

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 10월 31일 (31.10.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/162291 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/05 (2010.01) B32B 27/32 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/003531
- (22) 국제출원일: 2013년 4월 24일 (24.04.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0043256 2012년 4월 25일 (25.04.2012) KR
- (71) 출원인: 에스케이씨 주식회사 (SKC CO., LTD.)
[KR/KR]; 440-300 경기도 수원시 장안구 정자동 633
번지, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 김수희 (KIM, Soo Hee); 429-768 경기도 시흥
시 함송로 63, 105-606, Gyeonggi-do (KR). 주재석 (JU,
Jae Seog); 443-747 경기도 수원시 영통구 영통로 154
번길 51-16, 305-1902, Gyeonggi-do (KR). 손양수 (SON,
Yang Soo); 463-808 경기도 성남시 분당구 미금일로 90
번길 11, 201-104, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 제일특허법인 (FIRSTLAW P.C.); 137-739 서
울시 서초구 양재동 275-7 트러스트타워, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

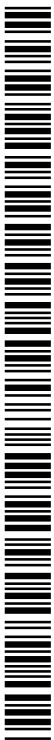
- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접
수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: LAMINATED POROUS FILM, METHOD FOR MANUFACTURING SAME AND SEPARATOR FOR SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 적층 다공성 필름, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지용 분리막

(57) Abstract: A laminated porous film having a structure in which at least two layers are laminated comprises a first resin layer including polypropylene resin and a beta-nucleating agent and a second resin layer including polyethylene resin and a wax having the melting point of at least 90° and crystallinity of at least 80%, and has excellent shutdown, breakdown, and air permeability. Thus, the present invention can be effectively used in a separator for a secondary battery and the like.

(57) 요약서: 폴리프로필렌 수지와 베타 결정핵제를 포함하는 제 1 수지층, 및 폴리에틸렌 수지와 용융온도가 90 도 이상 이고 결정도가 80% 이상인 왁스를 포함하는 제 2 수지층이 2층 이상 적층된 구조를 갖는 적층 다공성 필름은, 섯다운, 파 단 및 공기투과도가 우수하여, 이차전지용 분리막 등에 유용하게 사용될 수 있다.



WO 2013/162291 A1

적층 다공성 필름, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지용 분리막

기술분야

본 발명은 섯다운(SD; shutdown) 및 파단(BD; breakdown) 특성, 및 공

- 5 기투과도가 우수한 적층 다공성 필름, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지용 분리막에 관한 것이다.

배경기술

전지용 분리막은 크게 폴리프로필렌(PP) 단층 분리막, 폴리에틸렌(PE)

- 10 단층 분리막, 및 PE/PP 적층 분리막으로 나뉘어진다. PP 단층 분리막의 경우, 섯다운 특성은 비교적 저조한 반면, 파단 특성은 양호한 편이다. 이와는 반대로 PE 단층 분리막의 경우는 양호한 섯다운 특성과 저조한 파단 특성을 나타낸다.

한편, PE/PP 적층 구조의 분리막은 PP의 파단 성능과 PE의 섯다운 성

- 15 능을 모두 가지고 있어 상기 두 가지 제품의 단점을 상호 보완하기 위한 제품으로 최근에 많이 사용되고 있다. 일본 공개특허공보 제2010-61973호, 제 2010-61974호, 및 제 2010-120217호는 베타(β) 결정핵제를 사용한 PP 수지와 PE 수지를 주성분으로 하며, 변성 폴리올레핀 수지, 지환족 포화 탄화수소 수지 또는 그 변성체, 에틸렌계 공중합체 및 왁스로부터 섯되는 적어도 1종
- 20 을 포함하는 적층 다공성 필름을 개시하고 있다.

그러나, 이들 종래의 필름들은 PE 수지층에 첨가되는 열가소성 수지의 종류별 특성이 모두 달라 기존과 동일한 방법으로 적용시 분리막에 필요한 충

분한 공기투과도의 확보가 힘들고, 제조 공정에 있어서도 제한이 있다.

