



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0053096  
(43) 공개일자 2014년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 9/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)  
C08J 5/22 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)  
B01D 61/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7000940  
(22) 출원일자(국제) 2012년06월14일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2014년01월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/042406  
(87) 국제공개번호 WO 2012/174209  
국제공개일자 2012년12월20일  
(30) 우선권주장  
61/497,733 2011년06월16일 미국(US)

(71) 출원인  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터  
(72) 발명자  
프로진스키 제임스 에스  
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
프리마이어 에이치 토드  
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
런 완인  
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
(74) 대리인  
제일특허법인

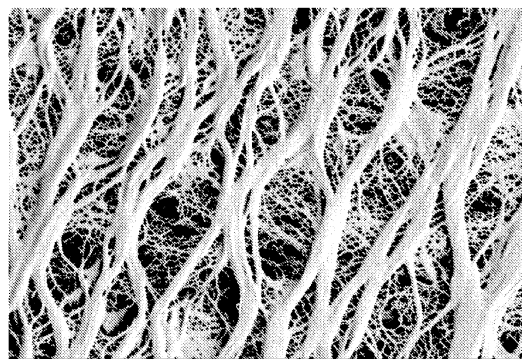
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 피브릴 메시 구조를 갖는 미공성 재료 및 그의 제조 및 사용 방법

(57) 요약

용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체를 포함하는 미공성 재료로서, 열가소성 (공)중합체는 반결정질 열가소성 (공)중합체의 용융 온도 초과로 가열된 때 상용성 액체 중에서 혼화성이고, 또한 미공성 재료는 제1 종방향으로 실질적으로 정렬된 복수의 필라멘트들, 및 필라멘트들 사이에서 측방향으로 연장되는 메시로 구성되며, 메시는 중위 직경이 1 마이크로미터 미만인 상호연결된 기공들의 네트워크를 포함하는 미공성 재료. 그러한 미공성 재료의 제조 및 (예컨대, 필름, 막, 배터리 분리막, 커패시터 분리막, 유체 여과 물품, 분리 물품 등으로서의) 사용 방법이 또한 기술된다.

대표도 - 도1a



5.00um

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(a) (i) 약 20 내지 약 70 중량부의, 용융-가공성(melt-processable) 반결정질 열가소성 (공)중합체 성분, 및

(ii) 상기 열가소성 반결정질 (공)중합체의 용융 온도 초과 온도에서는 상기 열가소성 (공)중합체 성분과 혼화성(miscible)이지만, 상기 열가소성 반결정질 (공)중합체의 결정화 온도 미만으로 냉각된 때에는 상기 열가소성 (공)중합체 성분으로부터 상분리되는 화합물을 포함하는, 약 30 내지 약 80 중량부의 제2 성분

을 포함하는 실질적으로 균질한 용융-블렌딩된(melt-blended) 혼합물을 형성하도록 용융 블렌딩하는 단계;

(b) 상기 용융 블렌딩된 혼합물의 시트(sheet)를 형성하는 단계;

(c) 상기 열가소성 (공)중합체 성분의 결정화 침전을 통해 상기 제2 성분과 상기 열가소성 (공)중합체 성분 사이에 상분리가 일어나는 온도로 상기 시트를 냉각시키는 단계;

(d) 상기 제2 성분의 적어도 상당한 부분(substantial portion)을 제거하여 다공성(porous) 시트를 제공하는 단계; 및

(e) 상기 다공성 시트를 소정 방향으로 1:1 내지 3:1의 신장비(stretch ratio)로 신장시키고, 상기 시트를 실질적으로 직교하는 방향으로 4:1 초과 신장비로 신장시켜서, 중위 직경(median diameter)이 1 마이크로미터 미만인 상호연결된 기공(pore)들의 네트워크(network)를 포함하는 미공성(microporous) 재료를 형성하는 단계

를 포함하며,

선택적으로, 상기 미공성 재료는 300 g/25 마이크로미터 이상의 천공 저항(puncture resistance)을 나타내는,

미공성 재료를 제조하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다공성 시트는, 단계 (e) 후에, 4:1 초과 주 표면 면적 확대비(major surface areal expansion ratio)를 나타내는, 미공성 재료를 제조하는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다공성 시트를 상기 소정 방향으로 1:1 내지 3:1의 신장비로 신장시키기 전에, 상기 다공성 시트를 상기 실질적으로 직교하는 방향으로 신장시키는, 미공성 재료를 제조하는 방법.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다공성 시트를 상기 소정 방향으로 1:1 내지 3:1의 신장비로 신장시킨 후에, 상기 다공성 시트를 상기 실질적으로 직교하는 방향으로 신장시키는, 미공성 재료를 제조하는 방법.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다공성 시트를 실질적으로 동시에 각각의 방향으로 신장시키는, 미공성 재료를 제조하는 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성 시트를 상기 실질적으로 직교하는 방향으로 12:1 이하의 신장비로 신장시키는, 미공성 재료를 제조하는 방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열가소성 (공)중합체 성분은 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리(에틸렌 클로로트라이플루오로에틸렌), 및 이들의 상용성(compatible) 블렌드로 이루어진 군으

로부터 선택되는 반결정질 열가소성 (공)중합체를 포함하는, 미공성 재료를 제조하는 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 성분은 광유(mineral oil), 광물성 스피릿(mineral spirit), 파라핀 왁스, 액체 파라핀, 석유 젤리(petroleum jelly), 다이옥틸프탈레이트, 도데실 알코올, 헥사데실 알코올, 옥타데실 알코올, 스테아릴 알코올, 다이부틸 세바케이트, 및 상기 열가소성 반결정질 (공)중합체의 용융 온도 초과 온도에서 상기 열가소성 (공)중합체 성분과 혼화성인 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 미공성 재료를 제조하는 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 성분은 정전기 방지 재료, 계면활성제, 핵 형성제(nucleating agent), 염료, 가소제(plasticizer), UV 흡수제, 핵 형성제, 산화방지제, 미립 충전제, 산화방지제, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 보조제(adjuvant)를 추가로 포함하는, 미공성 재료를 제조하는 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 시트는 상기 반결정질 열가소성 (공)중합체의 알파 결정화 온도와 용융 온도 사이의 온도에서 신장되는, 미공성 재료를 제조하는 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 미공성 재료.

#### 청구항 12

용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체를 포함하는 미공성 재료로서, 상기 열가소성 (공)중합체는 상기 반결정질 열가소성 (공)중합체의 용융 온도 초과로 가열된 때 상용성 액체 중에서 혼화성이고, 또한 상기 미공성 재료는 제1 종방향으로 실질적으로 정렬된 복수의 필라멘트(filament)들, 및 상기 필라멘트들 사이에서 측방향으로 연장되는 메시(mesh)로 구성되며, 상기 메시는 중위 직경이 1 마이크로미터 미만인 상호연결된 기공들의 네트워크를 포함하는, 미공성 재료.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체는 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리(에틸렌 클로로트라이플루오로에틸렌), 및 이들의 상용성 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는, 미공성 재료.

#### 청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 상용성 액체는 광유, 광물성 스피릿, 파라핀 왁스, 액체 파라핀, 석유 젤리, 다이옥틸프탈레이트, 도데실 알코올, 헥사데실 알코올, 옥타데실 알코올, 스테아릴 알코올, 다이부틸 세바케이트, 및 상기 열가소성 반결정질 (공)중합체의 용융 온도 초과 온도에서 상기 열가소성 (공)중합체와 혼화성인 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 미공성 재료.

#### 청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 정전기 방지 재료, 계면활성제, 핵 형성제, 염료, 가소제, UV 흡수제, 핵 형성제, 산화방지제, 미립 충전제, 산화방지제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 보조제를 추가로 포함하는, 미공성 재료.

#### 청구항 16

제10항 내지 제15항 중 어느 한 항의 미공성 재료를 포함하는 미공성 필름.

#### 청구항 17

제1 다공성 필름을 포함하는 제1 층;

상기 제1 층의 주 면(major side) 상에 배치되고 제15항의 미공성 필름을 포함하는 제2 층; 및

선택적으로, 상기 제1 층 반대쪽의 상기 제2 층의 주 면 상에 배치되고 제2 다공성 필름을 포함하는 제3 층을 포함하는, 다층 미공성 막(membrane).

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 상기 제1 다공성 필름과 상기 제2 다공성 필름은 상이한 재료로 구성되는, 다층 미공성 막.

#### 청구항 19

제16항의 미공성 필름을 포함하는 물품으로서, 배터리 분리막(battery separator), 커패시터 분리막(capacitor separator), 유체 여과 물품(fluid filtration article), 또는 분리 물품(separation article)으로부터 선택되는, 물품.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 상기 미공성 필름은 300 g/25 마이크로미터 이상의 친공 저항을 나타내는, 물품.

### 명세서

#### 기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 개시 내용이 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함되는, 2011년 6월 16일자로 출원된 미국 가출원 제 61/497,733호의 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 미공성(microporous) 재료 및 그러한 재료의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 미공성 재료로 제조된 물품(예컨대, 시트(sheet), 튜브, 중공 섬유, 필름, 막(membrane) 등), 및 그러한 물품의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0004] 다공성 재료는 유체가 용이하게 통과할 수 있게 하는 다공성 구조를 갖는 재료이다. 일반적으로 미공성 재료의 기공(pore)은 유효 직경이 전형적으로 기공을 통과하는 분자의 평균 자유 행로(mean free path)의 수 배 이상이며, 즉 수 마이크로미터로부터 작게는 약 100 옹스트롬(0.01 마이크로미터)만큼 낮다. 그러한 미공성 재료로 제조된 막은 원래 투명한 재료로 제조되는 경우에도 통상 불투명한데, 이는 막 표면 및 내부 기공 구조가 가시광을 산란시키기 때문이다.

[0005] 미공성 막은 유체 여과에서 고체 미립자를 제거하기 위한 용도, 한외여과(ultrafiltration)에서 유체로부터 콜로이드성 물질을 제거하기 위한 용도, 전기화학 전지에서 확산 배리어(barrier) 또는 분리막(separator)으로서의 용도, 및 합성 피혁 및 식물 라미네이트의 제조에 있어서의 용도를 포함한 넓은 범위의 다양한 응용에서 유용성을 갖는다. 미공성 막은 또한 항생제, 맥주, 오일, 세균학적 브로쓰(bacteriological broth)의 여과에, 그리고 공기, 미생물학적 샘플, 정맥내 유체 및 백신의 분석을 위해 사용되어 왔다. 외과적 드레싱, 붕대 및 다른 유체 투과성 또는 흡수성 의료 물품이 마찬가지로 미공성 막 및 필름을 포함한다. 미공성 막은 또한 (예컨대, 리튬 이온 배터리에서의) 배터리 분리막(battery separator)으로서의 광범위한 사용을 보여 왔다.

#### 발명의 내용

[0006] 간단히 말해서, 본 발명은 용융-가공성(melt-processable) 반결정질 열가소성 (공)중합체를 포함하고, 피브릴 스트랜드(fibrillar strand)들 및 피브릴 스트랜드들 사이에서 연장되는 미공성 메시(mesh)로 이루어진 특유의 모폴로지(morphology)를 갖는 미공성 재료의 예시적인 실시 형태를 기술한다. 일부 예시적인 방법에서, 이들 미공성 재료는 상대적으로 높은 속도 및 낮은 비용으로 제조될 수 있다. 소정의 예시적인 실시 형태에서, 미공성 재료는 미공성 재료의 포함으로부터 유래하는 유리한 특징을 갖는 미공성 필름, 막, 및 물품을 제조하는 데 사용된다.

