



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월18일
 (11) 등록번호 10-1342994
 (24) 등록일자 2013년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 23/04 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)
 B32B 27/32 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7004172
 (22) 출원일자(국제) 2007년08월01일
 심사청구일자 2012년02월23일
 (85) 번역문제출일자 2009년02월27일
 (65) 공개번호 10-2009-0035724
 (43) 공개일자 2009년04월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/065470
 (87) 국제공개번호 WO 2008/016174
 국제공개일자 2008년02월07일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-210307 2006년08월01일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003105123 A
 JP2008081513 A
 JP2002321323 A
 JP2003103625 A

(73) 특허권자
도레이 배터리 세퍼레이터 필름 주식회사
 일본 329-2763 도치기켄 나스시오바라시 이구치 1190-13
 (72) 발명자
다키타 고타로
 일본 도치기켄 나스시오바라시 다유우두카 2-200-8-202
기쿠치 신타로
 일본 사이타마켄 사이타마시 미누마쿠 핫토노 109-14
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

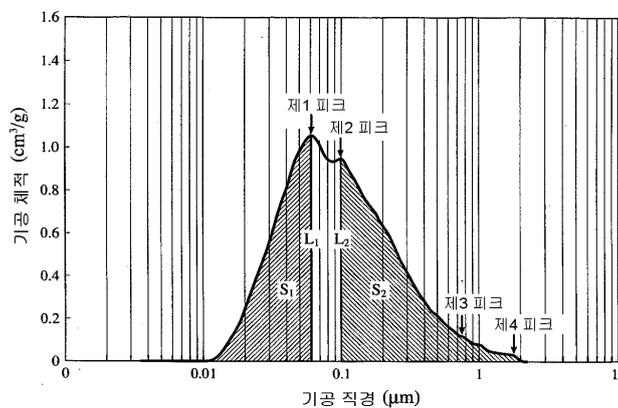
심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 폴리올레핀 조성물, 그의 제조 방법 및 그로부터 제조된 전지용 세퍼레이터

(57) 요약

본 발명은 폴리올레핀 조성물에 관한 것이다. 폴리올레핀 조성물은, 중량평균 분자량이 1×10^6 이상인 초고분자량 폴리에틸렌을 7질량% 이하 함유하고, 수은 압입 기공측정법에 의해 얻어진 공경 분포 곡선에서 2개 이상의 피크가 나타나는 구조를 가진 제1 미세 다공층, 및 상기 초고분자량 폴리에틸렌을 8질량% 이상 함유하는 제2 미세 다공층을 포함한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

제1 물질과 제2 물질을 포함하는 폴리올레핀으로서,

(a) 상기 제1 물질은,

(i) Mw가 1×10^6 미만인 제1 폴리에틸렌;

(ii) 상기 제1 폴리에틸렌 및 Mw가 1×10^6 이상인 제2 폴리에틸렌, 여기서 상기 제2 폴리에틸렌은 상기 제1 및 제2 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 7질량% 이하의 양으로 존재함;

(iii) 상기 제1 폴리에틸렌 및 제1 폴리프로필렌, 여기서 상기 폴리프로필렌의 양은 상기 제1 폴리에틸렌과 상기 제1 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 25질량% 이하임; 또는

(iv) 상기 제1 폴리에틸렌, 상기 제2 폴리에틸렌, 및 상기 제1 폴리프로필렌, 여기서 상기 제1 폴리프로필렌은 상기 제1 폴리에틸렌, 상기 제2 폴리에틸렌, 및 상기 제1 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 25질량% 이하인 양으로 존재하고, 상기 제2 폴리에틸렌은 상기 제1 및 제2 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 7질량% 이하의 양으로 존재함;

중 하나를 포함하고,

(b) 상기 제2 물질은,

(i) Mw가 1×10^6 이상인 제4 폴리에틸렌;

(ii) Mw가 1×10^6 미만인 제3 폴리에틸렌 및 상기 제4 폴리에틸렌, 여기서 상기 제4 폴리에틸렌은 상기 제3 및 제4 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 8질량% 이상의 양으로 존재함;

(iii) 상기 제4 폴리에틸렌 및 제2 폴리프로필렌, 여기서 상기 제2 폴리프로필렌은 상기 제4 폴리에틸렌과 상기 제2 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 25질량% 이하의 양으로 존재함; 또는

(iv) 상기 제3 폴리에틸렌, 상기 제4 폴리에틸렌, 및 상기 제2 폴리프로필렌, 여기서 상기 제2 폴리프로필렌은 상기 제3 폴리에틸렌, 상기 제4 폴리에틸렌, 및 상기 제2 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 25질량% 이하인 양으로 존재하고, 상기 제4 폴리에틸렌은 상기 제3 및 제4 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 8질량% 이상의 양으로 존재함;

중 하나를 포함하고,

(c) 상기 제1 물질은 2개 이상의 피크를 가지는 공경 분포 곡선(pore size distribution curve)을 특징으로 하는 미세 다공 물질인, 폴리올레핀.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀은, 상기 제1 물질을 함유하는 제1 미세 다공층 및 상기 제2 물질을 함유하는 제2 미세 다공층을 포함하는 2개 이상의 층을 가지는 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 형태로 되어 있는, 폴리올레핀.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀은 3개 이상의 층을 가지는 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 형태로 되어 있고, 상기 다공막은 상기 제1 물질을 함유하는 제1 미세 다공층, 상기 제1 물질을 함유하는 제3 미세 다공층 및 상기 제2 물질을 함유하는 제2 미세 다공층을 포함하고, 상기 제2 미세 다공층은 상기 제1 미세 다공층과 제3 미세 다공층 사이에 위치한, 폴리올레핀.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 내지 제4 폴리에틸렌은 독립적으로 선택되고,

(a) 상기 제1 폴리에틸렌은, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌, 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상이고, 1×10^4 내지 5×10^5 범위의 Mw를 가지고;

(b) 상기 제2 폴리에틸렌은 1×10^6 이상의 Mw를 가지는 초고분자량 폴리에틸렌이고;

(c) 상기 제3 폴리에틸렌은, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌, 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상이고, 1×10^4 내지 5×10^5 범위의 Mw를 가지고;

(d) 상기 제4 폴리에틸렌은 1×10^6 이상의 Mw를 가지는 초고분자량 폴리에틸렌인,

폴리올레핀.

청구항 5

제4항에 있어서,

(a) 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 제1 및 제2 미세 다공층 물질을 포함하고, 상기 제1 미세 다공층 물질 중의 폴리에틸렌은 상기 제1 미세 다공층 물질 중의 폴리에틸렌의 질량을 기준으로 7질량% 이하의 초고분자량 폴리에틸렌 및 93질량% 이상의 고밀도 폴리에틸렌을 포함하고;

(b) 상기 제2 미세 다공층 물질 중의 폴리에틸렌은 상기 제2 미세 다공층 물질 중의 폴리에틸렌의 질량을 기준으로 8질량% 이상의 초고분자량 폴리에틸렌을 포함하고,

(c) 상기 공경 분포 곡선은 $0.01 \mu\text{m}$ 내지 $0.08 \mu\text{m}$ 범위에서 메인 피크를 나타내고, $0.08 \mu\text{m}$ 초과 내지 $1.5 \mu\text{m}$ 이하의 범위에서 하나 이상의 서브-피크(sub-peak)를 나타내는, 폴리올레핀.

청구항 6

(1) 제1 폴리올레핀 조성물 및 성막용 용매를 혼합하여 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, 여기서 상기 제1 폴리올레핀은

(a) Mw가 1×10^6 미만인 제1 폴리에틸렌;

(b) 상기 제1 폴리에틸렌 및 Mw가 1×10^6 이상인 제2 폴리에틸렌, 여기서 상기 제2 폴리에틸렌은 상기 제1 및 제2 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 7질량% 이하의 양으로 존재함;

(c) 상기 제1 폴리에틸렌 및 제1 폴리프로필렌, 여기서 상기 폴리프로필렌의 양은 상기 제1 폴리에틸렌과 상기 제1 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 25질량% 이하임; 또는

(d) 상기 제1 폴리에틸렌, 상기 제2 폴리에틸렌, 및 상기 제1 폴리프로필렌, 여기서 상기 제1 폴리프로필렌은 상기 제1 폴리에틸렌, 상기 제2 폴리에틸렌, 및 상기 제1 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 25질량% 이하인 양으로 존재하고, 상기 제2 폴리에틸렌은 상기 제1 및 제2 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 7질량% 이하의 양으로 존재함;

의 수지를 혼합함으로써 제조됨; 및

(2) 제2 폴리올레핀 조성물 및 제2 성막용 용매를 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, 여기서 상기 제2 폴리올레핀 조성물은,

(a) Mw가 1×10^6 이상인 제4 폴리에틸렌;

(b) Mw가 1×10^6 미만인 제3 폴리에틸렌 및 상기 제4 폴리에틸렌, 여기서 상기 제4 폴리에틸렌은 상기 제3 및 제4 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 8질량% 이상의 양으로 존재함;

(c) 상기 제4 폴리에틸렌 및 제2 폴리프로필렌, 여기서 상기 제2 폴리프로필렌은 상기 제4 폴리에틸렌과 상기 제2 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 25질량% 이하의 양으로 존재함; 또는

(d) 상기 제3 폴리에틸렌, 상기 제4 폴리에틸렌, 및 상기 제2 폴리프로필렌, 여기서 상기 제2 폴리프로필렌은 상기 제3 폴리에틸렌, 상기 제4 폴리에틸렌, 및 상기 제2 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 25질량% 이하인 양으로 존재하고, 상기 제4 폴리에틸렌은 상기 제3 및 제4 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 8질량% 이상의 양으로 존재함;

의 수지를 혼합함으로써 제조됨,
을 포함하는 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

(3) 상기 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제1 다이를 통해 압출하고, 상기 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제2 다이를 통해 공압출(co-extruding)하여 다층 압출물(extrudate)을 형성하는 단계,

(4) 상기 다층 압출물을 냉각하여 겔상 다층 시트(multi-layer gel-like sheet)를 형성하는 단계,

(5) 상기 겔상 다층 시트로부터 상기 성막용 용매를 제거하여 용매 제거된 겔상 시트를 형성하는 단계, 및

(6) 상기 용매 제거된 겔상 시트를 건조하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하는 단계

를 추가로 포함하는 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

(3) 상기 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제1 다이를 통해 압출하여 제1 압출물을 제조하고, 상기 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제2 다이를 통해 압출하여 제2 압출물을 제조한 다음, 상기 제1 및 제2 압출물을 적층하여 다층 압출물을 제조하는 단계,

(4) 상기 다층 압출물을 냉각하여 겔상 다층 시트를 형성하는 단계,

(5) 상기 겔상 다층 시트로부터 상기 성막용 용매를 제거하여 용매 제거된 겔상 시트를 형성하는 단계, 및

(6) 상기 용매 제거된 겔상 시트를 건조하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하는 단계

를 추가로 포함하는 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

(3) 상기 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제1 다이를 통해 압출하여 제1 압출물을 제조하는 단계,

(4) 상기 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제2 다이를 통해 압출하여 제2 압출물을 제조하는 단계,

(5) 상기 제1 및 제2 압출물을 냉각하여 하나 이상의 제1 겔상 시트 및 하나 이상의 제2 겔상 시트를 형성하는 단계,

(6) 상기 제1 및 제2 겔상 시트를 적층하여 겔상 다층 시트를 형성하는 단계,

(7) 상기 겔상 다층 시트로부터 상기 성막용 용매를 제거하여 용매 제거된 겔상 시트를 형성하는 단계, 및

(8) 상기 용매 제거된 겔상 시트를 건조하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하는 단계

를 추가로 포함하는 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

(3) 상기 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제1 다이를 통해 압출하여 제1 압출물을 제조하는 단계,

(4) 상기 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 하나 이상의 제2 다이를 통해 압출하여 제2 압출물을 제조하는

단계,

(5) 상기 제1 및 제2 압출물을 냉각하여 하나 이상의 제1 겔상 시트 및 하나 이상의 제2 겔상 시트를 형성하는 단계,

(6) 상기 제1 및 제2 겔상 시트로부터 상기 제1 및 제2 성막용 용매를 제거하는 단계,

(7) 상기 용매 제거된 제1 및 제2 겔상 시트를 건조하여 하나 이상의 제1 폴리올레핀 미세 다공막 및 하나 이상의 제2 폴리올레핀 미세 다공막을 형성하는 단계, 및

(8) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 미세 다공막을 적층하여 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 폴리올레핀의 형성 방법.

청구항 11

(a) 제1 미세 다공층의 질량을 기준으로 7질량% 이하의 초고분자량 폴리에틸렌을 함유하는 제1 폴리에틸렌을 포함하는 제1 미세 다공층, 여기서 상기 초고분자량 폴리에틸렌은 1×10^6 이상의 중량평균 분자량을 가지고, 상기 제1 미세 다공층은 수은 압입 기공측정법(mercury intrusion porosimetry)에 의해 얻어지는 공경 분포 곡선에서 2개 이상의 피크를 나타내는 구조를 가짐, 및

(b) 제2 미세 다공층의 질량을 기준으로 8질량% 이상의 상기 초고분자량 폴리에틸렌을 함유하는 제2 폴리에틸렌을 포함하는 제2 미세 다공층

을 포함하는 폴리올레핀 다층 미세 다공막.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 제1 미세 다공층은, 상기 공경 분포 곡선에서, $0.01\mu\text{m}$ 내지 $0.08\mu\text{m}$ 범위에서 메인 피크를 가진 치밀 영역(dense domain), 및 $0.08\mu\text{m}$ 초과 내지 $1.5\mu\text{m}$ 이하의 범위에서 하나 이상의 서브-피크를 가진 조대 영역(coarse domain)을 포함하는, 폴리올레핀 다층 미세 다공막.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 조대 영역의 기공 체적에 대한 상기 치밀 영역의 기공 체적의 비가 0.5 내지 49인, 폴리올레핀 다층 미세 다공막.

청구항 14

제11항에 기재된 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 의해 형성된 전지용 세퍼레이터(separator).

청구항 15

제11항에 기재된 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 의해 형성된 세퍼레이터를 포함하는 전지.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제
청구항 20
삭제
청구항 21
삭제
청구항 22
삭제
청구항 23
삭제
청구항 24
삭제
청구항 25
삭제
청구항 26
삭제
청구항 27
삭제
청구항 28
삭제
청구항 29
삭제
청구항 30
삭제
청구항 31
삭제
청구항 32
삭제
청구항 33
삭제
청구항 34
삭제
청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리올레핀 조성물에 관한 것이다. 폴리올레핀 조성물은 적절히 밸런스를 이룬(well-balanced) 투과성, 기계적 강도, 열 수축 내성, 멜트다운 특성, 전해액 흡수성 및 내압축성을 가지는 폴리올레핀 막의 형태로 되어 있을 수 있다. 본 발명은 또한 그러한 폴리올레핀 막의 제조 방법, 그러한 폴리올레핀 막으로 형성되는 전지용 세퍼레이터, 그러한 세퍼레이터를 포함하는 전지, 및 그러한 전지를 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리올레핀 미세 다공막은, 1차 전지, 및 리튬-이온 2차 전지, 리튬-폴리머 2차 전지, 니켈-수소 2차 전지, 니켈-카드뮴 2차 전지, 니켈-아연 2차 전지, 은-아연 2차 전지 등의 2차 전지에 이용하는 전지용 세퍼레이터로서 효과적이다. 폴리올레핀 미세 다공막을 특히 리튬-이온 2차 전지용 세퍼레이터로서 이용할 경우, 상기 막의 성능은 전지의 특성, 생산성 및 안전성에 유의적 영향을 준다. 따라서, 폴리올레핀 미세 다공막에는 투과성, 기계적 특성, 치수 안정성, 셧다운(shutdown) 특성, 멜트다운 특성 등이 적절히 밸런스를 이룬 것이 요구된다. "밸런스를 이룬 것"이라는 용어는 이들 특성 중 하나를 최적화했을 때 다른 특성에서 유의적 저하가 초래되지 않는 것을 의미한다. 알려진 바와 같이, 전지의 안전성, 특히 운전 중에 고온에 노출되는 전지의 안전성을 개선하기 위하여, 비교적 낮은 셧다운 온도와 비교적 높은 멜트다운 온도를 가지는 것이 요구된다. 높은 세퍼레이터 투과성은 일반적으로 높은 전지 용량을 가져오므로 요망된다. 전지의 어셈블리 및 조립성을 개선하고 내구성을 향상시키기 위해서 높은 기계적 강도를 가진 세퍼레이터가 요구된다.

[0003] 폴리올레핀 미세 다공막의 물성을 개선하기 위하여, 원료 조성, 연신 조건(stretching condition), 열처리 조건 등을 최적화하는 것이 제안되었다. 예를 들면, 특허 문헌 JP6-240036A에는 적당한 크기의 공경(孔徑)을 가지고, 공경 분포가 샤프(sharp)한 폴리올레핀 미세 다공막이 개시되어 있다. 이 미세 다공막은, 중량평균 분자량(Mw)이 7×10^5 이상인 초고분자량 폴리에틸렌(ultra-high-molecular-weight polyethylene)을 1질량% 이상 함유하고, 분자량 분포(중량평균 분자량/수평균 분자량)가 10~300인 폴리에틸렌 수지로 형성되고, 공극률(porosity)이 35~95%이며, 평균 관통 공경이 0.05~0.2 μ m이며, 파단 강도(15mm 폭)가 0.2kg 이상이며, 또한 공경 분포(최대 공경/평균 관통 공경)의 값이 1.5 이하이다.

- [0004] 특허 문헌 WO 2000/20492에는 투과성이 개선된 폴리올레핀 미세 다공막이 개시되어 있다. 이 미세 다공막은 Mw가 5×10^5 이상인 폴리에틸렌 또는 그러한 폴리에틸렌을 함유하는 조성물로 형성되는 미세 피브릴(fibril)을 가진다. 이 폴리올레핀 미세 다공막은 평균 공경이 0.05~5 μ m이며, 막의 면에 대한 각도 θ 가 80~100° 인 라멜라(lamella)의 비율이, 기계 내 길이 방향 및 측면 방향에 있어서 40% 이상이다.
- [0005] 일반적으로, 본질적으로 폴리에틸렌으로 구성되는 미세 다공막(즉, 폴리에틸렌만을 포함하고, 이외에 중요한 성분을 포함하지 않음)은 멜트다운 온도가 비교적 낮다. 따라서, 멜트다운 온도를 높이기 위해서, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 혼합 수지로 형성되는 미세 다공막이나, 폴리에틸렌층 및 폴리프로필렌층으로 형성되는 다층 미세 다공막이 제안되어 있다.
- [0006] 특허 문헌 WO 2005/113657에는 종래의 셋다운 특성, 멜트다운 특성, 치수 안정성 및 고온 강도를 가진 폴리올레핀 미세 다공막이 개시되어 있다. 이 막은, (a) 분자량이 10,000 이하인 성분의 비율이 8~60질량%이며, Mw와 수평균 분자량(Mn)의 비 Mw/Mn이 11~100이며, 점도 평균 분자량(Mv)이 100,000~1,000,000인 폴리에틸렌 수지와, (b) 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀 조성물을 사용하여 제조된다. 이 폴리올레핀 미세 다공막은 공극률이 20~95%이며, 100°C에서의 열수축률이 10% 이하이다. 이 폴리올레핀 미세 다공막은 상기 폴리올레핀과 성막용 용매(membrane-forming solvent)의 용융 혼련물(melt-blend)을 다이를 통해 압출하고, 냉각하여 얻어진 겔상 시트(gel-like sheet)를 연신한 후, 성막용 용매를 제거하고, 상기 시트를 어닐링(annealing) 처리함으로써 제조된다.
- [0007] 특허 문헌 WO 2004/089627에는 폴리에틸렌 및 2층 이상을 포함하는 폴리프로필렌으로 형성되며, 적어도 한쪽 표면층에 있어서의 폴리프로필렌 함량이 50질량% 초과 95질량% 이하이며, 또한 막 전체에서의 폴리에틸렌 함량이 50~95질량%인 폴리올레핀 미세 다공막이 개시되어 있다. 이 미세 다공막은 비교적 높은 투과성과 고온 강도, 및 비교적 낮은 셋다운 온도와 비교적 높은 단락(short-circuiting) 온도를 가진다.
- [0008] 특허 문헌 JP7-216118A에는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 필수 성분으로서 포함하고, 또한 폴리에틸렌의 함량이 각각 상이한 2개의 미세 다공층을 가진 전지용 세퍼레이터가 개시되어 있다. 상기 폴리에틸렌의 함량은 한쪽의 미세 다공층에서는 0~20중량%, 다른 쪽의 미세 다공층에서는 21~60중량%이며, 필름 전체에서는 2~40중량%이다. 상기 전지용 세퍼레이터는 비교적 높은 셋다운 시작 온도 및 기계적 강도를 가진다.
- [0009] 세퍼레이터의 특성과 관련하여, 투과성, 기계적 강도, 치수 안정성, 셋다운 특성 및 멜트다운 특성 이외에도, 전해액 흡수성과 같은 전지의 생산성과 관련된 특성이나, 내압축성과 같은 전지의 사이클 특성(cyclability characteristics)도 중요시되고 있다. 특히, 리튬-이온 2차 전지용 전극은 리튬의 삽입 및 이탈에 따라 팽창 및 수축될 수 있지만, 전지 용량의 증가로 인해 팽창률의 증대가 초래될 수 있다. 전극이 팽창되면 세퍼레이터는 압축되므로, 세퍼레이터는 압축에 의한 전해액 유지량의 감소가 작을 필요가 있다. 그러나, 전해액 흡수성을 개선하기 위하여 세퍼레이터의 공경을 크게 하면, 세퍼레이터의 내압축성이 저하된다. 특허 문헌 JP6-240036A, WO 2000/20492, WO 05/113657, WO 04/089627 및 JP7-216118A에 개시된 전지용 세퍼레이터는 모두 전해액 흡수성 및/또는 전해액 유지성이 불충분하였다. 이와 같이, 전지용 세퍼레이터용 미세 다공막은 투과성, 기계적 강도, 열 수축 내성, 멜트다운 특성, 전해액 흡수성 및 내압축성이 개선되고, 또한 밸런스를 이룬 것이 요망된다.

