



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월25일
 (11) 등록번호 10-1810525
 (24) 등록일자 2017년12월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)
 H01M 10/0525 (2010.01) H01M 2/14 (2006.01)
 H01M 2/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7030303
 (22) 출원일자(국제) 2010년06월08일
 심사청구일자 2015년04월30일
 (85) 번역문제출일자 2011년12월16일
 (65) 공개번호 10-2012-0057584
 (43) 공개일자 2012년06월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/037758
 (87) 국제공개번호 WO 2010/147799
 국제공개일자 2010년12월23일
 (30) 우선권주장
 61/218,720 2009년06월19일 미국(US)
 (뒷면에 계속)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020080022082 A*
 KR1020080063793 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이 카부시카가이사
 일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1
 (72) 발명자
이시하라 타케시
 일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도
 레이 토넨 기노우마쿠 고도카이사 나스 플랜트 나
 이
미야오카 사토시
 일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도
 레이 토넨 기노우마쿠 고도카이사 나스 플랜트 나
 이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 **다층 미다공막**

(57) 요약

본 발명의 실시형태는 제 1 층 및 제 2 층을 포함하는 미다공막에 관한 것이다. 상기 제 1 층은 20.0wt.% 이하의 폴리메틸펜텐을 포함하고 상기 제 2 층은 상용화제를 포함한다. 또한, 본 발명은 이러한 막의 제조 방법 및 전지 세퍼레이터막으로서 이러한 막의 사용에 관한 것이다.

(72) 발명자

코노 코이치

일본 토치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13 도
레이 토넨 기노우마쿠 고도카이사 나스 플랜트 나
이

브란트 패트릭

미국 텍사스주 77586 씨브룩 쇼어우드 드라이브
1038

(30) 우선권주장

61/298,752	2010년01월27일	미국(US)
61/298,756	2010년01월27일	미국(US)
61/346,675	2010년05월20일	미국(US)
61/351,380	2010년06월04일	미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) $1.0 \times 10^4 \text{ g/mol} \sim 4.0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 범위의 Mw 및 200.0°C 이상의 용해 온도(T_m)를 갖는 20.0wt.%~45.0wt.%의 폴리메틸펜텐; $6.0 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 이상의 Mw 및 162.0°C 이상의 용해 온도(T_m)를 갖는 0.0wt.%~45.0wt.%의 아이소택틱 폴리프로필렌; 및 10.0wt.%~80.0wt.%의 폴리에틸렌을 포함하고(상기 wt.%는 제 1 층의 중량이 기준임), 폴리메틸펜텐과 아이소택틱 폴리프로필렌의 함유량의 합계가 제 1 층의 중량을 기준으로 40.0wt.% 이상인 제 1 층; 및

(b) (i) 상용화제를 포함하고, (ii) 상기 제 1 층의 조성 및 실질적으로 동일하지 않은 조성을 갖는 제 2 층을 포함하는 막으로서:

상기 상용화제는 폴리프로필렌, 또는 폴리프로필렌과 폴리메틸펜텐의 혼합물이고,

상기 막은 미다공성이고 치수 안정성을 갖는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

$3.0\mu\text{m}$ 이상의 두께, 170.0°C 이상의 멜트다운 온도, $1.0 \times 10^3 \text{ mN}/20\mu\text{m}$ 이상의 정규화된 핀 천공 강도, 30.0×10^3 초/ $100\text{cm}^2/20\mu\text{m}$ 이하의 정규화된 투기도, 10.0% 이하의 105°C TD 열수축, 0.10mg 이하의 알파, 및 $1.0 \times 10^2 \text{ mAh}$ 이하의 전기화학적 안정성을 갖는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 층은 폴리에틸렌을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

(i) 상기 제 1 층 중의 폴리메틸펜텐의 양(wt.%, 제 1 층의 중량이 기준임)과 (ii) 상기 상용화제의 양(wt.%, 제 2 층의 중량이 기준임)의 비는 30.0 이하인 것을 특징으로 하는 막.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제 3 층을 더 포함하고, 상기 제 2 층은 상기 제 1 층과 상기 제 3 층 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 층 및 상기 제 3 층은 실질적으로 동일한 조성 및 실질적으로 동일한 두께를 갖고, 상기 제 1 층 또는 제 3 층 중 적어도 하나는 상기 제 2 층과 층간 접촉하는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

(a) 상기 제 3 층은 $1.0 \times 10^4 \text{ g/mol} \sim 4.0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 범위의 Mw 및 200.0℃ 이상의 용해 온도(Tm)를 갖는 20.0wt.%~45.0wt.%의 폴리메틸펜텐; $6.0 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 이상의 Mw 및 162.0℃ 이상의 용해 온도(Tm)를 갖는 0.0wt.%~45.0wt.%의 아이소택틱 폴리프로필렌; 및 10.0wt.%~80.0wt.%의 폴리에틸렌을 포함하고(상기 wt.%는 제 3 층의 중량이 기준임), (b) 상기 제 2 층은 상기 제 2 층의 중량에 대하여 폴리에틸렌 호모폴리머를 제외한 폴리(α-올레핀)을 포함하는 상용화제를 5.0wt.% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지 세퍼레이터.

청구항 11

(a) 제 1 회석제와, 제 1 폴리머 블렌드의 중량에 대하여 $1.0 \times 10^4 \text{ g/mol} \sim 4.0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 범위의 Mw 및 200.0℃ 이상의 용해 온도(Tm)를 갖는 20.0wt.%~45.0wt.%의 폴리메틸펜텐; $6.0 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 이상의 Mw 및 162.0℃ 이상의 용해 온도(Tm)를 갖는 0.0wt.%~45.0wt.%의 아이소택틱 폴리프로필렌; 및 10.0wt.%~80.0wt.%의 폴리에틸렌을 포함하고, 폴리메틸펜텐과 아이소택틱 폴리프로필렌의 함유량의 합계가 제 1 폴리머 블렌드의 중량을 기준으로 40.0wt.% 이상인 제 1 폴리머 블렌드를 포함하는 제 1 혼합물을 형성하는 공정;

(b) 제 2 회석제와, 상용화제를 포함하는 제 2 폴리머 블렌드를 포함하는 제 2 혼합물을 형성하는 공정으로서, 상기 상용화제는 폴리프로필렌, 또는 폴리프로필렌과 폴리메틸펜텐의 혼합물인 공정;

(c) 제 3 회석제와, 제 3 폴리머 블렌드의 중량에 대하여 20.0wt.% 이상의 폴리메틸펜텐을 포함하는 제 3 폴리머 블렌드를 포함하는 제 3 혼합물을 형성하는 공정;

(d) 상기 제 1 혼합물을 포함하는 제 1 층, 상기 제 3 혼합물을 포함하는 제 3 층, 및 상기 제 2 혼합물을 포함하는 제 2 층을 포함하는 시트를 제조하는 공정으로서, 상기 제 2 층은 상기 제 1 층과 상기 제 3 층 사이에 위치하는 공정; 및

(e) 상기 제 1 회석제, 상기 제 2 회석제 및 상기 제 3 회석제 중 적어도 일부를 상기 시트로부터 제거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 제 1 혼합물 및 상기 제 3 혼합물은 실질적으로 동일한 혼합물인 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 제 1 회석제, 상기 제 2 회석제 및 상기 제 3 회석제는 실질적으로 동일한 회석제인 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 제 1 폴리머 블렌드는 제 1 폴리머 블렌드의 중량에 대하여 25.0wt.%~45.0wt.%의 폴리메틸펜텐을 포함하는 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

제 11 항에 있어서,

상기 제 2 폴리머 블렌드는 제 2 폴리머 블렌드의 중량에 대하여 75.0wt.%~99.0wt.%의 폴리에틸렌을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 제 2 폴리머 블렌드는 제 2 폴리머 블렌드의 중량에 대하여 5.0wt.% 이상의 PE4 및 40.0wt.%~94.0wt.%의 PE1 및/또는 PE2를 포함하고,

상기 PE1은 1.0×10^6 g/mol 미만의 Mw 및 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.20개 미만의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌이고,

상기 PE2는 1.0×10^6 g/mol 미만의 Mw 및 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.20개 이상의 말단 불포화기량을 갖는 폴리에틸렌이고,

상기 PE4는 1.0×10^6 g/mol 이상의 Mw를 갖는 폴리에틸렌인 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 18

제 11 항, 제 12 항 또는 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정(d)에 이어서 상기 시트를 냉각시키는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 19

제 11 항, 제 12 항 또는 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정(e) 전 및/또는 후에 적어도 하나의 방향으로 상기 시트를 연신하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 연신은 상기 공정(e) 전 및 후에 행하고, 상기 공정(e) 후의 연신은 상기 시트를 120℃~132℃ 범위의 온도에 노출시키면서 행하는 것을 특징으로 하는 미다공막의 제조 방법.

청구항 21

제 11 항, 제 12 항 또는 제 14 항 중 어느 한 항에 기재된 미다공막의 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 미다공막.

청구항 22

애노드, 캐소드, 전해질, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하는 적어도 하나의 세퍼레이터를 포함하는 전지로서:

상기 세퍼레이터는 제 1 층의 중량에 대하여 1.0×10^4 g/mol~ 4.0×10^6 g/mol 범위의 Mw 및 200.0℃ 이상의 용해 온도(Tm)를 갖는 20.0wt.%~45.0wt.%의 폴리메틸펜텐; 6.0×10^5 g/mol 이상의 Mw 및 162.0℃ 이상의 용해 온도(Tm)를 갖는 0.0wt.%~45.0wt.%의 아이소택틱 폴리프로필렌; 및 10.0wt.%~80.0wt.%의 폴리에틸렌을 포함하고 (상기 wt.%는 제 1 층의 중량이 기준임), 폴리메틸펜텐과 아이소택틱 폴리프로필렌의 함유량의 합계가 제 1 층의 중량을 기준으로 40.0wt.% 이상인 제 1 층; 및 상용화제를 포함하는 제 2 층을 포함하고,

상기 상용화제는 폴리프로필렌, 또는 폴리프로필렌과 폴리메틸펜텐의 혼합물이고,

상기 세퍼레이터는 미다공성, 치수 안정성 막인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 23

삭제

청구항 24

제 22 항에 있어서,

상기 전해질은 리튬 이온을 함유하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차용 전원으로 사용 되는 리튬 이온 이차전지인 것을 특징으로 하는 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2010년 1월 27일에 출원된 미국 특허 출원 제61/298,752호 및 2010년 1월 27일에 출원된 미국 특허 출원 제61/298,756호의 우선권을 주장하고; 2009년 6월 19일에 출원된 미국 특허 출원 제61/218,720호, 2010년 5월 20일에 출원된 미국 특허 출원 61/346,675호 및 2010년 6월 4일에 출원된 미국 특허 출원 제61/351,380호의 이익 및 우선권을 주장하고, 모두는 그 전체가 참조에 의해 포함된다.

[0002] 본 발명의 실시형태는 제 1 층 및 제 2 층을 포함하는 미다공막에 관한 것이다. 상기 제 1 층은 20.0wt.% 이상의 폴리메틸펜텐을 포함하고, 상기 제 2 층은 상용화제를 포함한다. 또한, 본 발명은 이러한 막의 제조 방법 및 전지 세퍼레이터막으로서 이러한 막의 사용에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 미다공막은 리튬 이온 전지 등에서의 전지 세퍼레이터막("BSF")으로서 사용될 수 있다. 전기 자동차 및 하이브리드 전기 자동차의 동력에 사용될 수 있는 대용량 전지는 상기 BSF의 벨트다운 온도 및 천공 강도를 증가시킴으로써 다공도, 투과성 및 열안정성(열수축) 등의 기타 중요한 막 특성을 상당히 감소시키지 않고 향상시킬 수 있다. 증가된 강도는 BSF 고장으로부터 야기되는 내부 단락의 리스크를 감소시키기 때문에 중요하다.

[0004] (i) 폴리메틸펜텐 및 폴리에틸렌 및 (ii) 폴리메틸펜텐 및 폴리프로필렌을 포함하는 단층 BSF는 200°C 이상의 벨트다운 온도를 갖지만, 이들 막은 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌을 포함하는 BSF보다 낮은 천공 강도를 갖는다.