- [0007] 따라서, 일 태양에서, 본 발명은 미공성 재료의 제조 방법을 기술하는데, 본 방법은
- [0008] (a) 약 20 내지 약 70 중량부의, 용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체 성분, 및 열가소성 반결정질 (공)중합체의 용융 온도 초과 온도에서는 열가소성 (공)중합체 성분과 혼화성(miscible)이지만 열가소성 반결정질 (공)중합체의 결정화 온도 미만으로 냉각된 때에는 열가소성 (공)중합체 성분으로부터 상분리되는 화합물을 포함하는 약 30 내지 약 80 중량부의 제2 성분을 포함하는 실질적으로 균질한 용융-블렌딩된(melt-blended) 혼합물을 형성하도록 용융 블렌딩하는 단계;
- [0009] (b) 용융 블렌딩된 혼합물의 시트를 형성하는 단계;
- [0010] (c) 열가소성 (공)중합체 성분의 결정화 침전을 통해 제2 성분과 열가소성 (공)중합체 성분 사이에 상분리가 일어나는 온도로 시트를 냉각시키는 단계;
- [0011] (d) 제2 성분의 적어도 상당한 부분(substantial portion)을 제거하여 다공성(porous) 시트를 제공하는 단계; 및
- [0012] (e) 다공성 시트를 소정 방향으로 1:1 내지 3:1의 신장비(stretch ratio)로 신장시키고, 시트를 실질적으로 직교하는 방향으로 4:1 초과 신장비로 신장시켜서, 중위 직경(median diameter)이 1 마이크로미터 미만인 상호연결된 기공들의 네트워크(network)를 포함하는 미공성 재료를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0013] 선택적으로, 미공성 재료는 300 g/25 마이크로미터 이상의 천공 저항(puncture resistance)을 나타낸다.
- [0014] 일부 예시적인 실시 형태에서, 다공성 시트는, 단계 (e) 후에, 4:1 초과 주 표면 면적 확대비(major surface areal expansion ratio)를 나타낸다. 소정의 예시적인 실시 형태에서, 다공성 시트는, 다공성 시트가 소정 방향으로 1:1 내지 3:1의 신장비로 신장되기 전에, 실질적으로 직교하는 방향으로 신장된다. 다른 예시적인 실시 형태에서, 다공성 시트는, 다공성 시트가 소정 방향으로 1:1 내지 3:1의 신장비로 신장된 후에, 실질적으로 직교하는 방향으로 신장된다. 대안적인 예시적인 실시 형태에서, 다공성 시트는 실질적으로 동시에 각각의 방향으로 신장된다. 추가의 예시적인 실시 형태에서, 다공성 시트는 실질적으로 직교하는 방향으로 12:1 이하의 신장비로 신장된다.
- [0015] 상기의 것들 중 임의의 것의 추가의 예시적인 실시 형태에서, 열가소성 (공)중합체 성분은 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리(에틸렌 클로로트라이플루오로에틸렌), 및 이들의 상용성(compatible) 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 반결정질 열가소성 (공)중합체를 포함한다.
- [0016] 소정의 예시적인 실시 형태에서, 제2 성분은 광유(mineral oil), 광물성 스피릿(mineral spirit), 파라핀 왁스, 액체 파라핀, 석유 젤리(petroleum jelly), 다이옥틸프탈레이트, 도데실 알코올, 헥사데실 알코올, 옥타데실 알코올, 스테아릴 알코올, 다이부틸 세바케이트, 및 열가소성 반결정질 (공)중합체의 용융 온도 초과 온도에서 열가소성 (공)중합체 성분과 혼화성인 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0017] 추가의 예시적인 실시 형태에서, 제2 성분은 정전기 방지 재료, 계면활성제, 핵 형성제(nucleating agent), 염료, 가소제(plasticizer), UV 흡수제, 열안정제, 난연제, 핵 형성제, 산화방지제, 미립 충전제, 및 산화방지제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 보조제(adjutant)를 추가로 포함한다.
- [0018] 상기의 것들 중 임의의 것의 추가의 예시적인 실시 형태에서, 시트는 반결정질 열가소성 (공)중합체의 알파 결정화 온도와 용융 온도 사이의 온도에서 신장된다.
- [0019] 다른 태양에서, 상기의 태양 및 실시 형태 중 어느 하나에 따라 미공성 재료가 제조된다.
- [0020] 추가의 태양에서, 용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체를 포함하는 미공성 재료가 제조되며, 여기서 열가소성 (공)중합체는 반결정질 열가소성 (공)중합체의 용융 온도 초과로 가열된 때 상용성 액체 중에서 혼화성이고, 또한 미공성 재료는 제1 종방향으로 실질적으로 정렬된 복수의 필라멘트(filament)들, 및 필라멘트들 사이에서 측방향으로 연장되는 메시로 구성되며, 메시는 중위 직경이 1 마이크로미터 미만인 상호연결된 기공들의 네트워크를 포함한다.
- [0021] 일부 예시적인 실시 형태에서, 용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체는 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리(에틸렌 클로로트라이플루오로에틸렌), 및 이들의 상용성 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택된다. 소정의 예시적인 실시 형태에서, 상용성 액체는 광유, 광물성 스피릿, 파라핀 왁스, 액체 파라핀, 석유 젤리, 다이옥틸프탈레이트, 도데실 알코올, 헥사데실 알코올, 옥타데실 알코올, 스테아릴 알코올, 다이부틸 세바케이트, 및 열가소성 반결정질 (공)중합체의 용융 온도 초과 온도에서 열가소성 (공)중합체와 혼화성인 이들의 혼합물로 이

루어진 군으로부터 선택된다. 추가의 예시적인 실시 형태에서, 미공성 재료는 정전기 방지 재료, 계면활성제, 핵 형성제, 염료, 가스제, UV 흡수제, 열안정제, 난연제, 핵 형성제, 산화방지제, 미립 충전제, 및 산화방지제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 보조제를 추가로 포함한다.

[0022] 또 다른 태양에서, 본 발명은 상기 미공성 재료들 중 임의의 것을 포함하는 미공성 필름을 기술한다. 추가의 태양에서, 본 발명은 제1 다공성 필름을 포함하는 제1 층; 제1 층의 주 면(major side) 상에 배치되고 상기 미공성 필름들 중 임의의 것을 포함하는 제2 층; 및 선택적으로, 제1 층 반대쪽의 제2 층의 주 면 상에 배치되고 제2 다공성 필름을 포함하는 제3 층을 포함하는 다층 미공성 막을 기술한다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 제1 다공성 필름과 제2 다공성 필름은 상이한 재료로 구성된다.

[0023] 추가의 태양에서, 본 발명은 상기 미공성 필름들 중 임의의 것을 포함하는 물품을 기술하며, 여기서 물품은 배터리 분리막, 커패시터 분리막(capacitor separator), 유체 여과 물품(fluid filtration article), 또는 분리 물품(separation article)으로부터 선택된다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 미공성 필름은 300 g/25 마이크로미터 이상의 천공 저항을 나타낸다.

[0024] 본 발명의 예시적인 실시 형태의 다양한 태양 및 이점을 요약하였다. 상기의 발명의 내용은 본 발명의 각각의 예시된 실시 형태 또는 모든 구현예를 기술하고자 하는 것은 아니다. 하기의 도면 및 상세한 설명은 본 명세서에 개시된 원리를 사용해 소정의 적합한 실시 형태를 보다 구체적으로 예시한다.

### 도면의 간단한 설명

[0025] <도 1a>

도 1a는 실시예 1의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막의 일부분을 나타내는 현미경 사진이다.

<도 1b>

도 1b는 실시예 1의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막을 배터리 분리막으로서 포함하는 예시적인 리튬 이온 배터리에 대한, 사이클 시간의 함수로서의 충전 용량의 그래프이다.

<도 2>

도 2는 실시예 2의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막의 일부분을 나타내는 현미경 사진이다.

<도 3>

도 3은 실시예 3의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막의 일부분을 나타내는 현미경 사진이다.

<도 4>

도 4는 실시예 4의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막의 일부분을 나타내는 현미경 사진이다.

<도 5a>

도 5a는 실시예 5의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막의 일부분을 나타내는 현미경 사진이다.

<도 5b>

도 5b는 실시예 5의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막의 일부분을 나타내는 다른 현미경 사진이다.

<도 6a>

도 6a는 실시예 6의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막의 공기 급랭된(air quenched) 층의 일부분을 나타내는 현미경 사진이다.

<도 6b>



도 6b는 실시예 6의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막의 휠 급랭된(wheel quenched) 측의 일부분을 나타내는 다른 현미경 사진이다.

<도 7>

도 7은 비교예 1에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖지 않는 예시적인 미공성 막을 나타내는 현미경 사진이다.

일정한 축척으로 도시되지 않을 수 있는 전술된 도면이 본 발명의 다양한 실시 형태를 개시하지만, 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에 언급된 바와 같이, 다른 실시 형태가 또한 고려된다. 모든 경우에, 본 개시 내용은 현재 개시되는 발명을 명백한 제한으로서가 아니라 예시적인 실시 형태의 표현으로서 기술한다. 당업자라면 본 발명의 범주 및 사상 내에 속하는 많은 다른 변형 및 실시 형태를 고안할 수 있음을 이해하여야 한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 명세서 및 첨부된 실시 형태 전체에 걸쳐 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an", 및 "the")는 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어 "화합물"을 함유하는 미세 섬유에 대한 언급은 둘 이상의 화합물의 혼합물을 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 실시 형태에 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 그 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 "및/또는"을 포함하는 의미로 일반적으로 사용된다.
- [0027] 본 명세서 및 첨부된 실시 형태 전체에 걸쳐 사용되는 바와 같이, 단어 "적합한" 및 "바람직하게는"은 소정의 상황 하에서 소정의 이익을 제공할 수 있는 본 발명의 실시 형태를 말한다. 그러나, 동일한 또는 다른 상황 하에서 다른 실시 형태가 또한 적합할 수 있다. 더욱이, 하나 이상의 적합한 실시 형태에 대한 언급은 다른 실시 형태가 유용하지 않다는 것을 의미하지 않으며, 다른 실시 형태를 본 발명의 범주로부터 배제하고자 하는 것은 아니다.
- [0028] 본 명세서 및 첨부된 실시 형태 전체에 걸쳐 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하다" 및 그의 변형은 이들 용어가 상세한 설명 및 특허청구범위에서 출현하는 곳에서 제한적 의미를 갖지 않는다.
- [0029] 본 명세서 및 첨부된 실시 형태 전체에 걸쳐 사용되는 바와 같이, 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수치를 포함한다(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.8, 4, 및 5를 포함함).
- [0030] 본 명세서 및 첨부된 실시 형태 전체에 걸쳐 달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 실시 형태에 사용되는 양 또는 성분, 특성의 측정값 등을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해해야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 상기 명세서 및 첨부된 실시 형태의 목록에 기재된 수치 파라미터는 당업자가 본 발명의 교시내용을 이용하여 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 변동될 수 있다. 최소한, 그리고 청구된 실시 형태의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도로서가 아니라, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효 숫자의 숫자의 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.
- [0031] 정의된 용어들의 하기 용어해설의 경우, 이들 정의는 특허청구범위를 비롯한 출원 전체에 대해 적용될 것이다.
- [0032] 용어해설
- [0033] 용어 "(공)중합체"는 본 명세서에서 단일(공)중합체 또는 (공)중합체를 말하는 데 사용된다.
- [0034] 용어 "통상적으로 용융 가공성인" 또는 간단히 "용융 가공성"은 본 명세서에서 가소제 첨가에 대한 필요성 없이 종래의 압출 장비를 사용하여 통상의 용융-가공 조건 하에서 용융-가공성인 (공)중합체를 말하는 데 사용된다.
- [0035] 용어 "용융 온도"는 본 명세서에서 그 온도 이상에서 화합물 또는 상용성 액체와의 블렌드 내의 (공)중합체 성분이 용융될 온도를 말하는 데 사용된다.
- [0036] 용어 "결정화 온도"는 그 온도 이하에서 화합물 또는 희석제와의 블렌드 내의 (공)중합체 성분이 결정화될 온도를 말한다.
- [0037] 용어 "액체-액체 상분리 온도"는 그 온도 이하에서 (공)중합체와 상용성 액체의 혼합물의 용융물, 즉 균질한 (공)중합체-용융물이 바이노달(binodal) 또는 스피노달(spinodal) 분해에 의해 상분리되는 온도를 말하는 데 사용된다.

