

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0082778 (43) 공개일자 2010년07월19일
(51) Int. Cl. <i>H01M 10/05</i> (2010.01) <i>H01M 2/16</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-7007723 (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년10월10일 심사청구일자 2010년04월09일 (85) 번역문제출일자 2010년04월09일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/068912 (87) 국제공개번호 WO 2009/048173 국제공개일자 2009년04월16일 (30) 우선권주장 11/871,584 2007년10월12일 미국(US) (뒷면에 계속)	(71) 출원인 토넨 케미칼 코퍼레이션 일본국 108-8005 도쿄 미나토쿠 1쵸메 코난 8-15 반쵸 (72) 발명자 기쿠치 신타로 일본 사이타마켄 사이타마시 미누마구 후토노 109-14 다키타 고타로 일본 도치기켄 나스시오바라시 다유유투카 200-8 라피네-나카자토 III 202 (74) 대리인 김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 미세다공성 막 및 이의 제조 및 사용 방법

(57) 요약

본 발명은 전지 분리막으로 사용시 전기화학적 안정성이 우수하고 열 수축률이 낮을 뿐만 아니라 투과도 및 내열성이 높은 미세다공성 막에 관한 것이다. 이러한 미세다공성 막은 또한 기계적 강도, 전해액 흡수성 및 내압축성이 우수하다. 본 발명은 또한 상기 미세다공성 막의 제조 방법, 상기 미세다공성 막을 포함하는 전지 분리막, 및 상기 전지 분리막을 이용한 전지에 관한 것이다.

(30) 우선권주장

11/934,491 2007년11월02일 미국(US)

11/937,956 2007년11월09일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하며, 멜트다운(meltdown) 온도가 168℃ 이상이고 용융 상태에서의 최대 TD 열 수축률이 10% 이하이고 용량 회복률이 80% 이상인, 미세다공성 막(membrane).

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 미세다공성 막이, 상기 막 상의 두 지점 사이의 최대 높이의 차이로서 측정시 3×10^2 nm 이상의 표면 조도를 갖는, 미세다공성 막.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 막이, 상기 막의 중량을 기준으로,

(a) 중량 평균 분자량(Mw)이 1.0×10^6 미만인 제 1 폴리에틸렌 40 내지 60%,

(b) Mw가 0.8×10^6 이상이고 ΔH_m 이 80 J/g 이상인 제 1 폴리프로필렌 20 내지 40%, 및

(c) Mw가 0.8×10^6 미만이고 ΔH_m 가 80 J/g 이상인 제 2 폴리프로필렌 10 내지 30%

를 포함하는, 미세다공성 막.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 미세다공성 막이, 상기 막의 중량을 기준으로,

(a) Mw가 4.5×10^5 내지 6.5×10^5 범위이고 MWD가 3 내지 5인 제 1 폴리에틸렌 40 내지 60%,

(b) Mw가 0.9×10^6 내지 1.5×10^6 이고 MWD가 2 내지 6이고 ΔH_m 이 105 J/g 이상 125 J/g 이하인 제 1 폴리프로필렌 20 내지 40%,

(c) Mw가 4×10^5 내지 7×10^5 이고 MWD가 2 내지 20이고 ΔH_m 이 90 J/g 이상 105 J/g 미만인 제 2 폴리프로필렌 10 내지 30%, 및

(d) Mw가 1.1×10^6 내지 5×10^6 이고 MWD가 4 내지 6인 제 2 폴리에틸렌 0 내지 10%를 포함하는, 미세다공성 막.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

(a) 상기 제 1 폴리에틸렌이 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌/α-올레핀 공중합체 중 하나 이상이고,

(b) 상기 제 1 폴리프로필렌이 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌/α-올레핀 공중합체 중 하나 이상이고,

(c) 상기 제 2 폴리프로필렌이 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌/α-올레핀 공중합체 중 하나 이상이고,

(d) 상기 제 2 폴리에틸렌이 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌/α-올레핀 공중합체 중 하나 이상인, 미세다공성 막.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 막이 168℃ 이상의 멜트다운 온도, 10% 이하의 용융 상태에서의 최대 TD 열 수축률 및 80% 이상의 용량 회

복물을 갖는, 미세다공성 막.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 막이 168℃ 이상의 멜트다운 온도 및 10% 이하의 용융 상태에서의 최대 TD 열 수축률을 갖고, 하기 중 하나 이상을 갖는, 미세다공성 막:

(1) 700 초/cm² 이하의 공기 투과도, (2) 25 내지 80% 범위의 공극률, (3) 20 μm의 막 두께에서 1,500 mN 이상의 핀 천공 강도, (4) 40,000 kPa 이상의 인장 강도, (5) 140% 이상의 MD 인장 신도, (6) 12% 이하의 열 수축률, (7) 열 압축 후 20% 이하의 두께 변화율, (8) 열 압축 후 1000 초/100cm² 이하의 공기 투과도, 및 (9) 3.2×10^2 nm 이상의 표면 조도.

청구항 8

(1) 폴리올레핀 조성물 및 하나 이상의 희석제를 조합하여 폴리올레핀과 희석제의 혼합물을 형성하는 단계로서, 상기 폴리올레핀 조성물이 (a) Mw가 1.0×10^6 미만이고 MWD가 100 이하인 제 1 폴리에틸렌 수지 40 내지 60%, (b) Mw가 0.8×10^6 이상이고 MWD가 100 이하이고 ΔHm이 80 J/g 이상인 제 1 폴리프로필렌 수지 20 내지 40%, 및 (c) Mw가 0.8×10^6 미만이고 MWD가 100 이하이고 ΔHm이 80 J/g 이상인 제 2 폴리프로필렌 수지 10 내지 30%를 포함하는, 단계;

(2) 상기 혼합물을 다이를 통해 압출하여 압출물을 형성하는 단계;

(3) 상기 압출물을 냉각하여 냉각된 압출물을 형성하는 단계;

(4) 상기 냉각된 압출물을 하나 이상의 방향으로 연신하여 연신된 쉬트를 형성하는 단계;

(5) 상기 연신된 쉬트로부터 상기 희석제의 적어도 일부를 제거하여 막을 형성하는 단계;

(6) 임의적으로 상기 막을 하나 이상의 방향으로 연신하여 연신된 막을 형성하는 단계; 및

(7) 상기 단계 (5) 또는 임의적인 상기 단계 (6)의 막 생성물을 열-고정하여 미세다공성 막을 형성하는 단계를 포함하는, 미세다공성 막의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

(4i) 상기 단계 (4)와 상기 단계 (5) 사이에, 상기 연신된 쉬트를 상기 연신 온도 $\pm 5^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열-고정시키는 열-고정 처리 단계;

(4ii) 상기 단계 (4i) 후 상기 단계 (5) 전에, 상기 연신된 쉬트를 상기 폴리올레핀 조성물의 결정 분산 온도 내지 상기 폴리올레핀 조성물의 용점 + 10℃의 온도에서 가열된 롤러와 접촉시키는 열 압연 처리 단계; 및

(4iii) 상기 단계 (4ii) 후 상기 단계 (5) 전에, 상기 연신된 쉬트를 고온 용매와 접촉시키는 고온 용매 처리 단계

를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

(5i) 상기 단계 (5) 후에, 상기 막을 상기 연신 온도 $\pm 5^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열-고정시키는 열-고정 처리 단계; 및

(5ii) 상기 단계 (5i) 후에, 상기 열-고정된 막을, α-선(ray), β-선, γ-선, 전자선(electron beam)으로부터 선택된 하나 이상의 이온화 방사선에 의해 가교-결합시키는 가교-결합 단계

를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

(7i) 상기 단계 (7) 후에, 상기 열-고정된 미세다공성 막을, 단량체-그래프트화 처리, 계면활성제 처리 및 코로나-방전 처리 중 하나 이상에 의해 더 친수성으로 만드는 친수화 처리 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

(8) 상기 단계 (7) 후에, 상기 열-고정된 미세다공성 막을, 다공성 폴리프로필렌, 다공성 플루오로수지, 다공성 폴리이미드 및 다공성 폴리페닐렌 설파이드 중 하나 이상으로 코팅하는 표면-코팅 처리 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 13

제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올레핀 조성물이

(a) Mw가 4.5×10^5 내지 6.5×10^5 이고 MWD가 3 내지 5인 제 1 폴리에틸렌 수지 40 내지 60%,

(b) Mw가 0.8×10^6 내지 2×10^6 이고 MWD가 2 내지 6이고 ΔH_m 이 105 J/g 이상 125 J/g 이하인 제 1 폴리프로필렌 수지 20 내지 40%,

(c) Mw가 4×10^5 내지 7×10^5 이고 MWD가 2 내지 20이고 ΔH_m 이 90 J/g 이상 105 J/g 미만인 제 2 폴리프로필렌 수지 10 내지 30%, 및

(d) Mw가 1.1×10^6 내지 5×10^6 이고 MWD가 4 내지 6인 제 2 폴리에틸렌 수지 0 내지 10%

를 포함하는, 방법.

청구항 14

제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 희석제가 실온에서 액체이고 25°C의 온도에서 30 내지 500 cSt 범위의 점도를 갖는, 방법.

청구항 15

제 8 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (1)의 온도가 상기 폴리올레핀 조성물의 융점 + 10°C 내지 상기 폴리올레핀 조성물의 융점 + 120°C인, 방법.

청구항 16

제 8 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 혼합물 중의 폴리올레핀 조성물의 농도가 상기 폴리올레핀 용액의 중량을 기준으로 15 내지 50%인, 방법.

청구항 17

제 8 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (2)의 압출이 140 내지 250°C 범위의 압출 온도에서 실시되고, 상기 단계 (3)의 냉각이 50°C/분 이상의 냉각 속도로 적어도 상기 압출물의 겔화 온도까지 실시되는, 방법.

청구항 18

제 8 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (5)의 희석제 제거가, 포화 탄화수소, 염화 탄화수소, 에터, 케톤, 선형 플루오로카본, 환형 하이드로플루오로카본 및 퍼플루오로에터 중 하나 이상을 포함하는 세척 용매를 사용하여 실시되는, 방법.

청구항 19

제 8 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (6)의 연신이 1.2 내지 1.6배의 연신 배율로 실시되는, 방법.

청구항 20

하나 이상의 애노드, 하나 이상의 캐소드, 전해질, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치한 하나 이상의 분리막을 포함하는 전지로서,

상기 분리막이 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하고, 168℃ 이상의 멜트다운 온도, 10% 이하의 용융 상태에서의 최대 TD 열 수축률 및 80% 이상의 용량 회복률을 갖는, 전지.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 분리막이 168℃ 이상의 멜트다운 온도 및 10% 이하의 용융 상태에서의 최대 TD 열 수축률을 갖고, 하기 중 하나 이상을 갖는, 전지:

(1) 700 초/cm² 이하의 공기 투과도, (2) 25 내지 80% 범위의 공극률, (3) 20 μm의 막 두께에서 1,500 mN 이상의 핀 천공 강도, (4) 40,000 kPa 이상의 인장 강도, (5) 140% 이상의 MD 인장 신도, (6) 12% 이하의 열 수축률, (7) 열 압축 후 20% 이하의 두께 변화율, (8) 열 압축 후 1000 초/100cm² 이하의 공기 투과도, 및 (9) 3.2 × 10² nm 이상의 표면 조도.

청구항 22

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서,

상기 분리막이, 상기 전지의 분리막의 중량을 기준으로,

(a) Mw가 1.0 × 10⁶ 미만이고 MWD가 100 이하인 제 1 폴리에틸렌 수지 40 내지 60%,

(b) Mw가 0.8 × 10⁶ 이상이고 MWD가 100 이하이고 ΔHm이 80 J/g 이상인 제 1 폴리프로필렌 수지 20 내지 40%, 및

(c) Mw가 0.8 × 10⁶ 미만이고 MWD가 100 이하이고 ΔHm가 80 J/g 이상인 제 2 폴리프로필렌 수지 10 내지 30%를 포함하는, 전지.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

(a) 상기 제 1 폴리에틸렌은, Mw가 4.5 × 10⁵ 내지 6.5 × 10⁵이고 MWD가 3 내지 5인 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌/α-올레핀 공중합체 중 하나 이상이고,

(b) 상기 제 1 폴리프로필렌은, Mw가 0.8 × 10⁶ 내지 2 × 10⁶이고 MWD가 2 내지 6인 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌/α-올레핀 공중합체 중 하나 이상이고,

(c) 상기 제 2 폴리프로필렌은, Mw가 4 × 10⁵ 내지 7 × 10⁵이고 MWD가 3 내지 15인 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌/α-올레핀 공중합체 중 하나 이상이고,

상기 분리막이 추가로

(d) 제 2 폴리에틸렌을 포함하고, 이때 상기 제 2 폴리에틸렌은, Mw가 1.1 × 10⁶ 내지 5 × 10⁶이고 MWD가 4 내지

6인 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 중 하나 이상인, 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전지 분리막으로 사용시 전기화학적 안정성이 우수하고 열 수축률이 낮을 뿐만 아니라 투과도 및 내열성이 높은 미세다공성 막에 관한 것이다. 이러한 미세다공성 막은 또한 기계적 강도, 전해액 흡수성 및 내압축성이 우수하다. 본 발명은 또한 상기 미세다공성 막의 제조 방법, 상기 미세다공성 막을 포함하는 전지 분리막, 및 상기 전지 분리막을 이용한 전지에 관한 것이다.