발명의 내용

[0005] 하나의 실시형태에 있어서, 본 발명은

[0006] (a) 제 1 층의 중량에 대하여 20.0wt.% 이상의 폴리메틸펜텐을 포함하는 제 1 층; 및

[0007] (b) (i) 상용화제를 포함하고 (ii) 상기 제 1 층과 실질적으로 동일하지 않은 조성을 갖는 제 2 층을 포함하는 막에 관한 것이고, 상기 막은 미다공성 및 치수 안정성이 있다,

[0008] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은

[0009] (a) 제 1 희석제 및 제 1 폴리머의 중량에 대하여 20.0wt.% 이상의 폴리메틸펜텐을 포함하는 제 1 폴리머를 포함하는 제 1 혼합물을 형성하는 공정;

[0010] (b) 제 2 희석제 및 제 1 폴리머 블렌드는 상용화제를 포함하는 제 1 폴리머 블렌드를 포함하는 제 1 혼합물을 형성하는 공정;

[0011] (c) 제 3 희석제 및 제 3 폴리머의 중량에 대하여 20.0wt.% 이상의 폴리메틸펜텐을 포함하는 제 3 폴리머 블렌

드를 포함하는 제 3 혼합물을 형성하는 공정;

- [0012] (d) 제 1 혼합물을 포함하는 제 1 층, 제 3 혼합물을 포함하는 제 3 층 및 제 2 혼합물을 포함하는 제 2 층을 포함하는 시트를 제조하는 공정으로서, 상기 제 2 층은 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치하고;
- [0013] (e) 제 1 회석제, 제 2 회석제 및 제 3 회석제 중 적어도 일부를 시트로부터 제거하는 공정을 포함하는 미다공막의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 방법에 의해 제조되는 막에 관한 것이다.
- [0014] 또 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 애노드, 캐소드, 전해질 및 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 적어도 하나의 세퍼레이터를 포함하는 전지에 관한 것이고, 상기 세퍼레이터는 제 1 층의 중량에 대하여 20.0wt.% 이상의 폴리메틸렌을 포함하는 제 1 층; 및 상용화제를 포함하는 제 2 층을 포함하고, 상기 세퍼레이터는 미다공성, 치수 안정성이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 20.0wt.% 이상의 폴리메틸렌 및 60.0wt.% 이하의 폴리에틸렌을 포함하는 미다공막(막의 중량이 기준임)은 비교적 높은 멜트다운 온도 및 비교적 낮은 열수축을 갖지만, 비교적 낮은 강도를 갖는다. 100wt.%의 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 혼합물을 포함하는 미다공막은 보다 높은 강도를 갖지만, 보다 낮은 멜트다운 온도 및 보다 높은 열수축을 갖는다. 20.0wt.% 이상의 폴리메틸렌 및 60.0wt.% 이하의 폴리에틸렌을 포함하는 제 1 층, 폴리에틸렌을 포함하는 제 2 층을 포함하는 다층막은 디라미네이션 등의 치수 불안정성을 나타내는 것을 발견했다. 본 발명은 제 1 층 및 제 2 층을 갖는 다층 미다공막의 발견에 일부를 기초하고, 상기 제 1 층은 폴리메틸렌을 포함하고 상기 제 2 층은 상기 1의 층의 폴리메틸렌과 상용가능한 중(예를 들면, 상용화제)을 포함한다. 이러한 막은 상기 제 2 층에 상용화제를 함유하지 않는 막과 비교하여 치수 안정성(예를 들면, 디라미네이션에 대해 보다 내성 있음)이 향상됨을 발견했다.
- [0016] 본 명세서 및 첨부된 특허청구의 범위에 있어서, 용어 "폴리머"는 복수의 고분자를 포함하는 조성을 의미하고, 상기 고분자는 하나 이상의 모노머로부터 유래되는 반복 단위를 포함한다. 상기 고분자는 크기, 분자 구조, 원자 함량 등이 달라도 좋다. 상기 용어 "폴리머"는 코폴리머, 터폴리머 등의 고분자를 포함한다. "폴리에틸렌"은 50.0% 이상(수에 대하여)의 반복하는 에틸렌으로부터 유래된 단위, 바람직하게는 폴리에틸렌 호모폴리머 및/또는 반복 단위 중 적어도 85%(수에 대하여)가 에틸렌 단위인 폴리에틸렌 코폴리머를 함유하는 폴리올레핀을 의미한다. "폴리프로필렌"은 50.0% 초과(수에 대하여)의 반복하는 프로필렌으로부터 유래된 단위, 바람직하게는 폴리프로필렌 호모폴리머 및/또는 반복단위 중 적어도 85%(수에 대하여)가 프로필렌 단위인 폴리프로필렌 코폴리머를 함유하는 폴리올레핀을 의미한다. "폴리메틸렌"은 50.0% 이상(수에 대하여)의 반복하는 메틸렌으로부터 유래된 단위, 바람직하게는 폴리메틸렌 호모폴리머 및/또는 반복 단위 중 적어도 85%(수에 대하여)가 메틸렌 단위인 폴리메틸렌 코폴리머를 함유하는 폴리올레핀을 의미한다. "미다공막"은 세공을 갖는 박막이고, 상기 막의 세공 체적의 90.0% 이상(체적에 대하여)이 0.01 μ m~10.0 μ m 범위의 평균 지름을 갖는 세공으로 존재한다. 압출물로부터 제조되는 막에 대하여, 기계 방향("MD")은 다이로부터 상기 압출물이 제조되는 방향으로 정의된다. 가로 방향("TD")은 상기 압출물의 MD 및 두께 방향 모두에 대해 수직인 방향으로 정의된다.
- [0017] 하나의 실시형태에 있어서, 본 발명은 적어도 2개의 층을 갖고 비교적 높은 강도, 멜트다운 온도 및 열안정성을 갖는 치수 안정성이 있는 미다공막에 관한 것이다. 하나 이상의 실시형태의 막은 제 1 층에 20.0wt.% 이상의 폴리메틸렌의 존재로부터 유래하는 비교적 높은 멜트다운 온도 및 비교적 작은 열수축을 갖고, 제 2 층에 폴리에틸렌의 존재로부터 유래하는 비교적 높은 강도를 갖는다. 이러한 막은 제 2 층에 유효량의 상용화제가 존재한 결과, 디라미네이션하기 어렵다고 생각된다. 선택된 실시형태를 더욱 상세하게 설명하지만, 이 설명은 본 발명의 넓은 범위내의 다른 실시형태를 제외하는 것을 의미하지 않는다.
- [0018] 층의 구성 성분
- [0019] 하나의 실시형태에 있어서, 제 1 층은 상기 제 1 층의 중량에 대하여 20.0wt.% 이상의 폴리메틸렌을 포함하고, 제 2 층은 폴리머 및 폴리메틸렌과 상용하는 중을 포함한다.
- [0020] 폴리메틸렌
- [0021] 하나의 실시형태에 있어서, 폴리메틸렌("PMP")은 반복 단위 중 적어도 80.0%(수에 대하여)가 메틸렌 단위인 폴리머 또는 코폴리머를 포함한다. 바람직한 PMP는 200.0 $^{\circ}$ C 이상, 예를 들면 200.0 $^{\circ}$ C~250.0 $^{\circ}$ C 범위, 예를 들면 210.0 $^{\circ}$ C~240.0 $^{\circ}$ C 또는 약 220.0 $^{\circ}$ C~약 230.0 $^{\circ}$ C의 용해 온도(Tm)를 갖는다. 상기 막이 240.0 $^{\circ}$ C 초과, 특히 250.0 $^{\circ}$ C 초과 Tm을 갖는 PMP를 함유하는 경우, 170.0 $^{\circ}$ C 초과 온도에서 노출될 때 기계적 강도가 손실되지 않

는 막을 제조하는 것은 보다 곤란한 것을 발견했다. 임의의 이론 또는 모델로 제한되지 않지만, 이것은 PE의 Tm과 PMP의 Tm의 차가 클 때 PMP와 PE의 균일한 혼합물을 제조하는 것은 곤란하다고 생각된다. 또한, 상기 막이 200.0°C 미만의 Tm을 갖는 PMP를 함유하는 경우, 비교적 높은 멜트다운 온도를 갖는 막을 제조하는 것은 보다 곤란한 것을 발견했다. PMP의 Tm은 폴리프로필렌에 대해서 이하에 설명하는 것과 동일한 시차 주사 열량 측정법에 의해 결정할 수 있다.

[0022] 하나의 실시형태에 있어서, PMP는 80.0dg/분 이하, 예를 들면 약 0.5dg/분~60.0dg/분, 예를 들면 약 1dg/분~약 30dg/분, 예를 들면 10dg/분~40dg/분 범위의 멜트 플로우 레이트(ASTM D 1238에 의해서 측정된 "MFR"; 260°C/5.0kg)를 갖는다. PMP의 MFR가 80.0dg/분 초과인 경우, 비교적 높은 멜트다운 온도를 갖는 막을 제조하는 것은 보다 곤란하다. 하나의 실시형태에 있어서, PMP는 $1.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^6$ 범위의 Mw를 갖는다. PMP의 Mw는 "Macromolecules, Vol.38, pp.7181-7183(2005)"에 예시된 바와 같이, 폴리프로필렌에 대해서 이하에 설명한 것과 동일한 겔침투 크로마토그래피법에 의해 결정할 수 있다.

[0023] PMP는, 예를 들면 지글러-나타 촉매(Ziegler-Natta catalyst) 시스템(티타늄 또는 티타늄과 마그네슘을 함유하는 촉매 시스템 등) 또는 "싱글 사이트 촉매"를 사용하는 중합 공정에서 제조될 수 있다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 PMP는 4-메틸펜텐-1 또는 메틸펜텐-1 등의 메틸펜텐-1 모노머와 α -올레핀 등의 하나 이상의 코모노머를 사용하여 배위 중합에 의해 제조된다. 필요에 따라서, 상기 α -올레핀은 부텐-1, 펜텐-1, 3-메틸부텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 헵텐-1, 옥텐-1, 노넨-1 및 데센-1 중 하나 이상이다. 시클로펜텐, 4-메틸시클로펜텐, 노르보르넨, 트리시클로-3-테센 등의 환상 코모노머가 사용될 수 있다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 코모노머는 헥센-1이다. 상기 PMP 중의 코모노머 함량은 일반적으로 20.0몰% 이하이다.

[0024] PMP는 250.0°C 이하, 예를 들면 240.0°C 이하의 Tm을 갖는 혼합물을 제조하기 위해서 PMP의 혼합물(예를 들면, 건조 혼합 또는 반응기 블렌드)이어도 좋다.

[0025] 폴리에틸렌

[0026] 특정 실시형태에 있어서, 폴리에틸렌("PE")은 2개 이상의 폴리에틸렌(이하에 나타낸 바와 같이, "PE1", "PE2", "PE3", "PE4" 등)의 혼합물 등의 PE의 혼합물 또는 반응기 블렌드를 포함할 수 있다. 예를 들면, PE는 (i) 제 1 PE(PE1) 및/또는 제 2 PE(PE2)와 (ii) 제 4 PE(PE4)의 블렌드를 포함할 수 있다. 필요에 따라서, 이들 실시형태는 제 3 PE(PE3)를 더 포함할 수 있다.

[0027] PE1

[0028] 하나의 실시형태에 있어서, 제 1 PE("PE1")는, 예를 들면 1.0×10^6 미만, 예를 들면 약 $1.0 \times 10^5 \sim$ 약 0.90×10^6 범위의 Mw, 약 2.0~약 50.0 범위의 분자량 분포("MWD", Mw를 수평균 분자량 "Mn"으로 나눈 것으로 정의됨) 및 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.20 미만의 말단 불포화기량을 갖는 것이어도 좋다. 필요에 따라서, PE1은 약 $4.0 \times 10^5 \sim$ 약 6.0×10^5 범위의 Mw 및 약 3.0~약 10.0의 MWD를 갖는다. 필요에 따라서, PE1은 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.14 이하 또는 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.12 이하, 예를 들면 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.05~0.14의 범위(예를 들면, 측정의 검출 한계 하에서)의 말단 불포화기량을 갖는다. PE1은, 예를 들면 Asahi Kasei Chemicals Corporation에 의해 제작된 SUNFINE[®], SH-800[®] 또는 SH-810[®] 고밀도 폴리에틸렌이어도 좋다.

[0029] PE2

[0030] 하나의 실시형태에 있어서, 제 2 PE("PE2")는 예를 들면 1.0×10^6 미만, 예를 들면 약 $2.0 \times 10^5 \sim$ 약 0.9×10^6 범위의 Mw, 약 2~약 50 범위의 MWD 및 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.20 이상의 말단 불포화기량을 갖는 PE이어도 좋다. 필요에 따라서, PE2는 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.30 이상 또는 탄소원자 1.0×10^4 개당 0.50 이상, 예를 들면 탄소원자 1.0×10^4 개당 약 0.6~약 10.0 범위의 말단 불포화기량을 갖는다. PE2의 비제한적인 예는 약 $3.0 \times 10^5 \sim$ 약 8.0×10^5 , 예를 들면 약 7.5×10^5 범위의 Mw 및 약 4~약 15의 MWD를 갖는 것이다. PE2는, 예를 들면 Basell에 의해 제작된 Lupolen[®]이어도 좋다.