- [0038] 용어 "미공성"은 본 명세서에서 중위 직경이 1 마이크로미터 미만인 상호연결된 기공들의 네트워크를 포함하는 재료를 의미하는 데 사용된다.
- [0039] 용어 "신장비"는 본 명세서에서 지정된 신장 방향으로 신장된 후의 시트의 길이를, 신장 전의 동일한 방향에서의 시트의 길이로 나눈 비(ratio)를 의미하는 데 사용된다.
- [0040] 용어 "제2 성분의 적어도 상당한 부분의 제거"는 본 명세서에서 시트로부터 제2 성분을 50 중량% 초과, 및 최대 100 중량% 제거하는 것을 의미하는 데 사용된다.
- [0041] 용어 "상용성" 또는 "상용성 혼합물"은 본 명세서에서 제2 재료의 연속 매트릭스(matrix) 내에 (입자 크기가 1 마이크로미터 미만인) 미세 분산액을 형성할 수 있거나, 양쪽 재료의 상호-침투(inter-penetrating) (공)중합체 네트워크를 형성할 수 있는 재료를 말하는 데 사용된다.
- [0042] 개시된 물품(들)에서 다양한 요소들의 위치에 대한 "~ 상부에", "~ 상에", "~를 덮고 있는", "맨 위에", "~ 아래에 있는" 등과 같은 배향에 관한 용어는 수평으로 배치되고 위쪽으로 향하는 기재(substrate)에 대한 요소의 상대적 위치를 말한다. 기재 또는 물품이 제조 동안에 또는 제조 후에 공간에서 임의의 특정 배향을 가져야만 하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0043] 둘 이상의 다른 층에 대하여 층의 위치를 기술하기 위한 용어 "~에 의해 분리된"은 층이 둘 이상의 다른 층들 사이에 존재하지만, 반드시 다른 층들 중 임의의 것에 연속되는 것은 아님을 말한다.
- [0044] 용어 "중량%"는 그의 종래의 산업상 의미에 따라 사용되며, 참조되는 조성물 내의 고형물의 총 중량을 기준으로 한 양을 말한다.
- [0045] 본 발명의 미공성 재료는 용융-가공성 재료 내의 용융-가공성 (공)중합체를 사용하여 제조된다. 용융-가공된 재료는 용융-가공된 재료로부터, 열가소성 (공)중합체 성분의 용융 온도 초과와 온도에서는 열가소성 (공)중합체 성분과 혼화성이지만 그 성분의 결정화 온도 미만으로 냉각된 때에는 (공)중합체 성분으로부터 상분리되는 화합물을 상분리시킴으로써 미공성으로 된다.
- [0046] 미공성 필름 및 막의 다수의 제조 방법이 당업계에 교시되어 있다. 가장 유용한 방법들 중 하나는 열 유도 상분리(thermally induced phase separation)를 포함한다. 일반적으로, 그러한 공정은, 승온에서는 희석제 중에 가용성이지만 상대적으로 더 낮은 온도에서는 희석제 재료 중에 불용성인 (공)중합체의 사용을 기초로 한다. 그러한 방법의 예가 미국 특허 제4,539,256호, 제4,726,989호, 및 제5,120,594호; 그리고 미국 특허 출원 공개 제20110244013호에 기술되어 있다.
- [0047] 미공성 재료
- [0048] 이제, 실시예 및 도면을 특히 참조하여 본 발명의 다양한 예시적인 실시 형태가 설명될 것이다. 본 발명의 예시적인 실시 형태는 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경을 취할 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시 형태는 하기에 기술되는 예시적인 실시 형태로 제한되는 것이 아니라, 특허청구범위에 기재된 한정 및 그의 임의의 등가물에 의해 제한됨을 이해하여야 한다.
- [0049] 본 발명은, 예시적인 실시 형태에서, 고체/액체 열 유도 상분리(Thermally Induced Phase Separation, TIPS) 필름의 신장에 의해 제조되는 특유의 모폴로지를 갖는 미공성 필름을 예시한다. 미공성 필름은 제1 종방향으로 실질적으로 정렬된 복수의 필라멘트들 및 필라멘트들 사이에서 연장되는 메시로 구성되며, 상기 메시는 유효 직경이 1 마이크로미터 이하인 상호연결된 기공들(즉, 미세기공들)의 네트워크를 포함한다. 미공성 필름은, 예를 들어 실질적으로 희석제 상(phase)에 대해서는 용매로서, 그리고 실질적으로 (공)중합체 상에 대해서는 비용매로서 선택적으로 작용하는 유체로 세척함으로써 희석제 상의 상당한 부분의 제거 이후에, TIPS 공정에 의해 형성된 필름의 (공)중합체 시트를 2방향(예를 들어, 2축) 신장시킴으로써 형성된다.
- [0050] 바람직하게는, 2방향 신장은 제1 방향으로서는 낮은 신장률(예컨대, 1:1 내지 3:1의 신장비)로, 그리고 제2 방향으로서는 더 높은 신장률(예컨대, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 11:1 초과 또는 심지어는 12:1만큼 높은 신장비)로 일어난다. 바람직하게는, 제1 방향은 제2 방향에 실질적으로 직교이다.
- [0051] 일부 예시적인 실시 형태에서, 용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체를 포함하는 미공성 재료가 제조되며, 열가소성 (공)중합체는 반결정질 열가소성 (공)중합체의 용융 온도 초과로 가열된 때 상용성 액체 중에서 혼화성이며, 추가로 미공성 재료는 제1 종방향으로 실질적으로 정렬된 복수의 필라멘트들, 및 필라멘트들 사이에서 측방향으로 연장되는 메시로 구성되며, 메시는 중위 직경이 1 마이크로미터 미만인 상호연결된 기공들의 네트워



크를 포함한다. 추가의 예시적인 실시 형태에서, 하기에 기재된 방법들 중 임의의 것에 따라 미공성 재료가 제조된다.

[0052] 용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체 성분

[0053] 예시적인 실시 형태에서, 미공성 재료는 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리(에틸렌 클로로트라이플루오로에틸렌), 및 이들의 상용성 블렌드로 이루어진 군으로부터 선택되는 반결정질 열가소성 (공)중합체를 포함하는 용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체 성분을 포함한다.

[0054] 일반적으로, 용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체는, 가소화 재료의 도움을 받거나 받지 않고서 1축 압출기 또는 2축 압출기 중 어느 하나를 통해 압출될 수 있는 것들이다. 유용한 열가소성 (공)중합체는, 가공을 거쳐서 그들의 기계적 완전성을 향상시키는 방식으로 높은 배향비(orientation ratio)를 부여할 수 있고 본질적으로 반결정질인 것들이다. 본 발명에 유용한 열가소성 (공)중합체는 통상적으로 용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체이다.

[0055] 반결정질 열가소성 (공)중합체의 배향은 그 배향 방향에서 강도 및 탄성 모듈러스를 상당히 개선할 수 있으며, 반결정질 열가소성 (공)중합체의 그의 용융점 미만에서의 배향은 더 적은 사슬 접힘 및 결합을 갖는 연장된 사슬 결정을 생성할 수 있다. 반결정질 (공)중합체를 배향시키기 위한 가장 효과적인 온도 범위는 그 (공)중합체의 알파 결정화 온도와 그의 용융점 사이이다. 알파 결정화 온도(또는 알파 전이 온도)는 그 (공)중합체의 2차 전이에 상응하는데, 이러한 2차 전이에서는 결정 하위단위들이 더 큰 결정 단위 내에서 이동될 수 있다. 용융점은 고체상이 액체상으로 변화되는 온도에 상응한다.

[0056] 따라서, 특히 적합한 (공)중합체는 알파 전이 온도를 나타내는 것들이며, 이에는, 예를 들어 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌 알파-올레핀 (공)중합체, 폴리프로필렌, 폴리(에틸렌 클로로트라이플루오로에틸렌), 및 이들의 상용성 블렌드가 포함된다. 하나 이상의 "상용성" (공)중합체의 블렌드가 또한 본 발명의 실시예에 사용될 수 있다. (공)중합체의 혼화성 및 상용성은 열역학적 고려 및 운동학적 고려 둘 모두에 의해 결정된다. 비극성 (공)중합체에 대한 통상의 혼화성 예측인자는 용해도 파라미터 또는 플로리-허긴스(Flory-Huggins) 상호작용 파라미터의 차이이다.

[0057] 폴리올레핀 반결정질 열가소성 (공)중합체

[0058] 비-특정 상호작용을 갖는 (공)중합체, 예를 들어 폴리올레핀의 경우, 플로리-허긴스 상호작용 파라미터는 용해도 파라미터 차이의 제곱을 인자( $V/RT$ )에 곱함으로써 계산될 수 있는데, 여기서  $V$ 는 반복 단위의 비정질 상의 몰 부피이고( $V = M_w/\rho$  (몰 중량/밀도)),  $R$ 은 보편 기체 상수이고,  $T$ 는 절대 온도이다. 그 결과로서, 2개의 비극성 (공)중합체 사이의 플로리-허긴스 상호작용 파라미터는 항상 양수이다. 열역학적 고려는 2개의 (공)중합체의 용융물에서의 완전 혼화성을 위하여, 플로리-허긴스 상호작용 파라미터가 (예컨대, 실온에서 100,000 중량-평균 분자량 성분들로부터 출발하여 혼화성 블렌드를 생성하기 위해 0.002 미만으로) 매우 작아야 할 것을 요구한다.

[0059] 조성의 범위 전체에 걸쳐 혼화성의 열역학적 조건을 충족시키기에 충분히 낮은 상호작용 파라미터를 갖는 (공)중합체 블렌드를 찾는 것은 어렵다. 그러나, 산업적 경험은 충분히 낮은 플로리-허긴스 상호작용 파라미터를 갖는 일부 블렌드가, 열역학적 고려에 기초해 여전히 혼화성이 아니더라도, 상용성 블렌드를 형성함을 시사한다. 혼화성과는 달리, 상용성은 정확한 열역학적 파라미터의 관점에서 정의하기가 어려운데, 그 이유는 운동학적 인자, 예컨대 용융 가공 조건, 혼합 정도, 및 확산 속도가 또한 상용성의 정도를 결정할 수 있기 때문이다.

[0060] 상용성 폴리올레핀 블렌드의 일부 예는 고밀도 폴리에틸렌 및 에틸렌 알파-올레핀 (공)중합체; 폴리프로필렌 및 에틸렌 프로필렌 고무; 폴리프로필렌 및 에틸렌 알파-올레핀 (공)중합체; 폴리프로필렌 및 폴리부틸렌이다.

[0061] 블렌드 내의 모든 (공)중합체와 그들의 용융 온도 초과에서 혼화성인 통상의 희석제 또는 오일 성분의 존재 하에서, 혼화성을 위한 열역학적 요건은 완화된다. 2원 시스템(binary system)에서 혼화성에 대한 임계값보다 상당히 더 큰 플로리-허긴스 상호작용 파라미터를 갖는 2개의 (공)중합체는, 적어도 소정 범위의 조성에 걸쳐, 통상의 용매를 갖는 3원 시스템(ternary system)을 포함하는 용융물 중에서 여전히 혼화성일 수 있다.

