎛, 또는 약 5㎛~약 50㎛, 바람직하게는 15㎛~약 30㎛ 범위의 두께를 갖는다. 또한, 언급된 막은 하기 특성 중 1개 이상을 가질 수 있다.

[0088] A. 130.5℃ 미만의 셧다운 온도

[0089] 미세다공막의 셧다운 온도는 그 전체가 참조에 의해 본 발명에 도입된 PCT 특허 공개 No. WO2007/052663에 개시되어 있는 방법에 의해 측정된다. 이 방법에 의하면, 미세다공막의 투기도를 측정하면서 상기 막을 증가하는 온도(5℃/분)에 노출시킨다. 미세다공막의 셧다운 온도는 미세다공막의 투기도(Gurley값)가 처음으로 100,000초/100㎤를 초과할 때의 온도로서 정의된다. 미세다공막의 투기도는 투기도 측정기(EGO-1T, Asahi Seiko Co., Ltd. 제품)를 이용하여 JIS P8117에 따라 측정한다. 일 실시형태에 있어서, 셧다운 온도는 126℃~130℃이다. 다른 실시형태에 있어서, 셧다운 온도는 128℃이다.

[0090] B. 700초/100㎤/20㎛ 이하의 정규화 투기도

[0091] 일 실시형태에 있어서, 막의 정규화 투기도(Gurley값)는 700초/100㎤/20㎛ 이하이다. 정규화 투기도는 JIS P8117에 따라 측정하고, 그 결과를 식 $A=20㎛\times(X)/T_1$을 이용하여 20㎛의 두께를 갖는 동등한 막의 투기도값에 대해 정규화하고, 여기에서 X는 실제 두께 T_1을 갖는 측정된 막의 투기도이고, A는 20㎛의 두께를 갖는 동등한 막의 정규화 투기도이다. 투기도값은 20㎛의 두께를 갖는 동등한 막에 대해 정규화되므로, 투기도값은 "초/100㎤/20㎛"의 단위로 나타내어진다. 일 실시형태에 있어서, 정규화 투기도는 400초/100㎤/20㎛~약 600초/100㎤/20㎛, 또는 150초/100㎤/20㎛~375초/100㎤/20㎛ 범위이다.

[0092] C. 약 3000mN/20㎛ 이상의 천공 강도

[0093] 천공 강도(20㎛ 막 두께에서의 값으로 환산)는 3000mN/20㎛ 이상이다. 천공 강도는 두께 T_1을 갖는 미세다공막을 말단이 구면인 지름 1mm(곡률 반경 R: 0.5mm)의 바늘로 2mm/초의 속도로 찔렀을 때에 측정되는 최대 하중으로서 정의된다. 천공 강도는 식 $S_2=1㎛\times(S_1)/T_1$을 이용하여 막의 두께 1㎛에서의 값에 정규화해도 좋고, 여기에서 S_1은 측정된 천공 강도이고, S_2는 정규화 천공 강도이며, T_1은 막의 평균 두께이다. 일 실시형태에 있어서 천공 강도는 300mN/20㎛ 이상이고, 다른 실시형태에서 천공 강도는 3750mN/20㎛ 이상이다.

[0094] D. 약 25%~약 80%의 다공도

[0095] 일 실시형태에 있어서, 막은 25% 이상, 예를 들면 약 25%~약 80%, 또는 30%~60% 범위의 다공도를 갖는다. 막의 다공도는 막의 실제 중량과 동일한 조성의 동등한 비다공막(동일한 길이, 폭, 및 두께를 갖는다고 하는 의미에서 동등)의 중량을 비교함으로써 종래법으로 측정한다. 이어서, 식: 다공도 %=100×(w2-w1)/w2를 이용하여 다공도를 구하고, 여기에서 "w1"은 미세다공막의 실제 중량이고, "w2"는 동일한 크기 및 두께를 갖는 동등한 비다공막의 중량이다.

[0096] E. 170℃ 이상의 파열 온도

[0097] 일 실시형태에 있어서, 막의 파열 온도는 170℃ 이상, 예를 들면 171℃~200℃, 또는 172℃~190℃ 범위이다. 파열 온도는 하기와 같이 측정한다. 5cm×5cm의 미세다공막을 각각 지름이 12mm인 원형의 개구부를 갖는 블록으로 샌드위칭하고, 지름이 10mm인 텅스텐카바이드 볼을 원형의 개구부 내의 미세다공막 상에 두었다. 이어서, 막을 5℃/분의 속도로 상승하는 온도에 노출시킨다. 막의 파열 온도는 볼이 최초에 막을 파열시킬 때의 온도로서 정의된다. 막의 파열 온도는 볼이 완전하게 시료를 관통하는 온도, 즉 시료가 파열하는 온도로서 정의된다.