[0002]

배경기술

[0003] 미세다공성 막은 1차 전지 및 2차 전지 예컨대 리튬 이온 2차 전지, 리튬-폴리머 2차 전지, 니켈-수소 2차 전지, 니켈-카드뮴 2차 전지, 니켈-아연 2차 전지, 은-아연 2차 전지 등을 위한 분리막으로 유용하다. 상기 미세다공성 막이 특히 리튬 이온 전지용 전지 분리막으로 사용되는 경우, 상기 막의 성능은 전지의 특성, 생산성 및 안전성에 미치는 영향이 상당하다. 따라서, 상기 미세다공성 막은 적합한 투과도, 기계적 특성, 내열성, 치수 안정성, 셧다운(shutdown) 특성, 멜트다운(meltdown) 특성 등을 가져야 한다. 이러한 전지는 특히 작동 조건 하에서 고온에 노출된 전지의 안전성을 개선하기 위해 비교적 낮은 셧다운 온도 및 비교적 높은 멜트다운 온도를 가질 것이 요구된다. 높은 분리막 투과도가 고 용량 전지에 바람직하다. 기계적 강도가 높은 분리막이 전지 어셈블리 및 제조 개선에 바람직하다.

[0004] 전지 분리막으로 사용되는 미세다공성 막의 특성을 개선하기 위해 재료 조성, 연신 조건, 열 처리 조건 등을 최적화하는 것이 제안되었다. 예를 들면, JP6-240036A는 개선된 기공 직경 및 예리한 기공 직경 분포를 가진 미세다공성 폴리올레핀 막을 개시하고 있다. 상기 막은 중량 평균 분자량("Mw")이 7×10^5 이상인 초고분자량 폴리에틸렌을 1 중량% 이상 함유하는 폴리에틸렌 수지로부터 제조되며, 이때 상기 폴리에틸렌 수지는 분자량 분포(중량-평균 분자량/수-평균 분자량)가 10 내지 300이고, 상기 미세다공성 폴리올레핀 막은 공극률이 35 내지 95%이고 평균 관통(penetrating) 기공 직경이 0.05 내지 0.2 μm 이고 파단 강도(15 mm 폭)가 0.2 kg 이상이고 기공 직경 분포(최대 기공 직경/평균 관통 기공 직경)가 1.5 이하이다. 이러한 미세다공성 막은, 상기 폴리에틸렌 수지와 막-형성 용매의 용융-블렌드를 다이로 통해 압출하고, 상기 폴리에틸렌 수지의 결정 분산 온도("Tcd") 내지 용점 +10°C의 온도에서 냉각하여 수득된 겔-형 쉬트(sheet)를 연신하고, 상기 겔-형 쉬트로부터 막-형성 용매를 제거하고, 그 생성된 막을 상기 폴리에틸렌 수지의 용점 - 10°C 이하의 온도에서 면적 배율로 1.5 내지 3배 재-연신하고, 이를 상기 폴리에틸렌 수지의 결정 분산 온도 내지 용점의 온도에서 열-고정함으로써 제조된다.

[0005] WO 1999/48959는 적절한 강도 및 투과도를 가질 뿐만 아니라 지역적인 투과도 편차 없이 균일한 다공성 표면을 갖는 미세다공성 폴리올레핀 막을 개시하고 있다. 이 막은, Mw가 50,000 이상 5,000,000 미만이고 분자량 분포가 1 이상 30 미만이며, 평균 미세-피브릴(fibril) 크기가 20 내지 100 nm이고 평균 미세-피브릴 거리가 40 내지 400 nm인 미세 피브릴을 균일하게 분산시켜 형성한 미세 갭(gap)을 가진 네트워크 구조를 갖는 폴리올레핀 수지 예컨대 고밀도 폴리에틸렌으로 제조된다. 이러한 미세다공성 막은, 상기 폴리올레핀 수지와 막-형성 용매의 용융-블렌드를 다이로 통해 압출하고, 상기 폴리올레핀 수지의 용점 - 50°C 이상 내지 상기 용점 미만의 온도에서 냉각하여 수득된 겔-형 쉬트를 연신하고, 상기 겔-형 쉬트로부터 막-형성 용매를 제거하고, 이를 상기 폴리올레핀 수지의 용점 - 50°C 이상 상기 용점 미만의 온도에서 1.1 내지 5배 재-연신하고, 이를 상기 폴리올레핀 수지의 결정 분산 온도 내지 용점의 온도에서 열-고정함으로써 제조된다.

[0006] WO 2000/20492는 Mw가 5×10^5 이상인 미세 폴리에틸렌 피브릴을 특징으로 하는 투과도가 개선된 미세다공성 폴리올레핀 막을 개시하고 있으며, 이때 상기 조성물은 폴리에틸렌을 포함한다. 상기 미세다공성 폴리올레핀 막은 평균 기공 직경이 0.05 내지 5 μm 이고 막 표면에 대한 각도 θ 가 80 내지 100° 인 라멜라(lamella)의 비율이 종방향 및 횡방향 단면에 있어서 40% 이상이다. 이러한 폴리에틸렌 조성물은 Mw가 7×10^5 이상인 초-고분자량 폴리에틸렌 1 내지 69 중량%, 고 밀도 폴리에틸렌 1 내지 98 중량% 및 저밀도 폴리에틸렌 1 내지 30 중량%를 포

함한다. 이러한 미세다공성 막은, 상기 폴리에틸렌 조성물과 막-형성 용매의 용융-블렌드를 다이를 통해 압출하고, 냉각에 의해 수득된 겔-형 쉬트를 연신하고, 이를 상기 폴리에틸렌 또는 이의 조성물의 결정 분산 온도 내지 용점 + 30℃의 온도에서 열-고정하고, 상기 막-형성 용매를 제거함으로써 제조된다.

[0007] WO 2002/072248은 투과도, 입자-차단성 및 강도가 개선된 미세다공성 막을 개시하고 있다. 이 막은 Mw가 380,000 미만인 폴리에틸렌 수지를 사용하여 제조된다. 이 막은 공극률이 50 내지 95%이고 평균 기공 직경이 0.01 내지 1 μm 이다. 이러한 미세다공성 막은, 평균 직경이 0.2 내지 1 μm 인 미세-피브릴이 전체 미세다공성 막에 걸쳐 서로 연결된 3-차원 네트워크 골격으로 형성되며, 평균 직경이 0.1 μm 이상 3 μm 미만인 골격으로 정의된 공극을 갖는다. 이러한 미세다공성 막은, 상기 폴리에틸렌 수지와 막-형성 용매의 용융-블렌드를 다이를 통해 압출하고, 상기 막-형성 용매를 냉각에 의해 수득된 겔-형 쉬트로부터 제거하고, 이를 20 내지 140℃의 온도에서 2 내지 4배로 연신하고, 80 내지 140℃의 온도에서 상기 연신된 막을 열-고정함으로써 제조된다.

[0008] WO 2005/113657은 섀다운 특성, 펠트다운 특성, 치수 안정성 및 고온 강도가 우수한 미세다공성 폴리올레핀 막을 개시하고 있다. 이 막은 (a) 분자량이 10,000 이하이고 Mw/Mn 비(여기서, Mn은 폴리에틸렌 수지의 수-평균 분자량이다)가 11 내지 100이고 점도-평균 분자량("Mv")이 100,000 내지 1,000,000인 성분을 8 내지 60 중량% 함유하는 폴리에틸렌 수지, 및 (b) 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀을 사용하여 제조된다. 이 막은 공극률이 20 내지 95%이고 100℃에서의 열 수축률이 10% 이하이다. 이러한 미세다공성 폴리올레핀 막은 상기 폴리올레핀과 막-형성 용매의 용융-블렌드를 다이를 통해 압출하고, 냉각에 의해 수득된 겔-형 쉬트를 연신하고, 상기 막-형성 용매를 제거하고, 상기 쉬트를 어닐링함으로써 제조된다.

[0009] 최근 분리막의 특성과 관련하여, 투과도, 기계적 강도, 치수 안정성, 섀다운 특성 및 펠트다운 특성뿐만 아니라 전해액 흡수성과 같은 전지 생산성과 관련된 특성 및 전해액 유지 특성과 같은 전지 사이클 특성도 중요시되고 있다. 전지 제조업자에게 특히 중요한 것은 상기 분리막이 개선된 전기화학 안정성 및 낮은 열 수축률을 가지면서도 높은 투과도 및 내열성을 유지하는 것이다. 특히, 리튬 이온 전지용 전극은 리튬의 삽입 및 이탈에 따라 팽창 및 수축하고, 전지의 고용량화로 인해 팽창율이 더 커지고 있다. 분리막은 전극 팽창시 압축되기 때문에, 분리막은 압축에 의한 전해액 유지량의 감소가 가능한 한 작아야 한다.

[0010] 또한, JP6-240036A, WO 1999/48959, WO 2000/20492, WO 2002/072248 및 WO 2005/113657에 개선된 미세다공성 막이 개시되어 있으나, 높은 투과도 및 내열성을 유지하면서도 특히 막 전기화학 안정성 및 낮은 열 수축률 면에서는 여전히 추가 개선이 필요하다. 따라서, 개선된 전기화학 안정성 및 낮은 열 수축률을 가지면서도 높은 투과도 및 내열성을 유지하고, 우수한 기계적 강도, 내압축성 및 전해액 흡수성을 갖는 미세다공성 막으로부터 전지 분리막을 형성하는 것이 요망된다.

발명의 내용

[0011] 본 발명은 개선된 전기화학 안정성 및 낮은 열 수축률을 비롯한 중요한 특성들 간의 균형이 우수하면서 높은 투과도 및 내열성을 유지하고 기계적 강도, 내압축성 및 전해액 흡수성이 우수한 미세다공성 막의 발견에 관한 것이다. 특히 중요하게도 전지 분리막으로 사용되는 경우, 본 발명의 미세다공성 막은 우수한 열 수축률, 펠트다운 온도 및 열 기계적 특성, 즉 용융 상태에서의 감소된 최대 수축률을 나타낸다. 본 발명의 미세다공성 막은 (1) 폴리올레핀 조성물과 하나 이상의 희석제 또는 용매 예컨대 막-형성 용매를 조합하여 혼합물(예컨대, 폴리올레핀 용액)을 형성하는 단계로서, 이때 상기 폴리올레핀 조성물은, 상기 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로, (a) 중량 평균 분자량("Mw")이 1.0×10^6 미만 예컨대 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 분자량 분포("MWD")가 100 이하 예컨대 약 1.5 내지 10 또는 약 3 내지 약 5 범위인 제 1 폴리에틸렌 수지 약 40 내지 약 60%, (b) Mw가 0.8×10^6 이상 예컨대 0.8×10^6 내지 약 2×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 1 내지 약 100 또는 약 1.5 내지 10 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g인 제 1 폴리프로필렌 수지 약 20 내지 약 40%, (c) Mw가 0.8×10^6 미만 예컨대 약 4×10^5 내지 약 7×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 100 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g인 제 2 폴리프로필렌 수지 약 10 내지 약 30%, 및 (d) Mw가 1.0×10^6 이상 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 10 또는 약 4 내지 약 6 범위인 제 2 폴리에틸렌 수지 약 0 내지 약 10%를 포함하는, 단계; (2) 상기 폴리올레핀 용액을 다이를 통해 압출하여 압출물을 형성하는 단계; (3) 상기 압출물을 냉각하여 냉각된 압출물을 형성하는 단계; (4) 상기 냉각된 압출물을 하나 이상의 방향으로 연신하여 연신된 쉬트를 형성하는 단계; (5) 상기 연신된 쉬트로부터 상기 희석제 또는 용매의 적어도 일

부를 제거하여 막을 형성하는 단계; (6) 임의적으로 상기 막을 하나 이상의 방향으로 약 1.1 내지 약 1.8배의 배율로 연신하여 연신된 막을 형성하는 단계; 및 (7) 상기 단계 (5) 또는 (6)의 막 생성물을 열-고정하여 최종 미세다공성 막을 형성하는 단계를 포함하는 단계에 의해 제조된다.

[0012] 한 실시양태에서, 본 발명의 미세다공성 막은, 상기 막의 중량을 기준으로, (a) Mw가 1.0×10^6 미만 예컨대 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 1.5 내지 10 범위인 제 1 폴리에틸렌 약 40 내지 약 60%, (b) Mw가 0.8×10^6 이상 예컨대 0.8×10^6 내지 약 2×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 1 내지 약 100 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g인 제 1 폴리프로필렌 약 20 내지 약 40%, (c) Mw가 0.8×10^6 미만 예컨대 약 4×10^5 내지 약 7×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 100 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g인 제 2 폴리프로필렌 약 10 내지 약 30%, 및 (d) Mw가 1.0×10^6 이상 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 10 범위인 제 2 폴리에틸렌 약 0 내지 약 10%를 포함한다.

[0013] 한 실시양태에서, 상기 미세다공성 막은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 포함하고 168°C 이상의 멜트다운 온도, 10% 이하의 용융 상태에서의 최대 TD 열 수축률 및 80% 이상의 용량 회복률을 갖는다. 상기 막은 막 표면 위 임의의 두 지점 사이의 최대 높이의 차이로 측정되는 3×10^2 nm 이상의 표면 조도를 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 상기 미세다공성 막의 표면 조도의 상한은 3×10^3 nm이다. 표면 조도가 상기 범위 내라면, 상기 미세다공성 막이 전지 분리막으로 사용되는 경우 전해액과의 접촉 면적이 커져서, 우수한 전해액 흡수성을 나타낸다.