[0031] PE1 및/또는 PE2는, 예를 들면 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머의 몰비로 100%에 대하여 α -올레핀 등의 하나 이상의 코모노머의 5.0몰% 이하를 함유하는 에틸렌/ α -올레핀 코폴리머이어도 좋다. 필요에 따라서, 상기 α -올

레핀은 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 중 하나 이상이다. 이러한 PE는 132°C 이상의 용점을 가질 수 있다. PE1은, 예를 들면 지글러-나타 또는 싱글 사이트 중합 촉매를 사용하는 공정에서 제조될 수 있지만, 이것은 필수적이지 않다. 말단 불포화기량은, 예를 들면 PCT 공개 제W097/23554호에 기재된 과정에 따라서 측정될 수 있다. PE2는, 예를 들면 크롬을 함유하는 촉매를 사용하여 제조될 수 있다.

[0032] PE3

[0033] 하나의 실시형태에 있어서, PE3은, 예를 들면 130.0°C 이하의 Tm을 갖는 PE이어도 좋다. 130.0°C 이하의 Tm을 갖는 PE3을 사용하면, 바람직하게 낮은 섯다운 온도, 예를 들면 130.5°C 이하의 섯다운 온도를 갖는 최종막을 얻을 수 있다.

[0034] 필요에 따라서, PE3은 85.0°C 이상, 예를 들면 105.0°C~130.0°C, 예를 들면 115.0°C~126.0°C 범위의 Tm을 갖는다. 필요에 따라서, PE3은 5.0×10^5 이하, 예를 들면 $1.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^5$ 범위, 예를 들면 $1.5 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^5$ 범위의 Mw를 갖는다. 필요에 따라서, PE3은 2.0~5.0, 예를 들면 1.8~3.5 범위의 MWD를 갖는다. 필요에 따라서, PE3은 0.905g/cm³~0.935g/cm³ 범위의 질량밀도를 갖는다. 폴리에틸렌의 질량밀도는 ASTM D1505에 의해서 결정된다.

[0035] 하나의 실시형태에 있어서, PE3은 에틸렌과 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 또는 다른 모노머 중 하나 이상 등의 5.0몰% 이하의 코모노머의 코폴리머이다. 필요에 따라서, 상기 코모노머의 양은 1.0몰%~5.0몰%의 범위이다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 코모노머는 헥센-1 및/또는 옥텐-1이다.

[0036] PE3은 지글러-나타 촉매 또는 싱글 사이트 중합 촉매를 사용하는 것 등의 임의의 편리한 공정에서 제조할 수 있다. 필요에 따라서, PE3은 저밀도 폴리에틸렌 ("LDPE"), 중밀도 폴리에틸렌, 분기상 LDPE 또는 메탈로센 촉매에 의해 제조되는 폴리에틸렌 등의 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상이다. PE3은 미국 특허 제5,084,534호에 기재되어 있는 방법(예를 들면 본 명세서의 실시예 27 및 41에 기재되어 있는 방법)에 의해 제조할 수 있고, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0037] PE4

[0038] 하나의 실시형태에 있어서, 제 4 PE("PE4")는, 예를 들면 1.0×10^6 이상, 예를 들면 약 $1.0 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^6$ 범위의 Mw 및 약 1.2~약 50.0의 MWD를 갖는 것이어도 좋다. PE4의 비제한적인 예는 약 $1.0 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^6$, 예를 들면 약 2.0×10^6 의 Mw 및 약 2.0~약 20.0, 바람직하게는 약 4.0~약 15.0의 MWD를 갖는 것이다. PE4는, 예를 들면 에틸렌 호모폴리머 또는 코폴리머의 몰비로 100%에 대하여 α -올레핀 등의 하나 이상의 코모노머의 5.0몰% 이하를 함유하는 에틸렌/ α -올레핀 코폴리머이어도 좋다. 상기 코모노머는, 예를 들면 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 스티렌 중 하나 이상이어도 좋다. 이러한 폴리머 또는 코폴리머는 지글러-나타 촉매 또는 싱글 사이트 촉매를 사용하여 제조할 수 있지만, 이것은 필수적이지 않다. 이러한 PE는 134°C 이상의 용점을 가져도 좋다. PE4는 초고분자량 폴리에틸렌 ("UHMWPE"), 예를 들면 Mitsui Chemicals, Inc.에 의해 제작된 HI-ZEX MILLION[®], 240-m[®] 폴리에틸렌이어도 좋다.

[0039] PE1~PE4의 용점은, 예를 들면 PCT 특허 공개 제W02008/140835호에 기재되어 있는 방법을 사용하여 결정할 수 있다.

[0040] 폴리프로필렌

[0041] 하나의 실시형태에 있어서, 폴리프로필렌("PP")은, 예를 들면 6.0×10^5 이상, 예를 들면 7.5×10^5 이상, 예를 들면 약 $0.8 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^6$ 의 범위, 예를 들면 약 $0.9 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^6$ 범위의 Mw를 갖는 PP이어도 좋다. 필요에 따라서, PP는 160.0°C 이상의 Tm 및 90.0J/g 이상, 예를 들면 100.0J/g 이상, 예를 들면 110J/g~120J/g 범위의 용해열("ΔHm")을 갖는다. 필요에 따라서, 상기 PP는 20.0 이하, 예를 들면 약 1.5~약 10.0의 범위, 예를 들면 약 2.0~약 8.5의 범위 또는 2.5~6.0 범위의 MWD를 갖는다. 필요에 따라서, 상기 PP는 프로필렌과 5.0몰% 이하의 코모노머의 코폴리머(랜덤 또는 블록)이고, 상기 코모노머는 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌 등의 하나 이상의 α -올레핀; 또는 부타디

엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔 등의 디올레핀이다.

[0042] 하나의 실시형태에 있어서, PP는 아이소택틱 폴리프로필렌이다. 상기 용어 "아이소택틱 폴리프로필렌"은 약 50.0몰% mmmm 펜타드 이상, 필요에 따라서는 약 94.0몰% mmmm 펜타드 이상 또는 바람직하게는 96.0몰% mmmm 펜타드 이상의 메소 펜타드 분율을 갖는 PP를 의미한다(아이소택틱 PP의 총 몰수에 대하여). 하나의 실시형태에 있어서, PP는 (a) 약 90.0몰% mmmm 펜타드 이상, 바람직하게는 94.0몰% mmmm 펜타드 이상의 메소 펜타드 분율 및 (b) 탄소원자 1.0×10^4 개당 약 50.0 이하, 예를 들면 탄소원자 1.0×10^4 개당 약 20 이하 또는 탄소원자 1.0×10^4 개당 약 10.0 이하, 예를 들면 탄소원자 1.0×10^4 개당 약 5.0 이하의 입체적 결함량을 갖는다. 필요에 따라서, 상기 PP는 이하의 특성 중 하나 이상을 갖는다: (i) 162.0°C 이상의 T_m ; (ii) 230°C의 온도 및 25초⁻¹의 변형 속도에서 약 5.0×10^4 Pa초 이상의 신장 점도; (iii) 약 230°C의 온도 및 25초⁻¹의 변형 속도에서 측정했을 때에 약 15 이상의 트루턴(Trouton)의 비; (iv) 약 0.1dg/분 이하, 필요에 따라서는 약 0.01dg/분 이하(즉, 값은 매우 낮아서 MFR은 사실상 측정 불능)의 멜트 플로우 레이트("MFR"; 230°C 및 2.16kg에서 ASTM D-1238-95 조건 L); 또는 (v) PP의 중량에 대하여 0.5wt.% 이하, 예를 들면 0.2wt.% 이하, 예를 들면 0.1wt.% 이하의 추출가능한 종의 양(PP와 비등 크실렌을 접촉시킴으로써 추출가능).

[0043] 하나의 실시형태에 있어서, 상기 PP는 약 $0.8 \times 10^6 \sim$ 약 3.0×10^6 , 필요에 따라서는 $0.9 \times 10^6 \sim$ 약 2.0×10^6 범위의 M_w , 8.5 이하, 예를 들면 약 2.0~약 8.5, 필요에 따라서는 2.0~6.0 범위의 MWD 및 90.0J/g 이상의 ΔH_m 을 갖는 아이소택틱 PP이다. 일반적으로, 이러한 PP는 94.0몰% mmmm 펜타드 이상의 메소 펜타드 분율, 탄소원자 1.0×10^4 개당 약 5.0 이하의 입체적 결함량 및 162.0°C 이상의 T_m 을 갖는다.

[0044] 상기 PP의 비제한적인 예 및 상기 PP의 T_m , 메소 펜타드 분율, 입체 규칙성, 고유 점도, 트루턴의 비, 입체적 결함 및 추출가능한 종의 양을 결정하는 방법은 PCT 특허 공개 제W02008/140835호에 기재되어 있고, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0045] 상기 PP의 ΔH_m 은 PCT 특허 공개 제W02007/132942호에 기재되어 있는 방법에 의해 결정되고, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함된다. T_m 은 PerkinElmer Instrument에 의해 제작된 모델 Pyris 1 DSC를 사용하여 얻어진 시차주사 열량측정(DSC) 데이터로부터 결정할 수 있다. 약 5.5~6.5mg 중량의 샘플을 알루미늄 샘플팬에 실링한다. 상기 DSC 데이터는 제 1 용해(데이터는 기록되지 않음)라고 하는 10°C/분의 속도로 230°C까지 상기 샘플을 처음 가열함으로써 기록된다. 상기 샘플은 냉각-가열 사이클이 적용되기 전에 10분 동안 230°C로 유지한다. 그 후에, 상기 샘플은 10°C/분의 속도로 230°C에서 25°C까지 냉각시키고("결정화"라고 함) 10분 동안 25°C로 유지한 후에, 10°C/분의 속도로 230°C까지 가열한다("제 2 용해"라고 함). 결정화 및 제 2 용해 모두의 열적 사상을 기록한다. 용해 온도(T_m)는 제 2 용해 곡선의 피크 온도이고, 결정화 온도(T_c)는 결정화 피크의 피크 온도이다.

[0046] 상용화제

[0047] 하나의 실시형태에 있어서, 상용화제가 유효량으로 사용되는 경우, 막의 치수 안정성을 향상시키는(예를 들면 디라미네이션 방지) 조성(예를 들면 폴리머 또는 폴리머 블렌드)이다. 상기 상용화제("상용화제"라고 함)는 폴리머 또는 반응 기 블렌드 또는 건조 혼합물 등의 폴리머의 혼합물이어도 좋다. 임의의 이론 또는 모델로 제한되지 않지만, 상기 상용화제는 제 2 층에 유효량 이상의 양이 존재하는 경우, 비교적 높은 PE 함량을 갖는 층(예를 들면, 제 2 층)과 비교적 높은 PMP 함량을 갖는 층(예를 들면, 제 1 층) 사이의 친화성을(예를 들면 표면 장력을 감소시킴으로써) 향상시킨다고 생각된다.

[0048] 하나의 실시형태에 있어서, 제 1 층은 20.0wt.% 이상의 PMP를 포함하고 제 2 층은 PE 및 상용화제를 포함하고, 상기 상용화제는, 예를 들면 제 1 층 및 제 2 층 사이의 친화성을 향상시키는 폴리머 또는 폴리머 혼합물이다. 하나의 실시형태에 있어서, 상용화제는 (i) 폴리머(폴리머의 혼합물을 포함함)를 포함하고 (ii) 이하의 관계를 만족시킨다:

- [0049] 1. 상용화제는 $19(\text{MPa})^{1/2}$ 이하의 힐테브란드(Hildebrand) 용해성 파라미터를 갖는다.
- [0050] 2. 상용화제는 제 2 층의 PE의 용점(T_2)보다 높은 용점(T_p)을 갖는다.
- [0051] 3. 상용화제는 제 1 층의 PMP의 용점(T_1) 이하의 용점을 갖는다.
- [0052] 4. $T_1 - T_p$ 는 90.0°C 이하, 예를 들면 75.0°C 이하, 예를 들면 65.0°C 이하이다.