[0098] 일 실시형태에 있어서, 파열 온도는 180℃~190℃ 범위이다. 막은 바람직하게 높은 파열 온도를 가지므로, 전기 자동차 및 하이브리드 전기 자동차에 동력을 공급하기 위해서 사용되는 전지 등의 고전력, 고용량 리튬 이온 전지에 있어서의 전지 세퍼레이터로서 사용하는데 바람직하다.

[0099] F. 멜트다운 온도

[0100] 멜트다운 온도는 하기 절차에 따라 측정한다: 3mm×50mm의 장방형의 시료를 시료의 장축이 TD와 일직선이 되고, 단축이 MD와 일직선이 되도록 미세다공막으로부터 잘라낸다. 이 시료를 척간 거리 10mm로 열기계 분석 장치(TMA/SS6000, Seiko Instruments, Inc. 제품)에 세팅하고, 즉 상부 척으로부터 하부 척까지의 거리가 10mm이다. 하부 척을 고정하고, 상부 척에서 시료에 19.6mN의 하중을 가한다. 척 및 시료를 가열할 수 있는 튜브에 봉입한다. 30℃에서 시작하여 튜브의 내부 온도를 5℃/분의 속도로 상승시키고, 19.6mN의 하중 하에 있어서의 시료 길이의 변화를 0.5초 간격으로 측정하고, 온도의 상승과 함께 기록한다. 온도는 200℃까지 상승시킨다. 시료의 멜트다운 온도는 시료가 파열되는 온도로서 정의되고, 일반적으로 170℃ 초과~약 200℃ 범위의 온도이다.

[0101] G. 5.5% 미만의 105℃에 있어서의 TD 및/또는 MD 열 수축률

[0102] 105℃에 있어서의 미세다공막의 직교면 방향(예를 들면, TD 및 MD)의 수축률은 하기와 같이 측정한다:

[0103] (i) 주위 온도에서의 미세다공막의 시험편의 크기를 MD 및 TD 양쪽에 대해 측정하고, (ii) 미세다공막의 시험편을 105℃의 온도에서 8시간 동안 부하를 가하지 않고 평형화시키고, 이어서 (iii) 막의 크기를 MD 및 TD 양쪽에 대해 측정한다. MD 또는 TD 중 어느 하나에 있어서의 열(또는 "열적") 수축비는 측정(i)의 결과를 측정(ii)의 결과로 나누고, 얻어진 몫을 백분율로 나타냄으로써 얻을 수 있다.

[0104] 일 실시형태에 있어서, 미세다공막은 1.0%~7.0%, 예를 들면 2.0%~4.0% 범위의 105℃에 있어서의 MD 및 TD 열 수축비를 갖는다.

[0105] H. 인장 강도

[0106] 일 실시형태에 있어서, 막은 90,000kPa 이상, 예를 들면 100,000~110,000kPa 범위의 MD 인장 강도, 및 75,000kPa, 예를 들면 80,000kPa~100,000kPa 범위의 TD 인장 강도를 갖는다. 인장 강도는 ASTM D-882A에 따라 MD 및 TD에 있어서 측정한다.

[0107] I. 100% 이상의 인장 신장

[0108] 인장 신장은 ASTM D-882A에 따라 측정한다. 일 실시형태에 있어서, 막의 MD 및 TD 인장 신장은 각각 150% 이상, 예를 들면 150%~350% 범위이다. 다른 실시형태에 있어서, 막의 MD 인장 신장은 예를 들면 150% ~250% 범위이고, TD 인장 신장은 예를 들면 150%~250% 범위이다.

[0109] J. 35℃/분의 급속 가열 하에서의 셀의 셧다운

[0110] 급속 가열 하에서의 셀의 셧다운은 하기 절차에 따라 간이 전지 셀을 조립함으로써 측정한다. Ni 호일(30mm×20mm)을 50mm(W)×80mm(L)×3mm(T)의 각각의 유리판 상에 두어 2개의 전극을 제조한다. 이들 2개의 전극 사이에 세퍼레이터를 1mol/L의 $LiPF_6$을 사용하여 리튬염, 에틸렌카보네이트, 및 디에틸카보네이트를 갖는 전형적인 전해질과 함께 둔다. 35℃/분의 속도로 가열하도록 제어된 200mm(W)×150mm(L)의 핫플레이트 상에서 셀을 가열하면서 셀의 AC 임피던스 및 셀의 표면 온도를 모니터한다. 임피던스가 최초로 1.0×10^4(Ω)(㎠)에 도달할 때에 셀의 셧다운 온도가 얻어진다.

[0111] [5] 전지 세퍼레이터

[0112] 일 실시형태에 있어서, 상기 다층 미세다공성 폴리올레핀막에 의해 형성된 전지 세퍼레이터는 약 3㎛~약 200㎛,

또는 약 5㎛~약 50㎛ 범위의 두께를 갖는다. 예를 들면, 전해질의 선택에 의해 세퍼레이터의 팽윤이 최종 두께를 200㎛를 초과하는 값으로 증가시킬 수도 있다.