[0014] 한 실시양태에서, 상기 혼합물을 형성하는 데 사용된 수지는 (a) Mw가 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 예컨대 약 5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 MWD가 약 2 내지 약 10 예컨대 약 3 내지 약 5 범위인 제 1 폴리에틸렌 수지, (b) Mw가 0.8×10^6 내지 약 2×10^6 예컨대 0.9×10^6 내지 약 1.5×10^6 범위이고, MWD가 약 1 내지 약 100 예컨대 약 2 내지 약 6 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g인 제 1 폴리프로필렌 수지, (c) Mw가 약 4×10^5 내지 약 7×10^5 예컨대 약 5.7×10^5 내지 약 6.6×10^5 범위이고 MWD가 약 2 내지 약 100 또는 약 3 내지 약 15 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g인 제 2 폴리프로필렌 수지, 및 (d) 임의적으로 Mw가 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 3×10^6 범위이고 MWD가 약 2 내지 약 10 예컨대 약 4 내지 약 6 범위인 제 2 폴리에틸렌 수지를 포함한다. 상기 미세다공성 막은 적합하게는 상기 미세다공성 막의 중량을 기준으로 폴리프로필렌 수지로부터 수득된 폴리프로필렌 50 중량% 이하 및 폴리에틸렌 수지로부터 수득된 폴리에틸렌 50 중량% 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 방법에서, 임의적인 단계 (6)에서의 미세다공성 막의 연신은 상기 단계 (4)에서 냉각된 압출물을 연신한 후에 실시되기 때문에 이를 "재-연신"이라고 할 수 있다.

[0016] 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 (4i) 상기 단계 (4)와 상기 단계 (5) 사이에, 상기 연신된 쉬트를 상기 연신 온도 $\pm 5^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열-고정시키는 열-고정 처리 단계; (4ii) 상기 단계 (4i) 후 상기 단계 (5) 전에, 상기 연신된 쉬트를 상기 폴리올레핀 조성물의 결정 분산 온도 내지 상기 폴리올레핀 조성물의 용점 $\pm 10^\circ\text{C}$ 의 온도에서 가열된 롤러와 접촉시키는 열 압연 처리 단계; 및 (4iii) 상기 단계 (4ii) 후 상기 단계 (5) 전에, 상기 연신된 쉬트를 고온 용매와 접촉시키는 고온 용매 처리 단계를 추가로 포함하는 미세다공성 막에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 하기 기술되는 바와 같은 특정 폴리올레핀을 포함하는 미세다공성 막이 비교적 낮은 열 수축률 및 우수한 전기화학 안정성을 갖는다는 발견에 일부 기초한다.

[0018] 본 발명은 우수한 전기화학 안정성 및 낮은 열 수축률을 비롯한 중요한 특성들 간의 균형이 우수하면서 높은 투과도 및 내열성을 유지하고 기계적 강도, 내압충성 및 전해액 흡수성이 우수한 미세다공성 막의 제조 방법에 관한 것이다. 초기 단계로서, 소정의 폴리에틸렌 수지 및 소정의 폴리프로필렌 수지, 및 임의적으로 또 다른 소정의 폴리에틸렌 수지를 예를 들면 용융-블렌딩에 의해 조합하여 폴리올레핀 조성물을 형성한다.

[0019] [1] 용융물의 제조

[0020] (1) 폴리올레핀 조성물

[0021] 한 실시양태에서, 제 1 폴리올레핀 조성물은 상기 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로 (a) Mw가 1.0×10^6 미만 예컨대 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 3 내지 약 5 범위인 제 1 폴리에틸렌 수지 약 40 내지 약 60%(예컨대, 45 내지 55%), (b) Mw가 0.8×10^6 이상 예컨대 0.8×10^6 내지 약 2×10^6 범위이고, MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 6 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g인 제 1 폴리프로필렌 수지 약 20 내지 약 40%(예컨대, 30 내지 40%), (c) Mw가 0.8×10^6 미만 예컨대 약 4×10^5 내지 약 7×10^5 범위이고, MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 100 범위이고 $\Delta H_m \geq 80$ J/g인 제 2 폴리프로필렌 수지 약 10 내지 약 30%(예컨대, 10 내지 15%), 및 (d) Mw가 1.0×10^6 이상 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 4 내지 약 6 범위인 제 2 폴리에틸렌 수지 약 0 내지 약 10%를 포함한다.

[0022] a) 폴리에틸렌 수지

[0023] (i) 조성

[0024] 한 실시양태에서, 제 1 폴리에틸렌 수지는 Mw가 1.0×10^6 미만 예컨대 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 1.5 내지 약 10 또는 약 3 내지 약 5 범위이다. 본원에 사용된 제 1 폴리에틸렌 수지의 비-제한적 예는 Mw가 약 5×10^5 내지 약 6×10^5 이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 6이다. 제 1 폴리에틸렌 수지는 에틸렌 단독중합체이거나, 또는 제 3 α -올레핀을 소량 예컨대 약 5 몰% 함유하는 에틸렌/ α -올레핀 공중합체일 수 있다. 에틸렌이 아닌 상기 제 3 α -올레핀은 바람직하게는 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 스타이렌, 또는 이들의 조합이다. 이러한 공중합체는 바람직하게는 단일-부위 촉매를 사용하여 제조된다.

[0025] 한 실시양태에서, 제 2 폴리에틸렌 수지 예컨대 초-고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 수지는 임의적 성분이고 Mw가 1.0×10^6 이상 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 100 예컨대 약 4 내지 약 6 범위이다. 본원에 사용된 제 2 폴리에틸렌 수지의 비-제한적 예는 Mw가 약 1.2×10^6 내지 약 3×10^6 범위이고 MWD가 약 3 내지 약 6 범위이다. 제 2 폴리에틸렌 수지는 에틸렌 단독중합체이거나, 또는 제 3 α -올레핀을 소량 예컨대 약 5 몰% 함유하는 에틸렌/ α -올레핀 공중합체일 수 있다. 에틸렌이 아닌 상기 제 3 α -올레핀은 예를 들면 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 스타이렌, 또는 이들의 조합일 수 있다. 이러한 공중합체는 바람직하게는 단일-부위 촉매를 사용하여 제조된다.

[0026] (ii) 폴리에틸렌 Mw 및 MWD 결정

[0027] MWD는 수-평균 분자량("Mn")에 대한 Mw의 비와 같다. 상기 미세다공성 막을 제조하는 데 사용되는 중합체의 MWD는 예를 들면 다단계 중합에 의해 제어될 수 있다. 상기 폴리에틸렌 조성물의 MWD는 폴리에틸렌 성분들의 분자량 및 혼합 비율을 조절함으로써 제어될 수 있다.

[0028] 상기 폴리에틸렌의 Mw 및 Mn은 시차 굴절률 검출기(DRI)가 장착된, 고온 크기 배제 크로마토그래프(High Temperature Size Exclusion Chromatograph) 또는 "SEC"(GPC PL 220, 폴리머 래버러토리즈(Polymer Laboratories))를 사용하여 결정된다. 세 개의 PL 겔 혼합된-B 컬럼(폴리머 래버러토리즈로부터 입수가 가능)이 사용된다. 정상 유속은 $0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ 이고 정상 주입 부피는 300 mL이었다. 이송 라인, 컬럼 및 DRI 검출기는 145°C 로 유지된 오븐 내에 함유되어 있다. 문헌[*Macromolecules*, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820 (2001)]에 개시된 절차에 따라 측정하였다.

[0029] 사용된 GPC 용매는 약 1000 ppm의 부틸화된 하이드록시 톨루엔(BHT)을 함유하는 여과된 알드리치 시약 등급 1,2,4-트라이클로로벤젠(TCB)이다. 상기 TCB를 상기 SEC 내로 주입하기에 앞서 온라인 탈기 장치를 사용하여 탈기시켰다. 유리 용기에 건조 중합체를 넣고, 필요한 양의 TCB 용매를 가한 다음, 혼합물을 약 2시간 동안 계속 진탕하면서 160°C 에서 가열하여 중합체 용액을 제조하였다. UHMWPE 용액의 농도는 0.25 내지 0.75 mg/ml 이었다. 샘플 용액을, 모델 SP260 샘플 프랩 스테이션(Sample Prep Station)(폴리머 래버러토리즈로부터 입수가 가능)을 사용하여 $2 \mu\text{m}$ 필터를 가지고 GPC에 주입하기 전에 오프-라인 상에서 여과해 내었다.

- [0030] 상기 컬럼 세트의 분리 효능은, 보정 곡선을 형성하기 위해 사용된 약 580 내지 약 10,000,000 Mp 범위의 17개 개별 폴리스타이렌 표준시료를 사용하여 생성된 보정 곡선에 의해 보정된다. 상기 폴리스타이렌 표준시료는 폴리머 래버러토리즈(메사추세츠주 암허스트 소재)로부터 입수가 가능하다. 보정 곡선(logMp 대 보유 부피)은, 각각의 PS 표준시료에 대한 DRI 신호 피크에서의 보유 부피를 기록하고, 이러한 일련의 데이터를 2차 다항식에 대입함으로써 생성된다. 웨이브 메트릭스 인코포레이티드(Wave Metrics, Inc.)로부터 입수가 가능한 아이고어 프로(IGOR Pro)를 사용하여 샘플을 분석한다.
- [0031] (a) 폴리프로필렌 수지
- [0032] (i) 조성
- [0033] 본원에 사용된 제 1 폴리프로필렌은 Mw가 0.8×10^6 이상 예컨대 0.8×10^6 내지 약 2×10^6 또는 0.9×10^6 내지 약 1.5×10^6 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 1 내지 약 100 또는 약 1.5 내지 약 10 범위이고 융합열("ΔHm") ≥ 80 J/g 예컨대 약 80 내지 약 120 J/g 또는 $105 \leq \Delta Hm \leq 125$ 인, 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌과 또 다른, 즉 제 4 올레핀의 공중합체일 수 있으나, 단독중합체가 바람직하다. 상기 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다. 프로필렌과 다른 올레핀인 상기 제 4 올레핀은 α-올레핀 예컨대 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 스타이렌 등, 및 다이올레핀 예컨대 부타다이엔, 1,5-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔, 1,9-데카다이엔 등을 포함한다. 상기 프로필렌 공중합체에서 제 4 올레핀의 비율은 바람직하게는 미세다공성 막의 특성 예컨대 내열성, 내압축성, 내열수축성 등을 저하시키지 않는 범위에 있으며, 바람직하게는 약 10 몰% 미만 예컨대 약 0 내지 약 10 몰% 미만이다.
- [0034] 본원에 사용된 제 2 폴리프로필렌 수지는 Mw가 0.8×10^6 미만 예컨대 약 4×10^5 내지 약 7×10^5 또는 약 5.7×10^5 내지 약 6.6×10^5 범위이고 MWD가 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 20 또는 약 3 내지 약 15 범위이고 ΔHm ≥ 80 J/g 예컨대 약 80 내지 약 120 J/g 또는 $90 \leq \Delta Hm \leq 105$ J/g이고, 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌과 또 다른, 즉 제 4 올레핀의 공중합체일 수 있으나, 단독중합체가 바람직하다. 상기 공중합체는 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다. 프로필렌과 다른 올레핀인 상기 제 4 올레핀은 α-올레핀 예컨대 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 스타이렌 등, 및 다이올레핀 예컨대 부타다이엔, 1,5-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔, 1,9-데카다이엔 등을 포함한다. 상기 프로필렌 공중합체에서 제 4 올레핀의 비율은 바람직하게는 미세다공성 막의 특성 예컨대 내열성, 내압축성, 내열수축성 등을 저하시키지 않는 범위에 있으며, 바람직하게는 약 10 몰% 미만 예컨대 약 0 내지 약 10 몰% 미만이다. 한 실시양태에서, 제 1 폴리프로필렌의 ΔHm은 제 2 폴리프로필렌의 ΔHm보다 더 크다.
- [0035] 상기 폴리올레핀 조성물에서 폴리프로필렌 수지의 양은 상기 폴리올레핀 조성물 100 중량%를 기준으로 50 중량% 이하이다. 폴리프로필렌의 비율이 50 중량%를 초과하면, 생성된 미세다공성 막은 비교적 더 낮은 강도 및 더 불량한 투과도를 갖는다. 폴리프로필렌 수지의 비율은 예를 들면 상기 폴리올레핀 조성물의 약 35 내지 약 50 중량%일 수 있다.
- [0036] 상기 폴리프로필렌의 ΔHm은 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 결정된다. 상기 DSC는 TA 인스트루먼트 MDSC 2920 또는 Q1000 Tzero-DSC를 사용하여 실시되고 표준 분석 소프트웨어를 사용하여 데이터를 분석한다. 전형적으로, 3 내지 10 mg의 중합체를 알루미늄 팬에서 캡슐화하고 실온에서 상기 기구 내로 적재한다. 상기 샘플을 -130℃ 또는 -70℃로 냉각하고 10℃/분의 가열 속도로 210℃까지 가열하여 상기 샘플에 대한 유리 전이 및 용융 거동을 평가한다. 상기 샘플의 열 이력을 파괴하기 위해 상기 샘플을 210℃에서 5분간 유지한다. 상기 용융물로부터의 샘플을 10℃/분의 냉각 속도로 준-주위 온도까지 냉각하여 결정화 거동을 평가한다. 상기 샘플을 10분 동안 저온에서 유지하여 고체 상태에서 완전히 평형화하고 정상 상태를 달성한다. 제 2 가열 데이터는 10℃/분으로 상기 용융 결정화된 샘플을 가열하여 측정된다. 따라서, 제 2 가열 데이터는 제어된 열 이력 조건 하에서 결정화된 샘플에 대한 상 거동을 제공한다. 전이 및 피크 온도의 개시에 대한 흡열성 용융 전이(제 1 및 제 2 용융물) 및 발열성 결정화 전이를 분석한다. 곡선 아래의 면적으로 JIS K7122에 따른 ΔHm을 결정한다.
- [0037] 상기 폴리프로필렌의 Mw 및 MWD는 본원에 그 전체가 참고로 인용된 특허 공개 US 2008/0057389에 기술된 절차에 따라 측정된다.
- [0038] (2) 기타 성분
- [0039] 상기 성분들 외에, 상기 폴리올레핀 용액은 (a) 추가적인 폴리올레핀 및/또는 (b) 약 170℃ 이상의 융점 또는

유리 전이 온도(Tg)를 갖는 내열성 중합체 수지를 상기 미세다공성 막의 특성을 손상시키지 않는 양, 예컨대 상기 폴리올레핀 조성물을 기준으로 10 중량% 이하의 양으로 함유할 수 있다.