- [0053] 5. Tp-T2는 120.0℃ 이하, 예를 들면 40.0℃이하, 예를 들면 30.0℃ 이하이다.
- [0054] 특정 실시형태에 있어서, 상용화제는 폴리(α-올레핀)을 포함하지만 PE 호모폴리머는 포함하지 않는다. 예를 들면, 상용화제는 PP, 폴리부텐-1, 폴리펜텐-1, PMP, 폴리옥텐-1 및 폴리헥센-1 등의 하나 이상의 C₃⁺ 폴리(α-올레핀)으로부터 유래된 폴리머 또는 코폴리머이어도 좋다. 특정 실시형태에 있어서, 상용화제는 PMP와 PP의 블렌드를 포함해도 좋다. 블렌드가 사용하는 경우, PMP와 PP의 중량비(상용화제의 중량이 기준임)는, 예를 들면 약 20:1~0.05:1의 범위, 다른 실시형태에 있어서는 5:1~0.2:1, 다른 실시형태에 있어서는 2:1~0.5:1이어도 좋다.
- [0055] 이들 또는 다른 실시형태에 있어서, 상용화제는 비교적 높은 결정화도를 갖는 폴리머, 예를 들면 약 0.8×10⁶~약 3.0×10⁶ 범위의 Mw, 약 2.0~약 8.5 범위의 MWD 및 90.0J/g 이상의 ΔHm을 갖는 아이소택틱 PP를 포함한다.
- [0056] 다른 종
- [0057] 필요에 따라서, 무기 종(규소 및/또는 알루미늄 원자를 함유하는 종 등) 및/또는 PCT 공개 제W02007/132942호 및 제W02008/016174호(둘 모두는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함됨)에 기재된 것 등의 내열성 폴리머는 제 1 층 및/또는 제 2 층에 존재할 수 있다.
- [0058] 미다공막이 압출에 의해 제조되는 경우, 최종 미다공막은 일반적으로 압출물의 제조에 사용되는 폴리머를 포함한다. 처리 중에 도입되는 소량의 희석제 또는 다른 종도 일반적으로 막의 중량에 대하여 1wt.% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 처리 중에 폴리머 분자량의 소량이 저하되지만, 이것은 허용가능하다. 하나의 실시형태에 있어서, 처리 중에 분자량의 저하가 있었다면, 막 중의 폴리머의 MWD값과 막의 제조에 사용되는 폴리머의 MWD(예를 들면, 압출 전)의 차이는, 예를 들면 약 10% 이하, 약 1% 이하 또는 약 0.1% 이하를 야기한다.
- [0059] Mw 및 MWD의 결정
- [0060] 폴리머의 Mw 및 MWD는 시차 굴절률 검출기(DRI)를 구비한 고온 사이즈 배제 크로마토그래프, 즉 "SEC"(GPC PL 220, Polymer Laboratories에 의해 제작)를 사용하여 결정할 수 있다. 측정은 "Macromolecules, Vol.34, No.19, pp.6812-6820(2001)"에 기재되어 있는 과정에 따라서 행해진다. 3개의 PLgel Mixed-B 컬럼(Polymer Laboratories에 의해 제작)은 Mw 및 MWD의 결정에 사용된다. PE에 관하여, 공칭 유량은 0.5cm³/분이고; 공칭 주입량은 300μl; 및 트랜스퍼 라인, 컬럼 및 DRI 검출기는 145℃로 유지된 오븐에 포함되어 있다. PP 및 PMP에 대하여, 공칭 유량은 1.0cm³/분이고; 공칭 주입량은 300μl이고; 트랜스퍼 라인, 컬럼 및 DRI 검출기는 160℃로 유지된 오븐에 포함되어 있다.
- [0061] 사용되는 GPC 용매는 약 1000ppm의 부틸화된 히드록시톨루엔(BHT)을 함유하는 여과된 Aldrich에 의해 제작된 시약 등급의 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)이다. 상기 TCB는 SEC에 도입되기 전에 온라인 탈기 장치로 탈기한다. 동일한 용매가 상기 SEC 용리액으로서 사용된다. 건조된 폴리머를 유리 용기에 넣고 TCB 용매의 소량의 양을 첨가한 후에, 상기 이 혼합물을 160℃에서 약 2시간 동안 연속적으로 가열함으로써 폴리머 용액을 제조한다. 상기 폴리머 용액의 농도는 0.25~0.75mg/ml이다. 샘플 용액은 GPC에 주입하기 전에 모델 SP260 Sample Prep Station(Polymer Laboratories에 의해 제작)을 사용하여 2μm 필터로 오프라인 여과한다.
- [0062] 컬럼 세트의 분리 효율성은 Mp("Mp"은 Mw에서의 피크로 정의됨)이 약 580~약 10,000,000 범위의 17종 각각의 폴리스티렌 표준을 사용하여 작성된 검량선으로 검량한다. 상기 폴리스티렌 표준은 Polymer Laboratories(Amherst, MA)로부터 얻는다. 각각의 PS 표준에 대한 DRI 신호 피크에서의 유지 용량을 기록하고 이 데이터를 이차 다항식에 대입함으로써 검량선(logMp 대 유지 용량)을 작성한다. 샘플은 Wave Metrics, Inc.에 의해 제작된 IGOR Pro를 사용하여 분석된다.
- [0063] 삼층 구조
- [0064] 본 발명의 특정 실시형태는 적어도 3개의 층: 제 1 층 및 제 3 층, 및 제 1 층과 제 3 층 사이에 위치하는 제 2 층을 포함하는 미다공막에 관한 것이다. 필요에 따라서, 상기 제 1 층 및 제 3 층은 실질적으로 동일한 두께 및 실질적으로 동일한 조성을 갖는다. 예를 들면, 하나의 실시형태에 있어서, 상기 제 1 층 및 제 3 층은 각각 상기 층의 총 중량에 대하여 20.0wt.% 이상의 PMP를 포함한다. 필요에 따라서, 상기 제 2 층은 상기 제 2 층의 총 중량에 대하여 75.0wt.% 이상의 PE 및 25.0wt.% 이하의 상용화제를 포함한다. 본 발명은 습식 공정에서 제조되는 이러한 다층막에 대해서 설명하지만 본 발명은 그들로 제한되지 않고, 상기 설명은 본 발명의 넓은 범위내의

다른 실시형태를 제외하는 것을 의미하지 않는다.

[0065] 제 2 층-상용화제의 양

[0066] 하나의 실시형태에 있어서, 제 2 층은 제 2 층의 총 중량에 대하여 1.0wt.% 이상, 예를 들면 2.50wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 5.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 7.5wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 10.0wt.% 이상의 상용화제를 포함한다. 이들 또는 다른 실시형태에 있어서, 상기 제 2 층은 제 2 층의 총 중량에 대하여 25.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 18.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 16.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 12.0wt.% 이하의 상용화제를 포함한다. 필요에 따라서, 상기 제 2 층은 제 2 층의 총 중량에 대하여 약 2.50wt.%~약 20.0wt.%, 예를 들면 5.0wt.%~18.0wt.%, 예를 들면 7.5wt.%~16.0wt.% 범위의 양으로 상용화제를 포함한다.

[0067] 특정 실시형태에 있어서, 상용화제는 PMP과 PP의 혼합을 포함한다. 이러한 혼합이 사용되는 경우, (i) 제 1 층에 PMP의 양(wt.%, 상기 제 1 층의 중량이 기준임)과 (ii) 제 2 층에 상용화제(PMP 및 PP)의 양(wt.%, 상기 제 2 층의 중량이 기준임)의 비율은 30.0 이하, 예를 들면 20.0 이하, 예를 들면 18.0 이하 또는 15.0 이하이다.

[0068] 이들 실시형태에 있어서, 상기 제 2 층은 제 2 층의 중량에 대하여 1.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 2.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 3.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 4.0wt.% 이상의 PMP 및 PP를 각각 포함한다. 이들 또는 다른 실시형태에 있어서, 상기 제 2 층은 제 2 층의 중량에 대하여 12.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 10.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 8.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 6.0wt.% 이하의 PMP 및 PP를 각각 포함한다. 예를 들면, 상기 제 2 층은 약 1.0wt.%~약 11.0wt.% 범위의 PMP 및 1.0wt.%~11.0wt.% 범위의 PP량을 함유할 수 있다.

[0069] 제 2 층-폴리에틸렌의 양

[0070] 하나의 실시형태에 있어서, 제 2 층은 제 2 층의 총 중량에 대하여 75.0wt.% 이상, 예를 들면 82.0wt.% 이상의 PE, 다른 실시형태에 있어서는 84.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 86.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 88.0wt.% 이상의 PE를 포함한다. 필요에 따라서, 상기 제 2 층은 75.0% 초과와 PE를 포함한다. 이들 또는 다른 실시형태에 있어서, 상기 제 2 층은 제 2 층의 총 중량에 대하여 99.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 96.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 94.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 92.0wt.% 이하의 PE를 포함한다. 필요에 따라서, 상기 제 2 층은 제 2 층의 총 중량에 대하여 약 80.0wt.%~약 97.5wt.%, 예를 들면 82.0wt.%~95.0wt.%, 예를 들면 84.0wt.%~92.5wt.% 범위의 양으로 PE를 포함한다.

[0071] 하나의 실시형태에 있어서, 상기 제 2 층은 제 2 층의 중량에 대하여, 예를 들면 5.0wt.% 이상, 예를 들면 15.0wt.% 이상, 예를 들면 25.0wt.% 이상의 양으로 PE4를 포함한다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 제 2 층은 제 2 층의 중량에 대하여 40.0wt.% 이상, 예를 들면 50.0wt.% 이상, 예를 들면 60.0wt.% 이상의 양으로 PE1 또는 PE2, 또는 혼합된 PE1과 PE2를 포함한다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 제 2 층은 제 2 층의 중량에 대하여 25.0wt.% 이하, 예를 들면 20.0wt.% 이하, 예를 들면 10.0wt.% 이하의 양으로 PE3을 포함한다.

[0072] 제 1 층 및 제 3 층-폴리메틸펜텐의 양

[0073] 하나의 실시형태에 있어서, 제 1 층 및 제 3 층은 각각 상기 층의 총 중량에 대하여 20.0wt.% 이상, 예를 들면 22.5wt.% 이상의 PMP, 다른 실시형태에 있어서는 23.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 24.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 25.0wt.% 이상의 PMP를 포함한다. 이들 또는 다른 실시형태에 있어서, 상기 제 1 층 및 제 3 층은 상기 층(예를 들면, 경우에 따라 제 1 층 또는 제 3 층)의 중량에 대하여 45.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 40.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 35.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 30.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 25.0wt.% 이하의 PMP를 포함한다. 예를 들면, 상기 제 1 층 및 제 3 층은 상기 층의 중량에 대하여 약 20.0wt.%~45.0wt.%, 예를 들면 22.5wt.%~40.0wt.%, 예를 들면 25.0wt.%~35.0wt.% 범위의 PMP량을 함유할 수 있다.

[0074] 제 1 층 및 제 3 층-폴리프로필렌의 양

[0075] 필요에 따라서, 제 1 층 및 제 3 층은 PP를 각각 포함해도 좋다. 하나의 실시형태에 있어서, 제 1 층 및 제 3 층은 상기 층(예를 들면, 경우에 따라 제 1 층 또는 제 3 층)의 중량에 대하여 5.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 10.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 15.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 20.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 25.0wt.% 이상의 PP를 포함해도 좋다. 이들 또는 다른 실시형태에 있어서, 상기 제 1 층 및 제 3 층은 각각 상기 층의 총 중량에 대하여 45.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 40.0wt.% 이하,

다른 실시형태에 있어서는 35.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 30.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 25.0wt.% 이하의 PP를 포함한다. 예를 들면, 각각의 상기 제 1 층 및 제 3 층에 PP의 양은 상기 층의 중량에 대하여 약 0.0wt.%~45.0wt.%, 예를 들면 10.0wt.%~35.0wt.%의 범위, 예를 들면 20.0wt.%~30.0wt.% 범위의 PP 이어도 좋다.

[0076] 제 1 층 및 제 3 층-폴리프로필렌 및 폴리메틸펜텐의 양

[0077] 제 1 층 및 제 3 층이 PP 및 PMP(예를 들면, 블렌드)를 포함하는 특정 실시형태에 있어서, 제 1 층 및 제 3 층은 상기 층(예를 들면, 경우에 따라 제 1 층 또는 제 3 층)의 총 중량에 대하여 40.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 42.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 44.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 46.0wt.% 이상의 PMP 및 PP를 각각 포함해도 좋다. 이들 또는 다른 실시형태에 있어서, 상기 제 1 층 및 제 3 층은 상기 층의 총 중량에 대하여 65.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 64.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 63.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 62.0wt.% 이하의 PMP 및 PP를 포함한다. 예를 들면, 각각의 상기 제 1 층 및 제 3 층에 PP와 PMP를 혼합한 양은 상기 층의 총 중량에 대하여 약 40.0wt.%~약 65.0wt.%, 예를 들면 42.0wt.%~64.0wt.%, 예를 들면 44.0wt.%~63.0wt.%의 PMP 및 PP의 범위이어도 좋다.

[0078] 제 1 층 및 제 3 층-폴리에틸렌의 양

[0079] 하나의 실시형태에 있어서, 제 1 층 및 제 3 층은 상기 층(예를 들면, 경우에 따라 제 1 층 또는 제 3 층)의 총 중량에 대하여 10.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 30.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 40.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 55.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 60.0wt.% 이상, 다른 실시형태에 있어서는 75.0wt.% 이상의 PE를 각각 포함한다. 이들 또는 다른 실시형태에 있어서, 상기 제 1 층 및 제 3 층은 상기 층의 총 중량에 대하여 80.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 75.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 65.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 60.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 50.0wt.% 이하, 다른 실시형태에 있어서는 40.0wt.% 이하의 PE를 각각 포함한다. 이들 또는 다른 실시형태에 있어서, 상기 제 1 층 및 제 3 층은 상기 층의 중량에 대하여 약 10.0wt.%~약 80.0wt.%, 예를 들면 25.0wt.%~67.5wt.% 범위의 PE량을 각각 포함한다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 제 1 층 및 제 3 층은 (i) 5.0wt.% 이상의 PE4 및/또는 (ii) 10.0wt.% 이상의 PE1 또는 PE2, 또는 PE1과 PE2의 혼합을 각각 포함한다.