[0062] 상용성은 (공)중합체 블렌드가 사용될 때 유용한 (공)중합체 농도의 범위에 영향을 준다. (공)중합체가 불상용성인 경우, 조성의 그 범위는 매우 좁을 수 있으며, 매우 낮은 (공)중합체 농도로 제한될 수 있으며, 본 발명의 물품의 제조시에 최소의 실제적 유용성을 가질 수 있다. 그러나, (공)중합체가 상용성인 경우, 통상의 용매가

훨씬 더 높은 (공)중합체 농도의 조성 범위로 그들의 혼화성을 증진시킬 수 있으며, 이에 따라 본 발명의 물품을 제조하는 데 압출과 같은 통상의 가공 기술의 사용을 가능하게 한다. 이들 조건 하에서, 용융물 내의 모든 성분들은 혼화성이며 결정화에 의해 상분리된다. 냉각 속도는 매우 빠르며, 상분리된 중합체 마이크로도메인(microdomain)의 크기를 최소화하는 공정 조건에 의해 제어되고, 미시적 수준에서의 균일성을 제공한다.

[0063] 상용성은 또한 필름 균일성에 영향을 준다. 본 발명의 방법에 의해 상용성 블렌드로 제조되는 캐스팅된 필름은 투명하며, 이는 미시적 수준에서의 균일성을 확인시켜 준다. 이러한 균일성은 성공적인 후-가공에 크게 중요하다: 불상용성 (공)중합체로 제조된 더 적은 정도의 균일성을 갖는 필름은 신장 동안 쉽게 파단된다. 필름 균일성은 또한 미시적 수준에서의 신뢰성 있는 셧다운(shutdown) 성능이 요구되는 열 셧다운 배터리 분리막과 같은 일부 응용에서 중요하다.

[0064] ECTFE 반결정질 열가소성 (공)중합체

[0065] 일반적으로, 적합한 ECTFE (공)중합체는 기계적 특성들의 조합을 갖는, 부분적으로 플루오로화된 반결정질(예컨대, 적어도 부분적으로 결정질인) (공)중합체이다. 적합한 ECTFE (공)중합체에는 상업적 공급원으로부터 입수 가능한 수지, 예를 들어 솔베이 솔렉시스, 인크.(Solvay Solexis, Inc.) (미국 뉴저지주 웨스트 텡트퍼드 소재)로부터 상표명 "할라(Halar)"로 입수가능한 것들이 포함된다. 적합한 시판되는 수지에는 할라 300, 901 및 902 ECTFE (공)중합체 재료가 포함되며, 이들은 본 발명의 다양한 실시 형태에 사용된다.

[0066] 제2 성분 또는 화합물(희석제)

[0067] 제2 성분 또는 화합물로서 유용한 재료는, 선택된 용융-가공성 열가소성 (공)중합체 또는 (공)중합체 혼합물과 함께 승온에서 용액을 형성하여 용액을 형성하지만 또한 냉각된 때 성분들이 상분리될 수 있게 하는 것들이다. 이 성분은 때때로 간단히 축약하여 "블렌딩 화합물" 또는 "희석제"로 지칭될 수 있다. 유용한 블렌딩 화합물 재료에는 본 명세서에 참고로 포함되는 시프먼(Shipman)의 미국 특허 제4,539,256호에 유용한 화합물로 언급된 것들, 및 도데실 알코올, 헥사데실 알코올, 옥타데실 알코올, 파라핀 왁스, 액체 파라핀, 스테아릴 알코올, 및 다이부틸 세바케이트와 같은 추가 재료가 포함된다.

[0068] 결정화 침전에 의해 본 발명의 미공성 재료를 제조하는 데 적합한 화합물은 실온에서 액체 또는 고체일 수 있다. 이들 화합물은 일반적으로 또한, 결정화가능한 열가소성 (공)중합체가 열가소성 (공)중합체 성분의 용융 온도 초과 온도에서는 용해되어 용액을 형성할 것이지만 열가소성 (공)중합체 성분의 결정화 온도 이하에서는 냉각시 상분리될 재료이다. 이들 화합물은 바람직하게는 대기압에서 적어도 열가소성 (공)중합체의 용융 온도 만큼 높은 비등점(boiling point)을 갖는다. 더 낮은 비등점을 갖는 화합물은, 화합물의 비등점을 적어도 열가소성 (공)중합체 성분의 용융 온도만큼 높은 온도로 상승시키기 위하여 초대기압(superatmospheric pressure)이 사용될 수 있는 경우에 사용될 수 있다.

[0069] 소정의 예시적인 실시 형태에서, 제2 성분 또는 화합물은 광유, 광물성 스피릿, 파라핀 왁스, 액체 파라핀, 석유 젤리, 다이옥틸프탈레이트, 도데실 알코올, 헥사데실 알코올, 옥타데실 알코올, 스테아릴 알코올, 다이부틸 세바케이트, 및 열가소성 반결정질 (공)중합체의 용융 온도 초과 온도에서 열가소성 (공)중합체 성분과 혼화성인 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0070] 폴리올레핀을 위한 제2 성분 화합물(희석제)

[0071] 폴리올레핀을 위한 예시적인 희석제에는, 예를 들어 광유, 파라핀 오일, 석유 젤리, 다이부틸 세베케이트, 왁스 및 광물성 스피릿이 포함되지만 이로 한정되는 것은 아니다. (공)중합체와 희석제의 조합의 일부 예에는 폴리프로필렌과 광유, 석유 젤리, 왁스 또는 광물성 스피릿; 폴리프로필렌-폴리에틸렌 (공)중합체와 광유; 폴리에틸렌과 광유, 다이부틸 세베케이트, 왁스, 또는 광물성 스피릿; 및 이들의 혼합물 및 블렌드가 포함되지만 이로 한정되는 것은 아니다.

[0072] 폴리프로필렌과의 특히 유용한 희석제는 광유, 다이옥틸프탈레이트, 또는 광물성 스피릿이다. 광유 및 광물성 스피릿은 블렌딩 화합물들의 혼합물의 예인데, 그 이유는 이들이 전형적으로 탄화수소 액체의 블렌드이기 때문이다. 이들은 본 발명의 (공)중합체 혼합물 중 일부에 특히 유용하다.

[0073] 희석제의 양은 특정 희석제, 특정 (공)중합체, (공)중합체 및 필요하다면 핵 형성제의 양, 원하는 다공도, 기공 크기, 천공 강도, 및 모듈러스, 또는 이들의 조합에 적어도 부분적으로 좌우될 수 있다. 일 실시 형태에서, 용융 블렌드는 용융 블렌드의 총 중량을 기준으로 80% 미만의 희석제 내지 용융 블렌드의 총 중량을 기준으로 약 30%의 희석제를 포함할 수 있다.

- [0074] ECTFE (공)중합체를 위한 제2 성분 화합물(희석제)
- [0075] 적합한 희석제에는 하기와 같은 유기 에스테르가 포함된다: 세바스산 에스테르, 이를테면 예를 들어 다이부틸 세바케이트 (DBS); 프탈산 에스테르, 예를 들어 다이옥틸 프탈레이트 (DOP), 다이에틸 프탈레이트 (DEP); 트라이멜리트산 에스테르; 아디프산 에스테르; 인산 에스테르; 아젤라산 에스테르, 및 상기의 것 중 둘 이상의 조합. 본 발명의 미공성 재료를 제조하는 데 사용되는 희석제의 양은 달라질 수 있다. 본 발명의 실시 형태에서, ECTFE (공)중합체와 희석제의 혼합물은 약 70/30 내지 약 30/70의 범위 내의, ECTFE (공)중합체/희석제의 중량비로 제조된다.
- [0076] 선택적 첨가제(보조제)
- [0077] 본 발명의 미공성 재료는, 상기에 기재된 화합물에 더하여, 정전기 방지 재료, 계면활성제, 핵 형성제, 염료, 가소제, UV 흡수제, 열안정제, 난연제, 핵 형성제, 산화방지제, 미립 충전제, 산화방지제 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 보조제를 또한 함유할 수 있다.
- [0078] 보조제, 특히 미립 충전제는 미공성 재료의 형성을 방해하지 않도록, 그리고 첨가제의 원치 않는 삼출이 발생되지 않도록, 일반적으로 제한된 양으로, 예를 들어 50 중량%, 40 중량%, 30 중량%, 25 중량%, 20 중량%, 15 중량%, 또는 심지어는 10 중량% 미만으로 첨가되어야 한다. 보조제의 양은 전형적으로 (공)중합체 혼합물의 중량의 10% 미만, 바람직하게는 (공)중합체 혼합물의 중량의 중량 기준으로 5% 또는 심지어는 2.5% 미만이다.
- [0079] 흡수된(imbibed) 충전제
- [0080] 미공성 필름에는 다양한 충전제가 흡수되어 다양한 특정 기능들 중 임의의 것을 제공할 수 있으며, 그럼으로써 특유의 물품을 제공할 수 있다. 예를 들어, 흡수 재료(imbibing material) 또는 충전제는 액체, 용매 용액, 용매 분산액 또는 고형물일 수 있다. 충전제는 미립 충전제일 수 있다. 충전제는 미공성 시트의 다공성 구조 내에 그러한 충전제의 침착을 발생시키는 다수의 공지된 방법 중 임의의 것에 의해 흡수될 수 있다. 일부 흡수 재료는 미공성 시트 내에 단지 물리적으로 놓여진다. 일부 경우에, 흡수 재료로서의 둘 이상의 반응성 성분의 사용은 미공성 시트 구조물 내에서의 반응을 가능하게 한다. 적합한 흡수 재료의 예에는 정전기방지제, 계면활성제, 고체 미립자 재료, 예를 들어 활성탄 및 안료, 및 열안정제 및 UV 안정제가 포함된다.
- [0081] 핵 형성제
- [0082] 필요하다면, 핵 형성제가 사용될 수 있다. 본 발명에 사용되는 핵 형성제는, 액체 상태에서부터 (공)중합체의 결정화를 유도하고 중합체의 결정화가 촉진되도록 중합체 결정화 부위의 개시를 향상시키는 중요한 기능을 담당할 수 있다. 핵 형성제가 (공)중합체의 결정화 속도를 증가시키는 역할을 하기 때문에, 생성되는 (공)중합체 입자 또는 구립(spherulite)의 크기가 감소된다.
- [0083] 미공성 재료의 제조에서의 핵 형성제의 사용은 미국 특허 제4,726,989호(프로진스키(Mrozinski))에 기재되어 있다. 일반적으로 핵 형성제는, 존재한다면, 시트 조성물(즉, (공)중합체, 희석제 및 임의의 다른 보조제의 조합)에 대해 0.05 내지 5 중량부의 양으로 사용된다.
- [0084] 폴리오레핀에 유용한 핵 형성제의 일부 예에는 아릴 알칸산 화합물, 벤조산 화합물, 및 소정의 다이카르복실산 화합물 및 소정의 안료가 포함된다. 특히, 하기의 특정 핵 형성제가 유용한 것으로 밝혀졌다: 다이벤질리딘 소르비톨, 이산화티타늄( $TiO_2$ ), 활석, 아디프산, 벤조산, 아조 적색 안료, 녹색 및 청색 프탈로시아닌 안료, 및 미세한 금속 입자.
- [0085] 상기 핵 형성제는 단지 예로서 제공되며, 상기 목록은 포괄적인 것으로 의도되지 않음이 이해될 것이다. 열가소성 중합체와 관련하여 사용될 수 있는 다른 핵 형성제가 잘 알려져 있으며, 본 발명에 따라 미공성 재료를 제조하는 데 또한 사용될 수 있다. 추가적으로, 불소화합물계 첨가제가 사용되는 경우에는, 핵 형성제의 불균일 핵 형성 기능에 악영향을 주지 않는 불소화합물계 첨가제가 선택되어야 한다.
- [0086] ECTFE (공)중합체를 위한 핵 형성제
- [0087] ECTFE (공)중합체를 포함하는 예시적인 실시 형태에서, ECTFE (공)중합체/희석제 블렌드는 바람직하게는 적어도 하나의 핵 형성제를 포함하여, TIPS 공정 동안 ECTFE (공)중합체의 결정화를 유도하고 가속화하고 향상시키고, ECTFE (공)중합체가 용융물로부터 결정화됨에 따라 형성되는 (공)중합체 도메인의 강한 미세구조를 갖는 필름 또는 막 제품을 제공한다. 이어서, 미세구조는 희석제의 제거, 건조, 및 불균형적 신장 후에 높은 모듈러스 및 다공성으로 된다.