[0113] [6] 전지

[0114] 본 발명의 미세다공막은 예를 들면 리튬 이온 1차 전지 및 2차 전지에 있어서의 전지 세퍼레이터로서 유용하다. 이러한 전지는 PCT 특허 공개 No. WO2008/016174에 기재되어 있다.

[0115] 전지는 1개 이상의 전기 부품 또는 전자 부품에의(또는 으로부터의) 전하의 소스(또는 싱크)로서 유용하다. 이러한 부품으로는 예를 들면 변압기 등을 포함하여 저항기, 콘덴서, 유도기 등의 수동 소자; 전동기 및 발전기 등의 전동 디바이스; 및 다이오드, 트랜지스터 및 집적 회로 등의 전자 디바이스가 열거된다. 이들 부품을 직렬 및/또는 병렬 전기 회로에서 전지에 접속시켜 전지 시스템을 형성할 수 있다. 회로는 직접적 또는 간접적으로 전지에 접속될 수 있다. 예를 들면, 전지에 의해 생성되는 전기 에너지는 1개 이상의 부품에 있어서 전기 에너지가 소멸 또는 축적되기 전에 (예를 들면, 2차 전지 또는 연료 전지에 의해) 전기 화학적으로 그리고/또는 (예를 들면, 발전기를 작동시키는 전동기에 의해) 전기 기계적으로 변환될 수 있다. 전지 시스템은 전동 공구 및 전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차를 구동하기 위한 전동기 등의 비교적 고전력의 디바이스에 동력을 공급하기 위한 전력원으로서 사용할 수 있다.

[0116] 본 발명은 이하의 비한정적인 실시형태를 포함한다.

[0117] 1. 층을 포함하는 미세다공막으로서:

[0118] 적어도 1개의 층은 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^{3}~4.0×10^{5}의 Mw를 갖는 제 1 폴리머를 포함하고, 막이 130.5℃ 이하의 셧다운 온도 및 170.0℃ 이상의 파열 온도를 갖는 미세다공막.

[0119] 2. 상기 실시형태 1에 있어서,

[0120] 제 1 폴리머는 115.0℃ 이상 130.0℃ 이하의 Tm을 갖는 폴리올레핀인 미세다공막.

[0121] 3. 상기 실시형태 1 또는 2에 있어서,

[0122] 제 1 폴리머는 121.0~125.0℃ 범위의 Tm을 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머이고, 적어도 막의 제 2 층이 5.0×10^{5} 이상의 Mw 및 150℃ 이상의 Tm을 갖는 폴리프로필렌을 포함하는 미세다공막.

[0123] 4. 상기 실시형태 1 또는 3에 있어서,

[0124] 700초/100㎤/20㎛ 이하의 투기도를 갖는 미세다공막.

[0125] 5. 상기 실시형태 3 또는 4에 있어서,

[0126] 막이 에틸렌/α-올레핀 코폴리머를 포함하는 제 3 층을 더 포함하고, 제 2 층은 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치하는 미세다공막.

[0127] 6. 상기 실시형태 1 또는 5에 있어서,

[0128] 제 1 층 및 제 3 층은 각각 제 1 층 또는 제 3 층의 중량에 대하여 3중량%~50중량%의 에틸렌/α-올레핀 코폴리머를 각각 독립적으로 포함하고, 제 2 층은 제 2 층의 중량에 대하여 40중량% 이하의 폴리프로필렌을 포함하는 미세다공막.

[0129] 7. 상기 실시형태 5 또는 6에 있어서,

[0130] 제 1 층 및 제 3 층은 각각 제 1 층 또는 제 3 층의 중량에 대하여 40.0중량%~97.0중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 0중량%~25.0중량%의 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 각각 독립적으로 더 포함하고, 제 2 층은 폴리에틸렌을 더 포함하는 미세다공막.

[0131] 8. 상기 실시형태 7에 있어서,

[0132] 제 2 층은 15.0중량%~40.0중량%의 폴리프로필렌, 0중량%~10.0중량%의 1.0×10^{6}을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 50.0중량%~85.0중량%의 1.0×10^{6} 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌(중량%는 제 2 층의 중량 기준)을 포함하는 미세다공막.

[0133] 9. 상기 실시형태 3~8 중 어느 하나에 있어서,

[0134] 에틸렌/α-올레핀 코폴리머는 약 1.0~5.0mol% 범위의 코모노머 함유량을 갖고, 코모노머가 헥센 또는 옥텐인 미세다공막.

[0135] 10. 상기 실시형태 3~9 중 어느 하나에 있어서,

[0136] 미세다공막이 약 50.0~약 7.00×10^2초/100㎠/20㎛ 범위의 정규화 투기도를 갖는 미세다공막.

[0137] 11. 상기 실시형태 1~10 중 어느 하나에 있어서,

[0138] 미세다공막이 35℃/분의 속도로 가열을 실시하는 경우에 175℃ 이하의 온도에서 1.0×10^4(Ω)(㎠)의 표면 임피던스가 얻어지는 미세다공막.