[0080] 막의 제조 방법

[0081] 미다공막의 제조를 습식 공정에 대하여 설명하지만 본 발명은 이들로 제한되지 않고, 이 설명은 본 발명의 넓은 범위내의 다른 실시형태를 제외하는 것을 의미하지 않는다.

[0082] 하나의 실시형태에 있어서, 본 발명의 다층 미다공막은 이층막이다. 다른 실시형태에 있어서, 상기 다층 미다공막은 적어도 3개의 층을 가진다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 막은 제 1 층 재료를 포함하는 제 1 층 및 제 3 층, 및 제 2 층 재료를 포함하는 제 2 층을 갖는 삼층막이고, 상기 제 2 층은 상기 제 1 층 및 제 3 층 사이에 위치하여 제 1 층 및 제 3 층과 접촉하고 있다. 상기 제 1 층 재료(제 1 폴리머 블렌드라고 함)는 일반적으로 상기 막의 제 1 층, 또는 제 1 층 및 제 3 층에 대한 상술에 명시된 바와 같이 동일한 폴리머(동일한 상대량)를 포함한다. 또한, 상기 제 2 층 재료(제 2 폴리머 블렌드라고 함)는 일반적으로 상기 막의 제 2 층에 대한 상술에 명시된 바와 같이 동일한 폴리머(동일한 상대량)를 포함한다.

[0083] 막의 제조 공정은 회석제를 다층 압출물로부터 제거하는 공정을 포함한다. 압출물의 제 1 층 및 제 3 층은 제 1 층 재료 및 적어도 제 1 회석제를 포함하고, 압출물의 제 2 층은 제 2 층 재료 및 적어도 제 2 회석제를 포함한다. 제 1 층 및 제 3 층은 스킨층이라고 하는 상기 압출물의 외층이어도 좋다. 당업자는 상기 압출물의 제 3 층이 다른 층 재료, 예를 들면 제 3 층 재료로 제조할 수 있고, 제 1 층과 다른 두께를 갖는 것을 평가했다. 압출 후에, 제 1 회석제 및 제 2 회석제 중 적어도 일부를 압출물로부터 제거한다. 상기 공정은 MD 및/또는 TD로 압출물을 연신하는 공정을 더 포함할 수 있다. 상기 연신은 회석제의 제거 전 및/또는 후에 행할 수 있다. 삼층막을 제조하기 위한 실시형태를 더욱 상세하게 설명한다.

[0084] 제 1 혼합물

[0085] 제 1 혼합물은 제 1 층 재료(필요에 따라서, 건조 혼합 또는 용융 블렌드 된 것, 또는 예를 들면 반응기 블렌드 형태의 것)와 제 1 회석제를 혼합함으로써 제조된다. 상기 제 1 회석제(회석제의 조합이어도 좋음)는, 예를 들면 제 1 층 재료의 폴리머에 대한 용매이어도 좋다. 상기 제 1 혼합물은 선택적으로 하나의 산화 방지제 등의 첨가제를 함유해도 좋다. 하나의 실시형태에 있어서, 이러한 첨가제의 양은 폴리머와 회석제의 혼합물 중량에

대하여 1.0wt.%를 초과하지 않는다.

[0086] 상기 회석제는 압출 온도에서 제 1 층 재료와 함께 단상을 형성할 수 있는 종을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 제 1 회석제는 제 1 층 재료의 폴리머에 대한 용매이어도 좋다. 대표적인 회석제의 예는 노란, 데칸, 데칼린 및 파라핀 오일 등의 지방족 또는 환상 탄화수소, 및 디부틸 프탈레이트 및 디옥틸 프탈레이트 등의 프탈산 에스테르를 포함한다. 40℃에서 20~200cSt의 동적 점도를 가진 파라핀 오일을 사용할 수 있다. 제 1 회석제, 혼합 조건, 압출 조건 등의 선택은, 예를 들면 PCT 공개 제W02008/016174호에 기재되어 있는 것과 동일하고, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0087] 제 1 혼합물에 제 1 회석제의 양은 중요하지 않다. 하나의 실시형태에 있어서, 제 1 회석제의 양은 제 1 혼합물 혼합 중량에 대하여 약 50wt.%~약 85wt.%, 예를 들면 60wt.%~80wt.%의 범위이다. 상기 제 1 혼합물이 혼합 중에 노출되는 온도는 압출용 단상 혼합물을 제조하는데 충분히 높아야 하고, 예를 들면 210.0℃ 이상, 예를 들면 220.0℃ 이상, 예를 들면 230.0℃ 이상 또는 240.0℃ 이상이지만, 예를 들면 회석제 또는 폴리머에서 분자량 저하를 상당히 일으키는 온도를 초과하지 않는다.

[0088] 제 2 혼합물

[0089] 제 2 혼합물은 제 2 층 재료 및 제 2 회석제로부터 제조된다. 상기 제 2 혼합물은 제 1 혼합물의 제조에 사용되는 것과 동일한 방법에 의해 제조할 수 있다. 하나의 실시형태에 있어서, (a) 제 2 혼합물에 폴리머의 양은 제 2 혼합물의 중량에 대하여 28.0wt.% 이하이고, (b) 상용화제는 PP 및 PMP이고, (c) (i) 제 1 혼합물에 PMP의 양(wt.%, 제 1 혼합물의 중량이 기준임)과 (ii) 제 2 혼합물에 상용화제(PMP 및 PP)의 양(wt.%, 제 2 혼합물의 중량이 기준임)의 비율은 3.70 이하, 예를 들면 3.60 이하, 예를 들면 3.50 이하 또는 3.25 이하이다. 제 2 회석제는 제 1 회석제와 동일한 회석제 중으로부터 선택될 수 있다. 또한, 제 2 회석제는 제 1 회석제와 독립적으로(또한 일반적으로) 선택될 수 있고, 상기 회석제는 제 1 회석제와 동일해도 좋고, 또한 제 1 혼합물에 사용되는 제 1 회석제와 동일한 상대 농도로 사용될 수 있다. 제 2 혼합물이 혼합 중에 노출되는 온도는 압출용 단상 혼합물을 제조하는데 충분히 높아야 하고, 예를 들면 210.0℃ 이상, 예를 들면 220.0℃ 이상, 예를 들면 230.0℃ 이상 또는 240.0℃ 이상이지만, 예를 들면 회석제 또는 폴리머에서 분자량 저하를 상당히 일으키는 온도를 초과하지 않는다.

[0090] 압출

[0091] 하나의 실시형태에 있어서, 제 1 혼합물은 제 1 압출기로부터 제 1 다이 및 제 3 다이로 운반되고 제 2 혼합물은 제 2 압출기로부터 제 2 다이로 운반된다. 시트 상의 층상 압출물(즉, 두께 방향보다 평면 방향으로 상당히 큰 몸체)은 제 1 다이, 제 2 다이 및 제 3 다이로부터 압출되고, 제 1 혼합물을 포함하는 제 1 스킨층, 제 3 혼합물을 포함하는 제 2 스킨층 및 제 2 혼합물을 포함하는 코어층을 갖는 다층 압출물을 제조할 수 있다.

[0092] 다이 및 복수의 다이 및 압출 조건의 선택은, 예를 들면 PCT 특허 공개 제W02008/016174호에 기재되어 있는 것과 동일하다. 제 1 혼합물 및 제 2 혼합물이 다이내에서 노출되는 온도는 압출 중에 제 1 혼합물 및 제 2 혼합물 각각을 단상(예를 들면, 용융 상태에서)으로서 유지하도록 상당히 높아야 하고, 예를 들면 210.0℃ 이상, 220.0℃ 이상, 예를 들면 230.0℃ 이상 또는 240.0℃ 이상이지만, 예를 들면 회석제 또는 폴리머에서 분자량 저하를 상당히 일으키는 온도는 초과하지 않는다.

[0093] 압출물의 냉각(선택적으로)

[0094] 다층 압출물은 15℃~50℃ 범위의 온도에 노출되어 냉각된 압출물을 형성할 수 있다. 필요에 따라서, 상기 압출물은 압출물의 온도(냉각된 온도)가 압출물의 겔화 온도와 거의 동일하게(또는 그 이하) 될 때까지 적어도 약 30℃/분의 냉각 속도로 냉각시킬 수 있다. 냉각하기 위한 공정 조건은, 예를 들면 PCT 공개 제W02008/01617호에 기재되어 있는 것과 동일하다. 하나의 실시형태에 있어서, 냉각된 압출물은 10mm 이하, 예를 들면 0.1mm~10mm 또는 0.5mm~5mm 범위의 두께를 갖는다. 일반적으로, 상기 냉각된 압출물의 제 2 층은 냉각된 압출물의 총 두께의 60%~80%의 두께를 갖고; 상기 냉각된 압출물의 제 1 층 및 제 3 층은 실질적으로 동일한 두께를 갖고, 제 1 층 및 제 3 층의 두께는 각각 냉각된 압출물의 총 두께의 10%~20%의 범위이다.

[0095] 압출물의 연신(선택적으로)

[0096] 압출물(또는 냉각된 압출물)은 적어도 하나의 방향(예를 들면, MD 또는 TD 등 적어도 하나의 평면 방향)으로 연신("상류" 연신 또는 배향이라 함)하여 연신된 압출물을 제조할 수 있다. 필요에 따라서, 상기 압출물은 TD 및 MD로 동시에 4~6 범위의 배율 상수로 연신한다. 적절한 연신 방법은, 예를 들면 PCT 공개 제W02008/016174호에

기재되어 있다. 요구되지 않지만, 상기 MD 및 TD의 배율은 동일하다. 하나의 실시형태에 있어서, 연신 배율은 MD 및 TD로 5로 동등하다. 배율 상수는 막 크기에 곱셈적으로 작용한다. 예를 들면, TD로 4배의 배율 상수로 연신된 2.0cm의 최초 폭(TD)을 갖는 막은 8.0cm의 최종 폭이 된다.

[0097] 필수적이지 않지만, 연신은 약 Tcd~Tm 범위의 온도에 상기 압출물을 노출시키면서 행할 수 있고, 상기 Tcd 및 Tm은 결정 분산 온도 및 상기 압출물의 제조에 사용되는 폴리에틸렌 중에서 가장 낮은 용점을 갖는 PE의 용점으로 정의된다. 상기 결정 분산 온도는 ASTM D 4065에 의해서 동적 점탄성의 온도 특성을 측정함으로써 결정된다. Tcd가 약 90℃~약 100℃의 범위인 실시형태에 있어서, 연신 온도는 약 90℃~약 125℃; 바람직하게는 약 100℃~약 125℃, 보다 바람직하게는 105℃~125℃이어도 좋다.

[0098] 필요에 따라서, 연신된 압출물은 희석제 제거 전에 열처리를 행할 수 있다. 열처리에 있어서, 연신된 압출물은 상기 압출물이 연신 중에 노출되는 온도보다 높은(따뜻한) 온도에 노출된다. 상기 연신된 압출물이 보다 높은 온도에 노출되는 동안에, 상기 연신된 압출물의 평면 크기(MD의 길이 및 TD의 폭)는 일정하게 유지될 수 있다. 상기 압출물은 폴리머 및 희석제를 함유하므로, 그 길이 및 폭은 "습식" 길이 및 "습식" 폭이라고 한다. 하나의 실시형태에 있어서, 습식 길이 및 습식 폭이 일정하게, 예를 들면 텐터 클립을 사용하여 연신된 압출물을 그 외주를 따라 유지되는 동안에, 연신된 압출물은 1초~100초 범위의 시간 동안 110℃~125℃ 범위의 온도에 노출된다. 한편, 열처리 중에, MD 또는 TD로 연신된 압출물의 확대 또는 축소(즉, 크기 변화)는 없다.

[0099] 이 공정 및 샘플(예를 들면, 압출물, 건조된 압출물, 막 등)을 고온에 노출시키는 하류 연신 및 열처리 등의 기타 공정에 있어서, 이러한 노출은 공기를 가열시킨 후에 상기 가열된 공기를 샘플 근처로 운송함으로써 달성될 수 있다. 상기 가열된 공기의 온도는 일반적으로 소망의 온도와 동등한 설정값으로 제어된 후에, 플레넘(plenum)을 통하여 샘플을 향하여 운반된다. 상기 샘플을 가열된 표면에 노출시키는 방법, 오븐에서 적외선 가열하는 방법 등의 종래의 방법을 포함하는 샘플을 고온에 노출시키는 다른 방법은 가열된 공기로 또는 가열된 공기 대신에 사용할 수 있다.