발명의 요약

따라서, 본 발명의 목적은 섀다운 및 파단 특성과 함께 공기투과도가
5 우수한 적층 다공성 필름, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지용 분리막
을 제공하는 것이다.

상기 목적에 따라, 본 발명은 1) 폴리프로필렌 수지와 β 결정핵제를 포
함하는 제 1 수지층; 및 2) 폴리에틸렌 수지와 용융온도(mp)가 90°C 이상이고
결정도(crystallinity)가 80% 이상인 왁스(wax)를 포함하는 제 2 수지층을, 2층
10 이상 적층된 구조로 포함하는 적층 다공성 필름을 제공한다.

또한, 본 발명은 a) 폴리프로필렌 수지에 β 결정핵제를 첨가하고 용융
혼련하여 제 1 수지를 제조하는 단계; b) 폴리에틸렌 수지에 용융온도가 90°C
이상이고 결정도가 80% 이상인 왁스(wax)를 첨가하고 용융 혼련하여 제 2 수
지를 제조하는 단계; c) 상기 제조된 제 1 수지 및 제 2 수지를 각각 압출하고
15 적층하여 제 1 수지층 및 제 2 수지층이 적층된 미연신 시트를 형성하는 단계;
및 d) 상기 제조된 미연신 시트를 연신하는 단계를 포함하는, 상기 적층 다공
성 필름의 제조방법을 제공한다.

또한 본 발명은 상기 적층 다공성 필름을 포함하는 이차전지용 분리막
을 제공한다.

20 본 발명에 따른 적층 다공성 필름은 섀다운 및 파단 특성과 함께 공기
투과도가 우수하여, 리튬 이차전지용 분리막 등에 유용하게 적용될 수 있다.

발명의 상세한 설명

적층 다공성 필름

5 이하, 본 발명의 적층 다공성 필름을 설명한다.

본 발명의 적층 다공성 필름은, 1) β 결정핵제를 포함하는 폴리프로필렌 수지로 이루어진 제 1 수지층; 및 2) 용융온도가 90℃ 이상이고 결정도가 80% 이상인 왁스를 포함하는 폴리에틸렌 수지로 이루어진 제 2 수지층을, 2층 이상 적층된 구조로 포함한다.

10

본 발명에서, 제 1 수지층에 포함되는 β 결정핵제는 N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복사미드, N,N'-디시클로헥실테레프탈아미드, N,N'-디시클로헥산카르보닐-p-페닐렌디아민, N,N'-디벤조일-1,5-디아미노나프탈렌, N,N'-디시클로헥산카르보닐-1,4-디아미노시클로헥산, N-시클로헥실-4-벤즈아미드
15 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복사미드를 사용할 수 있다.

상기 β 결정핵제는 폴리프로필렌 수지 100 중량부를 기준으로 0.0001 내지 5 중량부로 포함되는 것이 바람직하고, 0.001 내지 1 중량부로 포함되는 것이 보다 바람직하다.

20 본 발명에 사용되는 폴리프로필렌 수지는 1 내지 20 g/10분의 용융지수 (MI)를 갖는 것이 바람직하다.

본 발명에서, 제 2 수지층은 폴리에틸렌 수지에 왁스를 첨가함으로써 다공성 구조를 형성할 수 있다. 상기 왁스는 용융온도가 90℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 95℃ 이상이며, 예를 들어 90℃ 내지 150℃일 수 있고, 또한 결정도가 80% 이상이고, 보다 바람직하게는 85% 이상이며, 이로 인해 리튬 이

5 차전지용 분리막으로 사용 가능한 공기투과도를 나타낼 수 있다.