[0139] 12. 상기 실시형태 1~11 중 어느 하나에 있어서,

[0140] 미세다공막이 35℃/분의 속도로 가열을 실시하는 경우에 150℃~160℃의 온도에서 1.0×10^4(Ω)(㎠)의 표면 임피던스가 얻어지는 미세다공막.

[0141] 13. 상기 실시형태 1~12 중 어느 하나에 있어서,

[0142] 미세다공막이 3000mN/20㎛ 이상의 천공 강도 및 20~50%의 다공도를 갖는 미세다공막.

[0143] 14. 다층 미세다공막으로서:

[0144] 제 1 층 및 제 3 층은 각각 제 1 층 및 제 3 층의 중량에 대하여 20.0중량%~30.0중량%의 1.0×10^4~7.0×10^4의 Mw를 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머, 45.0중량%~70.0중량%의 1.0×10^6 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 0.0중량%~35.0중량%의 1.0×10^6을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 서로 독립적으로 포함하고, 제 1 층과 제 3 층의 사이에 위치하는 제 2 층은 20.0%~80.0중량%의 1.0×10^6의 Mw 및 110.0J/g을 초과하는 융해열을 갖는 폴리프로필렌, 0중량%~10.0중량%의 1.0×10^6을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 20.0중량%~70.0중량%의 1.0×10^6 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌(중량%는 제 2 층의 중량 기준)을 포함하고, 막이 130.5℃ 이하의 셧다운 온도 및 170.0℃ 이상의 파열 온도를 갖는 다층 미세다공막.

[0145] 15. 미세다공막의 제조 방법으로서:

[0146] a. ₩115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^3~4.0×10^5 범위의 Mw를 갖는 폴리머를 포함하는 적어도 제 1 폴리머와 적어도 1종의 제 1 희석제를 혼합하는 공정;

[0147] b. 1.0×10^6 이상의 Mw를 갖는 적어도 폴리프로필렌과 적어도 제 2 희석제를 혼합하는 공정;

[0148] c. 제 1 폴리에틸렌을 함유하는 제 1 층, 제 3 폴리에틸렌을 함유하는 제 2 층, 및 제 1 층과 제 3 층의 사이에 위치하는 폴리프로필렌을 함유하는 제 2 층을 갖는 다층 압출물을 제 1 폴리머와 폴리프로필렌과 희석제를 혼합한 것으로부터 형성하는 공정; 및

[0149] d. 제 1 희석제, 제 2 희석제, 및 제 3 희석제의 적어도 일부를 연신 다층 압출물로부터 제거해서 막을 제조하는 공정을 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0150] 16. 상기 실시형태 15에 있어서,

[0151] 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^3~4.0×10^5 범위의 Mw를 갖는 폴리머를 적어도 포함하는 제 3 폴리머와 적어도 1종의 제 3 희석제를 혼합하는 공정을 더 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0152] 17. 상기 실시형태 15 또는 16에 있어서,

[0153] 제 1 폴리머 및 제 3 폴리머는 폴리올레핀을 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0154] 18. 상기 실시형태 15~17 중 어느 하나에 있어서,

[0155] 제 1 폴리머는 121.0~125.0℃ 범위의 Tm을 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머를 포함하고, 제 2 폴리프로필렌은

5.0×10^5 이상의 Mw 및 150℃ 이상의 Tm을 갖는 폴리프로필렌을 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0156] 19. 상기 실시형태 15~18 중 어느 하나에 있어서,

[0157] 공정(d)의 전에 압출물을 연신하는 공정 및 공정(d) 동안 또는 후에 임의의 휘발종의 적어도 일부를 막으로부터 제거하는 공정을 더 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0158] 20. 상기 실시형태 16~19 중 어느 하나에 있어서,

[0159] (a) 제 1 희석제와 혼합한 제 1 폴리머의 양이 약 15~40중량% 범위이고, 제 1 희석제의 양이 85~60중량% 범위이며(중량%는 모두 제 1 폴리머와 제 1 희석제를 혼합한 것 기준);

[0160] (b) 제 3 희석제와 혼합한 제 3 폴리머의 양이 약 15~40중량% 범위이고, 제 3 희석제의 양이 85~60중량% 범위이며(중량%는 모두 제 3 폴리머와 제 3 희석제를 혼합한 것 기준); 그리고

[0161] (c) 제 2 희석제와 혼합한 폴리프로필렌의 양이 약 15~40중량% 범위이고, 제 2 희석제의 양이 85~60중량% 범위인(중량%는 모두 폴리프로필렌과 제 2 희석제를 혼합한 것 기준) 미세다공막의 제조 방법.