[0040] (a) 추가적인 폴리올레핀

[0041] 상기 추가적인 폴리올레핀은 (a) Mw가 각각 1×10^4 내지 4×10^6 인 폴리부텐-1, 폴리헥텐-1, 폴리-4-메틸헥텐-1, 폴리헥센-1, 폴리옥텐-1, 폴리비닐 아세테이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리스타이렌 및 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 및 (b) Mw가 1×10^3 내지 1×10^4 인 폴리에틸렌 중 하나 이상일 수 있다. 폴리부텐-1, 폴리헥텐-1, 폴리-4-메틸헥텐-1, 폴리헥센-1, 폴리옥텐-1, 폴리비닐 아세테이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리스타이렌은 단독중합체뿐만 아니라, 다른 α -올레핀을 함유하는 공중합체일 수도 있다.

[0042] (b) 내열성 수지

[0043] 상기 내열성 수지는 예를 들면 (a) 부분적으로 결정질일 수 있는 용점이 약 170°C 이상인 비정질 수지, 및 (b) Tg가 약 170°C 이상인 완전 비정질 수지, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 용점 및 Tg는 JIS K7121에 따라 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 결정된다. 내열성 수지의 구체적인 예는 폴리에스터 예컨대 폴리부틸렌 테레프탈레이트(용점: 약 160 내지 230°C), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(용점: 약 250 내지 270°C) 등, 플루오로수지, 폴리아마이드(용점: 215 내지 265°C), 폴리아릴렌 설파이드, 폴리이미드(Tg: 280°C 이상), 폴리아마이드 이미드(Tg: 280°C), 폴리에터 설펜(Tg: 223°C), 폴리에터에터케톤(용점: 334°C), 폴리카보네이트(용점: 220 내지 240°C), 셀룰로오스 아세테이트(용점: 220°C), 셀룰로오스 트리아아세테이트(용점: 300°C), 폴리설펜(Tg: 190°C), 폴리에터이미드(용점: 216°C) 등을 포함한다.

[0044] (c) 함량

[0045] 상기 추가적인 폴리올레핀 및 상기 내열성 수지의 총량은 바람직하게는 상기 폴리올레핀 용액 100 중량%를 기준으로 20% 이하, 예컨대 약 0 내지 약 20%이다.

[0046] [2] 미세다공성 막의 제조

[0047] 본 발명은 (1) 특정 폴리올레핀(일반적으로는 폴리올레핀 수지 형태)과 하나 이상의 희석제(예컨대, 용매)를 조합하여 혼합물(예컨대, 폴리올레핀 용액)을 형성하는 단계; (2) 혼합물을 압출하여 다이를 통해 압출물을 형성하는 단계; (3) 상기 압출물을 냉각하여 냉각된 압출물을 형성하는 단계; (4) 상기 냉각된 압출물을 연신하여 연신된 쉬트를 형성하는 단계; (5) 상기 연신된 쉬트로부터 상기 희석제의 적어도 일부를 제거하여 희석제-제거된 막을 형성하는 단계; (6) 임의적으로 상기 희석제-제거된 막을 연신하여 연신된 막을 형성하는 단계; 및 (7) 상기 단계 (5) 및 (6)의 막 생성물을 열-고정하여 미세다공성 막을 형성하는 단계를 포함하는 미세다공성 막의 제조 방법에 관한 것이다.

[0048] 필요한 경우, 상기 단계 (4)와 (5) 사이에 열-고정 처리 단계 (4i), 열 압연 처리 단계 (4ii) 및/또는 고온 용매 처리 단계 (4iii)를 실시할 수 있다. 상기 단계 (5)와 (6) 사이에 열-고정 처리 단계 (5i)를 실시할 수 있다. 필요한 경우, 단계 (5i) 후 단계 (6) 이전에, 이온화 방사선과의 가교-결합 단계 (5ii)를 그리고 단계 (7) 후에 친수화 처리 단계 (7i) 및 표면-코팅 처리 단계 (7ii)를 실시할 수 있다. 하기 기술되는 바와 같이, 공정 조건은 일반적으로 예를 들면 US 2008/0057389에 기술된 것과 같을 수 있다.

[0049] (1) 폴리올레핀 용액의 제조

[0050] 한 실시양태에서, 상기 폴리올레핀 수지를 하나 이상의 희석제(예컨대, 용매)와 조합하여 폴리올레핀과 희석제(예컨대, 폴리올레핀 용액)의 혼합물을 제조한다. 다르게는, 상기 폴리올레핀 수지를 예를 들면 용융-블렌딩, 건식 혼합 등에 의해 조합하여 폴리올레핀 조성물을 제조한 다음, 하나 이상의 용매 또는 희석제와 조합하여 상기 혼합물을 제조할 수 있다. 상기 혼합물은, 필요한 경우, 다양한 첨가제 예컨대 산화방지제, 미세 실리카이트 분말(기공-형성 재료) 등을 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 양으로 함유할 수 있다.

[0051] 비교적 높은 배율로 연신할 수 있게 하기 위해, 상기 희석제 또는 용매 예컨대 막-형성 용매는 바람직하게는 실온에서 액체이다. 상기 액체 용매는 예를 들면 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소 예컨대 노란, 데칸, 데칼린, p-자일렌, 운데칸, 도데칸, 액체 파라핀, 비점이 이들 탄화수소에 대응하는 광유 증류분, 및 실온에서 액체인 프탈레이트 예컨대 다이부틸 프탈레이트, 다이옥틸 프탈레이트 등일 수 있다. 용매 함량이 안정적인 압출물을 가장 효과적으로 수득하기 위해, 비-휘발성 액체 용매 예컨대 액체 파라핀을 사용하는 것이 바람직하다. 한 실시양태에서, 예를 들면 용융-블렌딩 동안 상기 폴리올레핀 조성물과 혼합성이지만 실온에서는 고체인 하나 이

상의 고체 용매를 상기 액체 용매에 첨가할 수도 있다. 이러한 고체 용매는 바람직하게는 스테아릴 알코올, 셀룰 알코올, 파라핀 왁스 등이다. 또 다른 실시양태에서, 고체 용매는 액체 용매 없이 사용될 수 있다. 그러나, 고체 용매만을 사용하면, 연신 불균일 등이 발생할 수 있다.

[0052] 상기 액체 용매의 점도는 25℃에서 바람직하게는 약 30 내지 약 500 cSt, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 약 200 cSt이다. 25℃에서의 점도가 30 cSt 미만이면, 상기 폴리올레핀 용액이 발포되기 쉬워 블렌딩에 곤란해질 수 있다. 한편, 점도가 500 cSt보다 크면, 액체 용매의 제거가 곤란해질 수 있다.

[0053] 특별히 한정되는 것은 아니지만, 상기 폴리올레핀 용액의 균일한 용융-블렌딩은 고 농축 폴리올레핀 용액을 제조하기 위해 바람직하게는 2축 압출기에서 실시된다. 상기 희석제 또는 용매 예컨대 막-형성 용매는 용융-블렌딩 개시 전에 첨가되거나, 또는 블렌딩 중에 2축 압출기 중으로 공급될 수 있지만, 후자가 바람직하다.

[0054] 상기 폴리올레핀 용액의 용융-블렌딩은 바람직하게는 상기 혼합물을 제조하는 데 사용된 폴리올레핀 수지의 가장 낮은 용점을 갖는 폴리에틸렌 수지의 용점("Tm") 범위이다. 상기 용융-블렌딩 온도는 예를 들면 Tm + 10℃ 내지 Tm + 120℃ 범위일 수 있다. 상기 용점은 JIS K7121에 따라 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정될 수 있다. 한 실시양태에서, 특히 상기 폴리올레핀 수지가 약 130 내지 약 140℃의 용점을 갖는 경우, 상기 용융-블렌딩 온도는 약 140 내지 약 250℃, 더욱 바람직하게는 약 170 내지 약 240℃이다.

[0055] 본 발명에서 우수한 막 구조를 얻기 위해, 상기 폴리올레핀 용액 중의 폴리올레핀 조성물의 농도는 폴리올레핀 용액의 중량을 기준으로 바람직하게는 약 15 내지 약 50 중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 45 중량%이다.

[0056] 상기 이축 압출기의 스크류 직경(D)에 대한 스크류 길이(L)의 비(L/D)는 바람직하게는 약 20 내지 약 100, 더욱 바람직하게는 약 35 내지 약 70 범위이다. L/D가 20 미만이면, 용융-블렌딩은 비효율적일 수 있다. L/D가 100보다 크면, 이축 압출기에서의 폴리올레핀 용액의 체류 시간이 너무 커질 수 있다. 이 경우, 지나친 전단 및 가열에 의해 막의 분자량이 열하되므로 바람직하지 않다. 이축 압출기의 실린더 내경은 바람직하게는 약 40 내지 약 100 mm이다.

[0057] 이축 압출기에 있어서, 스크류 회전 수(Ns, rpm)에 대해 충전되는 폴리올레핀 용액의 양(Q, kg/h)의 비(Q/Ns)는 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.55 kg/h/rpm이다. Q/Ns가 0.1 kg/h/rpm 미만이면, 전단에 의해 폴리올레핀이 손상되어 강도 및 멜트다운 온도가 낮아질 수 있다. Q/Ns가 0.55 kg/h/rpm보다 크면, 균일한 블렌딩을 달성할 수 없다. 더욱 바람직하게는, Q/Ns가 약 0.2 내지 약 0.5 kg/h/rpm이다. 스크류 회전수(Ns)는 바람직하게는 180 rpm 이상이다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 스크류 회전수(Ns)의 상한은 바람직하게는 약 500 rpm이다.

[0058] (2) 압출

[0059] 폴리올레핀 용액의 성분들은 압출기에서 용융-블렌딩되어 다이로부터 압출될 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기 폴리올레핀 용액의 성분들은 압출되어 펠렛화될 수도 있다. 이러한 실시양태에서, 상기 펠렛은 제 2 압출에서 용융-블렌딩되고 압출되어 겔-형 주물 또는 쉬트로 제조될 수 있다. 어느 실시양태에 있어서나, 상기 다이 는 직사각형 오리피스, 이중-실린더형, 중동형 다이, 인플레이션 다이 등일 수 있다. 다이 갭은 중요하지 않지만, 쉬트-형성 다이의 경우, 다이 갭은 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5 mm이다. 압출 온도는 바람직하게는 약 140 내지 약 250℃이고, 압출 속도는 바람직하게는 약 0.2 내지 약 15 m/분이다.

[0060] (3) 냉각된 압출물 형성

[0061] 다이로부터의 압출물을 냉각하여 일반적으로 높은 올레핀 함량의 겔-형 주물 또는 쉬트 형태의 냉각된 압출물을 형성한다. 냉각은 바람직하게는 약 50℃/분 이상의 냉각 속도로 적어도 겔화 온도까지는 실시된다. 냉각은 바람직하게는 약 25℃ 이하까지 실시된다. 이러한 냉각은 막-형성 용매에 의해 분리된 폴리올레핀의 마이크로-상(micro-phase)을 고정한다. 일반적으로, 냉각 속도를 늦추면 겔-형 쉬트의 유사 세포 단위(pseudo-cell unit)가 커지고 고차 구조가 보다 거칠어질 수 있다. 한편, 냉각 속도를 높이면 더욱 치밀한 세포 단위가 된다. 냉각 속도를 50℃/분 미만으로 하면 결정화도가 상승하고 연신에 적합한 겔-형 쉬트가 되기 어렵다. 사용가능한 냉각 방법은 상기 압출물을 냉풍, 냉각수 등과 같은 냉매에 접촉시키는 방법; 상기 압출물을 냉각 롤러에 접촉시키는 방법 등을 포함한다.

[0062] 높은 폴리올레핀 함량이란, 상기 냉각된 압출물이 냉각된 압출물의 중량을 기준으로 상기 폴리올레핀 조성물의 수지로부터 유도된 폴리올레핀을 약 15% 이상, 예컨대 약 15 내지 약 50% 포함하는 것을 의미한다. 폴리올레핀

함량이 냉각된 압출물의 약 15% 미만이면, 일련의 우수한 특성들을 나타내는 본 발명의 미세다공성 막을 형성하는 것이 어렵다는 것을 의미한다. 폴리올레핀 함량이 약 50%보다 높으면, 점도가 더 높아져 원하는 막 구조를 형성하기가 어렵다. 상기 냉각된 압출물은 적어도 바람직하게는 상기 폴리올레핀 용액의 함량 정도로 높은 폴리올레핀 함량을 갖는다.