만일 상기 왁스의 용융온도가 90℃ 미만일 경우, 종방향(MD) 연신 공정에서 왁스가 용융되어 인접한 폴리프로필렌 수지 면의 기공 구조를 형성하는데 방해가 되어 적층 다공성 필름의 충분한 공기투과도가 확보되지 못하게 되고, 이 경우 충분한 공기투과도 확보를 위해 종방향 연신 온도를 90℃ 미만으로

10 로 처리해야 하지만, 90℃ 미만 온도에서는 필름의 파단성이 커지기 때문에 생산성 및 제막 안정성에 상당한 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서 사용하는 왁스의 용융온도는 90℃ 이상일 필요가 있다.

또한, 상기 왁스의 결정도가 80% 미만인 경우에는, 연신 공정에서 폴리에틸렌 층과 함께 연신이 일어나므로, 폴리에틸렌 층의 충분한 다공 구조 형성이 불가능하여 충분한 공기투과도를 나타낼 수 없다. 따라서, 본 발명에서 사용하는 왁스의 결정도는 80% 이상일 필요가 있다. 결정도는 IR 분광법, X-선 회절법, 밀도 측정, 열량법 분석 등에 의해 결정될 수 있다. 예를 들어, 시차 주사 열량법(DSC)을 이용할 수 있으며, 구체적으로 시료의 용융 엔탈피(ΔH_f)를 측정한 뒤 이를 완전한 결정성 물질의 용융 엔탈피(ΔH_f)와 비교함으로써

20 산출해 낼 수 있다.

이와 같은 용융온도 및 결정도를 갖는 왁스 성분으로는 극성 왁스 또는 비극성 왁스가 가능하며, 구체적인 예로는 폴리프로필렌 왁스, 폴리에틸렌 왁

스, 캐스터 오일 왁스, 마이크로 결정성 왁스, 파라핀 왁스, 몬텐 왁스, 세레신 왁스, 치환 아미드 왁스, 또는 이들의 혼합물이 가능하다. 특히 이들 중에서 마이크로 결정성 왁스(microcrystalline wax)를 사용할 수 있다. 상기 마이크로 결정성 왁스는 석유 정제 과정 중에 광유(petrolatum)의 탈유 공정에 의해

5 생성되는 왁스의 유형이다. 널리 알려진 파라핀 왁스가 직쇄형 알칸을 주로 함유하는 것과는 달리, 마이크로 결정성 왁스는 이소파라핀계 분지쇄 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소를 보다 높은 비율로 함유한다. 마이크로 결정성 왁스는 결정이 큰 파라핀 왁스와는 달리 결정이 미세한 것이 특징이며, 높은 분자량의 포화 지방족 탄화수소로 구성되어 있다. 마이크로 결정성 왁스는 파라핀 왁스

10 보다 일반적으로 색이 어둡고 점성, 밀도, 점착성 및 탄성이 크며, 분자량과 녹는점이 높다. 마이크로 결정성 왁스의 탄성과 점착성은 이에 함유된 비 직쇄형 체인 성분과 관련이 있다. 마이크로 결정성 왁스의 결정 구조는 작고 얇아서, 파라핀 왁스보다 유연함을 나타낸다.

이러한 왁스는 제 2 수지층의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%로 포함되는 것이 바람직하고, 5 내지 20 중량%의 범위로 포함되는 것이 보다 바람직하다.

본 발명에 사용되는 폴리에틸렌 수지는 1 내지 20 g/10분의 용융지수(MI)를 갖는 것이 바람직하며, 예를 들어, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 선형 초저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 초고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌을 주성분으로 하는 공중합체, 및 이들의 블랜드

20 수지로 이루어진 군에서 선택되는 수지를 사용할 수 있고, 이들 중 고밀도 폴리에틸렌 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