발명의 상세한 설명

- [0010] 일 실시예에서, 본 발명은 향상된 투과성, 기계적 강도, 열 수축 내성, 멜트다운 특성 및 전해액 흡수성, 및 내압축 특성을 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 관한 것이다.
- [0011] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0012] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막으로 형성된 전지용 세퍼레이터에 관한 것이다. 또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 세퍼레이터를 포함하는 전지, 및 상기 전지의 용도에 관한 것이다. 따라서, 일 실시예에서, 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 2개의 미세 다공층을 포함하고, 그중 제1 미세 다공층은 제1 미세다공층 물질을 포함하고, 제2 미세 다공층은 제2 미세 다공층 물질을 포함한다. 상기 제1 및 제2 미세 다공층 물질은 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0013] 상기 제1 미세 다공층 물질은 다음 중 하나를 포함한다:
- [0014] (a) 중량평균 분자량이 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE);

- [0015] (b) 중량평균 분자량이 1×10^6 이상인 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 여기서 UHMWPE의 양은 UHMWPE와 HDPE의 합계 질량을 기준으로 7질량% 이하임;
- [0016] (c) HDPE 및 폴리프로필렌, 여기서 폴리프로필렌의 양은 HDPE와 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 25질량% 이하임; 또는
- [0017] (d) 폴리프로필렌, UHMWPE 및 HDPE, 여기서 폴리프로필렌의 양은 폴리프로필렌, UHMWPE 및 HDPE의 합계 질량을 기준으로 25질량% 이하이고, UHMWPE의 양은 UHMWPE 및 HDPE의 합계 질량을 기준으로 7질량% 이하임.
- [0018] 상기 제2 미세 다공층 물질은 다음 중 하나를 포함한다:
- [0019] (a) UHMWPE;
- [0020] (b) UHMWPE 및 HDPE, 여기서 UHMWPE의 양은 UHMWPE와 HDPE의 합계 질량을 기준으로 8질량% 이상임;
- [0021] (c) HDPE 및 폴리프로필렌, 여기서 폴리프로필렌의 양은 HDPE와 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 25질량% 이하임; 또는
- [0022] (d) UHMWPE, HDPE, 및 폴리프로필렌, 여기서 폴리프로필렌의 양은 UHMWPE, HDPE, 및 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 25질량% 이하이고, UHMWPE의 양은 UHMWPE 및 HDPE의 합계 질량을 기준으로 약 8질량% 이상임.
- [0023] 이와 같이, 일 실시예에서 본 발명은 다음을 포함하는 폴리올레핀 2층 미세 다공막에 관한 것이다:
- [0024] (a) 폴리올레핀 2층 미세 다공막의 제1 미세 다공층을 구성하는 제1 미세 다공층 물질, 여기서 제1층 물질은 상기 제1 미세다공층 물질 중의 폴리에틸렌의 총질량을 기준으로 약 7질량% 이하의 UHMWPE를 포함하고, 상기 제1층 물질은 피크가 2개 이상인 공경 분포(예를 들면, 수은 압입 기공측정법(mercury intrusion porosimetry)에 의해 얻어진 것)를 가진 구조를 특징으로 함; 및
- [0025] (b) 폴리올레핀 2층 미세 다공막의 제2 미세 다공층을 구성하는 제2 미세 다공층 물질, 여기서 제2 미세 다공층 물질은 상기 제2 미세다공층 물질 중의 폴리에틸렌의 총질량을 기준으로 약 8질량% 이상의 UHMWPE를 포함함.
- [0026] 이 실시예에서, 제1층(제1 미세 다공층이라고 지칭할 수 있음)은 막의 외측 표면을 구성하고, 제2층(제2 미세 다공층이라고 지칭할 수 있음)은 막의 제2 외측 표면을 구성한다. 예를 들면, 상기 제1층은 막의 상면일 수 있고, 상기 제2층은 막의 저면일 수 있다(막을 수평으로 배향한 상태에서). 선택적으로는, 상기 제1층은 상기 제2층과 접촉 상태에 있다. 본문 및 다른 실시예에서 사용하는 "접촉 상태"라는 용어는 제1층과 제2층이 평면상(planar)(즉, 예지간의 접촉이 아닌) 접촉 상태임을 의미한다. 다시 말하면, 제1층의 평면상 표면은, 예를 들면, 막의 내부에 위치한 제2층의 평면상 표면과의 계면을 가진다.
- [0027] 일 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 3개 이상의 층을 포함하는데, 그중 제1 및 제3 미세 다공층은 막의 외부(또는 "스킨(skin)")층을 구성하고, 제1 미세 다공층 물질을 포함한다. 제2 미세 다공층은 제1 미세 다공층과 제3 미세 다공층 사이에 위치한 제2 미세 다공층을 구성한다. 선택적으로, 제2 미세 다공층은 제1 및 제3 미세 다공층 중 하나 이상과 접촉 상태에 있다. 제2 미세 다공층은 제2 미세 다공층 물질을 포함한다. 제1 및 제2 미세 다공층 물질은 2층 막에 대해 앞에서 설명한 것과 동일할 수 있다.
- [0028] 일 실시예에서, 본 발명의 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 3층 이상을 포함하고,
- [0029] (a) 제1 및 제3 미세 다공층은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 적어도 양면 층을 구성하고, 제1 및 제3 미세 다공층은 제1 폴리에틸렌을 포함하고, 여기서 폴리에틸렌은 상기 제1 미세 다공층 물질 중의 폴리에틸렌의 질량을 기준으로 7질량% 이하의 UHMWPE를 포함하고, 상기 제1층 물질은 피크가 2개 이상인 공경 분포 곡선(예를 들면, 수은 압입 기공측정법에 의해 얻어진 것)을 특징으로 하고;
- [0030] (b) 제2 미세 다공층은 상기 제1층과 상기 제3층 사이에 위치한 하나 이상의 제2층을 구성하고, 여기서 제2 미세 다공층은 상기 제2 미세 다공층 물질 중의 폴리에틸렌의 총질량을 기준으로 8질량% 이상의 UHMWPE를 포함한다.
- [0031] 따라서, 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제1 및 제3층은 제1 미세 다공층 물질을 포함하거나, 그것으로 구성되거나, 필수적으로 구성되어 있는 미세 다공층이다. 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제2층은 제1층과 제3층 사이에 위치한 미세 다공층이다. 다시 말하면, 제2층은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 "중간" 또는 "중앙" 또는 "내부"층을 구성한다. 제2층은 제2 미세 다공층 물질을 포함하거나, 그것으로 구성되거나 필수적으로 구성된다. 일 실시예에서, 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 복수 개의 중간층을 추가로 포함하고, 상기 중

간층 중 적어도 하나는 제2층이고, 다른 중간층들은 제1층 물질 및/또는 제2층 물질을 포함한다. 선택적으로는, 제1 미세 다공층과 제3 미세 다공층(즉, 제1층 물질을 포함하는 층들)은 약 0.02 μm 내지 약 0.05 μm 범위의 평균 공경을 가지고, 제2 미세 다공층은 약 0.005 μm 내지 약 0.1 μm 범위의 평균 공경을 가진다. "공경"이라는 용어는 대략 구형인 기공의 "기공 직경"과 동의어이다. 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 기공은, 본 발명의 실시예에서는 상기 기공이 예를 들면 공경 분포와 같은 측정 목적에서, 구체(sphere)로 어렵잖지만, 반드시 구형일 필요는 없음을 이해해야 한다.

[0032] 일 실시예에서, 제1 미세 다공층 물질(및 그에 따라 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 적어도 제1층)은 공경 분포 곡선에서 약 0.01 μm 내지 약 0.08 μm 의 공경에서 메인 피크를 가지는 치밀 영역(dense domain)과, 약 0.08 μm 내지 약 1.5 μm 의 공경에서 하나 이상의 서브-피크를 가지는 조대 영역(coarse domain)을 포함한다. 또 다른 실시예에서, 제1 미세 다공층 물질은 공경 분포 곡선에서, 약 0.08 μm 이상 1.5 μm 미만에서 메인 피크를 가지는 치밀 영역을 포함한다. 조대 영역의 기공 체적(서브-피크로부터 계산된 값)에 대한 치밀 영역의 기공 체적(메인 피크로부터 계산된 값)의 비는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 약 0.5 내지 약 49 범위일 수 있다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 3층막인 실시예에서, 제1 미세 다공층/제2 미세 다공층/제3 미세 다공층의 분수로 표현된 두께 비는 예를 들면 약 1/(0.015~0.95)/1(여기서, 제1층과 제3층은 1로 표준화한 두께를 가짐)일 수 있다.

[0033] 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 투과성, 기계적 강도, 열 수축 내성, 벨트다운 특성, 전해액 흡수성 및 내압축 특성이 적절히 밸런스를 이룬 것이다.

[0034] 일 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 약 $3 \times 10^2 \text{ nm}$ 이상의 표면 조도(roughness)를 가진다. 표면 조도가 이 범위 내이면, 폴리올레핀 미세 다공막이 전채용 세퍼레이터로서 사용될 때, 상기 미세 다공막은 전해액과의 비교적 큰 접촉 면적을 가지며, 이에 따라 비교적 높은 전해액 흡수성을 얻을 수 있다.

[0035] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제1 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 제1 폴리올레핀 용액 및 제2 폴리올레핀 용액을 제조한 다음, 하나 이상의 다이를 통해 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 압출하는 단계를 포함한다. 제1 폴리올레핀 용액은 제1 성막용 용매 및 제1 폴리올레핀 조성물을 포함한다. 제1 및 제2 폴리올레핀 조성물은 폴리에틸렌을 함유하고, 일반적으로는, 예를 들어 폴리에틸렌, 및 선택적으로 폴리프로필렌 및 기타 물질 종을 함유하는 하나 이상의 수지로부터 제조된다. 따라서, 일 실시예에서 제1 폴리올레핀 조성물은 HDPE와 HMWPE 수지를 혼합함으로써 제조되고, 여기서 제1 폴리올레핀 조성물은 제1 폴리에틸렌 조성물의 질량을 기준으로 7질량% 미만의 UHMWPE를 함유한다. 제2 폴리에틸렌 조성물은 UHMWPE 수지와 선택적으로 HDPE 수지를 혼합함으로써 제조된다. 제2 폴리올레핀 조성물은 제2 폴리에틸렌 조성물의 질량을 기준으로 8질량% 이상의 UHMWPE를 함유한다. 제1 폴리올레핀 조성물에서 사용되는 UHMWPE 수지와 HDPE 수지는 제2 폴리올레핀 조성물에서 사용되는 UHMWPE 수지와 HDPE 수지와 동일하지 않아도 된다.

[0036] 일 실시예에서, 본 발명은, (1) 제1 폴리올레핀 조성물과 성막용 용매를 혼합(예; 용융 혼련(melt-blending)에 의해)하여 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 제2 폴리올레핀 조성물과 성막용 용매를 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (3) 하나 이상의 다이를 통해 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 압출(바람직하게는 동시에)하여 압출물(extrudate)을 형성하는 단계, (4) 상기 압출물을 냉각하여 겔상 다층 시트를 형성하는 단계, (5) 상기 겔상 다층 시트로부터 성막용 용매를 제거하여 용매 제거된 겔상 시트를 형성하는 단계, 및 (6) 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하기 위해 상기 용매 제거된 겔상 시트를 건조하는 단계를 포함하는, 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제1 제조 방법에 관한 것이다. 상기 단계(3)에서, 상기 압출 공정은 (a) 상기 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제1 다이를 통해 압출하는 단계, (b) 상기 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제2 다이를 통해 공압출하는 단계, 및 (c) 상기 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제3 다이를 통해 공압출하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 압출물은 상기 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 제1층과 제3층, 및 상기 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 제2층을 포함하는 다층 압출물이고, 상기 제2층은 상기 제1층과 제3층 사이에 위치한다. 필요할 경우, 단계(4)와 (5) 사이에 선택적 연신 단계(7) 및 선택적 고온 용매 처리 단계(8) 등을 수행할 수 있다. 필요할 경우, 상기 단계(6) 후에, 선택적인 다층 미세 다공막의 연신 단계(9), 선택적인 열처리 단계(10), 선택적인 전리 방사선(ionizing radiation)에 의한 가교 처리 단계(11), 및 선택적인 친수성 처리 단계(12) 등을 수행할 수 있다. 선택적 단계들의 순서는 특별히 한정되지는 않는다.

[0037] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제2 제조 방법에 관한 것이다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제2 제조 방법은, (1) 제1 폴리올레핀 조성물과 제1 성막용 용매를 혼합(예; 용융 혼련에 의해)하여 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 제2 폴리올레핀 조성물과 제2 성막용 용매를 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (3) 제1 다이를 통해 상기 제1 폴리올레핀 용액을 압출하고 제2 다이를 통해

상기 제2 용액을 압출한 다음, 압출된 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 적층하여 다층 압출물을 형성하는 단계, (4) 상기 다층 압출물을 냉각하여 겔상 다층 시트를 형성하는 단계, (5) 상기 겔상 다층 시트로부터 성막용 용매를 제거하여 용매 제거된 겔상 시트를 형성하는 단계, 및 (6) 다층 미세 다공막을 형성하기 위해 상기 용매 제거된 겔상 시트를 건조하는 단계를 포함한다. 상기 단계(3)에서, 상기 압출 공정은 (a) 상기 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제1 다이를 통해 압출하여 제1 압출물을 제조하는 단계, (b) 상기 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제2 다이를 통해 압출하여 제2 압출물을 제조하는 단계, 및 (c) 상기 제1 폴리올레핀 용액 또는 제2 폴리올레핀 용액 중 어느 하나의 적어도 일부를 제3 다이를 통해 압출하여 제3 압출물을 제조하는 단계, 및 이어서 상기 제1, 제2 및 제3 압출물을 적층하여, 상기 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 제1층과 제3층, 및 상기 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 제2층을 포함하는 다층 압출물을 제조하는 단계를 포함할 수 있고, 상기 제2층은 상기 제1층과 제3층 사이에 위치한다. 필요할 경우, 단계(4)와 (5) 사이에 선택적 연신 단계(7) 및 선택적 고온 용매 처리 단계(8) 등을 수행할 수 있다. 상기 단계(6) 후에, 선택적인 다층 미세 다공막의 연신 단계(9), 선택적인 열처리 단계(10), 선택적인 전리 방사선에 의한 가교 처리 단계(11), 및 선택적인 친수성 처리 단계(12) 등을 수행할 수 있다.

[0038] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제3 제조 방법에 관한 것이다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제3 제조 방법은, (1) 제1 폴리올레핀 조성물과 성막용 용매를 혼합(예; 용융 혼련에 의해)하여 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 제2 폴리올레핀 조성물과 제2 성막용 용매를 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (3) 하나 이상의 제1 다이를 통해 상기 제1 폴리올레핀 용액을 압출하여 하나 이상의 제1 압출물을 형성하는 단계, (4) 하나 이상의 제2 다이를 통해 상기 제2 폴리올레핀 용액을 압출하여 하나 이상의 제2 압출물을 형성하는 단계, (5) 상기 제1 및 제2 압출물을 냉각하여 하나 이상의 제1 겔상 시트와 하나 이상의 제2 겔상 시트를 형성하는 단계, (6) 상기 제1 및 제2 겔상 시트를 적층하여 다층 겔상 시트를 형성하는 단계, (7) 얻어진 상기 겔상 다층 시트로부터 성막용 용매를 제거하여 용매 제거된 겔상 시트를 형성하는 단계, 및 (8) 다층 미세 다공막을 형성하기 위해 상기 용매 제거된 겔상 시트를 건조하는 단계를 포함한다. 상기 단계(3)~(6)은, (3) 상기 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제1 다이 및 제3 다이를 통해 압출하여 제1 압출물 및 제3 압출물을 제조하는 단계, (4) 상기 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제2 다이를 통해 압출하여 제2 압출물을 제조하는 단계, (5) 상기 제1, 제2, 및 제3 압출물을 냉각하여 제1, 제2 및 제3 겔상 시트를 형성하는 단계, 및 (6) 상기 제1, 제2, 및 제3 겔상 시트를 적층하여 다층 겔상 시트를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 필요할 경우, 단계(5)와 (6) 사이, 또는 단계(6)와 (7) 사이에 선택적 연신 단계(9) 및 선택적 고온 용매 처리 단계(10) 등을 수행할 수 있다. 상기 단계(8) 후에, 선택적인 다층 미세 다공막의 연신 단계(11), 선택적인 열처리 단계(12), 선택적인 전리 방사선에 의한 가교 처리 단계(13), 및 선택적인 친수성 처리 단계(14) 등을 수행할 수 있다.

[0039] 상기 제3 제조 방법과 제2 제조 방법간의 주된 차이는 적층 단계와 냉각 단계의 순서이다. 제2 제조 방법에서, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 적층하는 단계는 냉각 단계 이전에 수행된다. 제3 제조 방법에서는, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액은 적층 단계 이전에 냉각된다.

[0040] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제4 제조 방법에 관한 것이다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제3 제조 방법은, (1) 제1 폴리올레핀 조성물과 성막용 용매를 혼합(예; 용융 혼련에 의해)하여 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 제2 폴리올레핀 조성물과 제2 성막용 용매를 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (3) 하나 이상의 제1 다이를 통해 상기 제1 폴리올레핀 용액을 압출하여 하나 이상의 제1 압출물을 형성하는 단계, (4) 하나 이상의 제2 다이를 통해 상기 제2 폴리올레핀 용액을 압출하여 하나 이상의 제2 압출물을 형성하는 단계, (5) 상기 제1 및 제2 압출물을 냉각하여 하나 이상의 제1 겔상 시트와 하나 이상의 제2 겔상 시트를 형성하는 단계, (6) 상기 제1 및 제2 겔상 시트로부터 제1 및 제2 성막용 용매를 제거하여 용매 제거된 제1 및 제2 겔상 시트를 형성하는 단계, (7) 용매 제거된 제1 및 제2 겔상 시트를 건조하여 하나 이상의 제1 폴리올레핀 막과 하나 이상의 제2 폴리올레핀 막을 형성하는 단계, 및 (8) 다층 미세 다공막을 형성하기 위해 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 미세 다공막을 적층하는 단계를 포함한다.

[0041] 상기 단계(3)~(8)은, (3) 상기 제1 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제1 다이 및 제3 다이를 통해 압출하여 제1 압출물 및 제3 압출물을 제조하는 단계, (4) 상기 제2 폴리올레핀 용액의 적어도 일부를 제2 다이를 통해 압출하여 제2 압출물을 제조하는 단계, (5) 상기 제1, 제2, 및 제3 압출물을 냉각하여 제1, 제2, 및 제3 겔상 시트를 형성하는 단계, (6) 상기 제1, 제2, 및 제3 겔상 시트로부터 상기 제1 및 제2 성막용 용매를 제거하는 단계, (7) 상기 용매 제거된 제1, 제2, 및 제3 겔상 시트를 건조하여 제1, 제2, 및 제3 폴리올레핀 미세 다공막을 형성하는 단계, 및 (8) 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하기 위해 상기 제1, 제2, 및 제3 폴리올레핀 미

세 다공막을 적층하는 단계를 포함할 수 있다. 필요할 경우, 단계(5)와 (6) 사이에 연신 단계(9), 고온 용매 처리 단계(10) 등을 수행할 수 있다. 필요할 경우, 단계(7)와 (8) 사이에 연신 단계(11), 고온 용매 처리 단계(12) 등을 수행할 수 있다. 상기 단계(8) 후에, 필요할 경우, 다층 미세 다공막의 연신 단계(13), 열처리 단계(14), 전리 방사선에 의한 가교 처리 단계(15), 및 친수성 처리 단계(16) 등을 수행할 수 있다.

하기는 본 발명의 바람직한 실시예이다:

- (1) 제1 폴리올레핀 용액이 초고분자량 폴리에틸렌을 함유하고 있지 않은, 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법.
- (2) 제2 폴리올레핀 조성물이 고밀도 폴리에틸렌 및 초고분자량 폴리에틸렌을 포함하는, 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법.
- (3) 제1 및 제2 폴리프로필렌이 독립적으로 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 범위의 분자량을 가지는 폴리프로필렌으로부터 선택되는, 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법.
- (4) 제1 성막용 용매가, (i) 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소; (ii) 상기 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소의 비등점과 대등한 비등점을 가진 미네랄 오일 증류액; (iii) 스테아릴 알코올, (iv) 세틸 알코올, 및 (v) 파라핀 왁스 중 하나 이상을 포함하는, 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법.
- (5) 제2 성막용 용매가, (i) 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소; (ii) 상기 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소의 비등점과 대등한 비등점을 가진 미네랄 오일 증류액; (iii) 스테아릴 알코올, (iv) 세틸 알코올, 및 (v) 파라핀 왁스 중 하나 이상을 포함하는, 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법.

전술한 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 의해 제조되는, 본 발명에 따른 전지용 세퍼레이터.

상기 세퍼레이터에 의해 제조되는, 본 발명에 따른 전지. 상기 전지는 음극, 양극, 및 상기 음극과 양극 사이에 위치한 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 포함하는 하나 이상의 세퍼레이터를 함유할 수 있다. 상기 전지는 2차 전지일 수 있다. 상기 전지는 리튬-이온 2차 전지일 수 있다.

또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 전지를 전하의 소스(source) 또는 싱크(sink)로서 이용하는 방법에 관한 것이다.