- [0088] ECTFE (공)중합체에 유용한 핵 형성제(들)는 신장 전에 초기 (공)중합체 노드(node) 및 피브릴 구조를 생성하기에 충분한 핵 형성 부위에서 ECTFE (공)중합체의 결정화를 개시하기에 충분한 양으로 ECTFE (공)중합체/희석제 중에 균일하게 분산가능한 핵 형성제 및 (공)중합체 베이스 중에 현탁된 미세한 미립자를 포함한다.
- [0089] 본 발명의 일부 예시적인 실시 형태에서, 필요한 핵 형성제의 양은 ECTFE/희석제 혼합물의 약 0.01 중량% (100 ppm) 내지 약 2.0 중량%이다. 다른 실시 형태에서, 핵 형성제의 양은 ECTFE/희석제 혼합물의 약 1.0 중량% 이하, 또는 약 0.05 중량% 내지 약 1.0 중량%, 또는 약 0.25 중량% 내지 약 1.0 중량%이다.
- [0090] 본 발명의 일부 예시적인 실시 형태에서, TIPS 희석제 용액으로부터 ECTFE (공)중합체를 결정화하기에 효과적인 핵 형성제는 하기로부터 선택되는 다양한 플루오로(공)중합체 중 임의의 것을 포함한다: 테트라플루오로에틸렌 및 에틸렌의 (공)중합체 (ETFE); 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드의 (공)중합체 (THV); 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌의 (공)중합체 (FEP); 및 상기의 것 중 둘 이상의 조합. 핵 형성제로서 사용하기에 적합한 구매가능한 플루오로(공)중합체에는 미국 미네소타주 오크데일 소재의 다이네온 엘엘씨(Dyneon LLC)로부터 상표명 "ETFE 6235Z"로 입수가 가능한 ETFE (공)중합체; 다이네온 엘엘씨로부터 상표명 "THV 815Z"로 입수가 가능한 THV (공)중합체; 다이네온 엘엘씨로부터 상표명 "FEP 6322Z"로 입수가 가능한 FEP (공)중합체; 및 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰(DuPont)으로부터 상표명 "테프젤(Tefzel)" (예컨대, 테프젤 200, 테프젤 750, 및 테프젤 2188)로 입수가 가능한 ETFE (공)중합체가 포함된다.
- [0091] 본 명세서에 기재된 ECTFE TIPS 공정에 사용하기 위한 핵 형성제로서 고려되어야 할 플루오로(공)중합체의 특성이 있다. 핵 형성제로서 사용하고자 하는 재료는 ECTFE (공)중합체 중에 실질적으로 균일하게 분산가능하여 본질적으로 균질한 용융 혼합 조성물을 형성하여야 한다. 추가적으로, 압출 후 용융 혼합 조성물의 냉각 동안에 핵 형성제가 먼저 결정화되도록 핵 형성제의 결정화 온도가 ECTFE (공)중합체의 결정화 온도보다 더 높아야 한다. 이러한 방식으로, 플루오로(공)중합체의 미세 입자가 형성되고, ECTFE (공)중합체가 그 자신의 결정화 온도에 도달한 때 진정한 핵 형성제로서 작용하도록 이용될 수 있을 것이다.
- [0092] 미공성 재료의 제조 방법
- [0093] 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은 미공성 재료의 제조 방법을 기술하는데, 본 방법은
- [0094] (a) 약 20 내지 약 70 중량부의, 용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체 성분, 및 열가소성 반결정질 (공)중합체의 용융 온도 초과 온도에서는 열가소성 (공)중합체 성분과 혼화성이지만, 열가소성 반결정질 (공)중합체의 결정화 온도 미만으로 냉각된 때에는 열가소성 (공)중합체 성분으로부터 상분리되는 화합물을 포함하는, 약 30 내지 약 80 중량부의 제2 성분을 포함하는 실질적으로 균질한 용융-블렌딩된 혼합물을 형성하도록 용융 블렌딩하는 단계;
- [0095] (b) 용융 블렌딩된 혼합물의 시트를 형성하는 단계;
- [0096] (c) 열가소성 (공)중합체 성분의 결정화 침전을 통해 제2 성분과 열가소성 (공)중합체 성분 사이에 상분리가 일어나는 온도로 시트를 냉각시키는 단계;
- [0097] (d) 제2 성분의 적어도 상당한 부분을 제거하여 다공성 시트를 제공하는 단계; 및
- [0098] (e) 다공성 시트를 소정 방향으로 1:1 내지 3:1의 신장비로 신장시키고, 시트를 실질적으로 직교하는 방향으로 4:1 초과 신장비로 신장시켜서, 중위 직경이 1 마이크로미터 미만인 상호연결된 기공들의 네트워크를 포함하는 미공성 재료를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0099] 선택적으로, 미공성 재료는 300 g/25 마이크로미터 이상, 350 g/25 이상, 375 마이크로미터 이상, 400 g/25 마이크로미터 이상, 425 g/25 마이크로미터 이상, 또는 심지어는 450 g/25 마이크로미터만큼의 천공 저항을 나타낸다.
- [0100] 예시적인 방법에서, 압출기에 의해 제공되는 것과 같은 교반 하에서 열가소성 (공)중합체 성분과 블렌딩 화합물을 혼합하고, 혼합물의 온도가 (공)중합체 성분의 용융점을 초과할 때까지 가열함으로써 용융 용액이 제조될 수 있다. 이 시점에서, 혼합물은 용융 용액 또는 단일상으로 된다.
- [0101] 용융 용액은 또한 압출기와 같은 연속 혼합 장치 내에서 (공)중합체와 블렌딩 화합물 또는 상용성 액체를 혼합함으로써 제조될 수 있다. 바람직하게는, 블렌딩 화합물은 (공)중합체 성분이 용융된 후에 첨가된다. 일단 용융 용액이 균질한 용융물을 형성하기에 충분히 혼합되면, 이는 평평한 시트 또는 필름 다이에 의해 또는 (블로운 필름(blown film) 라인에서와 같이) 환형 다이에 의해 필름 또는 시트의 형태로 형상화된다.



- [0102] 시트의 냉각은, 예를 들어 형상화된 재료를 캐스팅 휠(casting wheel), 수조(water bath), 또는 공기와 접촉시킴으로써 일어날 수 있다. 냉각은 블렌딩 성분과 열가소성 (공)중합체 성분 사이에 상분리가 일어나게 한다. 임의의 특정 이론에 의해 구애되고자 하지 않지만, (공)중합체 성분의 결정화 침전에 의해 상분리가 일어나서 (공)중합체 도메인들의 네트워크를 형성하는 것으로 현재 여겨진다. 결정화는 총 원하는 개수의 결정 부위를 달성하기에 충분해야 한다는 것이 이해될 것이다. 결정화 속도는 기지의(known) 가공 조건에 의해 영향을 받으며, 결정화 속도가 과도하게 느린 경우에는, 증가된 열전달(즉, 더 빠른 급랭 속도) 및/또는 핵 형성제의 첨가와 같은 추가의 인자가 고려되어야 한다.
- [0103] 제2 성분(화합물 또는 희석제)의 제거는 다공성 시트를 얻기 위한 신장 또는 배향 단계 전에 제거 단계를 통해 달성된다. 제거는 세척, 용매 추출에 의해, 또는 다른 공지된 방법, 예를 들어 미국 특허 제5,993,954호에 기재된 것들을 사용함으로써 수행될 수 있다.
- [0104] 공지된 미공성 필름과 비교하여, 새로운 피브릴-메시 구조 또는 모폴로지를 달성하기 위해 지정된 신장 또는 배향이 사용된다. 시트, 웹 또는 필름 형태의 재료는 2축 신장되는데, 즉 적어도 2개의 직교하는(즉, 수직인) 방향으로 신장된다. 다공성 시트는 소정 방향으로 1:1 내지 3:1의 신장비로 신장되고, 실질적으로 직교하는 방향으로 4:1 초과와 신장비로 신장되어서, 중위 직경이 1 마이크로미터 미만인 상호연결된 기공들의 네트워크를 포함하는 미공성 재료를 형성한다.
- [0105] 일부 예시적인 실시 형태에서, 다공성 시트는, 2축 신장(단계 (e)) 후에, 4:1 초과, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1, 11:1 이상, 또는 심지어는 12:1 또는 심지어는 15:1만큼의 주 표면 면적 확대비를 나타낸다. 소정의 예시적인 실시 형태에서, 다공성 시트는 다공성 시트가 소정 방향으로 1:1 내지 3:1의 신장비로 신장되기 전에 실질적으로 직교하는 방향으로 신장된다. 다른 예시적인 실시 형태에서, 다공성 시트는 다공성 시트가 소정 방향으로 1:1 내지 3:1의 신장비로 신장된 후에 실질적으로 직교하는 방향으로 신장된다. 대안적인 예시적인 실시 형태에서, 다공성 시트는 실질적으로 동시에 각각의 방향으로 신장된다.
- [0106] 추가의 예시적인 실시 형태에서, 다공성 시트는 실질적으로 직교하는 방향으로 12:1 이하, 11:1, 10:1, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1 또는 심지어는 5:1 이하의 신장비로 신장된다.
- [0107] 상기에 기재된 바와 같이, 2축 신장은 순차적으로 또는 동시에 수행될 수 있다. 순차적 신장은 길이 배향기 및 텐터(tenter)로 다공성 시트를 당김으로써(즉, 웹-하류(down-web) 및 웹-횡단(cross-web)으로 각각 배향시킴으로써) 수행될 수 있다. 동시 신장은 필름을 동시에 양쪽 방향으로 당김으로써 수행될 수 있다. 그러나, 각각의 경우에, 신장 정도는 각각의 방향에서 상이하다.
- [0108] 반결정질 열가소성 (공)중합체 성분의 적절한 배향을 달성하기 위하여, 필름은 바람직하게는 알파 결정화 온도 초과와 온도에서 신장되며, 일반적으로 이동성(mobile) 결정 구조들을 피브릴 모폴로지로 배향시키기 위해 충분히 신장되어야 한다. 반결정질 (공)중합체를 배향시키기 위한 가장 효과적인 온도 범위는 (공)중합체의 알파 결정화 온도와 그의 용융점 사이이다. 임의의 특정 이론에 의해 구애되고자 하지 않지만, 알파 결정화 온도 초과에서는 더 큰 결정 단위, 예를 들어 구립 내에서 라멜라 슬립(lamellar slip)이 일어나고 연장된 사슬 결정이 형성되는 것으로 현재 여겨진다. 알파 전이를 갖지 않는 (공)중합체를 임의의 큰 정도로 효과적으로 배향시키는 것은 어려운데, 그 이유는 이들의 결정 세그먼트가 정렬된 상태로 용이하게 재배열될 수 없기 때문이다.
- [0109] 방향.
- [0110] 일반적으로, 세척 및 신장된 미공성 재료의 기공 크기 및 %공극 부피는 그것을 제조하는 데 사용되는 블렌딩 화합물 또는 상용성 액체의 양, 급랭 조건, 및 세척하여 희석제를 제거한 후에 필름에 부여되는 신장의 양에 의해 결정된다. 바람직하게는, 전체 조성물 100 부당 20 내지 70 부의 중합체 화합물 또는 30 내지 80 부의 상용성 액체가 사용된다. 더 적은 블렌딩 화합물 또는 상용성 액체가 사용되면, 다공도 및 기공 상호연결성이 일반적으로 감소한다. 더 많은 블렌딩 화합물 또는 상용성 액체가 사용되면, 다공도 및 기공 상호연결성이 일반적으로 증가하지만, 기계적 특성(예컨대, 인장 특성 및 천공 저항)이 일반적으로 감소한다.
- [0111] 그러나, 다공도, 기공 상호연결성, 및 기계적 특성은 또한 (공)중합체 유형, 성분 농도, 가공 조건(예컨대, 급랭 속도 및/또는 신장 온도)에 의해, 그리고 핵 형성제의 존재 또는 부존재에 의해 영향을 받는다. 따라서, (공)중합체 재료 및 농도, 블렌딩 화합물 또는 상용성 액체 농도, 및 가공 조건의 현명한 선택은 원하는 다공도, 기공 상호연결성, 및 기계적 특성의 결과를 가져올 것이다.
- [0112] 미공성 재료를 포함하는 물품