- 또한, 상기 제 2 수지층은 α 결정핵제를 추가로 포함할 수 있다. α 결정핵제는 폴리에틸렌계 수지가 용융 상태에서 냉각될 때 결정 성장의 핵이 되어 빠른 결정 생성을 가능하게 하여 작고 균일한 결정을 많이 생성시키는 역할을 할 수 있다. α 결정핵제는 폴리에틸렌수지 100중량부를 기준으로 바람직하게는 0.0001 내지 5 중량부, 보다 바람직하게는 0.001 내지 1 중량부로 포함될 수 있다. 가능한 α 결정핵제로는 디벤질리딘 소르비톨; 지방족 카르본산, 지환족 카르본산, 방향족 카르본산 등의 카르본산; 지방족 아미드; 실리카, 탈크, 카올린, 탄화 칼슘 등의 무기입자; 글리세롤; 글리세린 모노에스테르 등의 고급 지방산 에스테르; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- 본 발명의 적층 다공성 필름은 2층 이상이며, 예를 들어 2 내지 5 층일 수 있다.

필름의 제조방법

- 이하, 본 발명의 적층 다공성 필름의 제조방법을 설명한다.
- 본 발명의 적층 다공성 필름은 a) 폴리프로필렌 수지에 β 결정핵제를 첨가하고 용융 혼련하여 제 1 수지를 제조하는 단계; b) 폴리에틸렌 수지에 용융 온도가 90℃ 이상이고 결정도가 80% 이상인 왁스를 첨가하고 용융 혼련하여 제 2 수지를 제조하는 단계; c) 상기 제조된 제 1 수지 및 제 2 수지를 각각 압출하고 적층하여 제 1 수지층 및 제 2 수지층이 적층된 미연신 시트를 형성하는 단계; 및 d) 상기 제조된 미연신 시트를 연신하는 단계를 포함하여 제조된다.

구체적인 예로서, 단계 a)에서는, 용융지수 1 내지 20 g/10분의 폴리프로필렌 수지 100 중량부에 β 결정핵제(예를 들어 N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복사미드)를 0.0001 내지 5 중량부를 첨가한 후 용융 혼련하여 제 1 수지를 제조할 수 있다. 이 때, 용융 혼련온도는 250℃ 이하인 것이 바람직
5 하고, 예를 들어 200 내지 230 ℃일 수 있으며, 제조된 제 1 수지는 냉각 펠렛화할 수 있다.

단계 b)에서는, 용융지수 1 내지 20 g/10분의 폴리에틸렌 수지에, 용융온도가 90℃ 이상이고 결정도가 80% 이상인 왁스 및 α 결정핵제를 첨가한 후 용융 혼련하여 제 2 수지를 제조할 수 있다. 이 때, 용융 혼련온도는 230℃
10 이하인 것이 바람직하고, 예를 들어 180 내지 220 ℃일 수 있으며, 제조된 제 2 수지는 냉각 펠렛화할 수 있다.

단계 c)에서는, 상기 단계 a) 및 b)에서 제조된 제 1 수지 및 제 2 수지를 각각 용융 압출하고 캐스팅 롤에서 냉각 고화하여 제 1 수지층과 제 2 수지층이 적층된 미연신 시트를 수득할 수 있다. 이 때 용융 압출 온도는 250℃
15 미만인 것이 바람직하고, 예를 들어 200 내지 230 ℃일 수 있으며, 캐스팅 롤의 온도는 100℃ 이상이 바람직하고, 예를 들어 110 내지 130 ℃일 수 있다.

단계 d)에서는, 단계 c)에서 제조된 적층 시트를 축차 2축 연신함으로써 펠름화할 수 있다. 연신 공정은 90℃ 이상의 온도 범위에서 종방향 및 횡방향으로 각각 2 내지 10 배로 연신할 수 있다. 이 때 연신 온도가 90℃ 미만의
20 경우에는 파단성이 증가하고 제막 안정성에 상당한 문제가 있기 때문에 본 발명의 제조방법에 따른 연신 온도는 90℃ 이상이 바람직하며, 예를 들어 제 2 수지층에 함유되는 왁스의 용융온도를 초과하지 않는 90℃ 이상의 온도일 수

있다. 일례로, 상기 적층 시트는 95℃에서 종방향으로 2 내지 10 배 연신한 뒤, 100℃에서 횡방향으로 2 내지 10 배 연신함으로써 필름화할 수 있다.