[0100] 희석제의 제거

[0101] 하나의 실시형태에 있어서, 제 1 희석제 및 제 2 희석제 중 적어도 일부를 압출물로부터 제거(또는 교체)하여 막을 형성한다. 교체(또는 "세정") 용매를 사용하여 제 1 희석제 및 제 2 희석제를 제거(세정 방법 또는 교체)할 수 있다. 제 1 희석제 및 제 2 희석제를 제거하기 위한 공정 조건은, 예를 들면 PCT 공개 제W02008/016174호에 기재되어 있는 것과 동일하다. 용어 "건조된 막"은 상기 희석제 중 적어도 일부가 제거된 것으로부터의 압출물을 의미한다. 모든 희석제를 상기 압출물로부터 제거할 필요는 없지만, 희석제를 제거하면 최종 막의 다공도가 증가하므로 바람직하다고 할 수 있다.

[0102] 하나의 실시형태에 있어서, 세정 용매 등에 잔존하는 임의의 휘발성 중 중 적어도 일부는 희석제 제거 후에 임의의 시점에서 건조된 막으로부터 제거할 수 있다. 상기 세정 용매를 제거할 수 있는 임의의 방법은 가열 건조, 바람 건조(공기 이동) 등의 종래의 방법을 포함하는 것을 사용할 수 있다. 세정 용매 등의 휘발성 중을 제거하기 위한 공정 조건은, 예를 들면 PCT 공개 제W02008/016174호 및 제W02007/132942호에 기재되어 있는 것과 동일하다.

[0103] 막의 연신(선택적으로)

[0104] 막은 적어도 하나의 방향으로 연신("건조 연신" 또는 "하류 연신"이라고 함)할 수 있다. 하류 연신으로 행해진 건조된 막은 "연신된" 막이라고 한다. 하류 연신 전에, 상기 건조된 막은 MD로 최초 크기(제 1 건조 길이) 및 TD로 최초 크기(제 1 건조 폭)를 갖는다. 본 명세서로 사용된 바와 같이, 용어 "제 1 건조 폭"은 하류 연신의 시작 전에 TD로 건조된 막의 크기를 의미한다. 용어 "제 1 건조 길이"는 하류 연신의 시작 전에 MD로 건조된 막의 크기를 의미한다. 예를 들면, W02008/016174에 기재된 종류의 텐터 연신 장치를 사용할 수 있다.

[0105] 상기 하류 연신은 MD, TD 또는 둘 모두의 방향으로 행할 수 있다. 상기 건조된 막은 제 1 건조 길이에서 약 1.1~약 1.5 범위의 배율 상수("MD 건조 연신 배율 상수")에 의해 제 1 건조 길이보다 긴 제 2 건조 길이로 MD로 연신할 수 있다. TD 건조 연신이 사용되는 경우, 상기 건조된 막은 제 1 건조 폭에서 배율 상수("TD 건조 연신 배율 상수")에 의해 제 1 건조 폭보다 넓은 제 2 건조 폭으로 TD로 연신할 수 있다. 상기 TD 건조 연신 배율 상수는 약 1.1~약 1.6의 범위이어도 좋다. 상기 연신은 MD 및 TD의 둘 모두로 행하는 경우, 순차적 또는 동시적이어도 좋다. TD 열수축은 일반적으로 MD 열수축보다 전지 특성에 큰 영향을 주므로, TD 건조 배율의 크기는 일반적으로 MD 건조 배율의 크기를 초과하지 않는다. 이축 건조 연신이 사용되는 경우, 상기 건조 연신은 MD 및 TD로 동시적 또는 순차적이어도 좋다. 상기 건조 연신이 순차적인 경우, 일반적으로 MD 연신은 TD 연신에 따라

서 최초로 행해진다.

- [0106] 상기 하류 연신은 일반적으로 T_m 이하, 예를 들면 약 $T_{cd}-30^{\circ}\text{C} \sim T_m$ 범위의 온도에 상기 건조된 막을 노출시키면서 행한다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 연신 온도는 일반적으로 약 $70 \sim$ 약 135°C , 예를 들면 약 $120^{\circ}\text{C} \sim$ 약 132°C 또는 약 $122^{\circ}\text{C} \sim$ 약 130°C 범위의 온도에 노출된 막으로 행한다.
- [0107] 연신율은 연신 방향(MD 또는 TD)으로 3%/초 이상이 바람직하고, 상기 비율은 MD 및 TD 연신에 대해 독립적으로 선택될 수 있다. 상기 연신율은 바람직하게는 5%/초 이상, 보다 바람직하게는 10%/초 이상, 예를 들면 5%/초 \sim 25%/초 범위이다. 중요하지 않지만, 상기 연신율의 상한은 막의 파괴를 방지하기 위해서 50%/초가 바람직하다.
- [0108] 제어된 폭의 축소(선택적으로)
- [0109] 하류 연신에 따라서, 상기 건조된 막은 제 2 건조 폭에서 제 3 폭으로 제어된 폭의 축소를 행할 수 있고, 상기 제 3 건조 폭은 제 1 건조 폭에서 제 1 건조 폭의 약 1.4배 범위이다. 상기 폭의 축소는 일반적으로 상기 막을 $T_{cd}-30^{\circ}\text{C}$ 이상이지만 T_m 미만의 온도에 노출시키면서 행한다. 예를 들면, 상기 막은 약 $70^{\circ}\text{C} \sim$ 약 135°C , 예를 들면 약 $120^{\circ}\text{C} \sim$ 약 132°C 또는 약 $125^{\circ}\text{C} \sim$ 약 130°C 범위의 온도에 노출될 수 있다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 막의 폭 감소는 상기 막을 T_m 보다 낮은 온도에 노출시키면서 행한다. 하나의 실시형태에 있어서, 제 3 건조 폭은 제 1 건조 폭보다 넓은 약 1.1배에서 제 1 건조 폭보다 넓은 약 1.4배 범위이다.
- [0110] 상기 제어된 폭의 축소 중에, 상기 막이 TD 연신 중에 노출된 온도 이상의 온도에 상기 막을 노출시키면 최종 막의 내열 수축성은 보다 높아진다고 생각된다.
- [0111] 열처리(선택적으로)
- [0112] 필요에 따라서, 상기 막은 희석제의 제거 후에, 예를 들면 하류 연신, 제어된 폭의 축소 또는 둘 모두 후에 하나 이상의 열적 처리(열처리)를 행한다. 열처리는 결정을 안정화시켜 상기 막에 균일한 라멜라를 형성시킨다고 생각된다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 열처리는 $T_{cd} \sim T_m$ 범위의 온도, 예를 들면 약 $100^{\circ}\text{C} \sim$ 약 135°C 의 범위, 예를 들면 약 $120^{\circ}\text{C} \sim$ 약 132°C 또는 약 $122^{\circ}\text{C} \sim$ 약 130°C 범위의 온도에 상기 막을 노출시키면서 행한다. 일반적으로, 열처리는 충분한 시간, 예를 들면 1~600초 범위의 시간 등의 1,000초 이하 동안 행하여 상기 막에 균일한 라멜라를 형성시킨다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 열처리는 종래의 열처리 "열고정" 조건 하에서 작용한다. 상기 용어 "열고정"은, 예를 들면 열처리 중에 텐터 클립을 사용하여 상기 막의 외주를 유지함으로써 막의 길이 및 폭을 실질적으로 일정하게 유지하면서 행하는 열처리를 의미한다.
- [0113] 선택적으로 어닐링, 가열된 롤러, 열 용매, 가교, 친수성 및 코팅 처리는, 예를 들면 PCT 공개 제W02008/016174 호에 기재된 바와 같이 행할 수 있다.
- [0114] 막의 구조 및 특성
- [0115] 하나의 실시형태에 있어서, 막은 각각의 층이 상술한 폴리머로부터 유래되는 조성을 갖는 적어도 2개의 층을 갖는 치수 안정성(예를 들면, 디라미네이션에 대한 내성) 미다공막이다.
- [0116] 상기 막은 일반적으로 압출물의 제조에 사용되는 폴리머를 포함한다. 공정 중에 도입되는 소량의 희석제 또는 기타 중도 일반적으로 막의 중량에 대하여 1.0wt.% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 공정 중에 폴리머의 분자량이 소량 저하되지만, 이것은 허용가능하다. 하나의 실시형태에 있어서, 상기 막에서 폴리머의 M_w 는 막의 제조에 사용되는 폴리머의 M_w 에 대하여 10% 이하, 예를 들면 1.0% 이하 또는 0.1% 이하만큼 감소한다.
- [0117] 두께
- [0118] 하나의 실시형태에 있어서, 미다공막은 두께(T_1)를 갖는 제 1 층, 두께(T_2)를 갖는 제 2 층 및 두께(T_3)를 갖는 제 3 층을 포함한다. 하나의 실시형태에 있어서, $T_2 \geq T_1 + T_3$ 이다. 하나의 실시형태에 있어서는 T_1 은 T_3 의 0.8배 이상이고, 다른 실시형태에 있어서는 T_1 은 T_3 의 0.9배 이상이고, 다른 실시형태에 있어서는 $T_1 = T_3$ 이다. 하나의 실시형태에 있어서는 T_1 의 $20.0\text{배} \geq T_2 \geq T_1$ 의 2.0배이고, 다른 실시형태에 있어서는 T_1 의 $8.0\text{배} \geq T_2 \geq T_1$ 의 3.0배이다. 하나의 실시형태에 있어서는 $T_2 \geq 3.0\mu\text{m}$ 이고, 다른 실시형태에 있어서는 $T_2 \geq 5.0\mu\text{m}$, 다른 실시형태에 있어서는 $T_2 \geq 10.0\mu\text{m}$ 이다. 이들 또는 다른 실시형태에 있어서는 $T_2 \leq 30.0\mu\text{m}$ 이고, 다른 실시형태에 있어서는 $T_2 \leq 25.0\mu\text{m}$ 이고, 다른 실시형태에 있어서는 $T_2 \leq 22.0\mu\text{m}$ 이고, 다른 실시형태에 있어서는 $T_2 \leq 20.0\mu\text{m}$ 이다.
- [0119] 하나의 실시형태에 있어서, 막은 다층 미다공막이다. 상기 막의 두께는 일반적으로 $3.0\mu\text{m}$ 이상이다. 예를 들면,

막은 30.0 μm 이하, 예를 들면 약 5.0 μm ~약 2.0 $\times 10^2\mu\text{m}$, 예를 들면 약 10.0 μm ~약 25.0 μm 범위의 두께를 가질 수 있다. 필요에 따라서, 제 2 층은 상기 막의 총 두께의 60.0%~80.0% 범위의 두께를 갖고; 제 1 층 및 제 3 층의 두께는 각각 상기 막의 총 두께의 10.0%~20.0%의 범위이다. 상기 막의 두께는, 예를 들면 10.0cm의 폭에 걸쳐서 세로 방향의 1.0cm 간격으로 접촉식 두께 측정계에 의해 측정된 후에, 평균하여 막 두께를 얻을 수 있다. Mitsutoyo Corporation에 의해 제작된 Litematic 등의 두께 측정계가 적합하다. 비접촉식 두께 측정 방법, 예를 들면 광학적 두께 측정 방법도 적합하다.

[0120] 다공도

[0121] 막의 다공도는 막의 실중량과 100% 폴리머의 동등한 비다공성막(동일한 폴리머 조성, 길이, 폭 및 두께를 갖는 의미에 있어서 동등)의 중량을 비교하여 종래법으로 측정한다. 그 후에, 다공도는 이하의 식을 사용하여 결정된다: 다공도(%)=100 \times (w2-w1)/w2, 상기 "w1"은 막의 실중량이고, "w2"는 같은 크기 및 두께를 갖는 동등한 비다공성막(동일한 폴리머)의 중량이다. 필요에 따라서, 상기 막의 다공도는 20.0% 이상, 예를 들면 25.0%~85.0%의 범위, 예를 들면 35.0~60.0%의 범위이다.