실시예

- [0044] [1] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 조성
- [0045] 일 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 2개의 층을 포함한다. 제1층(예를 들면, 막의 최상층 또는 상부층)은 제1 미세 다공층 물질을 포함하고, 제2층(예를 들면, 막의 저면층 또는 하부층)은 제2 미세 다공층 물질을 포함한다. 예를 들어, 상기 막은 위에서 보았을 때 막의 횡단 및 기계(길이) 방향에 대해 대략 수직인 축상에서, 저면 평면상 층이 최상층에 의한 시야로부터 가려진 상태로 평면상 최상층을 가질 수 있다. 또 다른 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 3개 이상의 층을 포함하고, 외부층("표면" 또는 "스킨"층이라고도 함)은 제1 미세 다공층 물질을 포함하고, 하나 이상의 중간층은 제2 미세 다공층 물질을 포함한다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 2개 층을 포함하는 관련된 실시예에서, 제1층은 필수적으로 제1 미세 다공층 물질로 구성되고, 제2층은 필수적으로 제2 미세 다공층 물질로 구성된다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 3개 이상의 층을 포함하는 관련된 실시예에서, 외부층은 필수적으로 제1 미세 다공층 물질로 구성되고, 하나 이상의 중간층은 필수적으로 제2 미세 다공층 물질로 구성된다.
- [0046] 제1 및 제2 미세 다공층 물질은 폴리에틸렌을 함유한다. 이하에서, 제1 및 제2 미세 다공층 물질을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0047] A. 제1 미세 다공층 물질
- [0048] 일 실시예에서, 제1 미세 다공층 물질은,
- [0049] (i) Mw가 1×10^6 미만인 제1 폴리에틸렌;
- [0050] (ii) 상기 제1 폴리에틸렌 및 Mw가 약 1×10^6 이상인 제2 폴리에틸렌, 여기서 상기 제2 폴리에틸렌은 상기 제1 및 제2 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 약 7질량% 이하의 양으로 존재함;

- [0051] (iii) 상기 제1 폴리에틸렌 및 제1 폴리프로필렌, 여기서 상기 폴리프로필렌의 양은 상기 제1 폴리에틸렌 및 상기 제1 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 약 25질량% 이하임; 또는
- [0052] (iv) 상기 제1 폴리에틸렌, 상기 제2 폴리에틸렌 및 상기 제1 폴리프로필렌, 여기서 상기 제1 폴리프로필렌은 상기 제1 폴리에틸렌, 상기 제2 폴리에틸렌 및 상기 제1 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 약 25질량% 이하의 양으로 존재함.
- [0053] 일 실시예에서, 제1 미세 다공층 물질(및 그에 따라, 폴리올레핀 2층 미세 다공막의 제1층 및 폴리올레핀 3층 미세 다공층의 제1 및 제3층)은, 공경 분포 곡선에서 0.01 μ m 내지 0.08 μ m 범위에서 메인 피크를 가지는 비교적 치밀한 영역과, 0.08 μ m 내지 1.5 μ m 범위에서 하나 이상의 서브-피크를 가지는 비교적 조대 영역을 나타내는 공경 분포를 특징으로 한다.
- [0054] 조대 영역의 기공 체적(서브-피크로부터 계산된 값)에 대한 치밀 영역의 기공 체적(메인 피크로부터 계산된 값)의 비는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 약 0.5 내지 약 49 범위일 수 있다. 일반적으로, 치밀 영역과 조대 영역은 불규칙하게 얽혀 있어 길이 방향 및 횡 방향에서 볼 때 제1 미세 다공층의 임의의 단면에서 혼성 구조를 형성한다.
- [0055] 제1 미세 다공층 물질은 제2 폴리에틸렌을 함유할 수 있다. 제1 미세 다공층 물질의 질량을 기준으로 7질량%를 초과하지 않는다면, 제1 미세 다공층 물질에서의 제2 폴리에틸렌의 양은 특별히 한정되지 않는다. 제1 미세 다공층 물질에서의 제2 폴리에틸렌(존재할 경우)의 양이 7질량%보다 많으면, 혼성 구조를 나타내는 제1 미세 다공층 물질을 제조하기가 더 어려울 수 있다.
- [0056] 제1 미세 다공층 물질에서의 폴리올레핀의 Mw는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 약 1×10^6 이하일 수 있다. 일 실시예에서, 제1 미세 다공층 물질에서의 폴리올레핀의 Mw는 약 1×10^5 내지 약 1×10^6 , 또는 약 2×10^5 내지 약 1×10^6 이다. 제1층 물질에서의 폴리올레핀의 Mw가 1×10^6 보다 크면, 혼성 구조를 나타내는 제1 미세 다공층 물질을 제조하기가 더 어려울 수 있다. 제1층 물질에서의 폴리올레핀의 Mw가 1×10^5 미만이면, 연신 시 파괴되거나 인열되지 않는 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어렵다.
- [0057] 제1층 물질이 폴리프로필렌을 함유할 때, 폴리프로필렌의 양은, 예를 들면 제1 미세 다공층 물질의 100질량%를 기준으로, 약 25질량% 이하, 또는 약 2질량% 내지 약 15질량% 범위, 또는 약 3질량% 내지 약 10질량% 범위일 수 있다.
- [0058] B. 제2 미세 다공층 물질
- [0059] 일 실시예에서, 제2 미세 다공층 물질은,
- [0060] (i) Mw가 약 1×10^6 이상인 제4 폴리에틸렌;
- [0061] (ii) Mw가 1×10^6 미만인 제3 폴리에틸렌 및 상기 제4 폴리에틸렌, 여기서 상기 제4 폴리에틸렌은 상기 제3 및 제4 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 약 8질량% 이상의 양으로 존재함;
- [0062] (iii) 상기 제4 폴리에틸렌 및 제2 폴리프로필렌, 여기서 상기 제2 폴리프로필렌은 상기 제4 폴리에틸렌 및 상기 제2 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 약 25질량% 이하의 양으로 존재함; 또는
- [0063] (iv) 상기 제3 폴리에틸렌, 상기 제4 폴리에틸렌 및 상기 제2 폴리프로필렌, 여기서 상기 제2 폴리프로필렌은 상기 제3 폴리에틸렌, 상기 제4 폴리에틸렌 및 상기 제2 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 약 25질량% 이하의 양으로 존재하고, 상기 제4 폴리에틸렌은 상기 제3 및 제4 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 약 8질량% 이상의 양으로 존재함.
- [0064] 일 실시예에서, 상기 제2 미세 다공층 물질에서의 상기 제2 폴리에틸렌의 양은 상기 제2 미세 다공층 물질 중의 폴리에틸렌의 총량 100질량%를 기준으로, 약 8질량% 이상이다. 이 양이 8질량% 미만이면, 비교적 강한 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어려울 수 있다. 이 양은 특별히 한정되지 않고(약 8질량% 이상인 경우), 예를 들면 20질량% 이상, 또는 약 25질량% 이상일 수 있다.
- [0065] 상기 제2 미세 다공층 물질이 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 포함하는 실시예에서, 폴리프로필렌의 양은, 예를 들면, 제2 미세 다공층 물질의 100질량%를 기준으로 약 25질량% 이하일 수 있다. 이 양이 25질량%보다 많으면, 비교적 강한 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어렵다. 선택적으로, 상기 제2 미세 다공층 물질

중의 폴리프로필렌의 양이, 예를 들면 약 2질량% 내지 약 15질량%, 또는 약 3질량% 내지 약 10질량%이다.

[0066] C. 제1 폴리에틸렌

[0067] 일 실시예에서, 제1 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 폴리에틸렌이다. 예를 들면, 제1 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌, 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상일 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 고밀도 폴리에틸렌의 Mw는, 예를 들면 약 1×10^5 내지 약 5×10^5 , 또는 약 2×10^5 내지 약 4×10^5 일 수 있다. 일 실시예에서, 제1 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 호모폴리머 또는 (ii) 에틸렌과, 전형적으로는 에틸렌의 양에 비해 상대적으로 적은 양의, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1 등과 같은 제3 α -올레핀과의 코폴리머 중 하나 이상이다. 상기 코폴리머는 단일-자리(single-site) 촉매를 이용하여 제조될 수 있다.

[0068] D. 제2 폴리에틸렌

[0069] 제2 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^6 이상인 폴리에틸렌이다. 일 실시예에서, 제2 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 호모폴리머 또는 (ii) 에틸렌과, 전형적으로는 에틸렌의 양에 비해 상대적으로 적은 양으로 존재하는, 제4 α -올레핀과의 코폴리머 중 하나 이상이다. 제4 α -올레핀은, 예를 들면, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 또는 스티렌 중 하나 이상일 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 제2 폴리에틸렌의 Mw는, 예를 들면 약 1×10^6 내지 약 15×10^6 , 또는 약 1×10^6 내지 약 5×10^6 , 또는 약 1×10^6 내지 약 3×10^6 일 수 있다.

[0070] E. 제3 폴리에틸렌

[0071] 일 실시예에서, 제3 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^4 내지 약 5×10^5 인 폴리에틸렌이다. 예를 들면, 제3 폴리에틸렌은 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지형 저밀도 폴리에틸렌, 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌 중 하나 이상일 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 고밀도 폴리에틸렌의 Mw는, 예를 들면 약 1×10^5 내지 약 5×10^5 , 또는 약 2×10^5 내지 약 4×10^5 일 수 있다. 일 실시예에서, 제3 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 호모폴리머 또는 (ii) 에틸렌과, 전형적으로는 에틸렌의 양에 비해 상대적으로 적은 양의, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1 등과 같은 제3 α -올레핀과의 코폴리머 중 하나 이상이다. 상기 코폴리머는 단일-자리 촉매를 이용하여 제조될 수 있다. 제3 폴리에틸렌은 제1 폴리에틸렌과 동일할 수도 있지만, 반드시 동일할 필요는 없다.

[0072] F. 제4 폴리에틸렌

[0073] 제4 폴리에틸렌은 Mw가 약 1×10^6 이상인 폴리에틸렌이다. 일 실시예에서, 제4 폴리에틸렌은 (i) 에틸렌 호모폴리머 또는 (ii) 에틸렌과, 전형적으로는 에틸렌의 양에 비해 상대적으로 적은 양으로 존재하는, 제4 α -올레핀과의 코폴리머 중 하나 이상이다. 제4 α -올레핀은, 예를 들면, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 또는 스티렌 중 하나 이상일 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 제4 폴리에틸렌의 Mw는, 예를 들면 약 1×10^6 내지 약 15×10^6 , 또는 약 1×10^6 내지 약 5×10^6 , 또는 약 1×10^6 내지 약 3×10^6 일 수 있다. 제4 폴리에틸렌은 제2 폴리에틸렌과 동일할 수도 있지만, 반드시 동일할 필요는 없다.

[0074] G. 제1 폴리프로필렌

[0075] 제1 미세 다공층 물질은 선택적으로 제1 폴리프로필렌을 포함할 수 있다. 상기 폴리프로필렌은, 예를 들면, (i) 프로필렌 호모폴리머 또는 (ii) 프로필렌과 제5 올레핀과의 코폴리머 중 하나 이상일 수 있다. 상기 코폴리머는 랜덤 또는 블록 코폴리머일 수 있다. 제5 올레핀은, 예를 들면, 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌, 등과 같은 하나 이상의 α -올레핀; 및 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 등과 같은 디올레핀일 수 있다. 상기 코폴리머에서의 제5 올레핀의 양은, 내열성, 내압축성, 열 수축 내성 등과 같은 다층 미세 다공막의 특성에 악영향을 주지 않는 범위인 것이 바람직하다. 예를 들면, 제5 올레핀의 양은 코폴리머 전체 100몰%를 기준으로 10몰% 미만일 수 있다.

[0076] H. 제2 폴리프로필렌

- [0077] 제2 미세 다공층 물질은 선택적으로 제2 폴리프로필렌을 포함할 수 있다. 상기 폴리프로필렌은, 예를 들면, (i) 프로필렌 호모폴리머 또는 (ii) 프로필렌과 제5 올레핀과의 코폴리머 중 하나 이상일 수 있다. 상기 코폴리머는 랜덤 또는 블록 코폴리머일 수 있다. 제5 올레핀은, 예를 들면, 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌, 등과 같은 하나 이상의 α -올레핀; 및 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 등과 같은 디올레핀일 수 있다. 상기 코폴리머에서의 제5 올레핀의 양은, 내열성, 내압축성, 열 수축 내성, 등과 같은 다층 미세 다공막의 특성에 악영향을 주지 않는 범위인 것이 바람직하다. 예를 들면, 제5 올레핀의 양은 코폴리머 전체 100몰%를 기준으로 10몰% 미만일 수 있다. 제2 폴리프로필렌은 제1 폴리프로필렌과 동일할 수도 있지만, 반드시 동일할 필요는 없다.
- [0078] I. 제7 폴리올레핀
- [0079] 제1, 제2, 제3, 및 제4 폴리에틸렌, 그리고 제1 및 제2 폴리프로필렌에 추가하여, 상기 제1층 및 제2층 물질 각각은 선택적으로, 제7 폴리올레핀으로 구분되는 하나 이상의 부가적 폴리올레핀을 함유할 수 있으며, 이 폴리올레핀은, 예를 들면, 폴리부텐-1, 폴리펜텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리헥센-1, 폴리옥텐-1, 폴리비닐 아세테이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리스티렌 및 에틸렌· α -올레핀 코폴리머(에틸렌-프로필렌 코폴리머는 제외) 중 하나 이상일 수 있다. 제7 폴리올레핀이 존재하는 실시예에서, 제7 폴리올레핀은, 예를 들면 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 범위의 Mw를 가질 수 있다. 상기 제7 폴리올레핀에 추가하여, 또는 상기 제7 폴리올레핀 이외에, 상기 제1 및 제2 미세 다공층 물질은, 예를 들어 약 1×10^3 내지 약 1×10^4 범위의 Mw를 가진 폴리에틸렌 왁스를 추가로 포함할 수 있다. 사용될 경우, 이들 물질의 중은 다층 미세 다공막의 요망되는 성질(예컨대, 펄트다운, 셋다운, 등)을 저하시키는 양 미만으로 존재해야 한다. 제7 폴리올레핀이 폴리부텐-1, 폴리펜텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리헥센-1, 폴리옥텐-1, 폴리비닐 아세테이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 및 폴리스티렌 중 하나 이상일 때, 제7 폴리올레핀은 호모폴리머일 필요는 없고, 다른 α -올레핀을 함유하는 코폴리머일 수 있다.
- [0080] [2] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조에 사용되는 물질의 조성
- [0081] 일 실시예에서, 제1 미세 다공층 물질은 제1 폴리올레핀 용액으로부터 제조된다. 제1 폴리올레핀 용액은 제1 폴리올레핀 조성물 및 제1 성막용 용매를 포함한다. 제1 폴리올레핀 조성물은 제1 수지(들)로부터 제조된다. 마찬가지로, 제2 폴리올레핀 용액은 제2 폴리올레핀 조성물 및 제2 성막용 용매를 포함한다. 제1 폴리올레핀 조성물은 제1 수지(들)로부터 제조된다. 이러한 조성에 대해 이하에서 보다 상세히 설명한다.
- [0082] A. 제1 폴리올레핀 조성물
- [0083] 제1 폴리올레핀 조성물은 하나 이상의 폴리에틸렌으로부터, 예를 들면, 하나 이상의 폴리에틸렌 수지 형태로 제조된다. 일 실시예에서, 제1 폴리올레핀 조성물은 수지들의 혼합물일 수 있는 제1 수지로부터 제조될 수 있다. 예를 들면, 제1 폴리올레핀 조성물은 제1 수지로부터 제조되고, 상기 제1 수지는 폴리에틸렌 단독의 수지, 또는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌으로 된 수지를 포함한다. 제1 폴리올레핀 조성물은, 예를 들면, 수지(들)의 혼합 또는 용융 혼련과 같은 종래의 방법으로 제조될 수 있다.
- [0084] 1. 제1 수지
- [0085] 제1 수지는 수지들의 혼합물일 수 있다. 일 실시예에서, 제1 수지는 다음과 같은 수지들로부터 선택된다:
- [0086] (a) Mw가 1×10^6 미만인 제1 폴리에틸렌;
- [0087] (b) 상기 제1 폴리에틸렌 및 Mw가 1×10^6 이상인 제2 폴리에틸렌, 여기서 제2 폴리에틸렌은 상기 제1 및 제2 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 약 7질량%를 초과하지 않는 양으로 존재함;
- [0088] (c) 상기 제1 폴리에틸렌 및 제1 폴리프로필렌, 여기서 제1 폴리프로필렌의 양은 제1 폴리에틸렌 및 제1 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 약 25질량%를 초과하지 않는 범위임; 또는
- [0089] (d) 상기 제1 폴리에틸렌, 상기 제2 폴리에틸렌 및 상기 제1 폴리프로필렌, 여기서 제1 폴리프로필렌은 제1 폴리에틸렌, 제2 폴리에틸렌 및 제1 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 약 25질량%를 초과하지 않는 양으로 존재하고, 제2 폴리에틸렌은 상기 제1 및 제2 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 약 7질량%를 초과하지 않는 양으로 존재함.
- [0090] 일 실시예에서, 제1 수지는 폴리에틸렌만을 함유한다. 즉, 일 실시예에서, 제1 수지는 필수적으로 폴리에틸렌

으로 구성된다.

- [0091] (1) 제1 폴리올레핀 조성물의 제조에 사용되는 폴리에틸렌 수지
- [0092] 일 실시예에서, 제1 수지에서의 제1 및 제2 폴리에틸렌은 앞서서 섹션 [1]에 기재된 제1 및 제2 폴리에틸렌과 일반적으로 동일하다. 제2 폴리에틸렌은, 제1 수지에서의 폴리에틸렌의 총량을 기준으로 약 7질량%를 초과하지 않는 양으로 제1 수지에 존재한다. 제1 수지에 존재하는 제2 폴리에틸렌의 양이 7질량%보다 많으면, 제1 미세 다공층 물질에서 혼성 구조를 나타내는 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어려울 수 있다. 제2 폴리에틸렌의 양은 바람직하게는 5질량% 이하 또는 3질량% 이하이다. 제1 수지의 나머지는, 예를 들면, 제1 폴리에틸렌 및/또는 제1 폴리프로필렌의 수지일 수 있다.
- [0093] 제1 수지에서의 폴리에틸렌의 Mw는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 약 1×10^6 이하, 또는 약 1×10^5 내지 약 1×10^6 , 또는 약 2×10^5 내지 약 1×10^6 범위일 수 있다. 제1 수지에서의 폴리에틸렌의 Mw가 약 1×10^6 보다 크면, 혼성 구조를 특징으로 하는 제1 층 물질을 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어려울 수 있다. 제1 폴리에틸렌 조성물의 Mw가 약 1×10^5 미만이면, 파괴되거나 인열되지 않고 연신될 수 있는 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어려울 수 있다.
- [0094] (2) 제1 폴리올레핀 조성물의 제조에 사용되는 폴리프로필렌 수지
- [0095] 제1 폴리올레핀 조성물이 폴리에틸렌의 수지와 폴리프로필렌의 수지로부터 제조될 때, 제1 폴리올레핀 조성물에서의 폴리프로필렌의 양은 제1 폴리올레핀 조성물의 100질량%를 기준으로 일반적으로 약 25질량%를 초과하지 않는다. 폴리프로필렌의 양이 약 25질량%를 초과하면, 충분한 기계적 강도를 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어려울 수 있다. 제1 폴리올레핀 조성물에서의 폴리프로필렌의 양은, 예를 들면, 약 15질량% 이하, 또는 약 10질량% 이하일 수 있다.
- [0096] 제1 수지에서의 폴리프로필렌의 형태는 특별히 한정되지 않고, 프로필렌 호모폴리머 또는 프로필렌과 제3 α -올레핀 및/또는 디올레핀의 코폴리머, 또는 이것들의 혼합물일 수 있다. 예를 들면, 일 실시예에서, 상기 폴리프로필렌은 호모폴리머이다. 상기 폴리프로필렌이 코폴리머일 때, 상기 코폴리머는 랜덤 또는 블록 코폴리머일 수 있다. 제3 올레핀은 프로필렌이 아니고, 예를 들면, 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 등 중의 하나 이상; 및 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 등과 같은 디올레핀일 수 있다. 제3 올레핀의 양은 특별히 한정되지 않고, 내열성, 내압축성, 열 수축 내성과 같은 폴리프로필렌의 바람직한 특성을 저하시키지 않는 임의의 양일 수 있다. 일 실시예에서, 제3 올레핀의 양은 폴리프로필렌 코폴리머 100몰%를 기준으로 10질량% 미만이다.
- [0097] 상기 폴리프로필렌의 Mw는 특별히 한정되지는 않는다. 일 실시예에서, 상기 Mw는 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 , 또는 약 3×10^5 내지 약 3×10^6 이다. 폴리프로필렌의 분자량 분포(Mw/Mn)는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 약 1.01 내지 약 100, 또는 약 1.1 내지 약 50 범위일 수 있다.
- [0098] B. 제2 폴리올레핀 조성물
- [0099] 제2 폴리올레핀 조성물은 하나 이상의 폴리에틸렌으로부터, 예를 들면 하나 이상의 폴리에틸렌 수지의 형태로 제조된다. 일 실시예에서, 제2 폴리올레핀 조성물은 제2 수지 또는 수지들의 혼합물로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 제2 폴리올레핀 조성물은, 폴리에틸렌 단독의 수지, 또는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 수지를 포함하는 제2 수지로부터 제조된다. 제2 폴리올레핀 조성물은 건식 혼합 또는 수지(들)의 용융 혼련과 같은 종래의 방법으로 제조될 수 있다.
- [0100] 1. 제2 수지
- [0101] 제1 수지와 마찬가지로, 제2 수지는 수지들의 혼합물일 수 있다. 일 실시예에서, 제2 수지는 다음과 같은 수지로부터 선택된다:
- [0102] (a) Mw가 1×10^6 이상인 제4 폴리에틸렌;
- [0103] (b) Mw가 1×10^6 미만인 제3 폴리에틸렌 및 상기 제4 폴리에틸렌, 여기서 제4 폴리에틸렌은 상기 제3 및 제4 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 약 8질량% 이상의 양으로 존재함;