- [0113] 추가의 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은 상기의 미공성 재료들 중 임의의 것을 포함하는 미공성 필름을 제공한다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은 제1 다공성 필름을 포함하는 제1 층; 제1 층의 주 면 상에 배치되고 상기의 미공성 필름들 중 임의의 것을 포함하는 제2 층; 및 선택적으로, 제1 층 반대쪽의 제2 층의 주 면 상에 배치되고 제2 다공성 필름을 포함하는 제3 층을 포함하는 다층 미공성 막을 제공한다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 제1 다공성 필름과 제2 다공성 필름은 상이한 재료로 구성된다.
- [0114] 추가의 예시적인 실시 형태에서, 본 발명은 상기의 미공성 필름들 중 임의의 것을 포함하는 물품으로서, 배터리 분리막, 커패시터 분리막, 유체 여과 물품, 또는 분리 물품으로부터 선택되는, 상기 물품을 제공한다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 미공성 필름은 300 g/25 마이크로미터 이상의 천공 저항을 나타낸다.
- [0115] 따라서, 미공성 재료(및 본 명세서에 개시된 바와 같은 적어도 하나의 미공성 재료를 포함하는 물품)는 경피성 약물 전달, 리튬 이온 배터리 및 커패시터용 분리막, 생물약제, 식품 및 음료에서의 유체 스트림의 정화, 살균, 또는 둘 모두를 위한 필터, 또는 전자장치 산업, 예를 들어 겔 제형 및 기능성 코팅을 유지하기 위한 기재; 및 분리시키지만 그럼에도 막 내부에서의 액체/액체 추출을 허용하는 기재를 포함하지만 이로 한정되지 않는 다양한 응용에 사용될 수 있다.
- [0116] 추가로, 본 명세서에 개시된 바와 같은 미공성 재료는 더 작은 기공 크기의 막의 형성에 유용할 수 있는데, 여기서 입자 및/또는 코팅이 다공성 막의 다공성 구조 내로 도입되어 본 명세서에 개시된 바와 같은 다공성 막의 외측 표면 및/또는 간극 표면(interstitial surface)에 기능성을 부여한다. 예를 들어, 국소 코팅, 외측 및/또는 간극 표면 처리 또는 겔이 다공성 막 내로 포함되어 다공성 막에 기능성(예컨대, 친수성, 선택적 저결합 특성, 또는 선택적 고결합 특성)을 부여할 수 있다.
- [0117] 더 큰 기공 크기를 갖는 막으로 출발함으로써, 다공성 막은 적절한 코팅/간극 충전 재료를 갖는 다양한 특수화되고 기능화된 다공성 막을 제조하기 위한 가공 유연성을 가능하게 하고 여전히 다공성 막을 통한 허용가능한 유체 유동 속도를 가능하게 할 수 있다. 본 명세서에 개시된 바와 같은 다공성 막에 기능화된 표면을 제공하기 위한 예시적인 기술 및 재료가 미국 특허 제7,553,417호에 기술되어 있다.
- [0118] 본 발명의 다른 태양은 새롭게 형성된 막 모폴로지의 적어도 하나의 층과, 유사한 새로운 모폴로지의, 그러나 상이한 기공 크기를 갖는 적어도 하나의 다른 층, 또는 종래의 모폴로지를 갖는 막의 층(들) 및/또는 섬유질 모폴로지를 갖는 부직물의 층(들)으로 구성된 다층 필름 재료를 생성하는 것에 관한 것이다.
- [0119] 본 발명의 다층 미공성 재료 또는 필름은 적어도 하나의 추가의 다공성 층과 함께, 층으로서 전술된 미공성 재료를 채용하여 제조될 수 있다. 예로서, 3층 시스템에서, 전술된 다공성 층은 바람직하게는 추가의 다공성 층들에 의해 개재되는, 즉 이들 사이에 개재되는 중심 층이다.
- [0120] 추가의 다공성 층들은 전술된 것과 동일한 다공성 층, 즉 상분리된 (공)중합체 필름을 포함할 수 있거나, 미국 특허 제4,539,256호에 기재된 것과 같은 결정화 상분리된 용융-가공성 (공)중합체, 또는 미국 특허 제4,867,881호에 기재된 바와 같은 액체-액체 상분리된 용융-가공성 (공)중합체를 포함하는 다공성 층을 또한 포함할 수 있다.
- [0121] 추가의 다공성 층들은 미국 특허 제4,539,256호 및 제4,867,881호에 기재된 것과 같은 용액을 용융-블렌딩함으로써 제조될 수 있는데, 전자의 미국 특허는 결정화 상분리된 용융-가공성 (공)중합체와의 화합물의 용융 블렌드 용액을 기술하고, 후자의 미국 특허는 액체-액체 상분리가능한 용융-가공성 (공)중합체와 상용성 액체의 용융 블렌드 용액을 기술한다.
- [0122] 다층 필름은 둘 이상의 (공)중합체 조성물을 공압출한 후 냉각시켜 상분리를 일으키고, 세척하여 희석제를 제거하고, 이어서 전술된 바와 같이 다층 필름을 배향시켜 다공성 필름 구조를 형성함으로써 형성될 수 있다. 공압출은 피드블록(feedblock) 또는 다중-매니폴드 다이를 채용할 수 있다. 다층 필름은 대안적으로 층들 중 하나 이상을 함께 라미네이팅함으로써 제조될 수 있다.
- [0123] 본 발명의 미공성 재료 또는 다층 필름은 미공성 구조가 사용될 수 있는 임의의 매우 다양한 상황에 채용될 수 있다. 이들은 약물 전달 막으로서, 그리고 배터리 분리막으로서 특별한 유용성이 확인된다.
- [0124] 따라서 또 다른 태양에서, 본 발명의 미공성 재료는 리튬 이온 배터리(LiIon 배터리) 또는 전기차(EV) 배터리 또는 하이브리드 EV(HEV) 배터리 내의 분리막으로서, 또는 슈퍼 커패시터용 분리막으로서, 단독으로 또는 다른 종래의 재료 또는 필름과 조합되어, 막을 제조하는 데 사용될 수 있다. 배터리 구성은 버튼 또는 코인 전지, 직충형, 나선형 권취 원통형 및 나선형 권취 프리즘형 전지를 포함한다. 적합한 LiIon 배터리 구성 및 재료가

미국 특허 제6,680,145호; 제6,964,828호; 제7,078,128호; 제7,368,071호; 제7,767,349호; 및 제7,811,710호에 개시되어 있다.

[0125] 고성능의 나선형 권취 원통형 전지 배터리 분리막 막의 유용한 속성에는 결합의 부재(예컨대, 겔 또는 구멍이 없음), 균일한 두께(예컨대, 캘리퍼(caliper) < 25  $\mu\text{m}$ ), 전해질로 용이하게 습윤, 다공도 > 30%, 약 0.05 내지 약 0.50  $\mu\text{m}$ 의 기공 크기, 상단부에서 하단부까지의 균일한 모폴로지, 양호한 비틀림, 낮은 수축률(90°C에서 기계 방향 및 웹-횡단 방향으로 < 5%), 높은 모듈러스(권취해제 및 전환시키기 위해 기계 방향으로 > 620.5 MPa (90,000 psi)), 천공 저항 > 300 g/밀(mil) 두께, 및 < 135°C의 섀다운 온도가 포함된다.

[0126] 본 발명의 추가의 태양은 작은 기공 크기의 바이러스 여과 막, 또는 한외여과 및/또는 가스 분리 응용에 유용한 코팅된 박막(약 2 내지 5  $\mu\text{m}$  두께)을 포함하는 복합 기재 등에 있어서의 본 명세서에 개시된 미공성 재료의 사용이다.

[0127] 본 발명의 예시적인 실시 형태가 위에서 기술되었고 하기의 실시예를 통해 아래에서 추가로 설명되며, 이 실시예는 어떤 방식으로든 본 발명의 범주에 제한을 가하는 것으로 해석되어서는 안된다. 이와는 반대로, 다양한 다른 실시 형태, 변경 및 이의 등가물이 사용될 수 있으며, 당업자라면 본 명세서의 상세한 설명을 읽은 후에, 본 발명의 사상 및/또는 첨부된 특허청구범위의 범주로부터 벗어남이 없이 이것을 떠올릴 수 있음이 분명하게 이해되어야 한다.

[0128] 실시예

[0129] 하기 실시예들은 본 발명의 범주 내의 예시적인 실시 형태를 설명하고자 하는 것이다. 본 발명의 넓은 범주를 나타내는 수치적 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정 실시예에서 나타내어지는 수치값은 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나, 임의의 수치값은 그들 각자의 시험 측정에서 발견되는 표준 편차로부터 필수적으로 유래하는 소정 오차를 본질적으로 포함한다. 최소한, 그리고 특허청구범위의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도로서가 아니라, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효 숫자의 숫자의 관점에서 그리고 보통의 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.

[0130] 재료

[0131] 하기의 용어, 약어, 및 재료의 상표명이 실시예에서 사용된다:

[0132] 용융-가공성 반결정질 열가소성 (공)중합체

[0133] 수노코 케미칼스(Sunoco Chemicals) (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)로부터 명칭 F008F로 입수가 가능한 폴리프로필렌 (PP).

[0134] 토탈 페트로케미칼스(Total Petrochemicals) (미국 텍사스주 패서디나 소재)로부터 명칭 피나텐(FINATHENE) 1285로 입수가 가능한 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE).

[0135] 솔베이 솔렉시스(벨기에 브뤼셀 소재)로부터 명칭 901 DA 및 902로 입수가 가능한 폴리(에틸렌 클로로트라이플루오로에틸렌) (ECTFE).

[0136] 제2 화합물(희석제)

[0137] 아모코 루브리칸츠(Amoco Lubricants) (지금의 셰브론 루브리칸츠(Chevron Lubricants), 미국 캘리포니아주 리치몬드 소재)로부터 명칭 슈퍼라 화이트(SUPERLA WHITE) 31로 입수가 가능한 광유 희석제.

[0138] 파르켄(Parchem) (미국 뉴욕주 뉴 로첼 소재)으로부터 입수가 가능한 다이부틸 세베케이트 희석제.

[0139] 핵 형성제

[0140] 밀리켄 케미칼 컴퍼니(Milliken Chemical Co.) (미국 사우스캐롤라이나주 스파탄버그 소재)로부터 명칭 NX10으로 입수가 가능한 폴리프로필렌 핵 형성제.

[0141] 쓰리엠 다이네온(3M Dyneon) (미국 미네소타주 세인트 폴 소재)으로부터 명칭 6235로 입수가 가능한 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 (ETFE) 핵 형성제.

[0142] 시험 방법

[0143] 하기의 시험 방법을 사용하여 본 발명에 따라 제조된 미공성 재료를 평가하였다.