[0122] 정규화된 투기도

[0123] 하나의 실시형태에 있어서, 막은 30.0 $\times 10^3$ 초/100cm²/20 μm 이하의 정규화된 투기도를 갖는다(JIS P8117에 의해서 측정). 투기도값은 20 μm 의 막 두께를 갖는 동등한 막에 대한 값을 정규화하여, 상기 막의 투기도값은 "초/100cm²/20 μm "의 단위로 나타낸다. 필요에 따라서, 상기 막의 정규화된 투기도는 약 20.0초/100cm²/20 μm ~약 800.0초/100cm²/20 μm 또는 약 100.0초/100cm²/20 μm ~약 500.0초/100cm²/20 μm 의 범위이다. 정규화된 투기도는 JIS P8117에 의해서 측정되고, 그 결과는 A=20 μm * (X)/T₁의 식을 사용하여 20 μm 의 두께를 갖는 동등한 막의 투기도값을 정규화하고, 상기 X는 실두께(T₁)를 갖는 막의 투기도값을 측정된 것이고, A는 20 μm 의 두께를 갖는 동등한 막의 정규화된 투기도이다. 필요에 따라서, 막은 1.0 $\times 10^4$ 초/100cm²/20 μm 이하, 예를 들면 1.0 $\times 10^3$ 초/100cm²/20 μm 이하, 예를 들면 5.0 $\times 10^2$ 초/100cm²/20 μm 이하의 정규화된 투기도를 갖는다. 예를 들면, 막은 약 1.0 $\times 10^2$ 초/100cm²/20 μm ~약 1.0 $\times 10^3$ 초/100cm²/20 μm 범위의 투기도를 가질 수 있다.

[0124] 정규화된 핀 천공 강도

[0125] 막의 핀 천공 강도는 20 μm 의 두께[mN/20 μm]를 갖는 동등한 막의 핀 천공 강도를 나타낸다. 핀 천공 강도는 T₁의 두께를 갖는 막이 구상의 말단(곡률반경(R): 0.5mm)을 갖는 지름이 1mm인 바늘로 2mm/초의 속도로 찢렸을 때 23 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정된 최대 하중으로 정의된다. 상기 핀 천공 강도("S")는 S=[20 μm *(S₁)]/(T₁) 식을 사용하여 20 μm 의 두께를 갖는 동등한 막의 핀 천공 강도값을 정규화하고, S₁은 핀 천공 강도의 "측정값"이고 T₁은 상기 막의 평균 두께이다. 필요에 따라서, 막의 정규화된 핀 천공 강도는 1.0 $\times 10^3$ mN/20 μm 이상, 예를 들면 2.0 $\times 10^3$ mN/20 μm 이상, 예를 들면 2.0 $\times 10^3$ mN/20 μm 이상이다. 하나의 실시형태에 있어서, 막은 약 2.0 $\times 10^3$ mN/20 μm ~약 8.0 $\times 10^3$ mN/20 μm 범위의 정규화된 핀 천공 강도를 갖는다.

[0126] 셋다운 온도

[0127] 미다공막의 셋다운 온도는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함되는 PCT 특허 공개 제W02007/052663호에 기재되어 있는 방법에 의해 측정된다. 이 방법에 따라서, 상기 막의 투기도를 측정하면서 미다공막은 상승하는 온도(30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 시작하여 5 $^{\circ}\text{C}$ /분)에 노출시킨다. 상기 미다공막의 셋다운 온도는 미다공막의 투기도(걸리(Gurley) 값)가 최초 1.0 $\times 10^5$ 초/100cm²를 초과하는 온도로 정의된다. 막의 멜트다운 온도 및 셋다운 온도를 측정하기 위해서, 투기도는, 예를 들면 투기도 측정계(Asahi Seiko Co., Ltd.에 의해 제작된 EGO-IT)를 사용하는 JIS P8117에 의해서 측정될 수 있다. 하나의 실시형태에 있어서, 막은 140.0 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 예를 들면 약 120.0 $^{\circ}\text{C}$ ~약 140.0 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 예를 들면 130.0 $^{\circ}\text{C}$ ~138.0 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 셋다운 온도를 갖는다.

[0128] 멜트다운 온도(막의 파괴에 의해 측정)

[0129] 멜트다운 온도는 이하와 같이 측정된다. 5cm \times 5cm의 미다공막 샘플은 각각 지름 12mm의 원형 개구부를 갖는 금속 블록 사이에 상기 샘플을 스위칭함으로써 그 외주를 따라 고정된다. 그 후에, 상기 블록은 막의 평면이 수평해지도록 위치한다. 지름 10mm의 탄화 텅스텐볼은 상부 블록의 원형 개구부에 미다공막 상에 위치한다. 30 $^{\circ}\text{C}$ 에

서 시작하여 5℃/분의 속도로 상승하는 온도에 상기 막을 노출시킨다. 막의 멜트다운 온도는 상기 불이 샘플을 완전히 관통하는 온도, 즉 샘플이 파괴되는 온도로 정의된다. 하나의 실시형태에 있어서, 막은 170.0℃ 이상, 예를 들면 180.0℃ 이상, 예를 들면 200.0℃ 이상의 멜트다운 온도를 갖는다. 하나의 실시형태에 있어서, 막은 약 180.0℃~약 210.0℃, 예를 들면 190.0℃~205.0℃ 범위의 멜트다운 온도를 갖는다.

[0130] 전기화학적 안정성

[0131] 전기화학적 안정성은 막이 보관 또는 사용시에 비교적 고온에 노출되는 전지에 BSF로서 사용되는 경우, 화학변화, 예를 들면 산화에 대한 막의 내성에 관련된 막 특성이다. 전기화학적 안정성은 mAh의 단위를 가지고, 고온에서 보관 또는 과충전 중에 집적된 충전 로스가 적은 것을 나타내는 것이 일반적으로 바람직하다. 본 발명의 막은 전기화학적 안정성이 향상됨으로써, 따라서 고출력, 대용량의 전지에 유용하다. 이러한 전지는 전동 공구용 전지 및 자동차용 전지, 예를 들면 전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차를 구동시키기 위한 동력 수단의 기동에 사용되는 것을 포함한다. 상기 막은 1.0×10^2 mAh 이하의 전기화학적 안정성을 갖고, 이러한 비교적 고출력, 대용량의 용도는 BSF의 전기화학적 불안정성을 야기하는 자기방전 로스 등의 전지용량의 로스에 특히 민감하기 때문에 바람직하다. 상기 용어 "대용량" 전지는 일반적으로 1암페어시(1Ah) 이상, 예를 들면 2.0Ah~3.6Ah를 공급할 수 있는 전지를 의미한다. 하나의 실시형태에 있어서, 막의 전기화학적 안정성은 80.0mAh 이하, 예를 들면 75.0mAh 이하, 예를 들면 50.0mAh 이하이다. 하나의 실시형태에 있어서, 막의 전기화학적 안정성은 1.0mAh~50.0mAh 필요에 따라서, 10.0mAh~35.0mAh의 범위이다.

[0132] 막의 전기화학적 안정성을 측정하기 위해서, 70mm의 길이(MD) 및 60mm의 폭(TD)을 갖는 막을 상기 막과 같이 동일한 평면 크기를 갖는 애노드와 캐소드 사이에 위치시킨다. 상기 애노드는 천연 흑연제이고 상기 캐소드는 LiCoO₂제이다. 전해질은 에틸렌 카보네이트(EC)와 메틸에틸 카보네이트(EMC)(4/6, V/V)의 혼합물에 LiPF₆을 1M 용액으로 용해시킴으로써 제조한다. 상기 전해질을 애노드와 캐소드 사이 영역의 막에 함침시켜 전지를 완성시킨다. 상기 전지를 23℃의 온도에 노출시키면서 4.2V의 전압으로 충전한다. 그 후에, 상기 전지를 60℃의 온도에 48시간 동안 노출시킨다. 전기화학적 안정성은 48시간에 걸쳐서 전압원과 전지 사이를 플로우하면서 적분 전류(mAh)로 정의된다.

[0133] 치수 안정성

[0134] 다층막의 치수 안정성(디라미네이션 내성)은 이아화 같이 측정된다: 150.0mm의 길이 및 50.0mm의 폭을 갖는 막 샘플은 막과 동일한 또는 큰 길이 및 폭, 및 약 10.0mm의 두께를 갖는 유리 기판 상에 평평하게 놓는다. 상기 기판을 수평하게 하여 스텐레스강 바늘(팁 곡률반경=5.0mm)을 막과 접촉시켜 배치하고, 1.0×10^2 gF의 힘으로 상기 막을 누른다. 막, 바늘 및 기판을 약 25.0℃의 온도에 노출시키면서, 바늘을 정지시킨 채로 상기 기판을 막의 길이의 방향(MD)으로 100.0mm 이동시킨다. 이동 중에 상기 막으로부터 분리되고 상기 바늘의 표면과 상기 막의 표면에 의해 규정된 고리모양의 환상 웨지형 영역 부근에 축적된 임의의 폴리머를 제거하고, 100.0mm 이동이 완료한 후에 칭량한다. 축적된 폴리머("알파"라고 함)의 양이 0.1mg 이하일 때 막은 "치수적으로 안정"하다.

[0135] 적어도 하나의 평면 방향으로 105℃에서의 열수축

[0136] MD 및 TD로 105℃에서의 막 수축은 이하와 같이 측정된다: (i) 주위 온도에서 미다공막의 시험편의 크기를 MD 및 TD 모두에 대해 측정하고, (ii) 미다공막의 시험편을 하중을 적용시키지 않고 8시간 동안 105.0℃의 온도에서 평형화시킨 후에, (iii) 막의 크기를 MD 및 TD 모두에 대해 측정한다. MD 및 TD로 열(즉 "열적")수축은 측정 결과(i)를 측정 결과로 나누고, (ii) 얻어진 몫을 백분율로 나타냄으로써 얻을 수 있다.

[0137] 필요에 따라서, 막은 10.0% 이하의 적어도 하나의 평면 방향(예를 들면, MD 또는 TD)으로 105℃에서의 열수축을 갖는다.

[0138] 130℃에서의 TD 열수축 ≤ 25% 및 170℃에서의 TD 열수축 ≤ 45%

[0139] 하나의 실시형태에 있어서, 막은 25.0% 이하의 130℃에서의 TD 열수축, 예를 들면 약 1.0%~약 20.0% 및/또는 45.0% 이하의 170℃에서의 TD 열수축, 예를 들면 약 1.0%~약 40.0%이다.

[0140] 130℃ 및 170℃의 열수축 측정값은 105℃에서의 열수축 측정값과 조금 다르지만 가로 방향으로 평행한 막의 가장자리가 일반적으로 전지내에 고정되고, 특히 MD로 평행한 가장자리의 중심 부근에서 TD로의 확대 또는 축소(수축)를 가능하게 하는 자유도가 제한되어 있다는 사실을 반영하고 있다. 따라서, TD를 따라 50mm 및 MD를 따라 50mm의 정사각형 미다공막의 샘플을 23.0℃에서 프레임에 고정시키고(예를 들면, 테이프에 의해), TD로 평행

한 가장자리는 MD로 35mm 및 TD로 50mm의 개구부가 남도록 프레임에 고정시킨다. 그 후에, 샘플과 부착된 프레임을 30분 동안 130℃ 또는 170℃의 온도에 노출시킨 후에 냉각시킨다. TD 열수축은 일반적으로 MD로 평행한 막의 가장자리를 야기하여 안쪽으로(프레임의 개구의 중심을 향하여) 조금 휘어진다. TD로의 수축(퍼센트로 나타냄)은 가열 전의 TD로 샘플의 길이를 가열 후의 TD로 샘플의 최단 길이로(프레임내) 나누어 100퍼센트를 곱한 것과 동등하다.

[0141] 전지 세퍼레이터막 및 전지

[0142] 막은 상압에서 액체(수성 및 비수성)를 투과시킨다. 따라서, 막은 전지 세퍼레이터, 여과막 등으로 사용될 수 있다. 열가소성 막은 니켈-수소 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-아연 전지, 은-아연 전지, 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 등의 이차전지용 BSF로서 특히 유용하다. 하나의 실시형태에 있어서, 본 발명은 열가소성 막을 포함하는 BSF를 함유하는 리튬 이온 이차전지에 관한 것이다. 이러한 전지는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 포함되는 PCT 특허 공개 WO2008/016174에 기재되어 있다. 이러한 전지는, 예를 들면 전기 자동차 및 하이브리드 전기 자동차용 전원으로 사용될 수 있다.

[0143] 본 발명은 이하의 비제한적인 예를 참조하면서 더욱 상세하게 설명한다.

[0144] 실시예 1

[0145] (1) 제 1 혼합물의 제조

[0146] 제 1 혼합물은 이하와 같이 제조했다. 우선, (a) 21dg/분의 MFR 및 222℃도의 Tm을 갖는 25.0wt.%의 폴리메틸렌 테(Mitsui Chemicals, Inc.에 의해 제작, TPX:MX002)(PMP), (b) 1.1×10^6 의 Mw 및 163.8℃의 Tm을 갖는 25.0wt.%의 아이소택틱 PP(PP), (c) 5.6×10^5 의 Mw 및 134.0℃의 Tm을 갖는 20.0wt.%의 PE(PE1) 및 (d) 1.9×10^6 의 Mw 및 136.0℃의 Tm을 갖는 30.0wt.%의 PE(PE4)를 혼합했다(상기 wt.%는 혼합된 폴리머의 중량이 기준임).