[0162] 21. 상기 실시형태 15~20 중 어느 하나에 있어서,

[0163] 다층 압출물이 1.0×10^6을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 더 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0164] 22. 상기 실시형태 15~21 중 어느 하나에 있어서,

[0165] 다층 압출물이 1.0×10^6 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 더 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0166] 23. 상기 실시형태 16에 있어서,

[0167] 제 1 층 및 제 3 층은 각각 제 1 층 및 제 3 층 내의 폴리올레핀의 전체 중량에 대하여 3.0~50.0중량%의 115.0℃~130.0℃ 범위의 Tm 및 5.0×10^3~4.0×10^5 범위의 Mw를 갖는 폴리머, 0~25.0중량%의 1.0×10^6을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 40.0~97.0중량%의 1.0×10^6 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 함유하고, 제 2 층은 제 2 층 내의 폴리올레핀의 전체 중량에 대하여 15.0~40.0중량%의 폴리프로필렌, 및 0~10.0중량%의 독립적으로 선택되는 1.0×10^6을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌, 및 50.0~85.0중량%의 1.0×10^6 이하의 Mw를 갖는 폴리에틸렌을 함유하고, 제 1 희석제, 제 2 희석제, 및 제 3 희석제가 동일한 미세다공막의 제조 방법.

[0168] 24. 상기 실시형태 23에 있어서,

[0169] 제 1 층 및 제 3 층 내의 1.0×10^6을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌은 제 2 층 내의 1.0×10^6을 초과하는 Mw를 갖는 폴리에틸렌과 동일한 미세다공막의 제조 방법.

[0170] 25. 상기 실시형태 15~24 중 어느 하나에 있어서,

[0171] 공정(c)에 이어서 다층 압출물을 냉각하는 공정을 더 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0172] 26. 상기 실시형태 25에 있어서,

[0173] 적어도 한 방향으로 막을 연신하는 공정을 더 포함하는 미세다공막의 제조 방법.

[0174] 27. 상기 실시형태 26에 있어서,

[0175] 막의 연신은 막을 90℃~135℃ 범위의 온도에 노출시키면서 행해지는 미세다공막의 제조 방법.

[0176] 28. 상기 실시형태 15~27 중 어느 하나에 기재된 미세다공막의 제조 방법에 의해 제조되는 다층막.

[0177] 29. 애노드, 캐소드, 전해질, 5.0×10^3~4.0×10^5의 Mw를 갖는 에틸렌/α-올레핀 코폴리머를 포함하는 다층 미세다공막을 포함하는 전지로서:

[0178] 막이 130.5℃ 미만의 셧다운 온도 및 170℃ 이상의 파열 온도를 갖고, 다층 미세다공막이 적어도 애노드를 캐소드로부터 분리하는 전지.

[0179] 30. 상기 실시형태 29에 있어서,

[0180] 전해질은 리튬 이온을 함유하고, 전지는 2차 전지인 전지.

[0181] 31. 상기 실시형태 29 또는 30에 있어서,

[0182] 전기적, 전기 화학적 및/또는 전기 기계적으로 전지에 접속되어서 전지 시스템을 형성하는 1개 이상의 저항성 성분 및/또는 반응성 성분을 더 포함하고, 이들 성분(1개 또는 복수개)의 전원의 소스 또는 싱크인 전지.

[0183] 32. 상기 실시형태 31에 있어서,

[0184] 적어도 1개의 성분이 전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차를 구동하기 위한 수단을 포함하는 전지 시스템.

[0185] 33. 상기 실시형태 31 또는 32에 있어서,

[0186] 상기 수단은 전동기 및/또는 전동기를 포함하고, 전지는 전동기에 전기적으로 접속되는 전지 시스템.

[0187] [7] 실시예

[0188] 본 발명은 하기 비한정적 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명될 것이다.

[0189] 실시예 1

[0190] (1) 제 1 폴리올레핀 용액의 조제

[0191] (a) 25.0중량%의 253g/10분의 멜트 인덱스(MI, ASTM D-1238, 조건 190℃/2.16kg(정식으로는 "조건(E)"로 공지되어 있고, 또한 I_2로서도 공지되어 있음)에 따라 결정), 2.5의 MWD, 및 122.0℃의 Tm을 갖는 폴리에틸렌(단일 부위 촉매를 사용하여 제조), (b) 57.0중량%의 5.6×10^5의 Mw 및 4.05의 MWD를 갖는 폴리에틸렌 수지(HDPE), 및 (c) 18.0중량%의 2.0×10^6의 Mw 및 5.1의 MWD를 갖는 폴리에틸렌 수지(UHMWPE)를 건식혼합함으로써 제 1 폴리머 조성물(P1)을 조제한다.

[0192] 상기에서 얻어진 제 1 폴리머 조성물 25중량%를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 75중량%의 유동 파라핀(40℃에서 50cSt)을 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하여 제 1 폴리머 용액을 조제한다. 중량%는 제 1 폴리머 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌드는 210℃ 및 200rpm에서 행한다.