상기와 같은 방법으로 얻어진 적층 다공성 필름은 100℃ 이상에서 열처리 공정을 거쳐 치수 안정성을 구현할 수 있다.

5

필름의 물성

본 발명에 따른 적층 다공성 필름은, ASTM D726에 따라 측정한 25℃ 온도에서 100mL 공기가 필름 넓이 645mm²를 통과하는 시간, 즉 25℃ 걸리 (Gurley) 공기투과도가 500초/100mL 이하를 나타낼 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 적층 다공성 필름은 ASTM D726에 따라 측정한 135℃ 오븐에서 30초 동안 열처리한 후에 100mL 공기가 필름 넓이 645mm²를 통과하는 시간, 즉 135℃에서 30초 가열 후의 걸리 공기투과도가 40,000초/100mL를 초과할 수 있다. 이는 본원 발명의 필름이 우수한 섯다운 물성을
15 가짐을 알 수 있다.

이차전지용 분리막

상기한 바와 같이 본 발명의 다공성 폴리프로필렌 필름은 우수한 파단
20 및 섯다운 물성을 나타낼 뿐만 아니라 공기투과도도 우수하여 이차전지용 분리막 등에 유용하게 사용될 수 있다.

이에 따라, 본 발명은 상기 적층 다공성 필름을 포함하는 이차전지용

분리막을 제공한다. 바람직하게는, 상기 이차전지는 리튬 이차전지이다.

본 발명에 따른 적층 다공성 필름은 이차전지에 분리막으로 사용되기 위하여, 10 내지 50 μm 의 총 두께를 갖는 것이 바람직하다.

5 구체적 실시예 및 시험예

이하, 하기 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

10

실시예 1: 적층 다공성 필름의 제조

폴리프로필렌 수지(용융지수(MI) 3.0g/10분) 100 중량부를 기준으로 β 결정핵제로 N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복사미드 0.2 중량부를 첨가하여 제조한 폴리프로필렌 수지 조성물을 220°C에서 용융 혼련하고 상온에
15 서 냉각 펠렛화하여 칩 A를 제조하였다.

또한, 폴리에틸렌 수지(MI 5.5g/10분) 100 중량부를 기준으로, 용융온도가 91°C이고 결정도가 85%인 마이크로 결정성 왁스(microcrystalline wax) 10 중량부, 및 α 결정핵제 0.3 중량부를 첨가하여 제조한 폴리에틸렌 수지 조성물을 220°C에서 용융 혼련하고 상온에서 냉각 펠렛화하여 칩 B를 제조하였다.

20 상기에서 제조된 칩 A 및 칩 B를 각각 압출기에서 220°C의 온도 하에서 각각 A층 및 B층으로 압출하고 피드 블럭을 이용하여 3층(A/B/A = 3:1:3 두께비)으로 적층한 후 120°C에서 캐스팅 롤에서 냉각 고화시켜 적층 시트를

제조하였다.

상기에서 제조된 적층 시트를 95℃에서 종방향으로 4배 연신한 뒤, 100℃에서 횡방향으로 3배 연신하여 적층 다공성 필름을 제조하였다.

5 실시예 2: 적층 다공성 필름의 제조

용융온도가 101℃이고 결정도가 90%인 마이크로 결정성 왁스를 사용하여 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하여, 적층 다공성 필름을 제조하였다.

10 실시예 3: 적층 다공성 필름의 제조

용융온도가 116℃이고 결정도가 92%인 마이크로 결정성 왁스를 사용하여 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하여, 적층 다공성 필름을 제조하였다.