- [0104] (c) 상기 제4 폴리에틸렌 및 제2 폴리프로필렌, 여기서 제2 폴리프로필렌은 제4 폴리에틸렌 및 제2 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 약 25질량%를 초과하지 않는 양으로 존재함; 또는
- [0105] (d) 상기 제3 폴리에틸렌, 상기 제4 폴리에틸렌 및 상기 제2 폴리프로필렌, 여기서 제2 폴리프로필렌은 제3 폴리에틸렌, 제4 폴리에틸렌 및 제2 폴리프로필렌의 합계 질량을 기준으로 약 25질량%를 초과하지 않는 양으로 존재하고, 제4 폴리에틸렌은 상기 제3 및 제4 폴리에틸렌의 합계 질량을 기준으로 약 8질량% 이상의 양으로 존재함.
- [0106] 일 실시예에서, 제2 수지는 폴리에틸렌만을 함유한다. 즉, 일 실시예에서, 제2 수지는 필수적으로 폴리에틸렌으로 구성된다.
- [0107] (1) 제2 폴리올레핀 조성물의 제조에 사용되는 폴리에틸렌 수지
- [0108] 일 실시예에서, 제2 수지에서의 제3 및 제4 폴리에틸렌은 앞서서 섹션 [1]에 기재된 제1 및 제2 폴리에틸렌과 일반적으로 동일하다. 제2 수지에서의 제4 폴리에틸렌의 양이 제2 수지의 질량 기준으로 8질량% 미만이면, 비교적 강한 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어려울 수 있다. 일 실시예에서, 제4 폴리에틸렌의 양은, 예를 들면, 제2 수지의 질량 기준으로 약 20질량% 이상, 또는 약 25질량% 이상이다.
- [0109] 일 실시예에서, 제2 수지는 폴리에틸렌만을 함유한다. 즉, 일 실시예에서, 제2 수지는 필수적으로 폴리에틸렌으로 구성된다.
- [0110] (2) 제2 폴리올레핀 조성물의 제조에 사용되는 폴리프로필렌 수지
- [0111] 제2 폴리올레핀 조성물이 폴리에틸렌의 수지 및 폴리프로필렌의 수지로부터 제조될 때, 제2 폴리올레핀 조성물에서의 폴리프로필렌의 양은 일반적으로, 제2 폴리올레핀 조성물의 100질량%를 기준으로 약 25질량%를 초과하지 않는다. 상기 폴리프로필렌의 양이 약 25질량%를 초과하면, 충분한 기계적 강도를 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어려울 수 있다. 제2 폴리올레핀 조성물에서의 폴리프로필렌의 양은, 예를 들면, 약 15질량% 이하, 또는 약 10질량% 이하일 수 있다.
- [0112] 제2 수지에서의 폴리프로필렌의 형태는 특별히 한정되지 않고, 프로필렌 호모폴리머 또는 프로필렌과 제3 α -올레핀 및/또는 디올레핀의 코폴리머, 또는 이것들의 혼합물일 수 있다. 예를 들면, 일 실시예에서, 상기 폴리프로필렌은 호모폴리머이다. 상기 폴리프로필렌이 코폴리머일 때, 상기 코폴리머는 랜덤 또는 블록 코폴리머일 수 있다. 제3 올레핀은 프로필렌이 아니고, 예를 들면, 에틸렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 등 중의 하나 이상, 및 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 등과 같은 디올레핀일 수 있다. 제3 올레핀의 양은 특별히 한정되지 않고, 내열성, 내압 특성, 열 수축 내성과 같은 폴리프로필렌의 바람직한 특성을 저하시키지 않는 임의의 양일 수 있다. 일 실시예에서, 제3 올레핀의 양은 폴리프로필렌 코폴리머 100몰%를 기준으로 10질량% 미만이다.
- [0113] 상기 폴리프로필렌의 Mw는 특별히 한정되지 않는다. 일 실시예에서, 상기 Mw는 약 1×10^4 내지 약 4×10^6 , 또는 약 3×10^5 내지 약 3×10^6 이다. 폴리프로필렌의 분자량 분포(Mw/Mn)는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 약 1.01 내지 약 100, 또는 약 1.1 내지 약 50 범위일 수 있다.
- [0114] C. 제1 및 제2 폴리올레핀 조성물에서의 폴리에틸렌의 분자량 분포(Mw/Mn)
- [0115] Mw/Mn은 분자량 분포의 척도로서; 이 값이 클수록, 분자량 분포는 더 넓다. 제1 폴리올레핀 조성물의 분자량 분포는 제2 폴리올레핀 조성물의 분자량 분포와 동일할 필요는 없다. 특별히 한정되지 않지만, 제1 폴리올레핀 조성물, 제2 폴리올레핀 조성물, 또는 그 둘 모두에서의 폴리에틸렌의 Mw/Mn은 약 5 내지 약 300, 또는 약 5 내지 약 100, 또는 약 5 내지 약 30의 범위일 수 있다. Mw/Mn이 5 미만이면, 폴리올레핀 용액을 압출하기가 더 어려울 수 있다. 반면에, Mw/Mn이 300보다 크면, 충분한 강도를 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어려울 수 있다. 폴리에틸렌(호모폴리머 또는 에틸렌· α -올레핀 코폴리머)의 Mw/Mn은 다단계 중합과 같은 종래의 방법에 의해 조절될 수 있다. 다단계 중합법은, 제1 단계에서 비교적 고분자량인 폴리머 성분을 형성하는 단계 및 제2 단계에서 비교적 낮은 분자량의 폴리머 성분을 형성하는 단계를 포함하는 2단계 중합법일 수 있다. 제1 및/또는 제2 폴리올레핀 조성물이 제1 및 제2 폴리에틸렌을 함유할 경우, Mw/Mn이 클수록, 제1 폴리에틸렌과 제2 폴리에틸렌 사이에 Mw의 차이가 더 크고, 이의 역도 마찬가지이다. 이 경우, 폴리에틸렌 조성물의 Mw/Mn은, 예를 들면, 상대적 분자량 및 제1 폴리에틸렌과 제2 폴리에틸렌의 혼합비를 조절함으로써 조절될 수 있다.

- [0116] D. 그 밖의 성분
- [0117] 상기 성분에 추가하여, 제1 및 제2 폴리올레핀 조성물은 상기 제1 내지 제4 폴리에틸렌 및 10기 제1 및 제2 폴리프로필렌 이외에도 다른 폴리올레핀을 함유할 수 있다. 예를 들면, 제1 및 제2 폴리올레핀 조성물은 170℃ 이상의 용점 또는 유리 전이 온도(Tg)를 가지는 다른 폴리올레핀 및/또는 내열성 폴리머를 함유할 수 있다. 폴리올레핀 조성물에서의 그러한 물질 중의 양은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 폴리올레핀 미세 다공막의 바람직한 특성을 유의적으로 저하시키지 않는 임의의 양일 수 있다.
- [0118] (1) 다른 폴리올레핀
- [0119] 다른 폴리올레핀은, (a) 폴리부텐-1, 폴리펜텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리헥센-1, 폴리옥텐-1, 폴리비닐 아세테이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리스티렌 및 에틸렌· α -올레핀 코폴리머로서, 각각 1×10^4 내지 4×10^6 의 Mw를 가질 수 있는 것, 및/또는 (b) 1×10^3 내지 1×10^4 의 Mw를 가지는 폴리에틸렌 왁스 중 하나 이상일 수 있다. 폴리부텐-1, 폴리펜텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리헥센-1, 폴리옥텐-1, 폴리비닐 아세테이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 및 폴리스티렌은 호모폴리머에 국한되지 않고, 다른 α -올레핀을 함유하는 코폴리머일 수 있다.
- [0120] (2) 내열성 수지
- [0121] 내열성 수지가 사용될 때, 그것의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 내열성 수지는, 예를 들면, 170℃ 이상의 용점을 가지는 결정질 수지, 170℃ 이상의 Tg를 가지는 부분 결정질 및 비정질 수지일 수 있다. 용점 및 Tg는, 예를 들면, JIS K7121에 따른 시차 주사 열량법(DSC)에 의해 판정될 수 있다. 내열성 수지의 구체예로는, 폴리부틸렌 테레프탈레이트(용점: 약 160~270℃), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(용점: 215~265℃), 폴리아릴렌 설페이트, 폴리아미드(Tg: 280℃ 이상), 폴리아미드이미드(Tg: 280℃), 폴리에테르 술폰(Tg: 223℃), 폴리에테르에테르케톤(용점: 334℃), 폴리카보네이트(용점: 220~240℃), 셀룰로스 아세테이트(용점: 220℃), 셀룰로스 트리아세테이트(용점: 300℃), 폴리술폰(Tg: 190℃), 폴리에테르이미드(용점: 216℃), 등이 포함된다.
- [0122] 다층 미세 다공막은 일반적으로, 제1 및 제2 폴리올레핀 조성물을 형성하는 데 사용되는 물질을 포함한다. 소량의 세척용 용매 및/또는 성막용 용매도, 일반적으로 폴리올레핀 미세 다공막의 중량을 기준으로 1중량% 미만의 양으로 상기 막에 존재할 수 있다. 폴리올레핀을 처리하는 동안, 소량의 분자량 저하가 일어날 수 있지만, 이것은 허용가능하다. 일 실시예에서, 처리 도중 생길 수 있는 분자량 저하로 인해 제1 또는 제2 층 물질에서의 폴리올레핀의 Mw/Mn의 값과, 제1 또는 제2 폴리올레핀 조성물의 Mw/Mn의 값의 차이가 약 10% 이하, 또는 약 1% 이하, 또는 약 0.1% 이하이다.
- [0123] [3] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법
- [0124] 일 실시예에서, 폴리올레핀 미세 다공막은 2층 막이다. 또 다른 실시예에서, 폴리올레핀 미세 다공막은 3개 이상의 층을 가진다. 간략히 설명하자면, 폴리올레핀 미세 다공막의 제조는 주로 2층 및 3층 막과 관련해서 설명되지만, 당업자라면 4층 이상을 가지는 막의 제조에도 동일한 기술을 적용할 수 있음을 인식할 것이다.
- [0125] 일 실시예에서, 3층의 폴리올레핀 미세 다공막은 폴리올레핀 미세 다공막의 외측 층을 구성하는 제1 및 제3 미세 다공층 및 상기 제1층과 제3층 사이에 위치한(그리고 선택적으로 평면상 접촉되어 있는) 제2층을 포함한다. 일 실시예에서, 제1층 및 제3층은 제1 폴리올레핀 용액으로부터 제조되고, 제2(또는 내측)층은 제2 폴리올레핀 용액으로부터 제조된다.
- [0126] A. 제1 제조 방법
- [0127] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제1 제조 방법은 (1) 제1 폴리올레핀 조성물과 성막용 용매를 혼합하여(예를 들면 용융 혼련에 의해) 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 제2 폴리올레핀 조성물과 제2 성막용 용매를 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (3) 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 하나 이상의 다이를 통해 압출시켜(바람직하게는 동시에) 압출물을 형성하는 단계, (4) 상기 압출물을 냉각하여 다층의 겔상 시트를 형성하는 단계, (5) 상기 다층의 겔상 시트로부터 성막용 용매를 제거하여 용매 제거된 겔상 시트를 형성하는 단계, 및 (6) 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하기 위해, 상기 용매 제거된 겔상 시트를 건조하는 단계를 포함한다. 선택적인 연신 단계(7), 및 선택적인 고온 용매 처리 단계(8), 등을 상기 단계(4)와 (5) 사이에 수행할 수 있다. 단계(6) 후, 다층 미세 다공막을 연신하는 선택적 단계(9), 전리 방사선에 의한 선택적 가교 처리 단계(11), 및 선택적 친수화 단계(12)를 필요할 경우 수행할 수 있다. 선택적 단계들의 순서는 특별히 한정

되지는 않는다.

- [0128] 단계 (1); 제1 폴리올레핀 용액의 제조
- [0129] 제1 폴리올레핀 조성물은, 예를 들면, 제1 폴리올레핀 용액을 제조하기 위해 적절한 성막용 용매와 혼합 또는 용융 혼련함으로써 조합시킬 수 있는 전술한 바와 같은 폴리올레핀 수지를 포함한다. 선택적으로, 제1 폴리올레핀 용액은, 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 바람직한 특성을 유의적으로 저하시키지 않는 농도 범위에서 사용된다면, 하나 이상의 산화방지제, 실리케이트 미분말(기공 형성 물질) 등과 같은 다양한 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0130] 제1 성막용 용매는 실온에서 액체인 용매가 바람직하다. 어느 이론이나 모델에 제한되려는 것은 아니지만, 제1 폴리올레핀 용액을 형성하기 위해 액체 용매를 사용하는 것은 비교적 높은 연신 비율로 겔상 시트의 연신을 수행할 수 있게 하는 것으로 생각된다. 일 실시예에서, 제1 성막용 용매는 지방족, 지환족, 또는 방향족 탄화수소 중 하나 이상, 예를 들면 노란, 데칸, 데칼린, p-크실렌, 운데칸, 도데칸, 액체 파라핀, 등; 상기 탄화수소의 비등점에 대등한 비등점을 가진 미네랄 오일 증류액(distillate); 및 디부틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트 등과 같은 실온에서 액체인 프탈레이트일 수 있다. 안정적인 액체 용매 함량을 가진 다층 겔상 시트를 얻고자 하는 실시예에서, 액체 파라핀과 같은 비휘발성 액체 용매를 단독으로, 또는 다른 용매와 조합하여 사용할 수 있다. 선택적으로는, 폴리에틸렌과 용융 혼련된 상태로 혼합될 수 있으나 실온에서는 고체인 용매를 단독으로, 또는 다른 용매와 조합하여 사용할 수 있다. 그러한 고체 용매는, 예를 들면, 스테아릴 알코올, 세틸 알코올, 파라핀 왁스 등을 포함할 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 용매가 액체 용매를 함유하지 않을 때에는 겔상 시트 또는 얻어지는 막을 균일하게 연신하기가 더 어려울 수 있다.
- [0131] 액체 용매의 점도는 중요한 파라미터는 아니다. 예를 들어, 액체 용매의 점도는 25℃에서 약 30 cSt 내지 약 500 cSt, 또는 약 30 cSt 내지 약 200 cSt일 수 있다. 점도가 중요한 파라미터는 아니라 해도, 25℃에서의 점도가 약 30 cSt 미만이면, 폴리올레핀 용액의 발포(foaming)를 막기가 더 어렵고, 이로써 블렌딩이 어려워질 수 있다. 반면에, 점도가 약 500 cSt보다 크면, 폴리올레핀 다층 미세 다공막으로부터 액체 용매를 제거하기가 더 어려울 수 있다.
- [0132] 일 실시예에서, 제1 폴리올레핀 조성물의 제조에 사용되는 수지 등은, 예를 들면, 2축 압출기 또는 믹서에서 용융 혼련된다. 예를 들면, 2축 압출기와 같은 종래의 압출기(또는 믹서 또는 믹서-압출기)는 수지 등을 혼합하여 제1 폴리올레핀 조성물을 형성하는 데 사용될 수 있다. 성막용 용매는 공정 중 임의의 편리한 시점에서 폴리올레핀 조성물에(또는 폴리올레핀 조성물의 제조에 사용되는 수지에) 첨가될 수 있다. 예를 들면, 제1 폴리올레핀 조성물과 제1 성막용 용매를 용융 혼련하는 실시예에서, 용매는 (i) 용융 혼련을 시작하기 전, (ii) 제1 폴리올레핀 조성물을 용융 혼련하는 동안, 또는 (iii) 용융 혼련 후 중 임의의 시점에서, 예를 들면, 폴리올레핀 조성물의 용융 혼련에 사용되는 압출기 구역의 하류에 위치한 제2 압출기 또는 압출기 구역에서 제1 성막용 용매를 용융 혼련된 또는 부분적으로 용융 혼련된 폴리올레핀 조성물에 공급함으로써, 폴리올레핀 조성물(또는 그것의 성분)에 첨가될 수 있다.
- [0133] 용융 혼련이 사용될 때, 용융 혼련 온도는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 제1 폴리올레핀 용액의 용융 혼련 온도는 제1 수지에서의 폴리에틸렌의 용점 T_{m1} 보다 약 10℃ 더 높은 온도 내지 T_{m1} 보다 약 120℃ 더 높은 온도 범위일 수 있다. 요약하면, 상기 범위는 $T_{m1}+10^{\circ}\text{C}$ 내지 $T_{m1}+120^{\circ}\text{C}$ 로 표현될 수 있다. 제1 수지에서의 폴리에틸렌이 약 130℃ 내지 약 140℃의 용점을 가진 실시예에서, 용융 혼련 온도는 약 140℃ 내지 약 250℃, 또는 약 170℃ 내지 약 240℃ 범위일 수 있다.
- [0134] 용융 혼련을 위해 2축 압출기와 같은 압출기가 사용될 때, 스크류 파라미터는 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들어, 스크류는 2축 압출기에서, 스크류 길이 L 대 스크류 직경 D의 비 L/D에 의해 특정될 수 있는데, 이 값은 예를 들면 약 20 내지 약 100, 또는 약 35 내지 약 70 범위일 수 있다. 이 파라미터가 특별히 한정되지 않지만, L/D가 약 20 미만이면, 2축 압출기에서 폴리올레핀 용액의 과도한 체류 시간(바람직하지 않은 분자량 저하를 초래할 수 있음)을 방지하기 위해 더 빠른 압출 속도가 필요할 수 있다. 중요한 파라미터는 아니지만, 2축 압출기의 실린더(또는 보어(bore))는 예를 들어 약 40mm 내지 약 100mm 범위의 내경을 가질 수 있다.
- [0135] 제1 폴리올레핀 용액에서 제1 폴리올레핀 조성물의 양은 특별히 한정되지는 않는다. 일 실시예에서, 제1 폴리올레핀 용액에서의 제1 폴리올레핀 조성물의 양은 폴리올레핀 용액의 중량을 기준으로 약 1중량% 내지 약 75중량%, 예컨대 약 20중량% 내지 약 70중량% 범위일 수 있다.

- [0136] 제1 미세 다공층 물질에서 혼성 구조가 소망될 때, 제1 폴리올레핀 용액에서 제1 폴리올레핀 조성물의 양이 약 25중량% 내지 약 50중량% 범위이면, 제1 미세 다공층 물질에서 혼성 구조를 형성하는 것이 더 용이하다. 선택적으로, 제1 폴리올레핀 용액에서 제1 폴리올레핀 조성물의 양은 제1 폴리올레핀 용액의 중량을 기준으로 약 25중량% 내지 약 40중량% 범위이다.
- [0137] 제1 폴리올레핀 용액에서 제1 폴리올레핀 조성물의 양이 특별히 한정되지 않지만, 그 양이 약 1중량% 미만이면, 허용가능하게 효율적인 속도로 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어려울 수 있다. 또한, 그 양이 1중량% 미만이면, 압출하는 동안 다이 출구에서의 팽윤(swelling) 또는 넥크-인(neck-in)을 방지하기가 더 어려울 수 있고, 이로 인해 제조 공정에서 형성되는 막의 전구체인 다층 겔상 시트를 성형하고 지지하기가 더 어려워질 수 있다. 반면에, 제1 폴리올레핀 조성물 용액의 양이 75중량%보다 많으면, 다층 겔상 시트를 형성하기가 더 어려울 수 있다.
- [0138] 단계 (2): 제2 폴리올레핀 용액의 제조
- [0139] 제2 폴리올레핀 용액은 제1 폴리올레핀 용액의 제조에 사용되는 것과 동일한 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 제2 폴리올레핀 용액은 제2 성막용 용매와 함께 제2 폴리올레핀 조성물을 용융 혼련함으로써 제조될 수 있다. 제2 성막용 용매는 제1 성막용 용매와 동일한 용매 중에서 선택될 수 있다. 제2 성막용 용매가 (일반적으로) 제1 성막용 용매와는 독립적으로 선택될 수 있지만, 제2 성막용 용매는 제1 성막용 용매와 동일할 수 있고, 제1 폴리올레핀 용액에서 제1 성막용 용매가 사용되는 것과 동일한 상대 농도로 사용될 수 있다.
- [0140] 제2 폴리올레핀 조성물은 일반적으로 제1 폴리올레핀 조성물과는 독립적으로 선택된다. 제2 폴리올레핀 조성물은 제2 수지로부터 제조된다. 제2 수지는 제4 폴리에틸렌의 수지, 및 선택적으로, 제3 폴리에틸렌의 수지 및 제2 폴리프로필렌을 함유한다. 제1 및 제2 미세 다공층 물질이 일반적으로 동일한 조성을 갖지 않으므로, 제2 폴리올레핀 조성물의 제조에 사용되는 수지(및 그의 상대적 양)는 제1 폴리올레핀 조성물의 제조에 사용되는 수지(및 그의 상대적 양)과는 상이할 수 있고, 일반적으로 상이하다.
- [0141] 중요한 파라미터는 아니지만, 제2 폴리올레핀 용액에 사용되는 용융 혼련 조건은, 제2 수지에서의 폴리에틸렌의 용점 $T_m2 + 10^\circ\text{C}$ 내지 $T_m2 + 120^\circ\text{C}$ 범위일 수 있다는 점에서 제1 폴리올레핀 용액의 제조에 대해 기술한 조건과 상이할 수 있다.
- [0142] 제2 폴리올레핀 용액에서의 제2 폴리올레핀 조성물의 양은 특별히 한정되지는 않는다. 일 실시예에서, 제2 폴리올레핀 용액에서의 제2 폴리올레핀 조성물의 양은 제2 폴리올레핀 용액의 중량을 기준으로 약 1중량% 내지 약 75중량%, 예를 들면 약 20중량% 내지 약 70중량% 범위일 수 있다.
- [0143] 단계 (3): 압출
- [0144] 일 실시예에서, 제1 폴리올레핀 용액은 제1 압출기로부터 제1 다이로 이송되고, 제2 폴리올레핀 용액은 제2 압출기로부터 제2 다이로 이송된다. 제1 및 제2 다이로부터 적층된 압출물이 시트 형태(즉, 두께 방향보다 길이 방향에서 유의적으로 더 큰 본체)로 압출될 수 있다. 선택적으로는, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액은, 제1 폴리올레핀 용액으로부터 형성된 제1 압출물층의 평면상 표면이 제2 폴리올레핀 용액으로부터 형성된 제2 압출물층의 평면상 표면과 접촉된 상태로, 제1 및 제2 다이로부터 공압출(예를 들면, 동시에)된다. 압출물의 평면상 표면은 압출물의 길이 방향에서의 제1 벡터(vector) 및 압출물의 횡 방향에서의 제2 벡터에 의해 한정될 수 있다.
- [0145] 일 실시예에서, 예를 들어 제1 다이와 제2 다이가 제1 폴리올레핀 용액을 수용하는 다이 어셈블리에서의 영역과 제2 폴리올레핀 용액을 수용하는 다이 어셈블리에서의 제2 영역 사이에서 파티션(partition)을 공유하는 경우와 같이, 다이 어셈블리가 제1 및 제2 다이를 포함하는 경우에, 다이 어셈블리가 사용된다.
- [0146] 또 다른 실시예에서, 복수 개의 다이가 사용되고, 그 각각의 다이는 제1 또는 제2 폴리올레핀 용액 중 어느 하나를 다이에 이송하기 위해 압출기에 연결되어 있다. 예를 들면, 일 실시예에서, 제1 폴리올레핀 용액을 수용하는 제1 압출기는 제1 다이 및 제3 다이에 연결되고, 제2 폴리올레핀 용액을 수용하는 제2 압출기는 제2 다이에 연결된다. 앞선 실시예의 경우와 같이, 얻어지는 적층된 압출물은 제1, 제2 및 제3 다이(예를 들어, 동시에)로부터 공압출되어 제1 폴리올레핀 용액으로부터 제조된 표면층(예컨대, 상층 및 저면층)을 구성하는 제1 및 제3층을 포함하는 3층 압출물; 및 양 표면층 사이 및 양 표면층과 접촉되어 있는 평면상으로 위치한 압출물의 중앙 또는 중간 층을 구성하는 제2층을 형성할 수 있고, 여기서 제2층은 제2 폴리올레핀 용액으로부터 제조된다.
- [0147] 이상과 같은 실시예 중 어느 것에서나, 다이 압출은 종래의 다이 압출 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 예를

들면, 압출은 플랫 다이 또는 인플레이션 다이에 의해 수행될 수 있다. 다층 겔상 시트의 공압출에 유용한 일 실시예에서, 다중 매니폴드 압출이 사용될 수 있는데, 여기서 제1 및 제2 폴리올레핀 용액이 매니폴드를 다층 압출 다이로 분리되도록 이송되어 다이 딥(dip) 입구에서 적층된다. 또 다른 그러한 실시예에서, 블록 압출이 사용될 수 있는데, 여기서는 제1 및 제2 폴리올레핀 용액이 먼저 층류(laminar flow) 내로 합쳐지고(즉, 미리), 이어서 층류가 다이에 연결된다. 다중 매니폴드 및 블록 공정은 폴리올레핀 필름의 처리 분야에 숙련된 사람들에게 공지되어 있기 때문에(예를 들면, 특허 문헌 JP06-122142A, JP06-106599A에 개시됨) 그것은 종래 기술로 간주되므로 그것의 조작에 대해서는 상세히 설명하지 않는다.