[0147] 이어서, 27.5wt.%의 혼합된 폴리머를 58mm의 내부 지름 및 42의 L/D를 갖는 강한 혼합형 이축 스크류 압출기에 충전하고, 72.5wt.%의 유동 파라핀(40℃에서 50cst)을 사이드 피더를 통하여 이축 스크류 압출기에 공급했다. 220℃ 및 200rpm으로 혼합을 행하여 제 1 혼합물을 제조했다(상기 wt.%는 제 1 혼합물의 중량이 기준임).

[0148] (2) 제 2 혼합물의 제조

[0149] 제 2 혼합물을 이하의 것을 제외하고 제 1 혼합물과 동일하게 제조했다: 혼합된 폴리머는 (a) 4.0wt.%의 PMP, (b) 4.0wt.%의 PP, (c) 74.0wt.%의 PE1 및 (d) 18.0wt.%의 PE4를 포함한다(상기 wt.%는 혼합된 폴리머의 중량이 기준임). 25.0wt.%의 혼합된 폴리머를 강한 혼합형 이축 스크류 압출기에 충전하고, 75.0wt.%의 유동 파라핀을 사이드 피더에 공급했다. 220℃ 및 400rpm으로 혼합을 행하여 제 2 혼합물을 제조했다.

[0150] (3) 막의 제조

[0151] 제 1 혼합물 및 제 2 혼합물을 각각의 이축 스크류 압출기로부터 삼층 압출 T다이로 공급하고, 그곳으로부터 압출되어 15/70/15의 층 두께 비율로 제 1 혼합물/제 2 혼합물/제 1 혼합물의 층상 압출물을 형성했다. 상기 압출물을 20℃로 제어된 냉각 롤러를 통하여 통과시키면서 냉각시키고 삼층 겔상 시트를 형성하여 텐터 연신기에 의해 MD 및 TD 모두로 5배의 배율로 115℃에서 동시 이축 연신(상류 연신)했다. 상기 연신된 삼층 겔상 시트를 20cm×20cm의 알루미늄 프레임에 고정시키고, 25℃로 제어된 메틸렌 클로라이드의 배치에 침지하여 3분 동안 100rpm의 진동으로 유동 파라핀을 제거하고 실온에서 기류에 의해 건조시켰다. 상기 막의 크기를 거의 일정하게 유지시키면서, 막을 125℃로 10분 동안 열처리하여 최종 미다공막을 제조했다. 선택된 출발 물질, 공정 조건 및 막 특성을 표 1에 나타낸다.

[0152] 실시예 2~10 및 비교예 1~3

[0153] 표 1에 기재된 것을 제외하고 실시예 1을 반복했다. 출발 물질 및 공정 조건은 표에 기재된 것을 제외하고 실시예 1에 사용된 것과 동일했다. 예를 들면, 실시예 3 및 4는 125℃의 온도 및 1.2의 TD 배율 상수로 하류 연신을 행했다.

표 1

번호	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
수지 조성물				
제1층 재료				
PMP 함량 (wt.%)	25	25	30	30
PP 함량 (wt.%)	25	25	30	30
PE1 함량 (wt.%)	20	20	30	30
PE4 함량 (wt.%)	30	30	10	10
제1 혼합물(wt.%)에 폴리머의 양: 잔부는 유동 파라핀이다.	27.5	27.5	33.0	33.0
제2층 재료				
PMP 함량 (wt.%)	4	0	5	8
PP 함량 (wt.%)	4	8	5	8
PE1 함량 (wt.%)	74	74	60	54
PE4 함량 (wt.%)	18	18	30	30
제2 혼합물(wt.%)에 폴리머의 양: 잔부는 유동 파라핀이다.	25.0	25.0	28.5	28.5
제조 조건				
압출	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)
층 구조	15/70/15	15/70/15	15/70/15	15/70/15
층 두께 비율				
겔상 시트의 연신				
온도(°C)	115	115	115	115
배율(MDXTD)	5 x 5	5 x 5	5 x 5	5 x 5
건조된 막의 연신				
온도(°C)	-	-	125	125
배율(MDXTD)	-	-	1.2	1.2
열처리 온도(°C)	125	125	125	125
특성				
평균 두께(μm)	24	21	22	20
정규화된 투기도(초/100cm ² /20μm)	428	412	540	570
다공도 %	46	42	44	39
정규화된 천공 강도(mN/20μm)	2140	2320	3820	3850
멜트다운 온도(°C)	187	183	195	196
섯다운 온도(°C)	134	131	134	134
105°C에서의 TD 열수축 (%)	2.8	2.9	2.6	1.9
130°C에서의 TD 열수축 (%)	15	19	18	14
170°C에서의 TD 열수축 (%)	35	37	33	31
알파(wt.%)	≤0.1 mg	≤0.1 mg	≤0.1 mg	≤0.1 mg
전기화학적 안정성(mAh)	25	27	20	19

[0154]

번호	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8
수지 조성물				
제1층 재료				
PMP 함량 (wt.%)	40	30	25	30
PP 함량 (wt.%)	10	40	25	30
PE1 함량 (wt.%)	32	30	20	10
PE4 함량 (wt.%)	18	0	30	30
제1 혼합물(wt.%)에 폴리머의 양: 잔부는 유동 파라핀이다.	25.0	30.0	27.5	27.5
제2층 재료				
PMP 함량 (wt.%)	25	10	8	4
PP 함량 (wt.%)	0	10	0	4
PE1 함량 (wt.%)	70	62	74	74
PE4 함량 (wt.%)	5	18	18	18
제2 혼합물(wt.%)에 폴리머의 양: 잔부는 유동 파라핀이다.	25.0	25.0	25.0	25.0
제조 조건				
압출 층 구조 층 두께 비율	(I)/(II)/(I) 15/70/15	(I)/(II)/(I) 16/68/16	(I)/(II)/(I) 15/70/15	(I)/(II)/(I) 15/70/15
겔상 시트의 연신 온도(°C) 배율(MDXTD)	115 5 x 5	115 5 x 5	115 5 x 5	115 5 x 5
건조된 막의 연신 온도(°C) 배율(MDXTD)	- -	- -	- -	- -
열처리 온도(°C)	125	125	128	-
특성				
평균 두께(μm)	25	21	24	-
정규화된 투기도(초/100cm ² /20μm)	14485	25613	300	-
다공도 %	41	33	51	-
정규화된 천공 강도(mN/20μm)	1390	3230	1800	-
멜트다운 온도(°C)	208	202	185	-
셋다운 온도(°C)	134	133	131	-
105°C에서의 TD 열수축 (%)	2.8	2.9	2.8	1.9
130°C에서의 TD 열수축 (%)	15	19	16	14
170°C에서의 TD 열수축 (%)	35	37	32	31
알파(wt.%)	≤ 0.1 mg	≤ 0.1 mg	≤ 0.1 mg	유동 파라핀 제거 중에 디라미네이트됨
전기화학적 안정성(mAh)	18	19	27	-

[0155]

번호	실시예9	실시예10	실시예11	비교예1	비교예2	비교예3
수지 조성물						
제1 총 재료						
PMP 함량 (wt.%)	30	30	30	-	16.7	30
PP 함량 (wt.%)	30	30	30	-	-	40
PE1 함량 (wt.%)	40	30	30	82	50	30
PE4 함량 (wt.%)	0	10	10	18	33.3	0
제1 혼합물에서 폴리머의 양 (wt.%; 잔부는 유동 파라핀이다.)	33.0	33.0	33.0	24.0	24.0	30.0
제2 총 재료						
PMP 함량 (wt.%)	8	12	2	-	-	0
PP 함량 (wt.%)	8	12	2	-	-	0
PE1 함량 (wt.%)	54	46	66	-	-	82
PE4 함량 (wt.%)	30	30	30	-	-	18
제2 혼합물에서 폴리머의 양 (wt.%; 잔부는 유동 파라핀이다.)	28.5	28.5	28.5	-	-	25.0
제조 조건						
압출						
총 구조	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)	(I)	(I)/(II)/(I)
총 두께 비율	15/70/15	15/70/15	15/70/15	100	100	15/70/15
겔상 시트의 연신 온도 (°C)	115	115	115	120	120	115
배율 (MDXTD)	5 x 5	5 x 5	5 x 5	5 x 5	5 x 5	5 x 5
건조된 막의 연신 온도 (°C)	-	-	-	-	-	-
배율 (MDXTD)	-	-	-	-	-	-
열처리 온도 (°C)	125	125	125	125	125	-
특성						
평균 두께 (μm)	19	20	22	19	20	-
정규화된 투기도 (초/100cm ² /20μm)	5980	6349	3210	270	162	-
다공도 %	33	37	39	39	57	-
정규화된 천공 강도 (mN/20μm)	3560	2970	3270	n.m.*	n.m.	-
멜트다운 온도 (°C)	198	200	197	148	150	-
셋다운 온도 (°C)	131	131	133			-
105°C에서의 TD 열수축 (%)	3.1	3.5	3.6	2.9	3.1	-
130°C에서의 TD 열수축 (%)	14	15	16	34.7	24.6	-
170°C에서의 TD 열수축 (%)	37	38	34	파괴	33.5	-
알파 (wt.%)	≤0.1 mg	≤0.1 mg	≤0.1 mg	N/A	N/A	유동 파라핀 제거 중에 디라미네이트됨
전기화학적 안정성 (mAh)	23	21	22	54	40	-

* n.m. = 측정되지 않음
N/A = 디라미네이션 측정은 단층막에 해당되지 않음

[0156]

[0157]

[0158]

[0159]

결과

실시예 1~4에서는 20.0wt.% 이상의 스킨층 PMP 함량 및 PMP와 상용하는 유효량의 제 2 폴리머를 함유하는 코어층을 갖는 치수 안정성의 다층막을 제조할 수 있는 것을 증명했다. 상기 막은 180.0°C 이상의 멜트다운 온도, 2.0×10³ mN/20μm 이상의 정규화된 편 천공 강도, 600.0×10³ 초/100cm²/20μm 이하의 정규화된 투기도, 3.0% 이하의 105°C TD 열수축 및 30.0mAh 이하의 전기화학적 안정성을 가졌다.

실시예 5에서는 (i) 막이 3층막이고, (ii) 코어층 및 스킨층이 PE를 포함하고, (iii) 상용화제가 PMP이고, (iv) 코어에 상용화제의 양이 상기 코어층의 중량에 대하여 25.0wt.% 이상인 경우, 상기 얻어진 막은 실시예 1~4의 막과 비교하여 투기도의 저하(걸리값의 상승) 및 강도 저하를 나타냈다. 상기 스킨층에 PP의 양을 증가시키고 코어층에 상용화제의 양을 감소시키면 높은 강도를 야기하지만, 멜트다운 온도는 보다 낮아진다(예를 들면, 실시예 5 및 6 참조). PMP가 상용화제로서 PP 대신에 사용될 때에 막의 강도는 저하했다(예를 들면, 실시예 2 및 7 참조). 실시예 8은 상기 상용화제가 PMP 및 PP인 경우를 나타내고, 스킨 PMP와 코어에서 상용화제의 비는 제 2 혼합물에 폴리머의 양이 제 2 혼합물의 중량에 대하여 28.0wt.% 이하일 때에 3.70 이하인 것을 나타냈다. 실시예 3, 4, 9 및 10에서는 코어층의 중량에 대하여 25.0wt.% 이상의 코어층 PE4량은 비교적 높은 투과도 막에서 보다 높은 강도를 초래한다는 것을 나타냈다. 비교예 1 및 2에서는 PMP 함량이 20.0wt.% 이하이기 때문에 낮은

벨트다운 온도를 나타냈다. 비교예 3에서는 디라미네이션되기 때문에, 막이 코어층에 상용화제를 함유하지 않는다고 생각된다.

[0160] 우선권 서류를 포함하는 본 명세서에서 인용된 모든 특허, 시험 과정 및 기타 문헌은 본 발명에 모순되지 않는 범위로 참조에 의해 모두 포함되고, 포함되는 모든 권한에 대해 허용한다.

[0161] 본 명세서에 기재된 예시적 형태는 특정한 것을 설명하지만, 각종 기타 변형은 본 명세서의 정신 및 범위로부터 벗어남 없이 당업자에 의해서 용이하게 제조될 수 있다. 따라서, 본 명세서에 첨부된 특허청구의 범위의 범위는 본 명세서에서 나타난 실시예 및 설명으로 제한되지 않고, 상기 특허청구의 범위는 본 명세서에 포함되는 기술 분야의 당업자에 의해 등가물로서 취급되는 모든 특징을 포함하고, 본 명세서에 포함되는 모든 발명의 특징을 포함함으로써 해석된다고 생각된다.

[0162] 수치의 하한 및 수치의 상한이 본 명세서에 열거되는 경우, 임의의 하한에서 임의의 상한까지의 범위라고 생각된다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제1항

【변경전】

치수 안정성인 것을 특징으로

【변경후】

치수 안정성을 갖는 것을 특징으로