15 실시예 4: 적층 다공성 필름의 제조

용융온도가 128℃이고 결정도가 87%인 마이크로 결정성 왁스를 사용하여 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하여, 적층 다공성 필름을 제조하였다.

20 비교예 1: 적층 다공성 필름의 제조

용융온도가 84℃이고 결정도가 87%인 마이크로 결정성 왁스를 사용하여 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한

방식으로 수행하여, 적층 다공성 필름을 제조하였다.

비교예 2: 적층 다공성 필름의 제조

- 용융온도가 109℃이고 결정도가 65%인 마이크로 결정성 왁스를 사용
- 5 하여 폴리에틸렌 수지 조성물을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하여, 적층 다공성 필름을 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 및 2에서 제조한 필름들의 성능을 다음과 같은 방법으로 평가하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

10

시험예 1: 공기투과도(25℃)

25℃ 온도에서 ASTM D726에 따라 걸리(Gurley) 측정장비(Gurley type densometer G-B3C, Toyoseiki사)를 사용하여 100mL 공기가 필름 넓이 645mm²를 통과하는 시간을 측정하였다.

15

시험예 2: 공기투과도(135℃)

135℃ 오븐에서 30초 동안 열처리 후 ASTM D726에 따라 걸리 측정 장비(Gurley type densometer G-B3C, Toyoseiki사)를 사용하여 100mL 공기가 필름 넓이 645mm²를 통과하는 시간을 측정하였으며, 섰다운 물성을 확인하였

20 다.

표 1

항목	(단위)	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2
필름 총 두께	μm	36	38	39	38	35	32
왁스 용융온도	$^{\circ}\text{C}$	91	101	116	128	84	109
왁스 결정도	%	85	90	92	87	87	65
25 $^{\circ}\text{C}$ 공기투과도	초 /100mL	493	299	342	365	1060	6375
135 $^{\circ}\text{C}$ 공기투과도 (셋다운)	초 /100mL	40000 < 셋다운	40000 < 셋다운	40000 < 셋다운	40000 < 셋다운	40000 < 셋다운	40000 < 셋다운

상기 표 1에서 나타난 바와 같이, 실시예 및 비교예의 필름 모두 셋다운 성능은 유효하였다. 하지만, 용융온도가 90 $^{\circ}\text{C}$ 이상이고 결정도가 80% 이상인 왁스를 사용한 실시예 1 내지 4의 필름만이 분리막으로 적합한 공기투과도를 나타냄을 알 수 있었다.

이상, 본 발명을 상기 실시예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며, 본 발명은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시예를 이하에 첨부한 청구범위 내에서 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

특허청구범위

1. 1) 폴리프로필렌 수지와 β 결정핵제를 포함하는 제 1 수지층; 및
 2) 폴리에틸렌 수지와 용융온도(mp)가 90℃ 이상이고 결정도 (crystallinity)가 80% 이상인 왁스(wax)를 포함하는 제 2 수지층을, 2층 이상 적층된 구조로 포함하는, 적층 다공성 필름.
2. 제 1 항에 있어서,
 상기 β 결정핵제가 N,N'-디시클로헥실-2,6-나프탈렌디카르복사미드, N,N'-디시클로헥실테레프탈아미드, N,N'-디시클로헥산카르보닐-p-페닐렌디아민, N,N'-디벤조일-1,5-디아미노나프탈렌, N,N'-디시클로헥산카르보닐-1,4-디아미노시클로헥산, N-시클로헥실-4-벤즈아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는, 적층 다공성 필름.
3. 제 1 항에 있어서,
 상기 제 1 수지층이 상기 폴리프로필렌 수지 100 중량부를 기준으로 β 결정핵제를 0.0001 내지 5 중량부로 포함하는, 적층 다공성 필름.
4. 제 1 항에 있어서,
 상기 폴리프로필렌 수지가 1 내지 20 g/10분의 용융지수(MI)를 갖는, 적층 다공성 필름.