[0148] 다이 선택은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 종래의 다층-시트-형성 다이, 플랫 다이, 튜브형 다이, 또는 인플레이션 다이를 사용할 수 있다. 다이 갭은 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 다층-시트-형성 플랫 다이는 약 0.1mm 내지 약 5mm의 다이 갭을 가질 수 있다. 다이 온도와 압출 속도도 중요한 파라미터는 아니다. 예를 들면, 다이는 압출 시 약 140°C 내지 약 250°C 범위의 다이 온도로 가열될 수 있다. 압출 속도는 예를 들면 약 0.2m/분 내지 약 15m/분 범위일 수 있다. 적층된 압출물의 층 두께는 독립적으로 선택될 수 있다. 예를 들면, 겔상 시트는 적층된 압출물의 중간층의 두께에 비해 상대적으로 두꺼운 표면층(또는 "스킨"층)을 가질 수 있다. 적층된 다층 압출물이 2층인 실시예에서, 적층된 압출물의 표면층의 두께 비는, 예를 들면, 적층된 압출물의 총 두께를 기준으로 약 15% 내지 약 60%, 또는 약 15% 내지 약 50%일 수 있다. 일 실시예에서, 적층된 압출물의 표면층(제1층)의 두께는, 예를 들면 약 15 μ m 내지 약 3,000 μ m, 또는 약 50 μ m 내지 약 2,000 μ m일 수 있다. 일 실시예에서, 적층된 압출물의 다른 표면층(제2층)의 두께는, 예를 들면 약 40 μ m 내지 약 4,000 μ m, 또는 약 100 μ m 내지 약 2,000 μ m일 수 있다. 적층된 다층 압출물이 3층인 실시예에서, (표면층/중간층/표면층)으로 표현된 층들의 두께 비는, 표면층의 두께를 1로 표준화할 때, 예를 들면, 약 1/(0.015~0.95)/1 또는 약 1/(0.02~0.8)/1일 수 있다. 일 실시예에서, 적층된 압출물의 제1층 및 제3층(표면층)의 두께는, 예를 들면 약 40 μ m 내지 약 2,450 μ m, 또는 약 100 μ m 내지 약 2,000 μ m일 수 있다. 일 실시예에서, 적층된 압출물의 중간층(제2층)의 두께는, 예를 들면, 약 1 μ m 내지 약 1,600 μ m, 또는 약 20 μ m 내지 약 1,000 μ m일 수 있다.

[0149] 압출을 2층 및 3층 압출물을 제조하는 실시예와 관련하여 설명했지만, 압출 단계는 이것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 복수 개의 다이 및/또는 다이 어셈블리를 이용하여 앞선 실시예의 방법으로 4층 이상을 가진 다층 압출물을 제조할 수 있다. 그러한 적층된 압출물에서, 각 표면 또는 중간층은 제1 폴리올레핀 용액 및/또는 제2 폴리올레핀 용액 중 어느 하나를 사용하여 제조될 수 있다.

[0150] 단계 (4): 다층 겔상 시트의 형성

[0151] 다층 압출물은, 예를 들어, 냉각에 의해 다층 겔상 시트로 형성될 수 있다. 냉각 속도 및 냉각 온도는 특별히 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 다층 겔상 시트는 다층 겔상 시트의 온도(냉각 온도)가 다층 겔상 시트의 젤라틴 온도와 대략 동일할 때까지(또는 그보다 낮을 때까지) 약 50°C/분 이상의 냉각 속도로 냉각시킬 수 있다. 일 실시예에서, 압출물은 다층 겔상 시트를 형성하기 위해 약 25°C 이하의 온도로 냉각된다. 어느 이론이나 모델에 제한되려는 것은 아니지만, 적층된 압출물의 냉각에 의해 성막용 용매(들)에 의해 분리할 제1 및 제2 폴리올레핀 용액의 폴리올레핀 마이크로상(micro-phase)이 고정되는 것으로 생각된다. 일반적으로 냉각 속도가 느릴수록(예; 50°C/분 미만) 유사-셀 단위(pseudo-cell unit)가 더 큰 다층 겔상 시트가 형성되고, 거칠기가 더 큰 고차 구조가 얻어진다. 반면에, 상대적으로 더 빠른 냉각 속도(예; 80°C/분)는 더 치밀한 셀 단위를 초래한다. 중요한 파라미터인 것은 아니지만, 압출물의 냉각 속도가 50°C/분 미만이면, 층에서의 폴리올레핀 결정도가 증가될 수 있고, 이에 따라 후속 연신 단계에서 다층 겔상 시트의 처리가 더 어려워질 수 있다. 냉각 방법의 선택은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 종래의 시트 냉각 방법을 사용할 수 있다. 일 실시예에서, 냉각 방법은 적층된 압출물을 냉각용 공기, 냉각수, 등과 같은 냉각 매체로 접촉시키는 단계를 포함한다. 이와는 달리, 압출물을 냉각 매체 등에 의해 냉각된 롤러와 접촉시켜 냉각시킬 수 있다.

[0152] 단계 (5): 제1 및 제2 성막용 용매의 제거

[0153] 일 실시예에서, 용매 제거된 겔상 시트를 형성하기 위해 제1 및 제2 성막용 용매는 다층 겔상 시트로부터 제거(이전)된다. 용매의 이전(또는 "세척")은 제1 및 제2 성막용 용매를 제거(세척 또는 이전)하는 데 사용될 수 있다. 어느 이론이나 모델에 제한되려는 것은 아니지만, 제1 폴리올레핀 용액 및 제2 폴리올레핀 용액으로부터 제조된 다층 겔상 시트에서의 폴리올레핀 상(즉, 제1 폴리올레핀 및 제2 폴리올레핀)이 성막용 용매 상으로부터 분리되기 때문에, 성막용 용매의 제거는 피브릴로 구성되는 다공막을 제공하여, 3차원 방식으로 불규칙하게 연통되는 기공을 가진 미세한 3차원 네트워크 구조를 형성하는 것으로 생각된다. 제1 및/또는 제2 성막용 용매의 적어도 일부를 용해하거나 이전시킬 수 있다면, 세척 용매의 선택은 특별히 한정되지는 않는다. 적합한 세척

용매는, 예를 들어 펜탄, 헥산, 헵탄, 등과 같은 포화 탄화수소; 메틸렌 클로라이드, 사염화탄소, 등과 같은 염소화 탄화수소; 디에틸 에테르, 디옥산, 등과 같은 에테르; 메틸 에틸 케톤, 등과 같은 케톤; 트리플루오로에탄, C_6F_{14} , C_7F_{16} , 등과 같은 선형 플루오로카본; $C_5H_3F_7$, 등과 같은 환형 하이드로플루오로카본; $C_4F_9OCH_3$, $C_4F_9OC_2H_5$, 등과 같은 하이드로플루오로에테르; 및 $C_4F_9OCF_3$, $C_4F_9OC_2F_5$, 등과 같은 퍼플루오로에테르와 같은 1종 이상의 휘발성 용매를 포함한다.

[0154] 성막용 용매의 제거 방법은 특별히 한정되지 않고, 종래의 용매 제거 방법을 포함하여, 유의적 양의 용매를 제거할 수 있는 방법이면 어느 방법이나 사용할 수 있다. 예를 들면, 다층 겔상 시트는 세척 용매 중에 시트를 침지하고/하거나 세척 용매로 시트를 샤워시킴으로써 세척될 수 있다. 사용하는 세척 용매의 양은 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 성막용 용매의 제거를 위해 선택되는 방법에 의존한다. 예를 들면, 사용되는 세척 용매의 양은 겔상 시트의 질량을 기준으로 약 300~약 30,000질량부일 수 있다. 제거되는 성막용 용매의 양이 특별히 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 적어도 제1 및 제2 성막용 용매의 대부분이 겔상 시트로부터 제거될 때 더 높은 품질(더 다공질인) 막이 얻어진다. 일 실시예에서, 성막용 용매는 다층 겔상 시트에 남아 있는 성막용 용매의 양이 겔상 시트의 중량 기준으로 1중량% 미만이 될 때까지 겔상 시트로부터(예를 들면 세척에 의해) 제거된다.

[0155] 단계 (6): 용매 제거된 겔상 시트의 건조

[0156] 일 실시예에서, 성막용 용매를 제거하여 얻어진 용매 제거된 다층 겔상 시트는 세척 용매를 제거하기 위해 건조된다. 가열 건조, 통풍 건조(이동 공기) 등과 같은 종래의 방법을 포함하여, 세척 용매를 제거할 수 있는 임의의 방법이 사용될 수 있다. 건조 시 겔상 시트의 온도(즉, 건조 온도)는 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 건조 온도는 결정 분산 온도 T_{cd} 이하일 수 있다. T_{cd} 는 제1 수지에서의 폴리에틸렌의 결정 분산 온도 T_{cd1} 과 제2 수지에서의 폴리에틸렌의 결정 분산 온도 T_{cd2} 중 낮은 온도이다. 예를 들면, 건조 온도는 결정 분산 온도 T_{cd} 보다 적어도 $5^{\circ}C$ 낮을 수 있다. 제1 및 제2 수지에서의 폴리에틸렌의 결정 분산 온도는 ASTM D 4065에 따라 폴리에틸렌의 동적 점탄성의 온도 특성을 측정함으로써 결정될 수 있다. 일 실시예에서, 제1 및 제2 수지 중 적어도 하나에서의 폴리에틸렌은 약 $90^{\circ}C$ 내지 약 $100^{\circ}C$ 범위의 결정 분산 온도를 가진다.

[0157] 특별히 한정되지 않지만, 건조는 건조 기준으로, 즉 잔여 세척 용매의 양이 건조 상태의 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 중량을 기준으로 약 5중량% 이하로 될 때까지 수행될 수 있다. 또 다른 실시예에서, 건조는 잔여 세척 용매의 양이 건조 기준으로 약 3중량% 이하로 될 때까지 수행된다. 불충분한 건조는 일반적으로 다층 미세 다공막의 공극률의 바람직하지 않은 감소를 초래하기 때문에 인식될 수 있다. 이것이 관찰될 경우, 건조 온도 및/또는 건조 시간을 증가시켜야 한다. 예를 들어, 건조 또는 그 밖의 방법에 의한 세척 용매의 제거는 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 형성을 가져온다.

[0158] 단계 (7): 연신

[0159] 성막용 용매를 제거하는 단계 이전에(즉 단계 5 이전에), 연신된 다층 겔상 시트를 얻기 위해 다층 겔상 시트를 연신할 수 있다. 제1 및 제2 성막용 용매가 다층 겔상 시트에 존재함으로써 비교적 균일한 연신 배율(stretching magnification)이 얻어지는 것으로 생각된다. 특히 연신을 시작할 때 또는 연신의 비교적 초기에(예를 들면, 50% 연신이 완료되기 전) 다층 겔상 시트를 가열하는 것도 연신의 균일성에 도움이 되는 것으로 생각된다.

[0160] 연신 방법의 선택이나 연신 배율의 정도는 특별히 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 다층 겔상 시트를 소정의 배율로(임의의 선택적 가열을 포함하여) 연신할 수 있는 방법이면 어느 것이나 이용할 수 있다. 일 실시예에서, 연신은 텐터-연신(tenter-stretching), 롤러-연신, 또는 인플레이션 연신(예컨대, 공기에 의한) 중 하나 이상에 의해 달성될 수 있다. 그 선택은 특별히 한정되지 않지만, 연신은 단일축 방식(즉 길이 방향 또는 횡 방향 중 어느 하나) 또는 2축 방식(길이 방향 또는 횡 방향 모두)으로 수행될 수 있다. 일 실시예에서, 2축 방식 연신이 사용된다. 2축 방식 연신(2축 배향(biaxial orientation)이라고도 함)의 경우에, 연신은 동시적인 2축 방식 연신, 하나의 평면축 다음에 다른 축을 따른 순차적 연신(예를 들면, 먼저 횡방향 연신 다음에 길이 방향으로), 또는 다단계 연신(예를 들면, 동시적 2축 방식 연신과 순차적 연신의 조합)일 수 있다. 일 실시예에서, 동시적 2축 방식 연신이 사용된다.

[0161] 연신 배율은 특별히 한정되지는 않는다. 단일축 방식 연신이 사용되는 실시예에서, 선형 연신 배율은, 예를 들면 약 2배 이상, 또는 약 3배 내지 약 30배일 수 있다. 2축 방식 연신이 사용되는 실시예에서, 선형 연신 배율은, 예를 들면 임의의 횡 방향으로 약 3배 이상일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 연신으로부터 얻어지는 선형

배율은 면적 배율로 약 9배 이상, 또는 약 16배 이상, 또는 약 25배 이상이다. 중요한 파라미터인 것은 아니지만, 연신 결과 약 9배 이상의 면적 배율이 얻어질 때, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 비교적 높은 핀 천공 강도(pin puncture strength)를 가진다. 약 400배를 넘는 면적 배율을 시도하면, 연신 장치를 가동하기가 더 어려울 수 있다.

[0162] 연신되는 동안 다층 겔상 시트의 온도(즉, 연신 온도)는 특별히 한정되지는 않는다. 일 실시예에서, 연신되는 동안 다층 겔상 시트의 온도는 약 ($T_m+10^{\circ}\text{C}$) 이하, 또는 선택적으로 T_{cd} 보다 높고 T_m (여기서 T_m 은 제1 수지에서의 폴리에틸렌의 용점 T_{m1} 과 제2 수지에서의 폴리에틸렌의 용점 T_{m2} 중 낮은 온도임)보다 낮은 범위일 수 있다. 이 파라미터가 특별히 한정되지 않지만, 연신 온도가 대략 용점 $T_m+10^{\circ}\text{C}$ 보다 높으면, 제1 또는 제2 수지 중 하나 이상이 용융 상태에 있을 수 있고, 이로 인해 연신 시 다층 겔상 시트에서의 폴리올레핀의 분자 사슬을 배향하기가 더 어려워질 수 있다. 연신 온도가 대략 T_{cd} 보다 낮으면, 제1 또는 제2 수지 중 하나 이상이 매우 불충분하게 연화될 수 있으므로, 파괴나 인열 없이 다층 겔상 시트를 연신하기가 어렵고, 이에 따라 원하는 연신 배율을 달성하지 못할 수 있다. 일 실시예에서, 연신 온도는 약 90°C 내지 약 140°C , 또는 약 100°C 내지 약 130°C 범위이다.

[0163] 어느 이론이나 모델에 제한되려는 것은 아니지만, 그러한 연신은 폴리에틸렌 라멜라 사이에 균열을 일으켜, 폴리에틸렌 상을 더 미세하게 만들고 많은 수의 피브릴을 형성시키는 것으로 생각된다. 피브릴은 3차원 네트워크 구조(3차원적으로 불규칙하게 연결된 네트워크 구조)를 형성한다. 따라서, 연신은 일반적으로 사용될 때 기계적 강도가 비교적 높고 공경이 비교적 큰 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 더 용이하게 제조할 수 있게 한다. 그러한 다층 미세 다공막은 전지용 세퍼레이터로 사용하기에 특히 적합하다고 생각된다.

[0164] 선택적으로, 연신은 두께 방향(즉, 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 평면상 표면에 대략 수직인 방향)으로 온도 구배(gradient)가 존재하는 상태에서 수행될 수 있다. 이 경우에, 기계적 강도가 향상된 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 더 용이하게 제조할 수 있다. 이 방법의 상세한 사항은 일본 특허 제3347854호에 기재되어 있다.

[0165] 단계 (8): 고온 용매 처리 단계

[0166] 필수적인 것은 아니지만, 다층 겔상 시트는 단계 (4)와 (5) 사이에서 고온 용매로 처리될 수 있다. 사용될 경우, 고온 용매 처리는 비교적 두꺼운 엽맥형(leaf-vein-like) 구조를 가진 피브릴(다층 겔상 시트의 연신에 의해 형성되는 것들과 같은)을 제공하는 것으로 생각된다. "엽맥형"이라는 용어는 굵은 줄기를 가지고, 그로부터 네트워크 구조로 연장되는 가는 섬유질을 가지는 것을 의미한다. 이 방법의 상세한 설명은 특허 문헌 WO 2000/20493에 기재되어 있다.

[0167] 단계 (9): 다층 미세 다공막의 연신("건식 연신")

[0168] 일 실시예에서, 단계 (6)의 건조된 다층 미세 다공막은 적어도 단일축 방식으로 연신될 수 있다. 선택되는 연신 방법은 특별히 한정되지 않고, 텐터법 등과 같은 종래의 연신 방법을 사용할 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 막은 연신되는 동안 가열될 수 있다. 선택이 특별히 한정되지 않지만, 연신은 단일축 또는 2축 방식일 수 있다. 2축 방식 연신이 사용될 때, 연신은 양축 방향으로 동시에 수행될 수 있고, 또는 이와는 달리 폴리올레핀 다층 미세 다공막이, 예를 들면 먼저 길이 방향으로 연신된 다음 횡 방향으로 연신되는 순차적으로 연신될 수 있다. 일 실시예에서, 동시적 2축 방식 연신이 사용된다. 다층 겔상 시트가 단계 (7)에 기재된 바와 같이 연신되었을 때, 단계 (9)에서의 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 연신은 건식 연신, 재연신 또는 건식 배향이라 지칭될 수 있다.

[0169] 연신되는 동안 건식 다층 미세 다공막의 온도("건식 연신 온도")는 특별히 한정되지는 않는다. 일 실시예에서, 건식 연신 온도는 대략 용점 T_m 이하이고, 예를 들면 대략 분산 온도 T_{cd} 내지 용점 T_m 범위이다. 건식 연신 온도가 T_m 보다 높으면, 건조된 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 횡 방향으로 연신될 때 특히 횡 방향에서의 비교적 균일한 공기 투과 특성을 가지며 비교적 높은 내압축성을 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어려울 수 있다. 연신 온도가 T_{cd} 보다 낮으면, 제1 및 제2 폴리올레핀을 충분히 연화시키기 어려워서 연신되는 동안 인열을 초래할 수 있고 균일한 연신을 하지 못할 수 있다. 일 실시예에서, 건식 연신 온도는 약 90°C 내지 약 135°C , 또는 약 95°C 내지 약 130°C 범위이다.

[0170] 건식 연신이 사용될 때, 연신 배율은 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 다층 미세 다공막의 연신 배율은 적어도 하나의 측면(평면) 방향에서 약 1.1배 내지 약 1.8배일 수 있다. 따라서, 단일축 연신의 경우, 연신 배율은 막이 길이 방향으로 연신되는지 횡 방향으로 연신되는지에 따라, 길이 방향(즉, "길이 방향") 또는 횡 방향으로 약 1.1배 내지 약 1.8배 범위일 수 있다. 단일축 연신은 또한 길이 방향과 횡 방향 사이에서 평면 축을

따라 달성될 수도 있다.

[0171] 일 실시예에서, 양측 연신 축을 따라, 예컨대 길이 방향과 횡 방향 모두를 따라 약 1.1배 내지 약 1.8배의 연신 배율로 2축 방식 연신(즉, 2개의 평면 축을 따른 연신)이 사용된다. 길이 방향에서의 연신 배율은 횡 방향에서의 연신 배율과 동일할 필요는 없다. 즉, 2축 방식 연신에서, 연신 배율은 독립적으로 선택될 수 있다. 일 실시예에서, 건식 연신 배율은 두 가지 연신 방향 모두에서 동일하다.

[0172] 단계 (10): 열 처리

[0173] 일 실시예에서, 건조된 다층 미세 다공막은 단계 (6) 다음에 열처리될 수 있다. 열처리는 균일한 라멜라를 형성하도록, 건조된 폴리올레핀 다층 미세 다공막에서의 폴리올레핀 결정을 안정화시키는 것으로 생각된다. 일 실시예에서, 열처리는 열-고정 처리(heat-setting) 및/또는 어닐링을 포함한다. 열-고정 처리를 이용할 때, 열처리는 텐터법 및/또는 롤러법과 같은 종래의 방법을 이용하여 수행될 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 열-고정 처리 시의 건조된 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 온도(즉, "열-고정 온도")는 Tcd 내지 대략 Tm 범위일 수 있다. 일 실시예에서, 열-고정 온도는 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 대략적 연신 온도 $\pm 5^{\circ}\text{C}$, 또는 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 대략적 건조 연신 온도 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 범위이다.

[0174] 어닐링은 폴리올레핀 다층 미세 다공막에 하중이 걸리지 않은 상태에서의 열처리라는 점에서 열-고정 처리와 상이하다. 어닐링 방법의 선택은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 벨트 컨베이어를 구비한 가열 챔버, 또는 공기 부양식 가열 챔버를 이용하여 수행될 수 있다. 이와는 달리, 어닐링은 열-고정 처리 후 텐터 클립(tenter clip)이 느슨해진 상태에서 수행될 수 있다. 어닐링 시의 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 온도(즉, 어닐링 온도)는 특별히 한정되지는 않는다. 일 실시예에서, 어닐링 온도는 대략적 용점 Tm 이하, 또는 약 60°C 내지 (Tm- 10°C), 또는 약 60°C 내지 (Tm- 5°C) 범위이다. 어닐링에 의해 비교적 높은 투과성 및 강도를 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 용이해지는 것으로 생각된다.

[0175] 단계 (11): 가교 처리

[0176] 일 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 단계(6) 후에 가교 처리될 수 있다(예를 들면, α 선, β 선, γ 선, 전자빔 등의 전리 방사선에 의해). 예를 들면, 전자빔을 조사하여 가교 처리를 실시할 때, 전자빔 조사량은 약 100kV 내지 약 300kV 범위의 가속 전압을 이용하여 약 0.1Mrad 내지 약 100Mrad일 수 있다. 가교 처리는 비교적 높은 벨트다운 온도를 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 더 용이하게 제조할 수 있게 하는 것으로 생각된다.