[0193] (2) 제 2 폴리올레핀 용액의 조제

[0194] (a) 68.6중량%의 5.6×10^5의 Mw, 4.05의 MWD, 135℃의 Tc 및 100℃의 Tcd를 갖는 폴리에틸렌 수지(HDPE), (b) 1.4중량%의 2.0×10^6의 Mw 및 5.1의 MWD를 갖는 폴리에틸렌 수지(UHMWPE), 및 (c) 30중량%의 1.1×10^6의 Mw, 114J/g의 융해열, 및 5의 MWD를 갖는 폴리프로필렌 수지(%는 제2 폴리머 조성물의 중량 기준)를 건식 혼합함으로써 제 2 폴리머 조성물(P2)을 조제한다.

[0195] 30중량%의 P2를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 제 2 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 75중량%의 유동 파라핀(40℃에서 50cSt)을 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하여 제 2 폴리머 용액을 조제한다. 중량%는 제 2 폴리올레핀 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌드는 210℃ 및 200rpm에서 행한다.

[0196] (a) 25.0중량%의 253g/10분의 멜트 인덱스(MI, ASTM D-1238, 조건 190℃/2.16kg(정식으로는 "조건(E)"로 공지되어 있고, 또한 I_2로서도 공지되어 있음)에 따라 결정), 2.5의 MWD, 및 122.0℃의 Tm을 갖는 폴리에틸렌(단일 부위 촉매를 사용하여 제조), (b) 57.0중량%의 5.6×10^5의 Mw 및 4.05의 MWD를 갖는 폴리에틸렌 수지(HDPE), 및 (c) 18.0중량%의 2.0×10^6의 Mw 및 5.1의 MWD를 갖는 폴리에틸렌 수지(UHMWPE)를 건식혼합함으로써 제 3 폴리머 조성물(P3)을 조제한다.

[0197] 상기에서 얻어진 제 3 폴리머 조성물 25중량%를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 75중량%의 유동 파라핀(40℃에서 50cSt)을 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하여 제 3 폴리머 용액을 조제한다. 중량%는 제 3 폴리머 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌드는 210℃ 및 200rpm에서 행한다.

[0198] (3) 막의 제조

[0199] 제 1 폴리머 용액, 제 2 폴리머 용액, 제 3 폴리머 용액을 각각 2축 스크류 압출기로부터 3층 압출 T 다이에 공

급하고, 그로부터 압출하여 제 1 폴리머 용액층/제 2 폴리머 용액층/제 3 폴리머 용액층의 층 두께비가 45.3/9.4/45.3인 층상 압출물(적층물이라고도 칭함)을 제조한다. 또한, 제 1 층 및 제 3 층 내의 폴리머가 동일한 경우에는 제 1 폴리머 용액 또는 제 3 폴리머 용액만을 사용할 필요가 있고, 그 용액을 다이에 공급하여 2개의 압출기만을 사용하여 막을 제조해도 좋다. 압출물을 20℃로 제어된 냉각 롤러에 통과시키면서 냉각시켜 3층의 겔상 시트 형태의 압출물을 제조한다. 겔상 시트를 113℃의 온도("2축 연신 온도")에 노출시키면서 텐터 연신기로 MD 및 TD 각각 5배의 배율로 (동시에) 2축 연신한다. 연신된 3층의 겔상 시트를 20cm×20cm의 알루미늄 플레임에 고정하고, 25℃로 제어된 염화메틸렌의 배스에 3분간 침지해서 유동 파라핀을 제거하고, 실온의 기류에서 건조시켜 건조막을 제조한다. 이어서, 건조막을 건조 연신한다. 건조 연신 전의 건조막은 최초의 건조 길이(MD) 및 최초의 건조 폭(TD)을 갖는다. 우선, 건조막을 118.7℃의 온도("TD 연신 온도")에 노출시키면서 1.4배의 배율로 TD로 건조 연신하여 제 2 건조 길이를 얻는다. 막의 폭(MD)은 TD 건조 연신 동안 최초의 건조 폭과 거의 동일한 상태이다. TD 건조 연신에 이어서, 막을 118.7℃의 온도("폭 축소 온도")에 노출시키면서 제 2 건조 폭으로부터 1.2배의 최종 배율로의 제어된 폭의 축소(TD)를 실시하고, 최종 배율은 건조 연신의 개시시에 최초의 막의 폭 기준이다. 막의 길이(MD)는 폭의 축소 동안 제 2 건조 길이와 거의 동일한 상태이다. 이어서, 배치 연신기에 고정된 상태인 막을 10분간 118.7℃의 온도("열처리 온도")에 노출시키면서 열처리하여 최종 다층 미세다공막을 제조한다.

[0200] 실시예 2

[0201] 2축 연신 온도가 115.0℃이고; 118.9℃의 TD 연신 온도에서의 1.6배의 배율로의 TD 건조 연신인 것 이외에는 실시예 1을 반복한다.