[0063] (4) 냉각된 압출물의 연신

[0064] 이어서, 일반적으로 높은 폴리올레핀 함량의 겔-형 주물 또는 쉬트 형태의 상기 냉각된 압출물을 한 방향 이상으로 연신한다. 어떠한 이론이나 모형에 제한되고자 하는 것은 아니지만, 상기 겔-형 쉬트는 희석제 또는 용매를 함유하고 있으므로 균일하게 연신될 수 있는 것으로 생각된다. 상기 겔-형 쉬트는 가열 후 바람직하게는 예를 들면 텐터법, 롤법, 인플레이션법 또는 이들의 조합에 의해 소정의 배율로 연신한다. 연신은 1축 또는 2축 방식으로 실시될 수 있지만, 2축 연신이 바람직하다. 2축 연신의 경우, 동시 2축 연신, 순차 연신 또는 다-단계 연신(예컨대, 동시 2축 연신 및 순차 연신의 조합) 중 어느 것일 수도 있지만, 동시 2축 연신이 바람직하다. 어느 방향에서든 연신의 수준은 동일할 필요는 없다.

[0065] 이러한 제 1 연신 단계의 연신 배율은 1축 연신의 경우 예를 들면 2배 이상, 바람직하게는 3 내지 30배일 수 있다. 2축 연신의 경우, 연신 배율은 예를 들면 어느 방향으로든 3배 이상, 즉 면적 배율로 9배 이상, 바람직하게는 16배 이상, 더욱 바람직하게는 25배 이상 예컨대 49배 이상일 수 있다. 이러한 제 1 연신 단계에 대한 예는 약 9배 내지 약 400배의 연신을 포함할 것이다. 추가의 예는 약 16 내지 약 49배 연신일 것이다. 또한, 어느 방향에서나 연신의 양은 동일할 필요는 없다. 면적 배율이 9배 이상이면, 미세다공성 막의 핀 천공 강도가 개선될 수 있다. 면적 배율이 400배 이상이면, 대형 연신 장치를 비롯한 연신 장치, 연신 조작 등을 다루기가 어려울 수 있다.

[0066] 본 발명의 막에 양호한 미세다공성 구조를 얻기 위해, 상기 제 1 연신 단계의 연신 온도는 비교적 높고, 바람직하게는 상기 냉각된 압출물의 조합된 폴리에틸렌 함량의 대략적인 결정 분산 온도("Tcd") 내지 약 Tcd + 30°C, 예컨대 조합된 폴리에틸렌 함량의 Tcd 내지 Tcd + 25°C 범위, 더욱 구체적으로는 Tcd + 10°C 내지 Tcd + 25°C 범위, 가장 구체적으로는 Tcd + 15°C 내지 Tcd + 25°C 범위이다. 연신 온도가 Tcd 미만이면, 조합된 폴리에틸렌 내용물의 연화가 불충분해져서 연신에 의해 겔-형 쉬트가 파손되기 쉽고 고-배율의 연신을 달성할 수 없다.

[0067] 상기 결정 분산 온도는 ASTM D 4065에 의한 동적 점탄성(dynamic viscoelasticity)의 온도 특성을 측정하여 결정된다. 상기 조합된 본 발명의 폴리에틸렌 수지는 약 90 내지 100°C의 결정 분산 온도를 가지므로, 연신 온도는 90 내지 125°C, 바람직하게는 약 100 내지 125°C, 더욱 바람직하게는 105 내지 125°C로 한다.

[0068] 상기 연신에 의해 폴리올레핀 예컨대 폴리에틸렌 라멜라 사이에 개열이 일어나고 폴리올레핀 상들이 미세화되거나 다수의 피브릴이 형성될 수 있다. 상기 피브릴은 3-차원 네트워크 구조를 형성한다. 상기 연신에 의해 미세다공성 막 및 이의 기공들의 기계적 강도가 개선되어, 전지 분리막에 적합한 미세다공성 막이 제조되는 것으로 생각된다.

[0069] 원하는 특성에 따라서, 막 두께 방향으로 온도 분포를 두어서 연신할 수도 있고, 이에 의해 기계적 강도가 더 개선된 미세다공성 막을 제공할 수 있다. 상세한 방법은 일본 특허 제 3347854 호에 기술되어 있다.

[0070] (5) 용매 또는 희석제의 제거

[0071] 한 실시양태에서, 희석제의 적어도 일부를 제거(세척, 세정 또는 용해)하기 위해 세척 용매가 사용된다. 상기 폴리올레핀 조성물 상은 상기 희석제 상과 분리되므로, 희석제를 제거하면, 다공성 막이 얻어진다. 희석제의 제거는 하나 이상의 적합한 세척 용매, 즉 막으로부터 액체 희석제를 제거할 수 있는 것에 의해 실시될 수 있다. 세척 용매의 예는 휘발성 용매 예를 들면 포화 탄화수소 예컨대 펜탄, 헥산, 헵탄 등, 염화 탄화수소 예컨대 염화 메틸렌, 사염화탄소 등, 에터 예컨대 다이에틸 에터, 다이옥산 등, 케톤 예컨대 메틸 에틸 케톤, 선형 플루오로카본 예컨대 트라이플루오로에탄, C₆F₁₄ 등, 환형 하이드로플루오로카본 예컨대 C₅H₃F₇ 등, 하이드로플루오로에터 예컨대 C₄F₉OCH₃, C₄F₉OC₂H₅ 등, 퍼플루오로에터 예컨대 C₄F₉OCF₃, C₄F₉OC₂F₅ 등 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0072] 연신된 막의 세척은 세척 용매 중의 침지 및/또는 세척 용매로 샤워하는 방법에 의해 실시될 수 있다. 사용되 는 세척 용매는 바람직하게는 연신된 막 100 중량부에 대하여 300 내지 30,000 중량부이다. 세척 온도는 통상 약 15 내지 약 30°C이고, 필요에 따라서, 세척 중에 가열을 할 수도 있다. 세척중의 가열 온도는 바람직하게는

약 80℃ 이하이다. 세척은 바람직하게는 잔류 액체 회석제 또는 용매의 양이 압출 전 폴리올레핀 용액에 존재했던 액체 용매 양의 1 중량% 미만이 될 때까지 실시된다.

[0073] 회석제 또는 용매가 제거된 미세다공성 막을 가열 건조법 또는 공기 건조법(예컨대, 이동 공기를 이용한 공기 건조)에 의해 건조하여 막으로부터 잔류 휘발성 성분 예컨대 세척 용매를 제거할 수 있다. 세척 용매의 상당량을 제거할 수 있는 임의의 건조 방법이 사용될 수도 있다. 건조 온도는 바람직하게는 Tcd 이하이고, 더욱 바람직하게는 Tcd보다 5℃ 이상 낮은 온도이다. 건조는 미세다공성 막 100 중량%(건조 중량 기준)에 대하여 잔류 세척 용매가 바람직하게는 5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 중량% 이하로 될 때까지 실시된다. 건조가 불충분하면, 후속 열 처리에 의해 미세다공성 막의 공극률이 감소하고 투과성이 불량할 수 있다.

[0074] (6) 건조된 막의 연신

[0075] 건조된 막은, 임의적으로 제 2 연신 단계에서 적어도 1축 방향으로 고 배율로 연신(재-연신)된다. 막의 재-연신은 예를 들면 상기 제 1 연신 단계와 같이 가열하면서 텐터법에 의해 실시될 수 있다. 재-연신은 1축 또는 2축 연신일 수 있다. 2축 연신의 경우, 동시 2축 연신 또는 순차 연신 중 어느 것일 수도 있지만, 동시 2축 연신이 바람직하다. 재-연신은 보통 연신된 겔-형 쉬트로부터 수득된 긴 쉬트 형태의 막에 대하여 실시되므로, 재-연신에 있어서의 MD 및 TD 방향(여기서, MD는 "기계 방향(machine direction)", 즉 가공 동안 막이 이동하는 방향을 의미하고, TD는 "횡방향(transverse direction)", 즉 막의 MD 및 수평면 둘 다에 수직인 방향을 의미한다)은 통상적으로 상기 냉각된 압출물의 연신 방향과 같다. 그러나, 본 발명에서, 재-연신은 실제로 상기 냉각된 압출물의 연신에서 사용된 것보다 약간 더 크다. 이러한 단계에서의 연신 배율은 적어도 한 방향으로 1.1 내지 약 1.8배, 예컨대 약 1.2 내지 약 1.6배이다. 연신은 각 방향으로 배율이 동일할 필요는 없다. 본 발명의 방법의 상기 단계 (4)에서의 연신 배율이 약 9 내지 약 400배 범위에서 더 작으면, 본 발명의 방법의 단계 (6)에서의 연신 배율은 약 1.1 내지 약 1.8배 범위에서 더 커야 한다. 유사하게, 본 발명의 방법의 단계 (4)에서의 연신이 약 9 내지 약 400 범위에서 더 크면, 본 발명의 방법의 단계 (6)에서의 연신은 약 1.1 내지 약 1.8 범위에서 더 작아야 한다.

[0076] 임의적인 제 2 연신 또는 재-연신은 바람직하게는 Tm 이하, 더욱 바람직하게는 (상기 폴리에틸렌의) Tcd 내지 Tm 범위의 제 2 온도에서 실시된다. 제 2 연신 온도가 Tm을 초과하면, 용융 점도가 일반적으로 너무 낮아 양호한 연신을 실시할 수 없고, 그 결과 투과도가 낮아지는 것으로 생각된다. 제 2 연신 온도가 Tcd 미만이면, 폴리올레핀의 연화가 불충분하여 연신에 의해 막이 파손되기 쉽고, 균일하게 연신할 수 없다. 한 실시양태에서, 제 2 연신 온도는 통상적으로 약 90 내지 약 135℃, 바람직하게는 약 95 내지 약 130℃로 한다.

[0077] 상기 언급된 바와 같이 상기 단계에서의 막의 1축 연신 배율은 바람직하게는 약 1.1 내지 약 1.8배이다. 1.1 내지 1.8배의 배율은 일반적으로 평균 기공 크기가 큰 구조를 갖는 막을 제공한다. 1축 연신의 경우, 종방향 또는 횡방향으로 1.1 내지 1.8배로 한다. 2축 연신의 경우, 종방향 또는 횡방향으로 1.1 내지 1.8배로 한다면, 막을 각각의 연신 방향으로 동일하거나 상이한 배율로 연신할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다.

[0078] 막의 제 2 연신 배율이 1.1배 미만으로 하면, 본 발명의 막 구조가 막의 투과도, 전해액 흡수성 및 내압축성 면에서 더 불량해지는 것으로 생각된다. 제 2 연신 배율이 1.8배를 초과하면, 형성된 피브릴이 지나치게 미세해지고, 또한 막의 내열수축성 및 전해액 흡수성이 감소하는 것으로 생각된다. 제 2 연신 배율은 1.2 내지 1.6배로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0079] 연신 속도는 연신 방향으로 3%/초 이상인 것이 바람직하다. 1축 연신의 경우, 연신 속도는 종방향 또는 횡방향으로 3%/초 이상인 것이 바람직하다. 2축 연신의 경우, 연신 속도는 종방향 및 횡방향 둘 다 3%/초 이상인 것이 바람직하다. 연신 속도가 3%/초 미만이면, 막의 투과도가 감소하고, 횡방향으로의 연신시에 폭 방향으로 특성(특히, 공기 투과도)이 더 불균일한 막을 제공한다. 연신 속도는 5%/초 이상인 것이 바람직하고, 10%/초 이상인 것이 더욱 바람직하다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 연신 속도의 상한은 막의 파손을 방지하기 위해 50%/초로 하는 것이 바람직하다.

[0080] (7) 열 처리

[0081] 단계 (5) 및 단계 (6)의 막 생성물을 열 처리(열-고정)하여 막 내의 결정을 안정화시키고 라멜라를 균일하게 한다. 열-고정은 바람직하게는 텐터 방식 또는 롤 방식에 의해 실시된다. 열-고정 온도는 바람직하게는 Tcd 내지 Tm 범위이다. 열-고정 온도가 너무 낮으면, 막의 편 천공 강도, 인장 파단 강도, 인장 파단 신율 및 내열수축성이 저하되고, 반대로 열-고정 온도가 너무 높으면, 막 투과도가 저하되는 것으로 생각된다.

[0082] 어닐링 처리는 열-고정 단계 이후에 실시될 수 있다. 어닐링은 미세다공성 막에 하중이 가해지지 않은 상태에

서 열 처리하는 것으로서, 예를 들면 벨트 컨베이어 또는 공기-부양형 가열 챔버를 갖는 가열 챔버를 사용하여 실시될 수 있다. 또한, 열-고정 처리하고 텐터를 완화한 후 연속적으로 어닐링을 실시할 수도 있다. 어닐링 온도는 바람직하게는 T_m 이하, 더욱 바람직하게는 약 60°C 내지 약 $T_m - 5^\circ\text{C}$ 범위이다. 어닐링은 높은 투과도 및 강도를 가진 미세다공성 막을 제공하는 것으로 생각된다. 임의적으로, 상기 막을 앞선 열-고정 없이 어닐링한다. 한 실시양태에서, 상기 단계 (7)의 열-고정은 임의적이다.

[0083] (8) 연신된 쉬트의 열-고정 처리

[0084] 단계 (4)와 (5) 사이에서 연신된 쉬트는 미세다공성 막의 특성을 손상시키지 않는 범위에서 열-고정될 수 있다. 열-고정 방법은 상기 단계 (7)과 동일한 방식으로 실시될 수 있다.

[0085] (9) 열 압연 처리

[0086] 상기 단계 (4) 내지 (7) 중 어느 하나의 단계 후, 단계 (4)로부터 연신된 쉬트의 적어도 한 면을 하나 이상의 열 롤러와 접촉시킬 수 있다. 롤러의 온도는 바람직하게는 $T_{cd} + 10^\circ\text{C}$ 내지 T_m 범위이다. 연신된 쉬트와 열 롤러의 접촉 시간은 바람직하게는 0.5초 내지 1분이다. 열 롤은 평탄형 또는 요철 표면을 가질 수 있다. 열 롤은 용매를 제거하기 위한 흡입 기능을 가질 수 있다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 롤러-가열 시스템의 하나의 예시에 있어서는 롤러 표면과 접촉하고 있는 가열 오일을 보유하는 것을 포함할 수도 있다.