[0177] 단계 (12): 친수화 처리

[0178] 일 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 친수화 처리(즉, 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 보다 친수성인 것으로 만드는 처리)할 수 있다. 친수화 처리는, 예를 들면, 모노머-그라프팅(monomer-grafting) 처리, 계면활성제 처리, 코로나-방전 처리, 동일 수 있다. 바람직한 실시예에서, 가교 처리 후에 모노머-그라프팅 처리가 사용된다.

[0179] 계면활성제 처리를 사용할 때, 예를 들면, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제 중 어느 것이나 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 계면활성제의 선택은 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 계면활성제와 물, 또는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올 등과 같은 저급 알코올의 용액 중에 담그거나, 예를 들면 닥터 블레이드(doctor blade) 방법에 의해 상기 용액으로 코팅할 수 있다.

[0180] B. 제2 제조 방법

[0181] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제2 제조 방법은, (1) 제1 폴리올레핀 조성물과 제1 성막용 용매를 혼합하여(예를 들면 용융 혼련에 의해) 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 제2 폴리올레핀 조성물과 제2 성막용 용매를 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (3) 상기 제1 폴리올레핀 용액을 제1 다이를 통해 압출시키고 상기 제2 폴리올레핀 용액을 제2 다이를 통해 압출시킨 다음, 압출된 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 적층하여 다층 압출물을 형성하는 단계, (4) 상기 다층 압출물을 냉각하여 다층 겔상 시트를 형성하는 단계, (5) 상기 다층 겔상 시트로부터 성막용 용매를 제거하여 용매 제거된 겔상 시트를 형성하는 단계, 및 (6) 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하기 위해, 상기 용매 제거된 겔상 시트를 건조하는 단계를 포함한다. 필요할 경우, 선택적인 연신 단계(7), 및 선택적인 고온 용매 처리 단계(8), 등을 상기 단계(4)와 (5) 사이에 수행할 수 있다. 단계(6) 후, 다층 미세 다공막을 연신하는 선택적 단계(9), 선택적 열처리 단계(10), 전리 방사선에 의

한 선택적 가교 처리 단계(11), 및 선택적 친수화 단계(12) 등을 수행할 수 있다.

- [0182] 제2 제조 방법의 공정 단계 및 조건은, 단계(3)을 제외하고는 일반적으로 제1 제조 방법과 관련하여 기재된 대응 단계들과 동일하다. 따라서, 이하에서 단계(3)을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0183] 사용되는 다이의 형태는, 상기 다이가 적층될 수 있는 압출물을 형성할 수 있다면 중요한 요소는 아니다. 일 실시예에서, 압출물의 형성을 위해 시트 다이(인접하거나 연결될 수 있는 다이)가 사용된다. 제1 및 제2 시트 다이가 각각 제1 및 제2 압출물에 연결되고, 이때 제1 압출물은 제1 폴리올레핀 용액을 함유하고, 제2 압출물은 제2 폴리올레핀 용액을 함유한다. 특별히 한정되지 않지만, 적층 공정은 압출된 제1 및 제2 폴리올레핀 용액이 여전히 대략적 압출 온도에 있을 때, 일반적으로 보다 용이하게 달성된다. 그 밖의 조건은 제1 방법과 동일할 수 있다.
- [0184] 또 다른 실시예에서, 제1, 제2, 및 제3 시트 다이는 제1, 제2, 및 제3 압출기에 연결되고, 제1 및 제3 시트 다이는 제1 폴리올레핀 용액을 함유하고, 제2 시트 다이는 제2 폴리올레핀 용액을 함유한다. 이 실시예에서, 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 외부층 및 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 하나의 중간층을 구성하는 적층된 압출물이 형성된다.
- [0185] 또 다른 실시예에서, 제1, 제2, 및 제3 시트 다이는 제1, 제2, 및 제3 압출기에 연결되고, 제2 시트 다이는 제1 폴리올레핀 용액을 함유하고, 제1 및 제3 시트 다이는 제2 폴리올레핀 용액을 함유한다. 이 실시예에서, 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 외부층 및 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 하나의 중간층을 구성하는 적층된 압출물이 형성된다.
- [0186] C. 제3 제조 방법
- [0187] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제3 제조 방법은, (1) 제1 폴리올레핀 조성물과 성막용 용매를 혼합하여(예를 들면 용융 혼련에 의해) 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 제2 폴리올레핀 조성물과 제2 성막용 용매를 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (3) 상기 제1 폴리올레핀 용액을 하나 이상의 제1 다이를 통해 압출시켜 하나 이상의 제1 압출물을 형성하는 단계, (4) 상기 제2 폴리올레핀 용액을 하나 이상의 제2 다이를 통해 압출시켜 하나 이상의 제2 압출물을 형성하는 단계, (5) 상기 제1 및 제2 압출물을 냉각하여 하나 이상의 제1 겔상 시트 및 하나 이상의 제2 겔상 시트를 형성하는 단계, (6) 상기 제1 및 제2 겔상 시트를 적층하여 다층 겔상 시트를 형성하는 단계, (7) 얻어지는 다층 겔상 시트로부터 성막용 용매를 제거하여 용매 제거된 겔상 시트를 형성하는 단계, 및 (8) 다층 미세 다공막을 형성하기 위해, 상기 용매 제거된 겔상 시트를 건조하는 단계를 포함한다. 필요할 경우, 선택적인 연신 단계(9), 및 선택적인 고온 용매 처리 단계(10), 등을 상기 단계(5)와 (6) 사이 또는 단계(6)과 (7) 사이에 수행할 수 있다. 단계(8) 후, 다층 미세 다공막을 연신하는 선택적 단계(11), 선택적 열처리 단계(12), 전리 방사선에 의한 선택적 가교 처리 단계(13), 및 선택적 친수화 단계(14) 등을 수행할 수 있다.
- [0188] 제3 제조 방법과 제2 제조 방법간의 주된 차이는 적층 단계와 냉각 단계의 순서이다. 제2 제조 방법에서, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액의 적층 단계는 냉각 단계 이전에 수행된다. 제3 제조 방법에서, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액은 적층 단계 이전에 냉각된다.
- [0189] 제3 제조 방법에서의 단계 (1), (2), (7) 및 (8)은 제1 제조 방법에서의 단계 (1), (2), (5) 및 (6)과 동일할 수 있다. 제1 다이를 통해 제1 폴리올레핀 용액을 압출하는 데 있어서, 제2 제조 방법의 단계(3)의 조건은 제3 제조 방법의 단계(3)에 사용될 수 있다. 제2 다이를 통해 제2 용액을 압출하는 데 있어서, 제3 제조 방법에서의 단계(4)의 조건은 제2 제조 방법에서의 단계(3)의 조건과 동일할 수 있다. 일 실시예에서, 제1 또는 제2 폴리올레핀 용액 중 어느 하나는 제3 다이를 통해 압출된다. 이와 같은 방식으로, 제1 폴리올레핀 용액으로부터 제조된 2개의 층 및 제2 폴리올레핀 용액으로부터 제조된 하나의 층을 가진 다층 적층체가 형성될 수 있고, 이의 역도 마찬가지이다.
- [0190] 제3 제조 방법의 단계(5)는 제3 제조 방법에서 제1 및 제2 겔상 시트가 별도로 형성되는 것 이외에는 제1 제조 방법에서의 단계(4)와 동일할 수 있다. 제1 및 제2 겔상 시트를 적층하는 단계(6)를 이하에서 보다 구체적으로 설명한다. 적층 방법의 선택은 특별히 특별히 한정되지는 않고, 열-유도 적층과 같은 종래의 적층 방법을 이용하여 다층 겔상 시트를 적층시킬 수 있다. 다른 적합한 적층 방법으로는, 예를 들면, 열-밀봉법(heat-sealing), 충격-밀봉법(impulse-sealing), 초음파-결합법(ultrasonic-bonding), 등의 단독 또는 조합 방법이 포함된다. 열-밀봉법은, 예를 들면, 한 쌍 이상의 가열된 롤러를 이용하여 수행될 수 있고, 이때 겔상 시트는 한 쌍 이상의 가열된 롤러를 통해 이송된다. 열-밀봉 온도 및 압력은 특별히 특별히 한정되지 않지만, 겔상 시

트가 적절히 결합되어 비교적 균일한 특성 및 층분리의 경향이 적은 다층 미세 다공막을 확실히 제공하기에 충분한 시간 동안 충분한 열과 압력이 적용되어야 한다. 일 실시예에서, 열-밀봉 온도는, 예를 들면 약 90℃ 내지 약 135℃, 또는 약 90℃ 내지 약 115℃일 수 있다. 일 실시예에서, 열-밀봉 압력은 약 0.01MPa 내지 약 50MPa일 수 있다.

[0191] 제1 및 제2 제조 방법의 경우와 같이, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액으로부터 형성된 층(즉, 제1 및 제2 미세 다공층 물질을 포함하는 층)의 두께는 제1 및 제2 겔상 시트의 두께의 조절, 및 하나 이상의 연신 단계가 사용될 때 연신량(연신 배율 및 건식 연신 배율)에 의해 조절될 수 있다. 선택적으로, 적층 단계는 겔상 시트를 다단계의 가열된 롤러를 통해 통과시킴으로써 연신 단계와 결합될 수 있다.

[0192] 일 실시예에서, 제3 제조 방법은 3층 이상을 가진 폴리올레핀 다층 겔상 시트를 형성한다. 예를 들면, 2개의 압출된 제1 폴리올레핀 용액과 하나의 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 냉각하여 겔상 시트를 형성한 후, 다층 겔상 시트는 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 외부층 및 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 중간층과 함께 적층될 수 있다. 또 다른 실시예에서, 2개의 압출된 제2 폴리올레핀 용액과 하나의 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 냉각하여 겔상 시트를 형성한 후, 다층 겔상 시트는 압출된 제2 폴리올레핀 용액을 포함하는 외부층 및 압출된 제1 폴리올레핀 용액을 포함하는 중간층과 함께 적층될 수 있다.

[0193] 연신 단계(9)와 고온 용매 처리 단계(10)는, 연신 단계(9)와 고온 용매 처리 단계(10)가 제1 및/또는 제2 겔상 시트 상에서 수행되는 것 이외에는, 제1 제조 방법에 있어서 기재된 연신 단계(7) 및 고온 용매 처리 단계(8)와 동일할 수 있다. 제1 및 제2 겔상 시트의 연신 온도는 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 제1 겔상 시트의 연신 온도는, 예를 들면, $T_{m1}+10^{\circ}\text{C}$ 이하, 또는 선택적으로 대략 T_{cd1} 이상이되 대략 T_{m1} 보다는 낮을 수 있다. 제2 겔상 시트의 연신 온도는, 예를 들면, $T_{m2}+10^{\circ}\text{C}$ 이하, 또는 선택적으로 대략 T_{cd2} 이상이되 대략 T_{m2} 보다는 낮을 수 있다.

[0194] 또 다른 실시예에서, 제1 겔상 시트의 연신 온도는 제1 수지에서의 폴리에틸렌의 결정 분산 온도 T_{cd1} 내지 $T_{cd1}+25^{\circ}\text{C}$, 또는 약 $T_{cd1}+10^{\circ}\text{C}$ 내지 $T_{cd1}+25^{\circ}\text{C}$, 또는 약 $T_{cd1}+15^{\circ}\text{C}$ 내지 $T_{cd1}+25^{\circ}\text{C}$ 범위이다. 제2 겔상 시트의 연신 온도는 제2 수지에서의 폴리에틸렌의 결정 분산 온도 T_{cd2} 내지 $T_{cd2}+25^{\circ}\text{C}$, 또는 약 $T_{cd2}+10^{\circ}\text{C}$ 내지 $T_{cd2}+25^{\circ}\text{C}$, 또는 약 $T_{cd2}+15^{\circ}\text{C}$ 내지 $T_{cd2}+25^{\circ}\text{C}$ 범위이다.

[0195] D. 제4 제조 방법

[0196] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제4 제조 방법은, (1) 제1 폴리올레핀 조성물과 성막용 용매를 혼합하여(예를 들면 용융 혼련에 의해) 제1 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (2) 제2 폴리올레핀 조성물과 제2 성막용 용매를 혼합하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조하는 단계, (3) 상기 제1 폴리올레핀 용액을 하나 이상의 제1 다이를 통해 압출시켜 하나 이상의 제1 압출물을 형성하는 단계, (4) 상기 제2 폴리올레핀 용액을 하나 이상의 제2 다이를 통해 압출시켜 하나 이상의 제2 압출물을 형성하는 단계, (5) 상기 제1 및 제2 압출물을 냉각하여 하나 이상의 제1 겔상 시트 및 하나 이상의 제2 겔상 시트를 형성하는 단계, (6) 상기 제1 및 제2 겔상 시트로부터 제1 및 제2 성막용 용매를 제거하여 용매 제거된 제1 및 제2 겔상 시트를 형성하는 단계, (7) 용매 제거된 제1 및 제2 겔상 시트를 건조하여 하나 이상의 제1 폴리올레핀 막과 하나 이상의 제2 폴리올레핀 막을 형성하는 단계, 및 (8) 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 형성하기 위해, 상기 제1 및 제2 폴리올레핀 미세 다공막을 적층하는 단계를 포함한다.

[0197] 필요할 경우, 연신 단계(9), 선택적인 고온 용매 처리 단계(10), 등을 상기 단계(5)와 (6) 사이에 수행할 수 있다. 필요할 경우, 연신 단계(11), 열처리 단계(12), 등을 상기 단계(7)과 (8) 사이에 수행할 수 있다. 필요할 경우, 단계(8) 후, 다층 미세 다공막을 연신하는 단계(13), 열처리 단계(14), 전리 방사선에 의한 가교 처리 단계(15), 친수화 단계(16) 등을 수행할 수 있다.

[0198] 제4 제조 방법에서의 단계(1)와 (2)는 제1 제조 방법에서의 단계(1)와 (2)와 동일한 조건 하에서 수행될 수 있다. 제4 제조 방법에서의 단계(3), (4) 및 (5)는 제3 제조 방법에서의 단계(3), (4) 및 (5)와 동일한 조건 하에서 수행될 수 있다. 제4 제조 방법에서의 단계(6)는, 제1 및 제2 겔상 시트로부터 성막용 용매를 제거하는 단계 이외에는 제1 제조 방법에서의 단계(5)와 동일한 조건 하에서 수행될 수 있다. 제4 제조 방법에서의 단계(7)는, 제4 제조 방법에서 제1 및 제2 용매 제거된 겔상 시트를 별도로 건조하는 것 이외에는 제1 제조 방법에서의 단계(6)와 동일한 조건 하에서 수행될 수 있다. 제4 제조 방법에서의 단계(8)는, 제1 및 제2 폴리올레핀 미세 다공막을 적층하는 것 이외에는 제3 제조 방법에서의 단계(6)와 동일한 조건 하에서 수행될 수 있다. 제4

제조 방법에서의 연신 단계(9) 및 고온 용매 처리 단계(10)는 제3 제조 방법에서의 단계(9) 및 (10)과 동일한 조건 하에서 수행될 수 있다. 제4 제조 방법에서의 연신 단계(11) 및 열처리 단계(12)는, 제4 제조 방법에서 제1 및 제2 폴리올레핀 미세 다공막을 연신 및/또는 열처리하는 것 이외에는 제1 제조 방법에서의 단계(9) 및 (10)과 동일한 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0199] 일 실시예에서, 제4 제조 방법의 연신 단계(11)에서, 제1 폴리올레핀 미세 다공막의 연신 온도는 대략 T_{m1} 이하, 또는 선택적으로 대략 T_{cd1} 내지 대략 T_{m1} 일 수 있고, 제2 폴리올레핀 미세 다공막의 연신 온도는 대략 T_{m2} 이하, 또는 선택적으로 대략 T_{cd2} 내지 대략 T_{m2} 일 수 있다.

[0200] 일 실시예에서, 제4 제조 방법에서의 열처리 단계(12)는 열-고정 처리 및/또는 어닐링일 수 있다. 예를 들면, 제4 제조 방법에서의 열처리 단계(12)에서, 제1 폴리올레핀 미세 다공막의 열-고정 온도는 대략 T_{cd1} 내지 대략 T_{m1} , 또는 선택적으로 대략 건식 연신 온도 $\pm 5^{\circ}\text{C}$, 또는 선택적으로 대략 건식 연신 온도 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 일 실시예에서, 제4 제조 방법에서의 열처리 단계(12)에서, 제2 미세 다공막의 열-고정 온도는 대략 T_{cd2} 내지 대략 T_{m2} , 또는 선택적으로 건식 연신 온도 $\pm 5^{\circ}\text{C}$, 또는 선택적으로 건식 연신 온도 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 열-고정 처리가 사용될 때에는, 예를 들면 텐터법 또는 롤러법에 의해 수행될 수 있다.

[0201] 일 실시예에서, 제4 제조 방법에서의 열처리 단계(12)에서, 제1 미세 다공막의 어닐링 온도는 대략 T_{m1} 이하, 또는 선택적으로 60°C 내지 대략 $(T_{m1}-10^{\circ}\text{C})$ 일 수 있다. 일 실시예에서, 제4 제조 방법에서의 열처리 단계(12)에서, 제2 미세 다공막의 어닐링 온도는 대략 T_{m2} 이하, 또는 선택적으로 60°C 내지 대략 $(T_{m2}-10^{\circ}\text{C})$ 일 수 있다.

[0202] 제4 제조 방법에서의 다층 미세 다공막의 연신 단계(13), 열처리 단계(14), 전리 방사선에 의한 가교 처리 단계(15), 및 친수화 처리 단계(16)는 제1 제조 방법에서의 단계(9), (10), (11), 및 (12)와 동일할 수 있다.

[0203] [4] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 구조, 특성, 및 조성

[0204] 일 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 제1층(또는 상층), 제3층(또는 저면층), 및 제1층과 제3층 사이에 위치한 제2층(중양층)을 포함한다. 제1층과 제3층은 막이 수평으로 놓여있는 경우에 각각 막의 상면 및 저면을 구성한다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 제1층과 제3층 사이에 위치하고 선택적으로는 제1층 및/또는 제3층과 접촉(예를 들면, 부착)되어 있는 제2층을 추가로 포함한다. 제2층은 제1층과 제3층 사이에 위치하므로, "중양층" 또는 "중간층"이라고 지칭될 수 있다. 일 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 복수 개의 중간층을 추가로 포함한다.

[0205] 일 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제1층과 제3층은 모두 동일한 제1 미세 다공층 물질을 포함한다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제2층은 제2 미세 다공층 물질을 포함한다. 또 다른 실시예에서, 제1층과 제3층은 필수적으로, 또는 대안적으로 제1 미세 다공층 물질로 구성되고, 제2층은 제2 미세 다공층 물질로 구성된다. 제2 중간층 이외의 부가적 중간층은 선택적이다. 그러한 층이 존재할 때, 그것은 필요에 따라서 제1 또는 제2 미세 다공층 물질, 또는 바람직한 강도, 안정성, 전해질 투과성 등을 가진 몇몇 다른 층 물질을 포함하거나, 그러한 물질로 구성될 수 있다.

[0206] (A) 제1 미세 다공층 물질의 특성

[0207] (1) 평균 기공 크기

[0208] 일 실시예에서, 제1 미세 다공층 물질의 평균 기공 크기는 $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$, 바람직하게는 $0.02\sim 0.1\mu\text{m}$ 범위이다. 여기서 사용하는 "기공 크기"라는 용어는 기공이 대체로 구형인 경우에 공경과 동의어이다.

[0209] (2) 구조

[0210] 일 실시예에서, 제1 미세 다공층 물질은 혼성 구조를 특징으로 한다. 혼성 구조는 수은 압입 기공측정법에 의해 얻어진 공경 분포 곡선이 2개 이상의 피크, 즉 $0.01\sim 0.08\mu\text{m}$ 의 공경을 가진 메인 피크와 $0.08\sim 1.5\mu\text{m}$ 의 공경을 가진 하나 이상의 서브-피크를 가진다. (도 1 참조). 상기 메인 피크는 치밀 영역을 나타내고, 상기 서브-피크는 조대 영역을 나타낸다. 제1 층 물질의 기공이 제2 미세 다공층 물질의 기공 크기보다 상대적으로 더 큰 평균 기공 크기를 가지게 되는 것은 제1 층 물질에서 상대적 조대 영역이 존재하기 때문이다. 혼성 구조가 형성되는지 여부는 제1 수지의 제조에 사용되는 폴리머 수지에 주로 좌우되는 것으로 생각된다. 예를 들면, 제1

수지에서 초고분자량 폴리에틸렌의 양이 제1 수지의 질량을 기준으로 7질량%보다 많으면, 원하는 혼성 구조를 형성하기가 더 어려울 수 있다. 제1 미세 다공층 물질에 혼성 구조가 존재하는 것은, 상기 혼성 구조가 폴리올레핀 다층 미세 다공막에서의 비교적 높은 전해액 흡수성을 초래하는 것으로 생각되므로 일반적으로 바람직하다.

[0211] 선택적으로는, 제1 미세 다공층은 약 0.04 μm 내지 약 0.07 μm 의 기공 크기에서 메인 피크(제1 피크)를 가지는 치밀 영역, 및 약 0.1 μm 내지 약 0.11 μm 의 기공 크기에서 하나 이상의 제2 피크, 약 0.7 μm 의 기공 크기에서 제3 피크, 및 약 1 μm 내지 1.1 μm 의 기공 크기에서 제4 피크를 가지는 조대 영역을 포함한다. 도 1은 측정된 공경 분포 곡선의 예를 나타낸다. 이 예에서, 제1 내지 제4 피크는 각각 약 0.06 μm , 약 0.1 μm , 약 0.7 μm , 및 약 1.1 μm 에 위치한다.

[0212] 치밀 영역의 기공 체적은 메인 피크(제1 피크)의 면적으로부터 계산되고, 조대 영역의 기공 체적은 서브-피크(제2 내지 제4 피크)의 총면적으로부터 계산된다. 조대 영역에 대한 치밀 영역의 기공 체적의 비는 도 1에 도시된 S_1 과 S_2 에 의해 결정된다. 제1 피크를 지나는 수직선 L_1 보다 직경이 작은 쪽의 사선 영역 S_1 은 치밀 영역의 기공 체적에 해당하고, 제2 피크를 지나는 수직선 L_2 보다 직경이 큰 쪽의 사선 영역 S_2 는 조대 영역의 기공 체적에 해당한다. 치밀 영역과 조대 영역의 기공 체적비 S_1/S_2 는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 약 0.5 내지 약 49, 또는 약 0.6 내지 약 10, 또는 약 0.7 내지 약 2 범위일 수 있다.