[0202] 비교예 1

[0203] (1) 제 1 폴리올레핀 용액의 조제

[0204] (a) 68.6중량%의 5.62×10^5의 Mw, 4.05의 MWD, 135℃의 Tc 및 100℃의 Tcd를 갖는 제 1 폴리에틸렌 수지; (b) 1.4중량%의 1.95×10^6의 Mw 및 5.09의 MWD를 갖는 폴리에틸렌 수지; 및 (c) 30중량%의 1.1×10^6의 Mw, 114J/g의 융해열, 및 5.0의 MWD를 갖는 폴리프로필렌 수지(%는 제 1 폴리머 조성물의 중량 기준)를 건식 혼합함으로써 제 1 폴리올레핀 조성물을 조제한다.

[0205] 상기에서 얻어진 제 1 폴리올레핀 조성물 30중량%을 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 70중량%의 유동 파라핀(40℃에서 50cSt)을 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하여 제 2 폴리머 용액을 조제한다. 중량%는 제 1 폴리올레핀 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌드는 210℃ 및 200rpm에서 행한다.

[0206] (2) 제 2 폴리올레핀 용액의 조제

[0207] 상기와 동일한 방법으로 (a) 82중량%의 5.62×10^5의 Mw, 4.05의 MWD, 135℃의 Tm, 및 100℃의 Tcd를 갖는 제 1 폴리에틸렌 수지, 및 (b) 18중량%의 1.95×10^6의 Mw 및 5.09의 MWD를 갖는 폴리에틸렌 수지(%는 제 2 폴리올레핀 조성물의 중량 기준)를 건식 혼합함으로써 제 2 폴리올레핀 조성물을 조제한다.

[0208] 상기에서 얻어진 제 2폴리올레핀 조성물 25중량%를 58mm의 내경 및 42의 L/D를 갖는 강혼합형 2축 스크류 압출기 내에 충전하고, 70중량%의 유동 파라핀(40℃에서 50cSt)을 사이드 피더를 통해 2축 스크류 압출기에 공급하여 제 2 폴리올레핀 용액을 조제한다. 중량%는 제 2 폴리올레핀 용액의 중량 기준이다. 용융 블렌드는 210℃ 및 200rpm에서 행한다.

[0209] (3) 막의 제조

[0210] 제 1 폴리올레핀 용액, 및 제 2 폴리올레핀 용액을 각각 2축 스크류 압출기로부터 3층 압출 T 다이에 공급하고, 그로부터 압출하여 제 2 폴리올레핀 용액층/제 1 폴리올레핀 용액층/제 2 폴리올레핀 용액층의 층 두께비가 45.3/9.4/45.3인 층상 압출물(적층물이라고도 칭함)을 제조한다. 압출물을 20℃로 제어된 냉각 롤러에 통과시키면서 냉각시켜 3층의 겔상 시트 형태의 압출물을 제조한다. 겔상 시트를 115.5℃의 온도("2축 연신 온도")에 노출시키면서 텐터 연신기로 880%/분의 변형 속도로 MD 및 TD 각각 5배의 배율로 (동시에) 2축 연신 하기 전에 115.5℃로 129초간 가열한다. 연신된 겔상 시트를 95.0℃에서 16초간 열처리한다. 연신된 3층의 겔상 시트를 20cm×20cm의 알루미늄 플레임에 고정하고, 25℃로 제어된 염화메틸렌의 배스에 3분간 침지해서 유동 파라핀을

제거하고, 실온의 기류에서 건조시켜서 건조막을 제조한다.

[0211] 건조 연신 전의 건조 막은 최초의 건조 길이(MD) 및 최초의 건조 폭(TD)을 갖는다. 건조막을 127.3℃의 온도에 노출시키면서 1.6배의 배율로 TD로 건조 연신하여 제 2 건조 폭을 얻는다. 막의 길이(MD)는 TD 건조 연신 동안 최초의 건조 길이와 거의 동일한 상태이다. TD 건조 연신에 이어서, 막을 127.3℃의 온도("폭 축소 온도")에 노출시키면서 제 2 건조 폭으로부터 1.3배의 최종 배율로의 제어된 폭 축소(TD)를 실시하고, 최종 배율은 건조 연신의 개시시에 최초의 막의 폭 기준이다. 막의 길이(MD)는 폭의 축소 동안 제 2 건조 길이와 거의 동일한 상태이다. 이어서, 배치 연신기에 고정된 상태인 막을 127.3℃의 온도("열처리 온도")에 10분간 노출시키면서 열처리하여 최종 다층 미세다공막을 제조한다. 이어서, 건조막을 건조 연신한다.

[0212] 비교예 2

[0213] 비교예 2는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하는 건식법에 의해 제작된 시판 다층 세퍼레이터이다. 비교예 2의 세퍼레이터는 19.1㎛의 두께, 435의 정규화 투기도, 3.04kPa(310gf)의 천공 강도, 0%의 105℃에 있어서의 열수축률을 갖고, 176℃의 온도에서 1.0×10^{4}(Ω)(㎠)의 임피던스가 얻어진다.