- [0144] 공기 유동에 대한 걸리 저항(Gurley Resistance)
- [0145] 공기 유동에 대한 걸리 저항은 ASTM D726-58, 방법 A에 따라 50 세제곱 센티미터(cc)의 공기, 또는 다른 지정된 부피가 124 mm의 물의 압력에서 6.35 cm<sup>3</sup> (1 제곱 인치)의 다공성 막을 통과하는 데 걸리는 초 단위의 시간이다.
- [0146] 다공도
- [0147] 다공성 막의 다공도는 하기 수학적식을 사용하여 (i) 세척 및 신장된 필름의 측정된 벌크 밀도( $d_{sf}$ ) 및 (ii) 순수한 (공)중합체의 측정된 벌크 밀도( $d_{pp}$ )에 기초하여 계산된 다공도 값,  $P_{cal}$ 이었다:
- [0148] 
$$P_{cal} = [1 - (d_{sf} / d_{pp})] \times 100\%$$
- [0149] 두께
- [0150] TMI 캘리퍼 게이지(테스팅 머신즈 인크.(Testing Machines Inc.), 미국 뉴욕주 아미티빌 소재)를 사용하여 수천분의 1 인치까지 재료의 두께를 측정하였다. 측정값을 마이크로미터로 변환하였다.
- [0151] 기포점(Bubble Point)
- [0152] 기포점 기공 크기는 ASTM-F-316-80에 따라 마이크로미터 단위로 측정되는, 샘플 내의 최대 유효 기공 크기를 나타내는 기포점 값이다.
- [0153] 인장 강도 및 모듈러스
- [0154] 인스트론(Instron) 모델 1122를 사용하여 ASTM D 882-97에 따라 인장 및 모듈러스 값을 측정하였다.
- [0155] 천공 저항
- [0156] 천공 저항은 주변부 구속된(perimeter restrained) 필름을 천공하는 데 필요한 최고 하중(chief load)의 측정값이다. 바늘은 직경이 1.65 mm이고 반경이 0.5 mm이다. 하강 속도는 2 mm/sec이고, 편향의 양은 6 mm이다. 필름을 중심 구멍이 11.3 mm인 캠핑 장치 내에 단단히 유지시킨다. 바늘에 의해 천공된 필름의 변위(단위 : mm)를 시험된 필름에 의해 발생된 저항력(단위 : 그램중(gram force))에 대해 기록하였다. 최대 저항력이 천공 강도이다. 값은 단위 두께당 g으로 보고한다.
- [0157] 실시예 1
- [0158] 새로운 모폴로지를 갖는 미공성 재료를 하기와 같이 제조하였다:
- [0159] 용융-가공성 반결정질 (공)중합체 (PP) 펠렛(pellet), 및 폴리프로필렌 핵 형성제(NX10)의 마스터배치(masterbatch) 펠렛을, 스크류 속도가 225 RPM인 40 mm 공회전(co-rotating) 2축 압출기의 호퍼(hopper) 내로 도입하였다. 수퍼라 화이트 31 희석제를 압출기 내로 주입하고, PP 및 핵 형성제와 용융 혼합하여 균질한 용액을 형성하였다. (공)중합체/희석제/핵 형성제의 중량비는 59.825/40.0/0.175 중량%였다. 총 압출 속도는 약 13.6 킬로그램/시간(kg/hr)이었다. 압출기는 8개의 구역을 가졌는데, 이때 온도 프로파일은 혼합 구역 내에서 260℃로 설정되었으며 압출기 출구/시팅(sheeting) 다이에서 204℃로 온도가 감소하였다. 다이는 25.4 cm x 0.05 cm의 오리피스를 가졌다.
- [0160] 용융 용액을 6.1 미터/분(m/min)으로 60℃로 유지된 매끄러운 캐스팅 휠 상에 캐스팅하였다. 캐스팅된 필름을 용매 세척 공정 내로 공급하였으며, 여기서 쓰리엠 노백(3M Novec) 71DE 용매로 광유를 제거하였다. 이어서, 필름을 100℃에서 건조시켜 용매를 증발시켰다. 건조시킨 후, 필름을 110℃에서 기계 방향(MD, machine direction)으로 4.2:1로, 그리고 160℃에서 횡방향(TD, traverse direction)으로 1.95:1로 연속적으로 신장시켰다.
- [0161] 생성된 미공성 재료의 기공 특성 및 모듈러스 값이 표 1에 열거되어 있다.

표 1

예	1	2	3	4	5	비교예 1
(공)중합체 유형	PP	PP	HDPE	HDPE	ECTFE	PP
기포점 (MPa (psi))	0.67 (97)	0.72 (105)	0.55 (80)	0.61 (88)	0.19 (27)	0.61 (88)
기포점 ( $\mu\text{m}$ )	0.093	0.085	0.110	0.102	0.33	0.102
두께 ( $\mu\text{m}$ )	20	20	23	25	40	28
다공도 (%)	55	60	60	49	57	65
모듈러스 MD (MPa (psi))	668.8 (97,000)	861.8 (125,000)	717.1 (104,000)	728.1 (105,600)	310.3 (45,000)	310.3 (45,000)
걸리 저항 (sec/50 cc)	73	60	55	90	106	94
천공 저항 (g/25 $\mu\text{m}$ )	320	350	280	450	140	150

[0162]

[0163]

도 1a는 실시예 1의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 재료(즉, 막 또는 필름)의 일부분을 보여주는 현미경 사진이다.

[0164]

실시예 1의 새로운 모폴로지를 갖는 미공성 재료(막)를, 300 사이클용의 18650 나선형 권취 원통형 리튬 이온 전지에 통합하였다. 도 1b는 배터리 분리막으로서 실시예 1의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막을 포함하는 예시적인 리튬 이온 배터리에 대한 사이클 시간의 함수로서의 충전 용량의 그래프이다.

[0165]

실시예 2

[0166]

MD 신장비가 5.0:1이고 TD 신장비가 2.6:1인 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 새로운 모폴로지를 갖는 미공성 재료를 제조하였다. 이 미공성 재료의 기공 특성 및 모듈러스 값이 표 1에 열거되어 있다. 도 2는 실시예 2의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 재료(즉, 막 또는 필름)의 일부분을 보여주는 현미경 사진이다.

[0167]

실시예 3

[0168]

새로운 모폴로지를 갖는 미공성 재료를 하기와 같이 제조하였다:

[0169]

용융-가공성 반결정질 (공)중합체 (HDPE) 펠렛을, 스크류 속도가 250 RPM인 40 mm 공회전 2축 압출기의 호퍼 내로 도입하였다. 수퍼라 화이트 31 회석제를 압출기 내로 주입하고, HDPE와 용융 혼합하여 균질한 용액을 형성하였다. (공)중합체/회석제의 중량비는 45/55 중량%였다. 총 압출 속도는 15.9 킬로그램/시간(kg/hr)이었다. 압출기는 8개의 구역을 가졌는데, 이때 온도 프로파일은 혼합 구역 내에서 260°C로 설정되었으며 압출기 출구/시팅 다이에서 210°C로 온도가 감소하였다. 다이는 25.4 cm x 0.05 cm의 오리피스를 가졌다.

[0170]

용융 용액을 4.3 미터/분(m/min)으로 29.4°C로 유지된 매끄러운 캐스팅 휠 상에 캐스팅하였다. 캐스팅된 필름을 용매 세척 공정 내로 공급하였으며, 여기서 쓰리엠 노백 71DE 용매로 광유를 제거하였다. 이어서, 필름을 77°C에서 건조시켜 용매를 증발시켰다. 건조시킨 후, 필름을 65.5°C에서 5.8:1로 MD 신장시키고, 116°C에서 1.62:1로 TD 신장시켰다.

[0171]

이 미공성 재료의 기공 특성 및 모듈러스 값이 표 1에 열거되어 있다. 도 3은 실시예 3의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막의 일부분을 보여주는 현미경 사진이다.

[0172]

실시예 4

[0173]

실시예 3에서 사용한 것과 동일한 HDPE 반결정질 열가소성 (공)중합체 펠렛 및 수퍼라 31 광유 회석제를, 스크류 속도가 275 RPM인 40 mm 공회전 2축 압출기 내로 도입하였다. (공)중합체/회석제의 중량비는 47/53 중량%였다. 총 압출 속도는 19.0 킬로그램/시간(kg/hr)이었다. 압출기는 8개의 구역을 가졌는데, 이때 온도 프로파일은 혼합 구역 내에서 265°C로 설정되었으며 압출기 출구/시팅 다이에서 210°C로 온도가 감소하였다. 용융 용액을 5.2 미터/분(m/min)으로 26.7°C로 유지된 매끄러운 캐스팅 휠 상에 캐스팅하였다.

[0174]

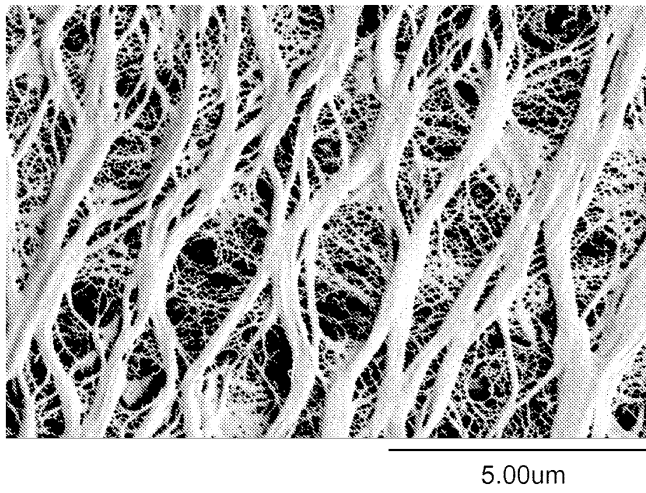
캐스팅된 필름을 실시예 3과 동일하게 세척하고 건조시켰다. 건조시킨 후, 필름을 65.5°C에서 5.8:1로 MD 신장시키고, 116°C에서 1.54:1로 TD 신장시켰다. 기공 특성 및 모듈러스 값이 표 1에 열거되어 있다. 도 4는 실시예 4의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막의 일부분을 보여주는 현미경 사진이다.