[0213] 특별히 한정되지 않지만, 제1 미세 다공층 물질에서의 치밀 영역과 조대 영역은 불규칙적으로 얽힘으로써, 길이 방향과 횡 방향에서 볼 때 제1 미세 다공층의 임의의 단면에서 혼성 구조를 형성할 수 있다. 혼성 구조는 투과 전자 현미경(TEM) 등에 의해 관찰될 수 있다.

[0214] (3) 층 수

[0215] 일 실시예에서, 제1 미세 다공층 물질은 3층형 폴리올레핀 미세 다공막의 적어도 두 표면층(즉, 제1층과 제3층)을 구성한다. 또 다른 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 3층보다 많은 층을 가지며, 두 표면층 및 선택적으로 하나 이상의 내부층은 제1 미세 다공층 물질을 포함한다.

[0216] (4) 제1 미세 다공층의 기능

[0217] 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 2층 막일 때, 상기 막의 하나의 표면층은 제1 미세 다공층 물질을 포함하고, 제2 표면층은 제2 미세 다공층 물질을 포함한다. 이 실시예에서는 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 2층 막이므로, 내부층이 없다. 이 실시예에서, 제1 표면층은 제2 표면층보다 큰 평균 기공 크기를 가진다. 제1 표면층은 일반적으로 제2 층에 비해 상대적으로 높은 투과성, 전해액 흡수성 및 내압축성을 가진다.

[0218] 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 3층 막일 때, 상기 막의 두 표면층은 제1 미세 다공층 물질을 포함하고, 하나 이상의 내부층은 제2 미세 다공층 물질을 포함한다. 이 실시예에서, 제1 및 제2 표면층은 내부층 또는 제2 미세 다공층 물질을 포함하는 층보다 더 큰 평균 기공 크기를 가진다. 표면층은 일반적으로 내부층 또는 제2 층 물질을 포함하는 층에 비해 상대적으로 높은 투과성, 전해액 흡수성, 및 내압축성을 가진다.

[0219] (B) 제2 미세 다공층 물질의 특성

[0220] (1) 평균 기공 크기

[0221] 일 실시예에서, 제2 미세 다공층 물질의 평균 기공 크기는 약 0.005~약 0.1 μm , 또는 약 0.01~ 약 0.05 μm 범위이다.

[0222] (2) 층 수

[0223] 일 실시예에서, 제2 층 물질은 2층의 폴리올레핀 미세 다공막 중 하나의 표면층을 구성하고, 제1 층 물질은 다른 표면층을 구성한다.

[0224] 또 다른 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 3층의 막, 즉 3개의 층으로 구성되는데, 제1층은 상기 막의 제1 표면층을 구성하고, 제3층은 상기 막의 제2 표면층을 구성하며, 제2층은 제1층과 제3층 사이에 위치하며 제1층과 제3층에 평면상으로 접촉하는 내부층을 구성한다. 제2층은 제2 층 물질을 포함한다. 3개보다 많은 층을 가진 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 막의 제1 표면층을 구성하는 제1층, 막의 제2 표면층을 구성하는 제3층, 및 제1층과 제3층 사이에 위치한 2개 이상의 내부층을 포함한다. 제1층과 제3층은 제1 층 물질을 포함하고, 하나 이상의 내부층은 제2 층 물질을 포함한다.

- [0225] (3) 제2 미세 다공층의 기능
- [0226] 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 제1 미세 다공층 물질을 포함하는 하나 이상의 층과 제2 미세 다공층 물질을 포함하는 하나 이상의 층을 가질 때, 적합하게 높은 투과성, 전해액 흡수성 및 내압축 특성을 가진 전지용 세퍼레이터를 제조하기가 더 용이한 것으로 생각된다.
- [0227] (C) 평균 기공 크기비
- [0228] 일 실시예에서, 제2 미세 다공층 물질 대 제1 미세 다공층 물질의 평균 기공 크기의 비는, 예를 들면, 1/1보다 큰 값 내지 약 10/1, 또는 약 1.5/1 내지 약 5/1 범위이다.
- [0229] (D) 제1, 및 제2 미세 다공층 물질의 배열 및 두께 비
- [0230] 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 2층 막인 실시예에서, 제1 표면층의 두께는, 예를 들면 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 총 두께를 기준으로 15% 내지 60%, 또는 약 15% 내지 50% 범위일 수 있다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 3층 막인 실시예에서, (제1 미세 다공층/제2 미세 다공층/제3 미세 다공층)으로 표현한 층들의 두께 비는, 제1 및 제3 미세 다공층의 두께를 1로 표준화하는 경우에, 예를 들면 약 $1/(0.015\sim 0.95)/1$ 또는 약 $1(0.02\sim 0.8)/1$ 범위일 수 있다. 이 두께 비가 약 $1/0.015/1$ 보다 작으면, 비교적 높은 펠트다운 온도를 가지는 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조하기가 더 어렵다. 이 두께 비가 $1/0.95/1$ 보다 크면, 적합한 전해액 흡수 특성을 가진 전지용 세퍼레이터를 제조하기가 더 어려울 수 있다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 총 두께는 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $200\mu\text{m}$, 또는 약 $5\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, 또는 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $35\mu\text{m}$ 범위의 총 두께를 가질 수 있다.
- [0231] (E) 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 물성
- [0232] 일 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 다음 중 하나 이상의 물성을 가진다. 일 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 하기 물성을 모두 가진다.
- [0233] (1) 약 20~약 400초/100cm³의 공기 투과성($20\mu\text{m}$ 두께에서의 값으로 환산)
- [0234] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 공기 투과성이 (JIS P8117에 따라 측정하여) 약 20~약 400초/100cm³ 범위이면, 원하는 전하 저장 용량 및 원하는 사이클성을 가진 전지를 보다 용이하게 형성할 수 있다. 상기 공기 투과성이 약 20초/100cm³ 미만이면, 특히 전지 내의 온도가 상승할 때, 원하는 섀다운 특성을 가진 전지를 제조하기가 더 어렵다. JIS P8117에 따른 두께 T_1 을 가진 다층 미세 다공막에 대해 측정된 공기 투과성 P_1 은 식 $P_2 = (P_1 \times 20)/T_1$ 에 의해 $20\mu\text{m}$ 의 두께에서 공기 투과성 P_2 로 변환될 수 있다.
- [0235] (2) 25~80%의 공극률
- [0236] 공극률이 25% 미만이면, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 일반적으로 전지용 세퍼레이터로서 사용하기에 적합한 공기 투과성을 나타내지 못한다. 공극률이 80%를 초과하면, 원하는 강도를 가진 전지용 세퍼레이터를 제조하기가 더 어렵고, 내부 전극의 단락이 발생될 가능성이 증가될 수 있다.
- [0237] (3) 2,000mN 이상의 핀 천공 강도($20\mu\text{m}$ 두께에서의 값으로 환산)
- [0238] 핀 천공 강도($20\mu\text{m}$ 두께에서의 값으로 환산)는 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 직경 1mm이고 단부가 구형(곡률 반경 R: 0.5mm)인 바늘을 사용하여 2mm/초의 속도로 찔렀을 때 측정된 최대 하중이다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 핀 천공 강도가 2,000mN/ $20\mu\text{m}$ 미만이면 바람직한 기계적 일체성, 내구성 및 인성을 가진 전지를 제조하기가 더 어렵다.
- [0239] (4) 49,000kPa 이상의 인장 파단 강도
- [0240] ASTM D882에 따른 인장 강도가 길이 방향과 횡 방향 모두에서 약 49,000kPa 이상이면, 원하는 기계적 강도의 전지를 제조하기가 더 용이하다. 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 인장 강도는 80,000kPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0241] (5) 100% 이상의 인장 파단 신율(tensile rupture elongation)
- [0242] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 ASTM D882에 따른 인장 신율이 길이 방향과 횡 방향 모두에서 100% 이상이면, 원하는 기계적 일체성, 내구성 및 인성을 가진 전지를 더 용이하게 제조할 수 있다.

- [0243] (6) 12% 이하의 열 수축률
- [0244] 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 약 105℃의 막 온도에서 8시간 동안 유지한 후 측정된 열 수축률이 12%를 초과하면, 전지에서 발생된 열이 세퍼레이터의 수축을 초래할 때 내부 단락을 나타내지 않는 전지를 제조하기가 더 어려워진다.
- [0245] (7) 150℃ 이상의 멜트다운 온도
- [0246] 일 실시예에서, 멜트다운 온도는 약 150℃ 내지 약 190℃ 범위일 수 있다. 멜트다운 온도를 측정하는 한 가지 방법은, 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 시험편 3mm가 길이 방향으로 10mm가 횡 방향으로 용융에 의해 파괴되는 온도를 판정하는 단계를 포함하고, 이때의 조건은 시험편을 2g의 하중으로 길이 방향으로 당기면서 실온으로부터 5℃/분의 가열 속도로 가열하는 것이다.
- [0247] (8) 3×10^2 nm 이상의 표면 조도
- [0248] 원자 현미경(AFM)에 의해 동적 힘 모드(dynamic force mode)로 측정된 제1 미세 다공층 물질의 표면 조도는 3×10^2 nm 이상이다(층의 표면 상 최대 높이차 기준). 또 다른 실시예에서, 표면 조도는 바람직하게는 3.5×10^2 nm 이상이다.
- [0249] [5] 전지용 세퍼레이터
- [0250] 일 실시예에서, 전지용 세퍼레이터는 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 포함한다. 전지용 세퍼레이터의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 약 3 μ m 내지 약 200 μ m, 또는 약 5 μ m 내지 약 50 μ m 범위일 수 있다. 일 실시예에서, 전지용 세퍼레이터는 약 10 μ m 내지 약 35 μ m 범위의 두께를 가진다. 당업자는 세퍼레이터의 두께가 전지의 형태 및 의도하는 용도에 의존하는 것을 인지한다.
- [0251] [6] 전지
- [0252] 일 실시예에서, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 리튬-이온 전지, 리튬-폴리머 2차 전지, 니켈-수소 2차 전지, 니켈-카드뮴 2차 전지, 니켈-아연 2차 전지, 은-아연 2차 전지와 같은 1차 및 2차 전지용, 특히 리튬-이온 2차 전지용 세퍼레이터로서 사용될 수 있다. 이하에서 리튬-이온 2차 전지에 대해 설명한다.
- [0253] 리튬 2차 전지는 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 위치한 세퍼레이터를 포함한다. 세퍼레이터는 일반적으로 전해액(전해질)을 함유하고 있다. 전극의 구조는 특별히 한정되지 않고, 공지된 전극 구조를 사용할 수 있다. 전극 구조는, 예를 들면, 원반형 양극 및 음극이 대향하도록 배치된 코인형, 평판형 양극 및 음극이 교대로 적층되고 하나 이상의 세퍼레이터가 음극과 양극 사이에 설치된 적층형, 리본형 양극 및 음극을 중첩하여 권취한 도넛형(toroidal type) 등일 수 있다.
- [0254] 양극은 일반적으로 집전체, 및 집전체 상에 형성되는 리튬-이온을 흡수하고 방출할 수 있는 양극 활성 물질층을 포함한다. 양극 활성 물질은, 예를 들면, 전이 금속 산화물, 리튬과 전이 금속의 복합 산화물(리튬 복합 산화물), 전이 금속 황화물, 등과 같은 무기 화합물일 수 있다. 전이 금속으로서는, V, Mn, Fe, Co, Ni 등을 들 수 있다. 일 실시예에서, 리튬 복합 산화물은, 니켈산리튬, 코발트산리튬, 망간산리튬, α -NaFeO₂를 모체로 하는 층형 리튬 복합 산화물 등이다. 음극은 일반적으로 집전체, 및 집전체 표면에 형성되는 음극 활성 물질을 포함한다. 음극 활성 물질로서는, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스, 카본블랙 등의 탄소질 물질을 들 수 있다.
- [0255] 전해액은 리튬염을 유기 용매에 용해함으로써 얻을 수 있다. 용매 및/또는 리튬염의 선택은 특별히 한정되지 않고, 종래의 용매 및 염을 사용할 수 있다. 리튬염으로서는, LiClO₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiC(CF₃SO₂)₃, Li₂B₁₀Cl₁₀, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiPF₄(CF₃)₂, LiPF₃(C₂F₅)₃, 저급 지방족 카르복시산 리튬염, LiAlCl₄ 등을 들 수 있다. 리튬염은 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 유기 용매는, 비교적 높은 비점(전지의 섀다운 온도에 비해) 및 높은 유전 상수를 가진 유기 용매일 수 있다. 적합한 유기 용매로는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, γ -부티로락톤 등; 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메톡시에탄, 디옥솔란, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 저비점 및 저점도 유기 용매, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 일반적으로 높은 유전 상수를 가진 유기 용매는 점도가 높고, 저점도의 유기 용매는 유전율이 낮기 때문에, 고점도 및 저점도 용매의 혼합물을 이용할 수 있다.
- [0256] 전지를 조립할 때, 일반적으로 세퍼레이터는 전해액으로 함침되며, 이에 따라 세퍼레이터(다층 미세 다공막)에

이온 투과성이 부여된다. 함침 방법의 선택은 특별히 한정되지 않고, 종래의 함침 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 함침 처리는 실온에서 다층 미세 다공막을 전해액에 침지시킴으로써 수행될 수 있다.

[0257] 전지를 조립하기 위해 선택되는 방법은 특별히 한정되지 않고, 종래의 전지 조립 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 원통형 전지를 조립할 때, 양극 시트, 다층 미세 다공막으로 형성되는 세퍼레이터, 및 음극 시트를 이 순서로 적층하고, 얻어지는 적층체를 권취하여, 도넛형 전극 어셈블리로 만든다. 도넛형 권취물의 단락을 방지하기 위해 제2의 세퍼레이터가 필요할 수도 있다. 얻어지는 전극 어셈블리를 전지 캔(can)에 삽입한 다음, 상기 전해액으로 함침시키고, 안전 밸브를 구비한 양극 단자로서 작용하는 전지 뚜껑을 개스킷을 개재시켜 전지 캔에 체결하여 전지를 제조한다.

[0258] [7] 실시예

[0259] 이하의 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0260] 실시예 1

[0261] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조

[0262] 중량평균 분자량(Mw)이 2.0×10^6 이며, 분자량 분포(Mw/Mn)가 8이고, 용점(Tm)이 135℃, 결정 분산 온도(Tcd)가 100℃인 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 2질량%, 및 Mw가 3.5×10^5 이며, Mw/Mn이 8.6이고, Tm이 135℃, 및 Tcd가 100℃인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 98질량%를 포함하는 제1 폴리에틸렌 조성물 99.8질량부에, 산화방지제로서 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-tert-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트]메탄 0.2질량부를 건식 혼련(dry-blending)하였다. 제1 폴리에틸렌 조성물은 3.3×10^5 의 Mw, 9.4의 Mw/Mn, 135℃의 Tm, 100℃의 Tcd를 가졌다. 얻어진 혼합물 40질량부를 내경 58mm이고 L/D 52.5인 강혼련 타입의 2축 압출기에 투입하고, 2축 압출기의 측면 공급기를 통하여 액체 파라핀[50cSt(40℃)] 60질량부를 공급하였다. 210℃ 및 200rpm의 조건으로 용융 혼련하여, 제1 폴리올레핀 용액을 제조하였다.

[0263] (2) 제2 폴리올레핀 용액의 제조

[0264] UHMWPE 99.8질량부, 및 상기 산화방지제 0.2질량부를 건식 혼련하였다. 얻어진 혼합물 5질량부를 상기와 같은 2축 압출기에 투입하고, 2축 압출기의 측면 공급기를 통하여 상기와 동일한 액체 파라핀 95질량부를 공급하였다. 210℃ 및 200rpm의 조건으로 용융 혼련하여, 제2 폴리올레핀 용액을 제조하였다.

[0265] UHMWPE 및 HDPE의 Mw 및 Mw/Mn을, 아래의 조건으로 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정하였다.

[0266] · 측정 장치: Waters Corporation 제품, GPC-150C

[0267] · 컬럼: Showa Denko K.K. 제품, Shodex UT806M

[0268] · 컬럼 온도: 135℃

[0269] · 용매(이동상): o-디클로로벤젠

[0270] · 용매 유속: 1.0ml/분

[0271] · 시료 농도: 0.1중량%(용해 조건: 135℃에서 1시간)

[0272] · 주입량: 500 μ l

[0273] · 검출기: Waters Corp. 제품, 디퍼렌셜 리플렉토미터

[0274] · 검량선: 단분산 폴리스티렌 표준 시료를 사용하여 얻어진 검량선으로부터 소정의 환산 상수를 이용하여 작성함.

[0275] (3) 폴리올레핀 미세 다공막의 제조

[0276] 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을, 각각의 2축 압출기로부터 3층 시트 형성용 T 다이에 210℃에서 공급하고, 제1 폴리올레핀 용액층/제2 폴리올레핀 용액층/제1 폴리올레핀 용액층의 적층체를 두께 비가 1/0.2/1이 되도록 압출하였다. 압출물을 0℃로 온도 조절된 냉각 물을 통과시키면서 냉각하여, 겔상 3층 시트를 형성하였다. 텐터 연신기를 이용하여, 상기 겔상 3층 시트를 116.5℃에서 2축 방식으로 동시 연신하여 길이 방향과 횡 방향 모두에서 5배가 되도록 했다. 연신된 겔상 3층 시트를 20cm×20cm의 알루미늄 프레임에 고정시키고, 액체 파라핀을

제거하기 위해 25℃로 온도 조절된 메틸렌 클로라이드의 배스 내에 100rpm의 진동으로 3분간 침지시켰다. 얻어진 막을 실온에서 통풍 냉각시켰다. 배치식 연신기를 사용하여 127℃에서 횡방향 배율 1.4로 건조된 막을 재연신했다. 배치식 연신기에 고정된 상태의 재연신된 막을 127℃에서 10분간 열 고정시켜 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.

- [0277] 실시예 2
- [0278] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조
- [0279] 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제1 폴리올레핀 용액을 제조했다.
- [0280] (2) 제2 폴리올레핀 용액의 제조
- [0281] UHMWPE 50질량%, HDPE 50질량%, 및 상기 산화방지제 0.2질량부를 포함하는 폴리에틸렌 조성물 100질량부를 건식 혼련했다. 상기 혼합물 15질량부를 2축 압출기에 투입하고, 액체 파라핀 85질량부를 측면 공급기를 통해 상기 2축 압출기에 공급했다. 210℃ 및 200rpm의 조건에서 용융 혼련을 실시하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조했다. 제2 폴리에틸렌 조성물은 1.2×10^6 의 Mw, 18.7의 Mw/Mn, 135℃의 Tm, 100℃의 Tcd를 가졌다.
- [0282] (3) 폴리올레핀 미세 다공막의 제조
- [0283] 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 두께 비: 제1 용액층/제2 용액층/제1 용액층 = 1/1/1이 되도록 압출하고, 겔상 시트의 연신 온도가 117℃이며, 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 연신 및 열-고정 온도가 126℃인 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0284] 실시예 3
- [0285] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조
- [0286] 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제1 폴리올레핀 용액을 제조했다.
- [0287] (2) 제2 폴리올레핀 용액의 제조
- [0288] Mw가 5.0×10^6 이며, Mw/Mn이 8.2이고, Tm이 135℃, Tcd가 100℃인 UHMWPE 30질량%, HDPE 70질량%를 포함하는 제2 폴리올레핀 100질량부에, 상기 산화방지제 0.2질량부를 건식 혼련하였다. 얻어진 혼합물 25질량부를 2축 압출기에 투입하고, 2축 압출기의 사이드 피더를 통하여 액체 파라핀 75질량부를 공급했다. 210℃ 및 200rpm의 조건으로 용융 혼련하여, 제2 폴리올레핀 용액을 제조하였다. 제2 폴리에틸렌 조성물은 8.1×10^5 의 Mw, 17.2의 Mw/Mn, 135℃의 Tm, 100℃의 Tcd를 가졌다.
- [0289] (3) 폴리올레핀 미세 다공막의 제조
- [0290] 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 두께 비: 제1 용액층/제2 용액층/제1 용액층 = 1/0.5/1이 되도록 압출하고, 겔상 시트의 연신 온도가 117℃인 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0291] 실시예 4
- [0292] 겔상 시트의 연신 온도가 117.5℃이고, 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 1.6배의 배율로 재연신한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0293] 실시예 5
- [0294] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조
- [0295] UHMWPE 2질량%, HDPE 93질량%, 및 Mw가 5.3×10^5 인 PP 5질량%를 포함하는 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제1 폴리올레핀 용액을 제조했다. 상기 제1 폴리올레핀 용액은 3.3×10^5 의 Mw, 9.5의 Mw/Mn, 135℃의 Tm, 100℃의 Tcd를 가졌다. PP의 Mw는 상기와 같은 GPC법으로 측정했다.
- [0296] (2) 제2 폴리올레핀 용액의 제조
- [0297] 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제2 폴리올레핀 용액을 제조했다.
- [0298] (3) 폴리올레핀 미세 다공막의 제조

- [0299] 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 두께 비: 제1 용액층/제2 용액층/제1 용액층 = 1/0.5/1이 되도록 압출하고, 겔상 시트의 연신 온도가 117.5℃인 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0300] 실시예 6
- [0301] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조
- [0302] 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제1 폴리올레핀 용액을 제조했다.
- [0303] (2) 제2 폴리올레핀 용액의 제조
- [0304] 농도를 20질량%로 고정시킨 것 이외에는 실시예 2에서와 동일한 방식으로 제2 폴리올레핀 용액을 제조했다.
- [0305] (3) 폴리올레핀 미세 다공막의 제조
- [0306] 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 각각의 2축 압출기로부터 2층 압출형 T 다이로 공급하고, 그로부터 두께 비; 제1 용액층/제2 용액층 = 1/1로 동시 압출하고, 권취하면서 0℃로 온도 조절된 냉각 롤에 의해 냉각하여 겔상 2층 시트를 형성했다. 상기 겔상 2층 시트를 117.5℃에서 2축 방식으로 동시 연신하고, 세척하고, 통풍 건조한 후, 재연신하고, 실시예 1과 동일한 방식으로 열-고정하여 폴리올레핀 2층 미세 다공막을 형성했다.
- [0307] 실시예 7
- [0308] (1) 제1 폴리올레핀 용액의 제조
- [0309] HDPE 100질량부와 상기 산화방지제 0.2질량부를 건식 혼련했다. 얻어진 혼합물 40질량부를 상기와 동일한 강혼련 2축 압출기에 투입하고, 상기와 동일한 액체 파라핀 60질량부를 측면 공급기를 통해 2축 압출기에 공급했다. 210℃ 및 200rpm의 조건으로 용융 혼련을 실시하여 제1 폴리올레핀 용액을 제조했다.
- [0310] (2) 제2 폴리올레핀 용액의 제조
- [0311] 실시예 2에서와 동일한 방식으로 제2 폴리올레핀 용액을 제조했다.
- [0312] (3) 폴리올레핀 미세 다공막의 제조
- [0313] 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 두께 비: 제1 용액층/제2 용액층/제1 용액층 = 1/0.5/1이 되도록 압출하고, 겔상 시트의 연신 온도가 117.5℃인 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0314] 비교예 1
- [0315] 농도가 7질량%인 것 이외에는 실시예 1에서와 동일한 제2 폴리올레핀 용액을 사용한 것, 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 두께 비: 제1 용액층/제2 용액층/제1 용액층 = 1/2/1이 되도록 압출한 것, 겔상 시트의 연신 온도가 118℃인 것, 및 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 연신 및 열-고정 온도가 128℃인 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0316] 비교예 2
- [0317] 제1 및 제2 폴리올레핀 용액을 두께 비: 제1 용액층/제2 용액층/제1 용액층 = 1/0.5/1이 되도록 압출한 것, 겔상 시트의 연신 온도가 118℃인 것, 및 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 연신 및 열-고정 온도가 129℃인 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0318] 비교예 3
- [0319] 제1 폴리올레핀 용액만을 사용한 것, 겔상 시트를 118.5℃에서 연신한 것, 및 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 129℃에서 연신하고, 129℃에서 12초 동안 열-고정시킨 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.
- [0320] 비교예 4
- [0321] Mw가 2.0×10^6 이며, Mw/Mn이 8인 UHMWPE 18질량%, 및 Mw가 3.0×10^5 이며, Mw/Mn이 13.5인 HDPE 82질량%, 및 상기 산화방지제 0.2질량부를 포함하는 100질량부를 건식 혼련했다. 상기 혼합물 30질량부를 2축 압출기에 투입하고, 액체 파라핀 70질량부를 측면 공급기를 통해 상기 2축 압출기에 공급했다. 210℃ 및 200rpm의 조건에서

용융 혼련을 실시하여 제2 폴리올레핀 용액을 제조했다. 제2 폴리올레핀 조성물은 6.5×10^5 의 Mw, 20.9의 Mw/Mn을 가졌다. 제2 폴리올레핀 용액만을 사용한 것, 겔상 시트를 115℃에서 연신한 것, 및 폴리올레핀 막을 124.5℃에서 연신하고, 124.5℃에서 12초 동안 열-고정시킨 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조했다.