5. 제 1 항에 있어서,

상기 왁스가 폴리프로필렌 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 캐스터 오일 왁스, 마이크로 결정성 왁스, 파라핀 왁스, 몬텐 왁스, 세레신 왁스, 치환 아미드 왁스 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는, 적층 다공성 필름.

6. 제 1 항에 있어서,

상기 적층 다공성 필름이 상기 왁스를 상기 제 2 수지층의 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 범위로 포함하는, 적층 다공성 필름.

7. 제 1 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 수지가 1 내지 20 g/10분의 용융지수(MI)를 갖는, 적층 다공성 필름.

8. 제 1 항에 있어서,

상기 제 2 수지층이 디벤질리딘 소르비톨, 지방족 카르본산, 지환족 카르본산, 방향족 카르본산, 지방족 아미드, 실리카, 탈크, 카올린, 탄화 칼슘, 글리세롤, 고급 지방산 에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 α 결정핵제로서 추가로 포함하는, 적층 다공성 필름.

9. 제 1 항에 있어서,

상기 적층 다공성 필름이 ASTM D726에 따라 25℃에서 측정시 500초/100mL 이하의 공기투과도를 갖는, 적층 다공성 필름.

10. a) 폴리프로필렌 수지에 β 결정핵제를 첨가하고 용융 혼련하여 제 1 수지를 제조하는 단계;

b) 폴리에틸렌 수지에 용융온도가 90℃ 이상이고 결정도가 80% 이상인 왁스(wax)를 첨가하고 용융 혼련하여 제 2 수지를 제조하는 단계;

c) 상기 제조된 제 1 수지 및 제 2 수지를 각각 압출하고 적층하여 제 1 수지층 및 제 2 수지층이 적층된 미연신 시트를 형성하는 단계; 및

d) 상기 제조된 미연신 시트를 연신하는 단계를 포함하는, 제 1 항의 적층 다공성 필름의 제조방법.

11. 제 10 항에 있어서,

상기 단계 d)의 연신 공정이 90℃ 이상의 온도 범위에서 종방향 및 횡방향으로 각각 2 내지 10 배로 축차 2축 연신하는, 적층 다공성 필름의 제조방법.

12. 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 적층 다공성 필름을 포함하는, 이차전지용 분리막.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/003531**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 10/05(2010.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, B32B 27/32(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/05, H01M 2/16, B32B 27/32, C08J 5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: laminated porous film, shutdown, PP, PE, wax

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-194650 A (MITSUBISHI PLASTICS INC) 06 October 2011 See abstract, paragraphs 97-104 and claims 1, 10.	1-12
A	WO 2011-132533 A (MITSUBISHI PLASTICS, INC. et al.) 27 October 2011 See abstract, paragraphs 104 - 140.	1-12
A	KR 10-0979084 B1 (CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH) 31 August 2010 See abstract, paragraphs 91-118 and all claims.	1-12
A	KR 10-2001-0079905 A (TONEN CHEMICAL CORPORATION) 22 August 2001 See the entire documents.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 AUGUST 2013 (30.08.2013)