- [0175] 실시예 5
- [0176] 새로운 모폴로지를 갖는 미공성 재료를 하기와 같이 제조하였다:
- [0177] 용융-가공성 반결정질 (공)중합체 (ECTFE) 펠렛 및 ECTFE를 위한 핵 형성제로서 사용되는 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 (ETFE) (공)중합체(쓰리엠 다이네온으로부터의 6235)를, 스크류 속도가 225 RPM인 40 mm 공회전 2축 압출기의 호퍼 내로 도입하였다. 다이부틸 세베케이트를 압출기 내로 주입하고, ECTFE 기재 (공)중합체 및 ETFE 핵 형성제 (공)중합체와 용융 혼합하여 균질한 용액을 형성하였다. ECTFE (공)중합체/다이부틸 세베케이트 희석제/ETFE 핵 형성제 (공)중합체의 중량비는 각각 66.50/33.0/0.50이었다. 총 압출 속도는 약 15.9 킬로그램/시간(kg/hr)이었다. 압출기는 8개의 구역을 가졌는데, 이때 온도 프로파일은 혼합 구역 내에서 260℃로 설정되었으며 압출기 출구/시팅 다이에서 224℃로 온도가 감소하였다. 다이는 25.4 cm x 0.05 cm의 오리피스를 가졌다.
- [0178] 용융 용액을 6.1 미터/분(m/min)으로 49℃로 유지된 패턴화된 캐스팅 휠 상에 캐스팅하였다. 캐스팅된 필름을 용매 세척 공정 내로 공급하였으며, 여기서 쓰리엠 노백 71DE 용매로 광유를 제거하였다. 이어서, 필름을 77℃에서 건조시켜 용매를 증발시켰다. 건조시킨 후, 필름을 160℃에서 기계 방향(MD)으로 4.0:1로, 그리고 160℃에서 횡방향(TD)으로 1.75:1로 신장시켰다.
- [0179] 기공 특성이 표 1에 열거되어 있다. 도 5a는 실시예 5의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막의 일부분을 보여주는 현미경 사진이다. 도 5b는 실시예 5의 예시적인 실시 형태에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 막의 일부분을 보여주는 다른 현미경 사진이다.
- [0180] 실시예 6
- [0181] ECTFE 902 중합체를 제형에 사용하고; ECTFE (공)중합체/다이부틸 세베케이트 희석제/ETFE 핵 형성제 (공)중합체의 중량비가 각각 58.0/41.0/1.0이고; 용융 용액을 60℃로 유지된 매끄러운 휠 상에 캐스팅하고; 필름을 138℃에서 기계 방향(MD)으로 5.0:1로; 그리고 160℃에서 횡방향(TD)으로 2.0:1로 신장시킨 것을 제외하고는, 실시예 5에 따라 새로운 모폴로지를 갖는 미공성 재료를 제조하였다. 예시적인 막은 18  $\mu$ m 두께이고 50% 다공도를 가졌다. 도 6a는 실시예 6에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖는 예시적인 미공성 ECTFE 막의 공기 급랭된 층의 일부분을 나타내는 현미경 사진이고, 도 6b는 상기 막의 휠 급랭된 층의 일부분을 나타내는 현미경 사진이다. 도 6a에 도시된 막의 공기 급랭된 층은, 더 뾰족한 비대칭 구조를 나타내는 도 6b에 도시된 막의 휠 급랭된 층과 비교할 때, 더 개방된 구조를 나타낸다.
- [0182] 비교예 1
- [0183] PP/희석제/핵 형성제의 중량비가 39.8/60.0/0.20이고, 필름 다이를 177℃로 유지하고, MD 신장비가 99℃에서 1.5:1이고 TD 신장비가 132℃에서 2.6:1인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 다공성 막을 제조하였다. 표 1은 기공 특성 및 모듈러스 값을 열거하고 있다. 모듈러스 값은 낮았고, 가공 조건은 새로운 모폴로지의 결과를 가져오지 않았다. 도 7은 비교예 1에 따라 제조된, 피브릴 메시 구조를 갖지 않는 예시적인 미공성 막을 보여주는 현미경 사진이다.
- [0184] 명세서가 소정의 예시적인 실시 형태를 상세히 기술하고 있지만, 당업자라면 이상의 내용을 이해할 때 이들 실시 형태에 대한 수정, 변형 및 그 등가물을 용이하게 안출할 수 있음이 인식될 것이다. 따라서, 본 발명이 상기에 기재된 예시적인 실시 형태로 부당하게 제한되어서는 안됨을 이해하여야 한다. 또한, 본 명세서에 인용된 모든 간행물, 공개된 특허 출원 및 등록된 특허는, 각각의 개별 간행물 또는 특허가 명시적으로 그리고 개별적으로 참고로 포함되는 것으로 나타내어지는 경우와 동일한 정도로 전체적으로 참고로 포함된다. 다양한 예시적인 실시 형태들이 기술되었다. 이들 및 다른 실시 형태는 개시된 실시 형태의 하기 목록의 범주 내이다.

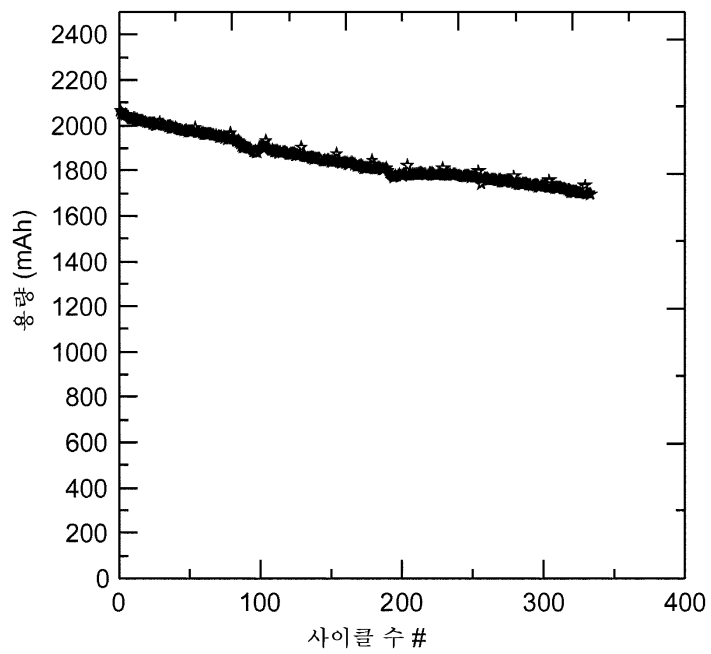


도면

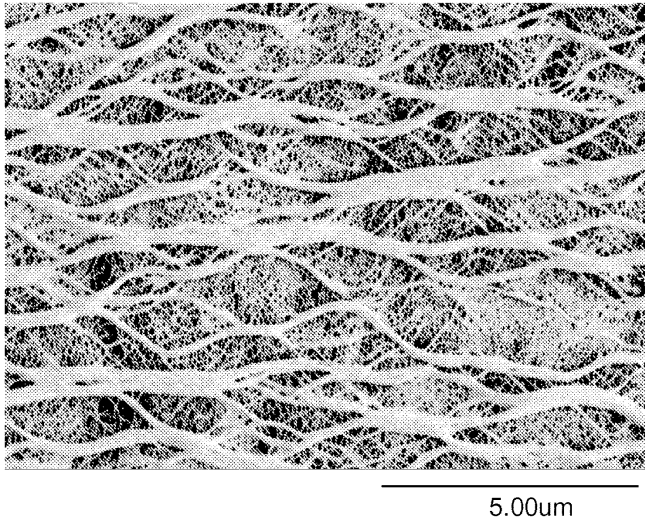
도면1a



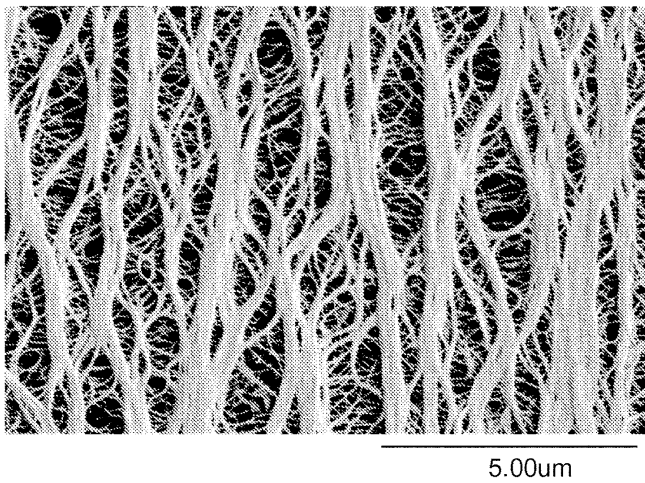
도면1b



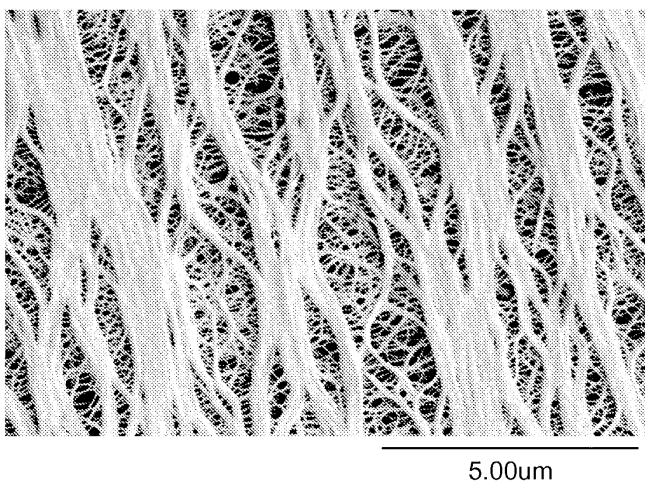
도면2



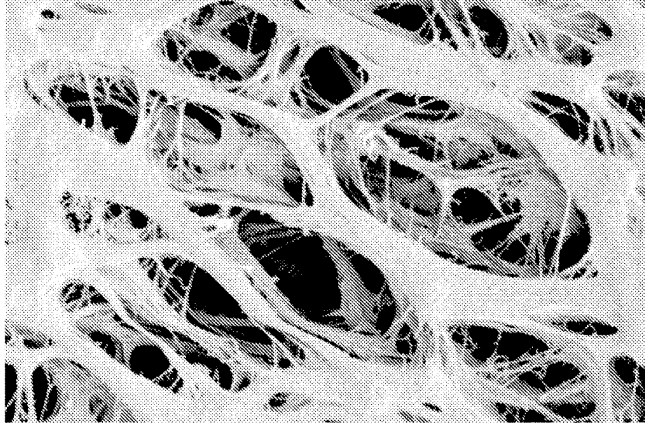
도면3



도면4

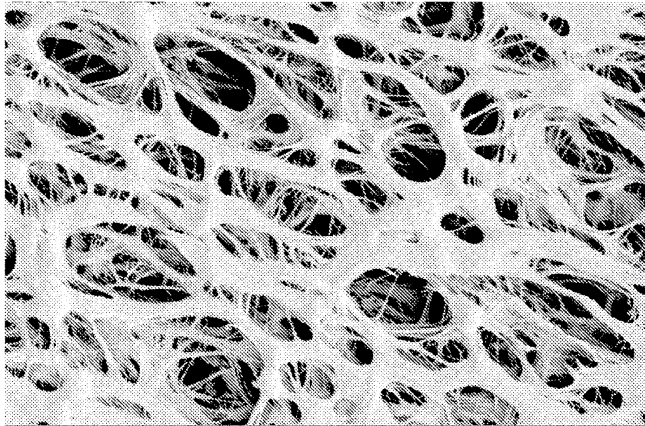


도면5a



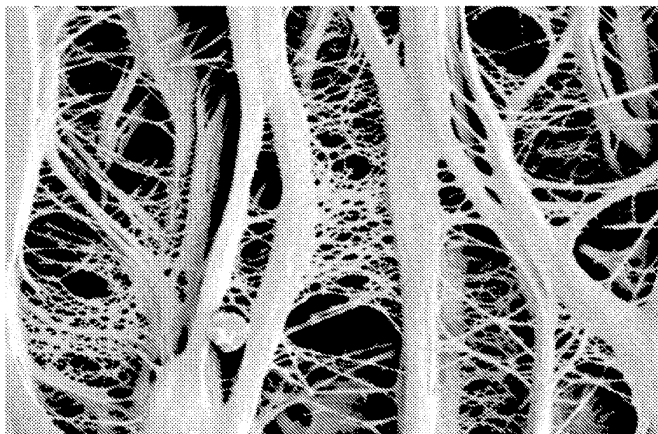
5.00um

도면5b



10.00um

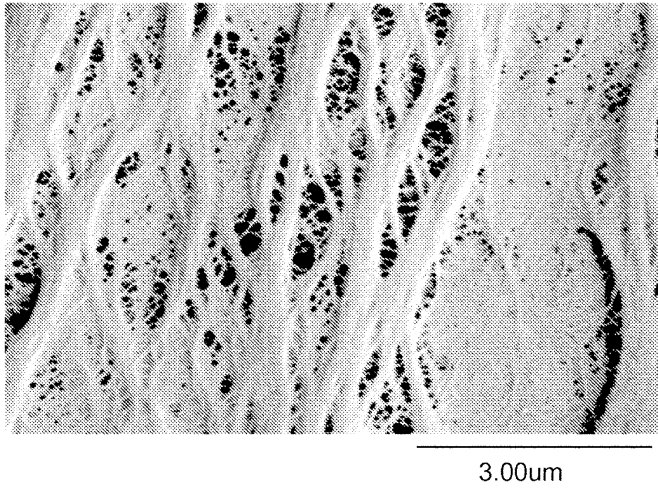
도면6a



3.00um



도면6b



도면7