[0087] (10) 고온 용매 처리

[0088] 단계 (4)와 (5) 사이에서, 연신된 쉬트는 고온 용매와 접촉할 수 있다. 고온 용매 처리는, 연신에 의해 형성된 피브릴을 비교적 두꺼운 섬유 줄기를 갖는 엽맥(leaf vein) 형태로 형성하여, 기공 크기가 크고 강도 및 투과도가 적당한 미세다공성 막을 제공한다. "엽맥 형태"란, 피브릴이 굵은 섬유 줄기 및 그 줄기로부터 복잡한 네트 워크 구조로 연장되는 얇은 섬유로 이루어진 상태를 의미한다. 고온 용매 처리 방법의 상세는 WO 2000/20493에 기술되어 있다.

[0089] (11) 세척 용매를 함유하는 막의 열-고정

[0090] 단계 (5)와 (6) 사이에서, 세척 용매를 함유하는 미세다공성 막은 미세다공성 막의 특성을 손상시키지 않는 정도로 열-고정될 수 있다. 열-고정 방법은 상기 단계 (8)에 기술된 것과 동일할 수 있다.

[0091] (12) 가교-결합

[0092] 열-고정된 미세다공성 막은 α -선(ray), β -선, γ -선, 전자선(electron beam) 등의 이온화 방사선에 의해 가교-결합될 수 있다. 전자선 조사의 경우, 전자선량은 바람직하게는 0.1 내지 약 100 Mrad이고, 가속 전압은 바람직하게는 약 100 내지 약 300 kV이다. 가교-결합 처리에 의해 미세다공성 막의 멜트다운 온도가 상승한다.

[0093] (13) 친수화 처리

[0094] 열-고정된 미세다공성 막은 친수화 처리(막을 더욱 친수성으로 만드는 처리)될 수 있다. 친수화 처리는 단량체-그래프트화 처리, 계면활성제 처리, 코로나-방전 처리 등일 수 있다. 단량체-그래프트화 처리는 바람직하게는 가교-결합 처리 후에 실시된다.

[0095] 열-고정된 미세다공성 막을 친수화하는 계면활성제 처리의 경우, 비-이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제 중 어느 것도 사용될 수 있지만, 비-이온성 계면활성제가 바람직하다. 미세다공성 막은 물 또는 저급 알코올 예컨대 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알코올 등의 계면활성제 용액 중에 침지되거나, 또는 닥터 블레이드법에 의해 용액으로 코팅될 수 있다.

[0096] (14) 표면-코팅 처리

[0097] 필요한 것은 아니지만, 단계 (7)로부터 형성된 열-고정된 미세다공성 막을, 다공성 폴리프로필렌, 다공성 플루오로수지 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리테트라플루오로에틸렌, 다공성 폴리이미드, 다공성 폴리페닐렌 설퍼이드 등으로 코팅하여 전지 분리막으로 이용되는 막의 멜트다운 특성을 개선할 수 있다. 상기 코팅에 사용되는 폴리프로필렌은 바람직하게는 약 5,000 내지 약 500,000의 Mw 및 25°C 에서 톨루엔 100 g 중에 약 0.5 g 이상의 용해도를 갖는다. 이러한 폴리프로필렌은 더욱 바람직하게는 약 0.12 내지 약 0.88의 라세믹 다이어드(racemic diade; 인접한 2개의 단량체 단위가 서로 거울-상 이성질체 관계인 구조 단위) 분율을 갖는다. 표면-코팅층은, 예를 들면 적합한 용매 중의 상기 코팅 수지의 용액을 도포하고, 상기 용매의 일부를 제거하여 수지 농도를 증가시켜 수지 상과 용매 상이 분리된 구조를 형성하고, 상기 용매의 잔부를 제거함으로써 형성될 수

있다. 상기 목적에 적합한 용매의 예는 방향족 화합물 예컨대 톨루엔 또는 자일렌을 포함한다.

[0098] [3] 미세다공성 막의 구조, 특성 및 조성

[0099] 최종 막의 두께는 일반적으로 3 μm 내지 200 μm 범위이다. 예를 들면, 막은 약 5 μm 내지 약 50 μm , 예컨대 약 15 μm 내지 약 30 μm 범위의 두께를 가질 수 있다. 미세다공성 막의 두께는 예를 들면 10 cm의 폭에 대해 1 cm 종방향 간격으로 접촉 두께를 측정된 다음, 평균하여 막 두께를 구할 수 있다. 미쯔토요 코포레이션(Mitsutoyo Coporation)로부터 입수가 가능한 리테마틱(Litematic)과 같은 두께 측정기가 적합하다. 또한, 비-접촉식 두께 측정 방법으로는 예컨대 광학 두께 측정 방법이 적합하다.

[0100] (1) 구조

[0101] 본 발명의 미세다공성 막은 폴리에틸렌 수지로부터 유도된 구조를 갖는다. 본원에 사용된 "기공 크기"란 용어는 기공이 대략 실린더형인 경우의 기공 직경과 유사하다. 막 내의 제 1 및, 임의적으로, 제 2 폴리에틸렌의 비율이 막 내의 폴리올레핀의 총 중량을 기준으로 약 70 중량%를 초과하거나, 또는 막 내의 제 1 및 제 2 폴리프로필렌의 비율이 막 내의 폴리올레핀의 총 중량을 기준으로 약 50 중량%를 초과하면, 원하는 막 구조를 형성하기가 더욱 곤란해져, 전지 분리막으로 사용하기에 중요한 특성들이 더 저해된다.

[0102] 본 발명의 미세다공성 막은 조대 영역으로 인해 비교적 큰 내부 공간 및 공극을 가지므로, 압축시의 공기 투과도 변화가 적고 투과도 및 전해액 흡수성이 적당하다. 이러한 미세다공성 막은 또한 전지 분리막으로 사용시 막의 안정성 특성 예컨대 섀도우 온도 및 섀도우 속도에 영향을 주는 비교적 작은 내부 공간 및 공극을 가진다. 따라서, 예를 들면 이러한 미세다공성 막에 의해 형성된 분리막을 포함하는 리튬 이온 2차 전지와 같은 리튬 이온 전지는 높은 안정성을 유지하면서도 적합한 생산성 및 사이클 특성을 가진다.

[0103] (2) 특성

[0104] 본 발명의 미세다공성 막은 비교적 높은 멜트다운 온도, 비교적 높은 열 안정성(예컨대, 용융 상태에서 낮은 수축률) 및 비교적 높은 전기화학 안정성을 나타내므로, 특히 예를 들면 리튬 이온 전지용 전지 분리막으로 월등하다.

[0105] 특정 상업용 등급 전지 분리막은 148°C의 멜트다운 온도를 갖는다. 본 발명의 미세다공성 막은 바람직하게는 148°C 이상의 멜트다운 온도를 갖는다. 특정 상업용 등급 전지 분리막은 약 140°C의 용융 상태에서 30%의 열 기계적 분석 최대 수축률을 가지며, 상기 값 또는 그보다 더 낮은 %(즉, 30% 이하)가 바람직하다.

[0106] 바람직한 실시양태에 있어서, 본 발명의 미세다공성 막은 또한 하기 물성 중 하나 이상을 갖는다.

[0107] (a) 700 초/100 cm^2 이하의 투과도(20 μm 두께에서의 값으로 환산됨)

[0108] 막의 공기 투과도는 JIS P8117에 준거하여 측정된다. 한 실시양태에서, 막 공기 투과도는 20 내지 400 초/100 cm^2 범위이다. 필요한 경우, JIS P8117에 준거하여 두께 T_1 인 미세다공성 막에 대하여 측정된 공기 투과도 P_1 은 식 $P_2=(P_1 \times 20)/T_1$ 에 의해 20 μm 의 두께에서의 공기 투과도 P_2 로 환산될 수 있다. 한 실시양태에서, 막의 공기 투과도는 200 내지 600 초/100 cm^2 , 또는 270 내지 420 초/100 cm^2 범위이다.

[0109] (b) 약 25 내지 약 80%의 공극률

[0110] 막의 공극률은 통상 막의 실제 중량을 100% 폴리에틸렌의 증가(동일한 길이, 폭 및 두께를 갖는다는 점에서 증가)의 비-다공성 막의 중량과 비교함으로써 측정된다. 그 후, 공극률은 식: 공극률% = $100 \times (w_2 - w_1)/w_2$ 를 사용하여 결정하며, 여기서 " w_1 "은 미세다공성 막의 실제 중량이고 " w_2 "는 동일한 크기 및 두께를 가진 100% 폴리에틸렌의 증가의 비-다공성 막의 중량이다.

[0111] (c) 1500 mN 이상의 핀 천공 강도(20 μm 두께를 갖는 막에 대한 증가 값으로 환산됨)

[0112] 막의 핀 천공 강도(20 μm 의 막 두께에서의 값으로 환산됨)는 단부(end)가 구면(곡률 반경 R: 0.5 mm)인 직경 1 mm의 침으로 2 mm/초의 속도로 미세다공성 막을 찔렀을 때 측정된 최대 하중으로 표시된다. 한 실시양태에서, 막의 핀 천공 강도(20 μm 로 환산됨)는 1,850 mN 내지 5,000 mN 범위이다.

[0113] 최대 하중은 단부가 구면(곡률 반경 R: 0.5 mm)인 직경 1 mm의 침으로 2 mm/초의 속도로 두께가 T_1 인 각각의 미세다공성 막을 찔렀을 때 측정된다. 측정된 최대 하중 L_1 은 식: $L_2 = (L_1 \times 20)/T_1$ 에 의해 20 μm 의 두께에서의

최대 하중 L_2 로 환산되며, 편 천공 강도로 정의한다.

- [0114] (d) 40,000 kPa 이상의 MD 및 TD 인장 강도
- [0115] (ASTM D-882에 준거하여 10 mm 폭의 시편을 사용하여) 종방향 및 횡방향 둘 다에서 측정된 인장 강도 40,000 kPa 이상은, 특히 전지 분리막으로 사용될 때 적합한 내구성 미세다공성 막의 특징이다. MD 인장 강도는 예컨대 약 80,000 내지 150,000 kPa 범위이고, TD 인장 강도는 예컨대 약 90,000 내지 약 150,000 kPa 범위이다.
- [0116] (e) 100% 이상의 인장 신도
- [0117] (ASTM D-882에 준거하여) 종방향 및 횡방향 둘 다에서 측정된 인장 신도 100% 이상은, 특히 전지 분리막으로 사용될 때 적합한 내구성 미세다공성 막의 특징이다. 한 실시양태에서, 막의 MD 인장 신도는 140% 이상, 예컨대 140% 내지 180% 범위이다.
- [0118] (f) 12% 이하의 105℃에서의 TD 열 수축률 및 12% 이하의 105℃에서의 MD 열 수축률
- [0119] 105℃에서 미세다공성 막 수직면 방향의 열 수축률(예컨대, 기계 방향 또는 횡방향)은 하기와 같이 측정된다:
- [0120] (i) 주변 온도에서 미세다공성 막의 시편 크기를 기계 방향 및 횡방향 둘 다에서 측정하고, (ii) 미세다공성 막의 시편을 하중이 가해지지 않은 상태에서 105℃의 온도에서 8시간 동안 평형화시키고, 이어서 (iii) 기계 및 횡방향 둘 다에서의 막의 크기를 측정한다. 기계 및 횡방향 둘 다에서의 열 수축률은, 측정 (i)의 결과를 측정 (ii)의 결과로 나누고 그 몫을 퍼센트로 표현함으로써 얻을 수 있다.
- [0121] 한 실시양태에서, 미세다공성 막은 105℃에서 6% 이하, 예컨대 2.5% 내지 5.6% 범위의 TD 열 수축률, 및 105℃에서 3% 이하, 예컨대 1.5% 내지 2.9% 범위의 MD 열 수축률을 갖는다.
- [0122] (g) 20% 이하의 열 압축 후 두께 변화율(절대값으로 표현됨)
- [0123] 2.2 MPa의 압력 하에 90℃에서 5분간 열 압축한 후 두께 변화율은 일반적으로 압축 전 두께 100%에 대해 20% 이하이다. 두께 변화율이 20% 이하인 미세다공성 막 분리막을 포함하는 전지는 적당히 큰 용량 및 양호한 사이클 특성을 갖는다. 한 실시양태에서, 막의 두께 변화율은 10% 내지 20% 범위이다.
- [0124] 열 압축 후 두께 변화율을 측정하기 위해, 미세다공성 막을 한 쌍의 매우 평탄한 플레이트 사이에 위치시키고, 2.2 MPa(22 kgf/cm²)의 압력 하에 90℃에서 5분간 프레스 기계에 의해 열-압축함으로써, 평균 두께를 결정한다. 두께 변화율은 식: (압축 후의 평균 두께 - 압축 전의 평균 두께)/(압축 전의 평균 두께)×100에 의해 계산된다.
- [0125] 한 실시양태에서, 열 압축 후의 두께 변화율은 6 내지 17% 범위이다.
- [0126] (h) 1000 초/100cm² 이하의 열 압축 후 공기 투과도
- [0127] 상기 조건 하에서 열-압축하였을 때의 미세다공성 폴리올레핀 막은 일반적으로 1000 초/100 cm² 이하의 공기 투과도(걸리(Gurley) 값)를 갖는다. 이러한 막을 사용한 전지는 적당히 큰 용량 및 사이클 특성을 갖는다. 공기 투과도는 바람직하게는 970 초/100 cm² 이하, 예컨대 970 내지 500 초/100 cm² 범위이다.
- [0128] 열 압축 후 공기 투과도는 JIS P8117에 준거하여 측정된다.
- [0129] (i) 3×10^2 nm 이상의 표면 조도
- [0130] 동력학적 힘 모드(dynamic force mode)에서 원자력 현미경(AFM)에 의해 측정된 막의 표면 조도는 일반적으로 3×10^2 nm 이상(막을 가로지르는 평균 최대 높이 차이로서 측정됨)이다. 막의 표면 조도는 바람직하게는 3.5×10^2 nm 이상, 예컨대 320 nm 내지 700 nm 범위이다.
- [0131] (j) 1.5 이상의 전해액 흡수 속도
- [0132] 동적 표면 장력 측정 장치(에코 인스트루먼트즈 캄파니 리미티드(Eko Instruments Co., Ltd.)로부터 입수가능한 고-정밀 전자 저울을 갖는 DCAT21)를 사용하여, 미세다공성 막 샘플을 600초 동안 18℃로 유지된 전해액(전해질: 1 몰/L의 LiPF₆, 에틸렌 카보네이트/다이메틸 카보네이트 부피비: 3/7)에 침지시켜 식[침지 후 미세다공성 막의 중량(g)/침지 전 미세다공성 막의 중량(g)]에 의해 전해액 흡수 속도를 측정한다. 전해액 흡수 속도는 비교예 6의 미세다공성 막에서의 전해액 흡수 속도를 1로 가정했을 때의 상대값으로 표시된다. 한

실시양태에서, 막의 전해액 흡수 속도는 1.5 내지 4 범위이다.