표 1

[0214]

No.	실시예 1	실시예 2	비교예 1
압출물 층 강도(2) 층 두께비	(I)/(II)/(III) 45.3/9.4/45.3	(I)/(II)/(III) 45.3/9.4/45.3	(I)/(II)/(I) 45.3/9.4/45.3
겔상 시트의 연신 온도(℃) 배율(MD x TD)(3)	113 5 x 5	115 5 x 5	115.5 5 x 5
건조된 막의 연신 온도(℃) 배율(TD)	118.7 1.4	118.9 1.5	127.3 1.6
재연신된 막의 완화 온도(℃) 최종 배율(TD)	118.7 1.2	118.9 1.3	127.3 1.4
가열 세팅 처리 온도(℃) 시간(분)	118.7 10	118.9.0 10	127.3 10

표 2

[0215]

특성	실시예 1	실시예 2	비교예 1
두께 ㎛	25.5	20.9	25.0
정규화 투기도(초/100cc/20㎛)	472	356	267
다공도 %	37.9	37.1	46.2
천공 강도(mN/20㎛)	3903	3776	2323
인장 강도 MD, TD	10.1×10^4 10.4×10^4	9.61×10^4 10.1×10^4	10.8×10^4, 13.2×10^4
인장 신장 MD, TD (%)	155, 155	150, 145	199, 170
가열 수축(%) @ 105°C MD, TD	6.5, 2.9	6.7, 3.5	3.6, 1.0
온도 °C @ 1.0×10^4 (ohm)(cm^2)의 임피던스	157	159	164
셧다운 온도°C	128	128	134
파열 온도 °C	185	185	188

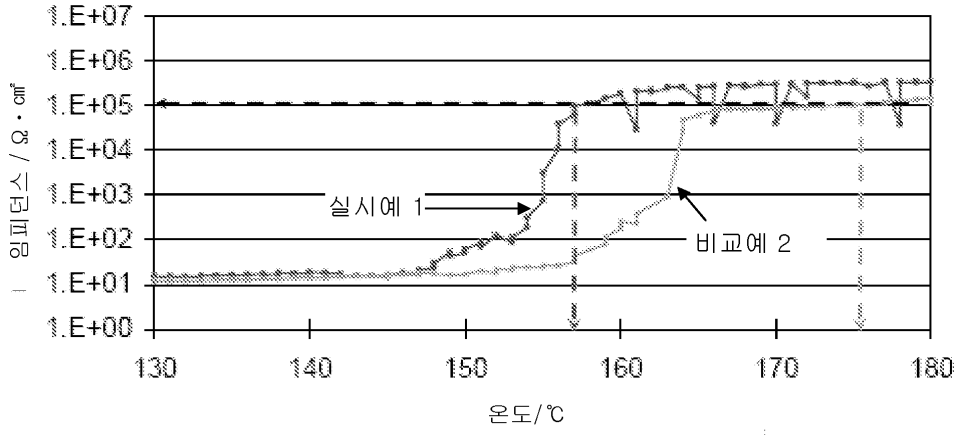
[0216] 표 2로부터, 실시예 1 및 실시예 2의 미세다공막은 128℃ 미만의 셧다운 및 185℃의 파열 온도를 포함하여 밸런스가 양호한 중요한 특성을 나타낸다는 것을 알았다. 비교예 1의 막과 비교하면, 본 발명의 실시예 1 및 실시예

2는 동일한 정도의 파열 온도를 유지하면서 보다 낮은 온도에서 셧다운한다. 또한, 실시예 1 및 실시예 2는 35 ℃/분의 비교적 급속한 가열 하에 비교예 1 및 비교예 2보다 상당히 낮은 온도에서 1.0×10^{4}(Ω)(㎠)의 표면 임피던스가 얻어진다.

[0217] 우선권 서류를 포함한 본 발명에서 인용한 모든 특허, 시험 순서, 및 기타 문헌은 참조에 의해 이러한 개시가 본 발명에 모순되지 않는 범위에서 완전하게 도입되고, 이러한 도입이 허용되는 모든 권한에 대해서 완전하게 갖추어진다.

[0218] 본 발명 중에 개시한 예시적 형태는 특정한 것에 대해서 기재하고 있지만, 각종 다른 변형 형태가 당업자에 있어서는 명확하고, 또한 당업자에 의해 본 개시의 정신 및 범위로부터 일탈하지 않고 용이하게 행하여질 수 있는 것이 이해될 것이다. 따라서, 본 발명에 첨부한 특허 청구 범위의 범위는 본 발명 중에 나타낸 실시예 및 설명에 한정되는 것은 아니고, 특허 청구 범위는 본 개시가 속하는 분야의 당업자에 의해 그 등가물로서 취급되는 모든 특징을 포함한 본 발명에 나타낸 특허 가능한 신규성이 있는 특징의 모두를 포함하는 것으로서 해석되는 것이 의도되어 있다.

[0219] 수치의 하한 및 수치의 상한이 본 발명 중에 열거되어 있을 경우, 모든 하한으로부터 모든 상한까지의 범위가 상정되어 있다.

도면

도면1