Date of mailing of the international search report

30 AUGUST 2013 (30.08.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/003531

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2011-194650 A	06/10/2011	CN102791485 A EP 2548736 A1 KR 10-2012-0104425 A KR20120104425A US 2013-0017430 A1 WO 2011-115117 A1	21/11/2012 23/01/2013 20/09/2012 20/09/2012 17/01/2013 22/09/2011
WO 2011-132533 A1	27/10/2011	CN102781667 A EP 2561984 A1 JP W020-111325 33A1 KR 10-2012-0124478 A KR20120124478A US 2013-0034769 A1	14/11/2012 27/02/2013 27/10/2011 13/11/2012 13/11/2012 07/02/2013
KR 10-0979084 B1	31/08/2010	AU 2003-250909 A1 AU 2003-250909 A8 CN1679182 A CN1679182 C0 EP 1530809 A2 JP 04-630061B2 JP 2005-536858A US 2005-0221165 A1 US 2009-0311418 A1 US 7691528 B2 US 7691529 B2 WO 2004-021469 A2 WO 2004-021469 A3	19/03/2004 19/03/2004 05/10/2005 12/03/2008 18/05/2005 09/02/2011 02/12/2005 06/10/2005 17/12/2009 06/04/2010 06/04/2010 11/03/2004 16/09/2004
KR 10-2001-0079905 A	22/08/2001	EP 1153969 A1 EP 1153969 B1 JP 04-494638B2 JP 04-997278B2 JP 2010-059436A JP W000-20493A 1 US 2005-0098913 A1 US 2009-0098449 A1 US 6666969 B1 US 7479243 B2 US 7815825 B2 WO 00-20493 A1	14/11/2001 25/02/2004 30/06/2010 08/08/2012 18/03/2010 13/04/2000 12/05/2005 16/04/2009 23/12/2003 20/01/2009 19/10/2010 13/04/2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/05(2010.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, B32B 27/32(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/05, H01M 2/16, B32B 27/32, C08J 5/18

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 적층형 다공성 필름, 섯다운, PP, PE, 왁스

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2011-194650 A (MITSUBISHI PLASTICS INC) 2011.10.06 요약, 단락 97-104 및 청구항 1, 10 참조.	1-12
A	WO 2011-132533 A1 (MITSUBISHI PLASTICS, INC. 외 10명) 2011.10.27 요약, 단락 104 - 단락 140 참조.	1-12
A	KR 10-0979084 B1 (크레아피스 제철사프트 워르 테크놀로지 운트 인노파티온 엠베하) 2010.08.31 요약, 단락 91-118 및 모든 청구항 참조.	1-12
A	KR 10-2001-0079905 A (토넨 케미칼 코퍼레이션) 2001.08.22 모든 문서 참조	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 08월 30일 (30.08.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 08월 30일 (30.08.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

조수익

전화번호 +82-42-481-5893



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2011-194650 A	2011/10/06	CN102791485 A EP 2548736 A1 KR 10-2012-0104425 A KR20120104425A US 2013-0017430 A1 WO 2011-115117 A1	2012/11/21 2013/01/23 2012/09/20 2012/09/20 2013/01/17 2011/09/22
WO 2011-132533 A1	2011/10/27	CN102781667 A EP 2561984 A1 JP WO20-111325 33A1 KR 10-2012-0124478 A KR20120124478A US 2013-0034769 A1	2012/11/14 2013/02/27 2011/10/27 2012/11/13 2012/11/13 2013/02/07
KR 10-0979084 B1	2010/08/31	AU 2003-250909 A1 AU 2003-250909 A8 CN1679182 A CN1679182 C0 EP 1530809 A2 JP 04-630061B2 JP 2005-536858A US 2005-0221165 A1 US 2009-0311418 A1 US 7691528 B2 US 7691529 B2 WO 2004-021469 A2 WO 2004-021469 A3	2004/03/19 2004/03/19 2005/10/05 2008/03/12 2005/05/18 2011/02/09 2005/12/02 2005/10/06 2009/12/17 2010/04/06 2010/04/06 2004/03/11 2004/09/16
KR 10-2001-0079905 A	2001/08/22	EP 1153969 A1 EP 1153969 B1 JP 04-494638B2 JP 04-997278B2 JP 2010-059436A JP WO00-20493A 1 US 2005-0098913 A1 US 2009-0098449 A1 US 6666969 B1 US 7479243 B2 US 7815825 B2 WO 00-20493 A1	2001/11/14 2004/02/25 2010/06/30 2012/08/08 2010/03/18 2000/04/13 2005/05/12 2009/04/16 2003/12/23 2009/01/20 2010/10/19 2000/04/13