[0133] (k) 140℃ 이하의 셋다운 온도

[0134] 막의 셋다운 온도는 140℃ 이하, 예컨대 130℃ 내지 130℃ 범위이다. 미세다공성 막의 셋다운 온도는 다음과 같은 열기계 분석기(세이코 인스트루먼트 인코포레이티드(Seiko Instruments, Inc.)로부터 입수가 가능한 TMA/SS6000)에 의해 측정된다: 3 mm × 50 mm의 직사각형 샘플을, 상기 샘플의 장축이 미세다공성 막의 횡방향으로 정렬되게 하고 단축이 기계 방향으로 정렬되도록 미세다공성 막으로부터 잘라낸다. 상기 샘플을 열기계 분석기에 10 mm의 척(chuck) 길이로 설정한다(즉, 상부 척으로부터 하부 척까지의 거리가 10 mm이다). 하부 척을 고정하고 19.6 mN의 하중을 상부 척에서 상기 샘플에 가한다. 상기 척 및 샘플을 가열가능한 튜브에 넣는다. 30℃에서 출발하여, 튜브 내의 온도를 5℃/분의 속도로 상승시키고, 19.6 mN 하중 하에서의 샘플 길이 변화를 0.5초 간격으로 측정하고, 온도 증가에 따라 기록한다. 온도를 200℃까지 증가시킨다. "셋다운 온도"는 막을 제조하는 데 사용되는 중합체들 중에서 가장 낮은 용점을 갖는 중합체의 대략적인 용점에서 관찰된 변곡점의 온도로 정의된다.

[0135] (l) 168℃ 이상의 멜트다운 온도

[0136] 멜트다운 온도는 다음과 같이 측정된다: 3 mm × 50 mm의 직사각형 샘플을, 상기 샘플의 장축이 공정 중에 제조됨에 따라 미세다공성 막의 횡방향으로 정렬되게 하고 단축이 기계 방향으로 정렬되도록 미세다공성 막으로부터 잘라낸다. 상기 샘플을 열기계 분석기(세이코 인스트루먼트 인코포레이티드로부터 입수가 가능한 TMA/SS6000)에 10 mm의 척(chuck) 거리로 설정한다(즉, 상부 척으로부터 하부 척까지의 거리가 10 mm이다). 하부 척을 고정하고 19.6 mN의 하중을 상부 척에서 상기 샘플에 가한다. 상기 척들 및 샘플을 가열가능한 튜브에 넣는다. 30℃에서 출발하여, 튜브 내의 온도를 5℃/분의 속도로 상승시키고, 19.6 mN 하중 하에서의 샘플 길이 변화를 0.5초 간격으로 측정하고, 온도 증가에 따라 기록한다. 온도를 200℃까지 증가시킨다. 상기 샘플의 멜트다운 온도는 상기 샘플이 일반적으로 약 145℃ 내지 약 200℃ 범위의 온도에서 파단되는 온도로 정의된다.

[0137] 한 실시양태에서, 상기 멜트다운 온도는 168℃ 내지 175℃ 범위이다.

[0138] (m) 10% 미만의 용융 상태에서의 최대 TD 수축률

[0139] 용융 상태에서의 최대 수축률은 하기 절차에 의해 측정된다: 멜트다운 온도의 측정에서 기술된 TMA 절차를 사용하여, 135℃ 내지 145℃ 범위의 온도에서 측정된 샘플 길이를 기록한다. 막이 수축하고, 상기 척들 간의 거리가 막 수축에 따라 감소한다. 용융 상태에서의 최대 수축률은 23℃에서 측정된 척들 간의 샘플 길이(L1)의 마이너스 일반적으로 약 135℃ 내지 약 145℃ 범위에서 측정된 최소 길이(L2)를 L1으로 나눈 값으로 정의된다, 즉 $[L1-L2]/L1 \times 100$. 3 mm × 50 mm의 직사각형 샘플을, 상기 샘플의 장축이 공정 중에 제조됨에 따라 미세다공성 막의 횡방향으로 정렬되게 하고 단축이 기계 방향으로 정렬되도록 미세다공성 막으로부터 잘라낸다.

[0140] 한 실시양태에서, 용융 상태에서의 막의 최대 TD 수축률은 약 140℃에서 발생하는 것으로 관찰된다(상기 TMA 방법). 한 실시양태에서, 용융 상태에서의 최대 TD 수축률은 2% 내지 10% 범위이다.

[0141] (n) 80% 이상의 용량 회복률

[0142] 용량 회복률은, 막이 리튬 이온 전지에서 전지 분리막으로 사용되는 경우 막의 전기화학 안정성과 관련된 막의 특성이다. 용량 회복률은 퍼센트로 표시되고 30일 동안 고온에서 전지를 저장한 후 손실된 전지 저장 용량의 양과 관련된다. 전기 차 또는 하이브리드 전기 차를 움직이기 위한 모터 수단을 시동하거나 동력 전달에 사용되는 것과 같은 자동차 전지의 경우, 80% 이상의 용량 회복률이 바람직한데, 왜냐하면 상기 비교적 높은-동력, 고 용량 제품들은 특히 전하를 충전하기 위한 전지 능력의 임의의 손실에 특히 민감하기 때문이다. "고-용량"이란 용어는 일반적으로 1 암페어 시간(1 Ah) 이상, 예컨대 20 Ah 내지 3.6 Ah를 공급할 수 있는 전지를 의미한다.

[0143] 막의 용량 회복률을 측정하기 위해, 70 mm의 길이(MD) 및 60 mm의 폭(TD)을 갖는 막을 막과 같은 평면 치수를 갖는 애노드 및 캐소드 사이에 위치시킨다. 애노드는 천연 그래파이트로 제조되고 캐소드는 LiCoO_2 로 제조된다. 전해질은 1 M 용액으로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 메틸에틸 카보네이트(EMC)(4/6, V/V)의 혼합물 내로 LiPF_6 를 용해함으로써 제조된다. 전해질을 애노와 캐소드 사이 영역의 막 내로 넣어 배터리를 완성한다.

[0144] 전하 용량 회복률은 23℃의 온도에서 배터리를 충전한 다음 방전시키고, 방전 동안 배터리에 의해 공급된 전하량을 기록함으로써 측정된다("초기 충전 용량"). 이어서, 배터리를 30일간 80℃의 온도에 노출시킨 다음, 23℃

로 냉각시킨다. 냉각 후, 충전 용량을 재-측정한다("최종 충전 용량"). 용량 회복률은 최종 충전 용량을 초기 충전 용량으로 나누고 100%를 곱한 값으로 정의된다.

[0145] 한 실시양태에서, 막의 용량 회복률은 80% 이상, 예컨대 80% 내지 100%, 또는 80% 내지 85% 범위이다.

[0146] (3) 미세다공성 막 조성물

[0147] (1) 폴리올레핀

[0148] 본 발명의 미세다공성 막의 실시양태는 상기 막의 중량을 기준으로 (a) 1.0×10^6 미만 예컨대 약 4.5×10^5 내지 약 6.5×10^5 , 5×10^5 내지 약 6×10^5 범위의 Mw 및 100 이하 예컨대 약 1.5 내지 10 또는 약 3 내지 약 5 범위의 MWD를 갖는 제 1 폴리에틸렌 약 40 내지 약 60%, (b) 0.8×10^6 이상 예컨대 0.8×10^6 내지 약 2×10^6 , 0.9×10^6 내지 약 1.5×10^6 범위의 Mw, 100 이하 예컨대 약 1.5 내지 약 10 또는 약 2 내지 약 6 범위의 MWD, 및 $\Delta H_m \geq 80$ J/g 예컨대 80 내지 120 J/g을 갖는 제 1 폴리프로필렌 약 20 내지 약 40%, (c) 0.8×10^6 미만 예컨대 약 4×10^5 내지 약 7×10^5 또는 약 5.7×10^5 내지 약 6.6×10^5 범위의 Mw, 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 100, 또는 약 3 내지 약 15 범위의 MWD, 및 $\Delta H_m \geq 80$ J/g, 또는 약 80 내지 약 120 J/g을 갖는 제 2 폴리프로필렌 약 10 내지 약 30%, 및 (d) 1.0×10^6 이상 예컨대 약 1.1×10^6 내지 약 5×10^6 , 또는 1.2×10^6 내지 약 3×10^6 범위의 Mw 및 100 이하 예컨대 약 2 내지 약 10 또는 약 4 내지 약 6 범위의 MWD를 갖는 제 2 폴리에틸렌 약 0 내지 약 10%를 포함한다.

[0149] 상기 미세다공성 막은 일반적으로 상기 중합체 조성물을 제조하는 데 사용된 동일한 중합체를 일반적으로 동일한 상대적 양으로 포함한다. 세척 용매 및/또는 공정 용매(희석제)는 또한 일반적으로 상기 미세다공성 막의 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 소량의 중합체 분자량 저하가 공정 중에 일어날 수 있지만, 이는 허용가능하다. 상기 중합체가 폴리올레핀이고 상기 막이 습식 공정으로 제조되는 실시양태에서, 공정 중의 분자량 저하(존재하는 경우)는 막 내 폴리올레핀의 MWD 값과 폴리올레핀 조성물을 제조하는 데 사용된 중합체의 MWD 값을 약 5% 이하 또는 약 1% 이하 또는 약 0.1% 이하 정도로 다르게 만든다.

[0150] [4] 전지 분리막

[0151] 한 실시양태에서, 본 발명의 상기 임의의 미세다공성 막으로부터 형성된 전지 분리막은 약 3 내지 약 200 μm , 약 5 내지 약 50 μm 또는 약 7 내지 약 35 μm 의 두께를 갖지만, 가장 적합한 두께는 제조할 전지의 유형에 따라 적절하게 선택된다.

[0152] [5] 전지

[0153] 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 미세다공성 막은 1차 전지 및 2차 전지 예컨대 리튬 이온 2차 전지, 리튬-폴리머 2차 전지, 니켈-수소 2차 전지, 니켈-카드뮴 2차 전지, 니켈-아연 2차 전지, 은-아연 2차 전지, 특히 리튬 이온 2차 전지를 위한 분리막으로 사용될 수 있다.

[0154] 리튬 이온 2차 전지는 분리막을 통해 적층된 캐소드 및 애노드를 포함하고, 상기 분리막은 통상적으로 전해액("전해질") 형태의 전해질을 함유한다. 전극 구조는 중요하지 않다. 통상의 구조도 적합하다. 전극 구조는 예를 들면 디스크-형 양극 및 음극이 대향된 코인형, 평면형 양극 및 음극이 교대로 적층된 라미네이트형, 리본-형 양극 및 음극이 권취된 권취형 등일 수 있다.

[0155] 캐소드는 통상적으로 집전체, 및 상기 집전체 상에 형성되며 리튬 이온을 흡수 및 방출할 수 있는 양극 활물질 층을 포함한다. 양극 활물질은 무기 화합물 예컨대 전이 금속 산화물, 리튬과 전이 금속의 복합 산화물(리튬 복합 산화물), 전이 금속 황화물 등일 수 있다. 전이 금속은 V, Mn, Fe, Co, Ni 등일 수 있다. 리튬 복합 산화물의 바람직한 예는 니켈산 리튬, 코발트산 리튬, 망간산 리튬, α -NaFeO₂계 층류 리튬 복합 산화물일 수 있다. 애노드는 집전체, 및 상기 집전체 상에 형성되며 음극 활물질 층을 포함한다. 음극 활물질은 탄소질 재료 예컨대 천연 그래파이트, 인조 그래파이트, 코크스, 카본 블랙 등일 수 있다.

[0156] 전해액은 리튬 염을 유기 용매에 용해함으로써 얻어지는 용액일 수 있다. 리튬 염은 LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, Li₂B₁₀Cl₁₀, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiPF₄(CF₃)₂, LiPF₃(C₂F₅)₃, 저급 지방족 카복실산 리튬, LiAlCl₄ 등일 수 있다. 리튬 염은 단독 또는 조합하여 사용될 수 있다. 유기 용매는

높은 비점 및 높은 유전율을 갖는 유기 용매 예컨대 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, γ -부티로락톤 등; 및/또는 낮은 비점 및 낮은 점도를 갖는 유기 용매 예컨대 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 다이메톡시에탄, 다이옥솔란, 다이에틸 카보네이트, 다이메틸 카보네이트 등일 수 있다. 이들 유기 용매는 단독 또는 조합하여 사용될 수 있다. 유전율이 높은 유기 용매는 일반적으로 점도가 높은 반면, 점도가 낮은 유기 용매는 유전율이 낮기 때문에, 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0157] 전지를 조립할 때, 분리막을 전해액에 함침시켜 분리막(미세다공성 막)에 이온 투과성을 제공한다. 함침 처리는 통상적으로 미세다공성 막을 실온에서 전해액에 침지함으로써 실시된다. 실린더형 전지를 조립할 경우, 예를 들면 캐소드 쉬트, 미세다공성 분리막 및 애노드 쉬트를 상기 순서로 적층하고, 생성 적층물을 권취하여 권취형 전극 어셈블리를 형성한다. 생성 전극 어셈블리를 전지 캔에 삽입/형성한 다음, 상기 전해액에 함침시키고, 안전 밸브를 구비한 캐소드 단자로 작용하는 전지 두경을 개스킷을 통해 전지 캔에 체결하여 전지를 제조한다.

[0158] 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위가 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0159] 실시예 1

[0160] 폴리올레핀 조성물의 중량을 기준으로, (a) Mw가 5.6×10^5 이고 MWD가 4.05인 제 1 폴리에틸렌 수지 50%, (b) Mw가 1.1×10^6 이고 ΔH_m 이 114 J/g이고 MWD가 5인 제 1 폴리프로필렌 수지 37.5%, (c) Mw가 6.6×10^5 이고 ΔH_m 이 103.3 J/g이고 MWD가 11.4인 제 2 폴리프로필렌 수지 12.5%를 포함하고, (d) 제 2 폴리에틸렌 수지가 가해지지 않은 폴리올레핀 조성물을 건식-블렌딩에 의해 제조한다. 상기 조성물 중의 폴리에틸렌 수지는 용점이 135°C 이고, 결정 분산 온도는 100°C 이다.

[0161] 생성 폴리올레핀 조성물 25 중량부를 내경이 58 mm이고 L/D가 42인 강-블렌딩 이축 압출기 내로 가하고, 액체 파라핀(40°C 에서 50 cst) 75 중량부를 사이드(side) 공급기를 통해 상기 이축 압출기로 공급한다. 210°C 및 200 rpm에서 용융-블렌딩을 실시하여 폴리에틸렌 용액을 제조한다. 이 폴리에틸렌 용액을 상기 이축 압출기에 장착된 T-다이로부터 압출한다. 압출물을 40°C 로 제어된 냉각 물에 통과시키면서 냉각하여 냉각된 압출물, 즉 겔-형 쉬트를 형성한다.

[0162] 텐터-연신기를 사용하여, 겔-형 쉬트를 115°C 에서 종방향 및 횡방향 둘 다 5배로 동시에 2축 연신한다. 연신된 겔-형 쉬트를 $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ 의 알루미늄 프레임에 고정하고, 25°C 로 조절된 염화 메틸렌 욕에 침지하고, 100 rpm으로 3분간 요동시키면서 액체 파라핀을 제거하고, 실온에서 기류에 의해 건조한다. 건조된 막을 회분식 연신기에 의해 129°C 에서 횡방향으로 1.4배의 배율로 재-연신한다. 재-연신된 막을 회분식 연신기에 고정한 상태로, 125°C 에서 10분 동안 열-고정하여 미세다공성 막을 제조한다.

[0163] 실시예 2

[0164] 제 1 및 제 2 폴리프로필렌 수지가 상기 폴리올레핀 조성물 중에 25 중량%로 존재하는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.

[0165] 실시예 3

[0166] Mw가 5.6×10^5 이고 MWD가 4.05인 제 1 폴리에틸렌 수지 50 중량%; Mw가 1.1×10^6 이고 MWD가 5인 제 1 폴리프로필렌 수지 25 중량%; 및 Mw가 6.6×10^5 이고 MWD가 11.4인 제 2 폴리프로필렌 수지 25 중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물로 실시예 2를 반복한다. 그러나, 본 실시예에서는 열-고정 전 재-연신을 실시하지 않았다.

[0167] 실시예 4

[0168] Mw가 5.6×10^5 이고 MWD가 4.05인 제 1 폴리에틸렌 수지 60 중량%; Mw가 1.1×10^6 이고 MWD가 5인 제 1 폴리프로필렌 수지 25 중량%; 및 Mw가 6.6×10^5 이고 MWD가 11.4인 제 2 폴리프로필렌 수지 15 중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물인 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.

[0169] 실시예 5

[0170] Mw가 5.7×10^5 이고 MWD가 5.9이고 ΔH_m 이 94.6 J/g인 제 2 폴리프로필렌 수지 12.5 중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물인 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.

- [0171] 실시예 6
- [0172] Mw가 0.9×10^6 이고 MWD가 4.5이고 ΔH_m 이 106 J/g인 제 1 폴리프로필렌 수지 37.5 중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물인 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.
- [0173] 실시예 7
- [0174] 제 1 폴리에틸렌 수지 45 중량%, 및 Mw가 1.9×10^6 이고 MWD가 5.09인 제 2 폴리에틸렌 수지 5 중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물인 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.
- [0175] 실시예 8
- [0176] Mw가 6×10^5 이고 MWD가 11.9인 제 1 폴리에틸렌 수지 50 중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물인 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.
- [0177] 비교예 1
- [0178] Mw가 5.6×10^6 이고 MWD가 4.05인 제 1 폴리에틸렌 수지 50 중량%; 및 Mw가 1.1×10^6 이고 MWD가 5인 제 1 폴리프로필렌 수지 50 중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물인 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 상기 폴리올레핀 조성물은 제 2 폴리프로필렌 수지 또는 제 2 폴리에틸렌 수지를 전혀 함유하지 않는다.
- [0179] 비교예 2
- [0180] 열-고정 전 재-연신을 실시하지 않는 것을 제외하고는 비교예 1을 반복한다.
- [0181] 비교예 3
- [0182] Mw가 5.6×10^5 이고 MWD가 4.05인 제 1 폴리에틸렌 수지 50 중량%; 및 Mw가 3×10^5 이고 MWD가 8.6이고 ΔH_m 이 103.3 J/g인 제 2 폴리프로필렌 수지 50 중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물인 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 상기 폴리올레핀 조성물은 제 2 폴리프로필렌 수지 또는 제 2 폴리에틸렌 수지를 함유하지 않는다. 상기 폴리올레핀 조성물은 제 1 폴리프로필렌 수지 또는 제 2 폴리에틸렌 수지를 전혀 함유하지 않는다.
- [0183] 비교예 4
- [0184] Mw가 5.6×10^5 이고 MWD가 4.05인 제 1 폴리에틸렌 수지 50 중량%; Mw가 1.1×10^6 이고 MWD가 5인 제 1 폴리프로필렌 수지 12.5 중량%; 및 Mw가 3×10^5 이고 MWD가 8.6이고 ΔH_m 이 103.3 J/g인 제 2 폴리프로필렌 수지 37.5 중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물인 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다.
- [0185] 비교예 5
- [0186] Mw가 5.6×10^5 이고 MWD가 4.05인 제 1 폴리에틸렌 수지 30 중량%; Mw가 1.1×10^6 이고 MWD가 5이고 ΔH_m 이 114 J/g인 제 1 폴리프로필렌 수지 37.5 중량%; Mw가 6.6×10^5 이고 MWD가 11.4이고 ΔH_m 이 103.3 J/g인 제 2 폴리프로필렌 수지 12.5 중량%; 및 Mw가 1.9×10^5 이고 MWD가 5.06인 제 2 폴리에틸렌 수지 20 중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물인 것을 제외하고는 실시예 7을 반복한다.
- [0187] 비교예 6
- [0188] Mw가 5.6×10^5 이고 MWD가 4.05인 제 1 폴리에틸렌 수지 80 중량%; 및 Mw가 1.9×10^6 이고 MWD가 5.06인 제 2 폴리에틸렌 수지 20 중량%를 포함하는 폴리올레핀 조성물인 것을 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 상기 폴리올레핀 조성물은 제 1 또는 제 2 폴리프로필렌 수지를 전혀 함유하지 않는다.
- [0189] 실시예 및 비교예에서 획득된 미세다공성 막의 특성을 상기 기술된 바와 같이 측정한다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

특성	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
두께 μm	20.0	19.9	19.9	20.1	20.3	20.2	20.1	19.8
공기 투과도	420	290	580	320	290	270	310	370
공극률 %	40.6	43.1	39.4	43.4	40.7	41.1	41.3	38.6
천공 강도	2803	2254	1862	2450	2744	2744	2646	2548
인장 강도	89180	78400	79380	83300	88200	87220	84280	83300
MD//TD	123480	117600	93100	118580	120540	118580	115640	112700
인장 신도	140	140	140	160	150	150	140	140
MD//TD	150	140	150	160	150	140	140	140
열 수축률	2.6	2.5	2.4	2.7	2.4	2.3	2.6	2.5
MD//TD	4.7	4.6	2.7	5.3	5.2	4.9	5.6	5.3
표면 조도 ($\times 10^2 \text{ nm}$)	3.2	3.3	3.5	3.4	3.6	3.3	4.2	4.4
전해액 흡수 속도	3.7	3.8	3.1	2.9	3.5	2.9	1.5	1.6
열 압축 후 두께 변화율 %	-9	-13	-15	-10	-8	-9	-8	-17
열 압축 후 공기 투과도	830	570	970	630	580	540	600	750
멜트다운 온도 $^{\circ}\text{C}$	173	170	170	168	170	174	173	172
최대 수축률 %*	4.0	3.9	2.3	4.4	3.8	4.1	9.6	4.0
용량 회복률 %	82	81	81	80	80	80	81	80
특성	비교예	비교예	비교예	비교예	비교예	비교예	비교예	비교예
두께 μm	19.9	20.1	20.2	20.3	20.0	20.4		
공기 투과도	460	900	10	250	400	325		
공극률	40.3	35.7	45.3	46.1	40.6	43.6		
천공 강도	3528	3234	490	1862	2940	4366		
인장 강도	107800	112700	49980	71540	93100	132300		
MD//TD	127400	96040	61740	78400	102900	110250		
인장 신도	130	130	120	130	130	150		
MD//TD	140	150	120	130	120	230		
열 수축률	3.0	3.4	2.2	2.2	2.3	5.5		
MD//TD	5.7	3.6	3.9	4.8	5.5	4.8		
표면 조도 ($\times 10^2 \text{ nm}$)	3.0	3.1	35	9.3	7.2	2.1		
전해액 흡수 속도	2.2	0.9	3.2	2.8	2.4	1		
열 압축 후 두께 변화율 %	-7	-10	-20	-20	-15	-22		
열 압축 후 공기 투과도	1250	2300	30	510	850	951		
멜트다운 온도 $^{\circ}\text{C}$	175	175	162	164	169	148		
최대 수축률 %*	12.1	6.8	4.4	4.2	22.4	31.0		
용량 회복률 %	80	79	76	80	81	64		

* 용융 상태에서의 최대 수축률(% , 약 140°C 에서)

[0190]

[0191]

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 미세다공성 막은 낮은 열 수축률, 높은 멜트다운 온도 및 용융 상태에서 낮은 수축률을 나타낼 뿐만 아니라 우수한 전해액 흡수성 및 용량 회복률을 나타내고, 열 압축 후의 두께 및 공기 투과도 변화가 적으며, 최대 높이 차로서의 표면 조도는 $3 \times 10^2 \text{ nm}$ 이상이였다. 본 발명의 미세다공성 막은 적합한 공기 투과도, 핀 천공 강도, 인장 파단 강도, 인장 파단 신율 및 내열수축성을 가질 뿐만 아니라 우수한 전해액 흡수성을 가지며, 열 압축 후의 두께 및 공기 투과도 변화가 적다. 한편, 비교예의 미세다공성 막 생성물은 일반적으로 더 높은 열 수축률, 더 낮은 멜트다운 온도 및 용융 상태에서 더 높은 수축률을 나타낼 뿐만 아니라 특성들 간의 균형이 불량하다.

[0192]

본 발명의 미세다공성 폴리올레핀 막에 의해 형성된 전지 분리막은 적합한 안전성, 내열성, 저장 특성 및 생산성을 갖는 전지를 제공한다.

[0193]

우선권 문헌을 비롯한 본원에 인용된 모든 특허문헌, 시험 절차 및 기타 문헌들은 본원과 상호 모순되지 않는 한 그리고 법이 허용하는 그 전체를 한 본원에 참고로 인용한다.

[0194]

본원에는 예시적 형태들이 구체적으로 개시되었지만, 당해 분야 숙련자라면 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 다양한 다른 변형예들을 생각할 수 있고 그들을 쉽게 제조할 수 있음을 알 수 있을 것이다. 따라서, 본원에

첨부된 특허청구범위는 본원에 개시된 실시예 및 개시내용에 국한되지 않으며 오히려 당해 발명이 속하는 기술 분야 숙련자들에게 균등물로 고려되는 모든 특징들을 비롯한 본원에 개시된 모든 특허가능한 신규한 특징들을 포함하는 것으로 해석되는 것으로 의도된다.

[0195] 수치 하한 및 수치 상한이 본원에 기술되는 경우, 임의의 하한 내지 임의의 상한 범위도 고려된다.