[0322] 실시예 1~7 및 비교예 1~4에서 얻어진 폴리올레핀 (3층) 미세 다공막의 물성을 다음과 같은 방법으로 측정했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0323] (1) 평균 두께(μm)

[0324] 다층 미세 다공막 각각의 두께를 접촉식 두께 측정기를 사용하여 폭 30cm에 걸쳐 5mm의 길이 방향 간격으로 측정하고 평균을 구했다.

[0325] (2) 층 두께 비

[0326] 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 박리하여 얻어진 3장의 막에 대하여, 접촉식 두께 측정기에 의해 30cm의 폭에 걸쳐서 10mm의 길이 방향 간격으로 막 두께를 측정하고, 평균 막 두께를 구하였다. 각 막의 평균 두께로부터 층 두께비를 산출하였다.

[0327] (3) 공기 투과성($\text{sec}/100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$)

[0328] 막 두께 T_1 인 폴리올레핀 (3층) 미세 다공막에 대하여 JIS P8117에 따라 측정한 공기 투과성 P_1 을, 식: $P_2=(P_1 \times 20)/T_1$ 에 의해, 막 두께를 $20\mu\text{m}$ 로 했을 때의 공기 투과성 P_2 로 환산하였다.

[0329] (4) 공극률(%)

[0330] 종래의 중량법에 의해 측정했다.

[0331] (5) 핀 천공 강도($\text{mN}/20\mu\text{m}$)

[0332] 단부가 구면(곡률 반경 R: 0.5mm)인 직경 1mm의 바늘로, 막 두께 T_1 인 다층 미세 다공막을 2mm/초의 속도로 찢었을 때의 최대 하중을 측정하였다. 최대 하중의 측정값 L_1 을, 식: $L_2=(L_1 \times 20)/T_1$ 에 의해, 막 두께를 $20\mu\text{m}$ 으로 했을 때의 최대 하중 L_2 로 환산하여 핀 천공 강도로 사용했다.

[0333] (6) 인장 파단 강도 및 인장 파단 신도

[0334] 폭 10mm의 직사각형 시험편에 대해서 ASTM D882에 따라 측정하였다.

[0335] (7) 열수축율(%)

[0336] 각각의 다층 미세 다공막을 105℃에서 8시간 유지했을 때의 수축률을 길이 방향 및 측면 방향으로 각각 3회씩 측정하고, 평균하여 구하였다.

[0337] (8) 멜트다운 온도(℃)

[0338] 열기계적 분석기(thermomechanical analyzer)(Seiko Instruments Inc. 제품, TMA/SS6000)을 이용하여 멜트다운 온도를 측정했다. 측정은 다음과 같이 이루어졌다: 도 2에 나타난 방법에 따라, 10mm(TD)×3mm(MD)의 막 시험편 TP에 하중 2g을 가하면서 5℃/분의 속도로 실온으로부터 가열하였다. 시험편 TP가 실온에서의 본래 길이(100%)의 50%만큼 신장되었을 때의 온도를 "멜트다운 온도"로 하였다.

[0339] (9) 제1 미세 다공층의 공경 분포

[0340] 2층 또는 3층의 폴리올레핀 미세 다공막을 구성하는 제1 미세 다공막의 공경 분포를 수은 압입 기공측정법에 의해 얻어진 공경 분포 곡선으로부터 판정했다. 폴리올레핀 미세 다공막의 공경 분포는 "Micromeritics Ltd.에서 제조된 장치, Poresizer Type 9320"에 의해 측정된다. 측정 압력의 영역은 약 3.7kPa 내지 약 207kPa 범위이다. 셀의 체적은 15 cm^3 이다. 수은에 대한 접촉각 및 표면 장력의 값은 각각 141.3° 및 484 dyn/cm을 사용했다.

[0341] (10) 제1 미세 다공층에서의 기공 체적비

- [0342] 도 1에 나타낸 S_1/S_2 로부터 산출했다.
- [0343] (11) 표면 조도
- [0344] AFM에 의해 동적 힘 모드(DFM)로 측정된 제1 미세 다공층 표면의 최대 높이 차를 표면 조도로서 사용했다.
- [0345] (12) 전해액 흡수율
- [0346] 동역학적 표면 장력 측정장치(고정밀 전자 저울을 구비한 DCAT21, Eko Instruments Co., Ltd. 제품)를 이용하여, 18℃로 유지시킨 전해액(전해질: LiPF₆, 전해질 농도: 1mol/L, 용매: 체적비 3/7의 에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트) 중에 침지시켜, 식: [폴리올레핀 미세 다공막의 증가된 중량(g)/흡수 이전의 폴리올레핀 미세 다공막의 중량(g)]에 의해 전해액 흡수율을 판정했다. 흡수율은 비교예 1의 폴리올레핀 미세 다공막의 흡수율(g/g)을 1이라 가정하고, 그에 상대적인 비율로 표현된다.
- [0347] (13) 열 압축 후 두께 변동률(%)
- [0348] 앞에서와 동일한 방식으로 평균 두께를 판정하기 위해, 폴리올레핀 미세 다공막 샘플을 한 쌍의 평탄도 높은 관 사이에 끼우고, 프레스기를 이용하여 2.2MPa(22kgf/cm²)의 압력 하에 90℃에서 5분간 열-압축시켰다. 식: (압축 후 평균 두께 - 압축 전 평균 두께)/(압축 전 평균 두께)×100에 의해 두께 변동률을 환산했다.
- [0349] (14) 열 압축 후 공기 투과성(sec/100cm³/20μm)
- [0350] 각각 두께가 T_1 인 폴리올레핀 미세 다공막을 상기 조건 하에 열 압축시키고, JIS P8117에 따라 공기 투과성 P_1 에 대해 측정했다. 측정된 공기 투과성 P_1 을 식: $P_2=(P_1 \times 20)/T_1$ 에 의해, 막 두께를 20μm로 했을 때의 공기 투과성 P_2 로 환산하였다.

[0351] [표 1]

번호		실시예 1	실시예 2	실시예 3
제1 폴리올레핀				
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ /MWD ⁽²⁾ / 질량%	2.0×10 ⁶ /8/2	2.0×10 ⁶ /8/2	2.0×10 ⁶ /8/2
HDPE	Mw/MWD/ 질량%	3.0×10 ⁵ /8.6/98	3.0×10 ⁵ /8.6/98	3.0×10 ⁵ /8.6/98
PE 조성물	Mw/MWD Tm(°C) ⁽³⁾ /Tcd (°C) ⁽⁴⁾	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100
PP	Mw/ 질량%	-/-	-/-	-/-
제2 폴리올레핀				
UHMWPE	Mw/MWD/ 질량%	2.0×10 ⁶ /8/100	2.0×10 ⁶ /8/50	5.0×10 ⁶ /8.2/30
HDPE	Mw/MWD/ 질량%	-/-/-	3.0×10 ⁵ /8.6/50	3.0×10 ⁵ /8.6/70
PE 조성물	Mw/MWD Tm(°C)/Tcd (°C)	-/-	1.2×10 ⁶ /18.7 135/100	8.1×10 ⁷ /17.2 135/100
제조 조건				
농도 ⁽⁵⁾ (질량%)		40/5	40/15	40/25
동시 압출 층 구조 ⁽⁶⁾ 층 두께 비 ⁽⁷⁾		(I)/(II)/(I) 1/0.2/1	(I)/(II)/(I) 1/1/1	(I)/(II)/(I) 1/0.5/1
겔상 다층 시트의 연신 처리 온도 (°C) 배율 (MD x TD)		116.5 5×5	117 5×5	117 5×5
다층 미세 다공막의 연신 처리 온도 (°C)/ 방향 / 배율(배)		127/TD/1.4	126/TD/1.4	127/TD/1.4
열-고정 처리 온도 (°C) /시간(분)		127/10	126/10	127/10
다층 미세 다공막의 물성				
평균 두께 (μm)		21.5	24.5	20.2
층 두께 비 ⁽⁷⁾		1/0.02/1	1/0.2/1	1/0.2/1
공기 투과성 (sec/100 cm ³ /20 μm)		192	335	185
공극률 (%)		44.9	46.7	45.1
핀 천공 강도 (mN/20 μm)		5,684	6,624.8	6,076
인장 파단 강도 (kPa) in MD/TD		126,332/164,836	139,748/169,540	122,402/159,936
인장 파단 신율 (%) in MD/TD		160/180	165/175	145/175
열 수축률 (%) in MD/TD		4.9/5.2	6.3/5.9	6/6.2
멜트다운 온도 (°C)		158	159	161
고위 구조				
공경 분포에서의 피크 (μm) ⁽⁸⁾		0.05/0.1/0.7/1	0.05/0.1/0.7/1	0.05/0.1/0.7/1
기공 체적비 ⁽⁹⁾		1.13	1.63	1.30
표면 조도 ⁽¹⁰⁾ (nm)		5.8×10 ²	5.8×10 ²	5.8×10 ²
전해액 흡수율		3.8	2.9	3.6
열 압축 후 두께 변동률(%)		-18	-19	-20
열 압축 후 공기 투과성 (sec/100 cm ³ /20 μm)		590	722	523

[0352]

[0353] [표 1](계속)

번호		실시에 4	실시에 5	실시에 6
제1 폴리올레핀				
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ /MWD ⁽²⁾ / 질량%	2.0×10 ⁶ /8/2	2.0×10 ⁶ /8/2	2.0×10 ⁶ /8/2
HDPE	Mw/MWD/ 질량%	3.0×10 ⁵ /8.6/98	3.0×10 ⁵ /8.6/93	3.0×10 ⁵ /8.6/98
PE 조성물	Mw/MWD Tm(°C) ⁽³⁾ /Tcd (°C) ⁽⁴⁾	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100	3.3×10 ⁵ /9.5 135/100	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100
PP	Mw/ 질량%	-/-	5.3×10 ⁵ /5	-/-
제2 폴리올레핀				
UHMWPE	Mw/MWD/ 질량%	2.0×10 ⁶ /8/100	2.0×10 ⁶ /8/100	2.0×10 ⁶ /8/50
HDPE	Mw/MWD/ 질량%	-/-/-	-/-/-	3.0×10 ⁵ /8.6/50
PE 조성물	Mw/MWD Tm(°C)/Tcd (°C)	-/-	-/-	1.2×10 ⁶ /18.7 135/100
제조 조건				
농도 ⁽⁵⁾ (질량%)		40/5	40/5	40/20
동시 압출 층 구조 ⁽⁶⁾ 층 두께 비 ⁽⁷⁾		(I)/(II)/(I) ⁽⁸⁾ 1/0.2/1	(I)/(II)/(I) 1/0.5/1	(II)/(I) 1/1
겔상 다층 시트의 연신 처리 온도 (°C) 배율 (MD x TD)		117.5 5×5	117.5 5×5	117.5 5×5
다층 미세 다공막의 연신 처리 온도 (°C)/ 방향 / 배율(배)		127/TD/1.6	127/TD/1.4	127/TD/1.4
열-고정 처리 온도 (°C) /시간(분)		127/10	127/10	127/10
다층 미세 다공막의 물성				
평균 두께 (μm)		21	20.5	19.2
층 두께 비 ⁽⁷⁾		1/0.02/1	1/0.03/1	0.5/1 ⁽¹¹⁾
공기 투과성 (sec/100 cm ³ /20 μm)		159	195	197
공극률 (%)		45.8	45.5	45.4
핀 친공 강도 (mN/20 μm)		5,448.8	5,635	4,802
인장 파단 강도 (kPa) in MD/TD		123,970/173,950	125,440/158,760	122,500/136,220
인장 파단 신율 (%) in MD/TD		165/155	155/175	160/175
열 수축률 (%) in MD/TD		4.5/6.0	4.8/4.9	3.8/5.5
멜트다운 온도 (°C)		158	158	158
교위 구조				
공경 분포에서의 피크 (μm) ⁽⁸⁾		0.05/0.1/0.8/1.1	0.05/0.1/0.7/1	0.05/0.1/0.7/1
기공 체적비 ⁽⁹⁾		0.91	1.18	1.74
표면 조도 ⁽¹⁰⁾ (nm)		6.0×10 ²	5.2×10 ²	5.6×10 ²
전해액 흡수율		3.9	3.5	3
열 압축 후 두께 변동률(%)		-22	-18	-19
열 압축 후 공기 투과성 (sec/100 cm ³ /20 μm)		492	575	624

[0354]

[0355] [표 1](계속)

번호		실시에 7	비교예 1	비교예 2
제1 폴리올레핀				
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ /MWD ⁽²⁾ / 질량%	-/-/-	2.0×10 ⁶ /8/2	2.0×10 ⁶ /8/2
HDPE	Mw/MWD/ 질량%	3.0×10 ⁵ /8.6/100	3.0×10 ⁵ /8.6/98	3.0×10 ⁵ /8.6/98
PE 조성물	Mw/MWD Tm(°C) ⁽³⁾ /Tcd (°C) ⁽⁴⁾	-/- -/-	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100
PP	Mw/ 질량%	-/-	-/-	-/-
제2 폴리올레핀				
UHMWPE	Mw/MWD/ 질량%	2.0×10 ⁶ /8/50	2.0×10 ⁶ /8/100	2.0×10 ⁶ /8/100
HDPE	Mw/MWD/ 질량%	3.0×10 ⁵ /8.6/50	-/-/-	-/-/-
PE 조성물	Mw/MWD Tm(°C)/Tcd (°C)	1.2×10 ⁶ /18.7 135/100	-/- -/-	-/- -/-
제조 조건				
농도 ⁽⁵⁾ (질량%)		40/15	40/7	40/5
동시 압출 층 구조 ⁽⁶⁾ 층 두께 비 ⁽⁷⁾		(I)/(II)/(I) 1/0.5/1	(I)/(II)/(I) 1/2/1	(I)/(II)/(I) 1/0.05/1
겔상 다층 시트의 연신 처리				
온도 ⁽⁸⁾ (°C) 배율 (MD x TD)		117.5 5×5	118 5×5	118 5×5
다층 미세 다공막의 연신 처리				
온도 (°C) / 방향 / 배율(배)		127/TD/1.4	128/TD/1.4	129/TD/1.4
열-고정 처리				
온도 (°C) / 시간(분)		127/10	128/10	129/10
다층 미세 다공막의 물성				
평균 두께 (μm)		19.2	23.7	20.1
층 두께 비 ⁽⁷⁾		1/0.1/1	1/1/1	1/0.01/1
공기 투과성 (sec/100 cm ³ /20 μm)		170	227	234
공극률 (%)		44.5	42.5	41.5
핀 전공 강도 (mN/20 μm)		5,782	4,978.4	4,645.2
인장 파단 강도 (kPa) in MD/TD		118,580/148,960	106,232/122,990	117,600/154,840
인장 파단 신율 (%) in MD/TD		130/160	175/190	170/180
열 수축률 (%) in MD/TD		6.5/5.5	3.3/3.8	3.5/4
멜트다운 온도 (°C)		157	159	148
고위 구조				
공경 분포에서의 피크 (μm) ⁽⁸⁾		0.05/0.1/0.7/1	0.05/0.1/0.7/1	0.05/0.1/0.7/1
기공 체적비 ⁽⁹⁾		1.66	2.70	1.10
표면 조도 ⁽¹⁰⁾ (nm)		5.0×10 ²	5×10 ²	5.8×10 ²
전해액 흡수율		3.2	1.8	3.6
열 압축 후 두께 변동률(%)		-19	-23	-19
열 압축 후 공기 투과성 (sec/100 cm ³ /20 μm)		654	824	554

[0356]

[표 1](계속)

번호		비교예 3	비교예 4
제1 폴리올레핀			
UHMWPE	Mw ⁽¹⁾ /MWD ⁽²⁾ / 질량%	2.0×10 ⁶ /8/2	-/-/-
HDPE	Mw/MWD/ 질량%	3.0×10 ⁵ /8.6/98	-/-/-
PE 조성물	Mw/MWD Tm(°C) ⁽³⁾ /Tcd(°C) ⁽⁴⁾	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100	-/- -/-
PP	Mw/ 질량%	-/-	-/-
제2 폴리올레핀			
UHMWPE	Mw/MWD/ 질량%	-/-/-	2.0×10 ⁶ /8/18
HDPE	Mw/MWD/ 질량%	-/-/-	3.0×10 ⁵ /13.5/82
PE 조성물	Mw/MWD Tm(°C)/Tcd(°C)	-/- -/-	6.5×10 ⁵ /20.9 135/100
제조 조건			
농도 ⁽⁵⁾ (질량%)		40/-	-/30
동시 압출 층 구조 ⁽⁶⁾ 층 두께 비 ⁽⁷⁾		- -	- -
겔상 다층 시트의 연신 처리 온도 (°C) 배율 (MD x TD)		118.5 5×5	115 5×5
다층 미세 다공막의 연신 처리 온도 (°C)/ 방향 / 배율(배)		129/TD/1.4	124.5/TD/1.4
열-고정 처리 온도 (°C) /시간(분)		129/0.2	124.5/0.2
다층 미세 다공막의 물성			
평균 두께 (μm)		19.5	20
층 두께 비 ⁽⁷⁾		-	-
공기 투과성 (sec/100 cm ² /20 μm)		212	420
공극률 (%)		41.2	37.2
핀 천공 강도 (mN/20 μm)		4,488.4	4,655
인장 파단 강도 (kPa) in MD/TD		117,110/155,820	166,600/133,280
인장 파단 신율 (%) in MD/TD		175/185	150/230
열 수축률 (%) in MD/TD		3.5/4	7.5/5.5
멜트다운 온도 (°C)		146	150
고위 구조			
공경 분포에서의 피크 (μm) ⁽⁸⁾		0.05/0.1/0.7/1	0.045/-/-/-
기공 체적비 ⁽⁹⁾		1.10	-
표면 조도 ⁽¹⁰⁾ (nm)		5.8×10 ²	2.0×10 ²
전해액 흡수율		3.8	1.0
열 압축 후 두께 변동률(%)		-18	-18
열 압축 후 공기 투과성 (sec/100 cm ² /20 μm)		524	1,525

- [0358]
- [0359] 주: (1) Mw는 중량평균 분자량을 나타냄.
- [0360] (2) 중량평균 분자량/수평균 분자량(Mw/Mn)으로 나타낸 분자량 분포.
- [0361] (3) Tm은 폴리에틸렌 조성물의 용점을 나타냄.
- [0362] (4) Tcd는 폴리에틸렌 조성물의 결정 분산 온도를 나타냄.
- [0363] (5) 제1 폴리올레핀 용액의 농도 및 제2 폴리올레핀 용액의 농도.
- [0364] (6) 표면층/내층/표면층의 층 구조, 및 (I)은 제1 폴리올레핀 용액을 나타내고, (II)는 제2 폴리올레핀 용액을 나타냄.
- [0365] (7) 표면층/내층/표면층의 층 두께 비.
- [0366] (8) 제1 미세 다공층의 공경 분포에서 제1 내지 제4 피크(μm).
- [0367] (9) 제1 미세 다공층에서의 기공 체적비
- [0368] (10) AFM에 의해 동적 힘 모드(DFM)로 측정된 표면 조도(최대 높이 차).
- [0369] (11) 제1 미세 다공층/제2 미세 다공층의 두께 비.

[0370] 표 1로부터 명확한 바와 같이, 실시예 1~7의 폴리올레핀 3층 미세 다공막은 제2 미세 다공층 각각은, 제1 미세 다공층이 혼성 구조를 가짐으로써 바람직하고 양호한 밸런스를 이룬 전해액 흡수율 및 내압축 특성을 나타내는 구조를 가졌다. 상기 미세 다공층은 또한, 바람직하고 양호한 밸런스를 이룬 투과성, 핀 천공 강도, 인장 파단

강도, 인장 파단 신율, 열 수축 내성, 및 멜트다운 특성을 가졌다.

[0371] 비교예 1의 폴리올레핀 3층 미세 다공막은 제2 미세 다공층 대 제1 미세 다공층(제1 미세 다공층/제2 미세 다공층/제1 미세 다공층)의 두께 비가 1/0.95/1을 초과하였으므로, 전해액 흡수율 측면에서 실시예 1~7에 비해 불량한 것으로 생각된다. 비교예 2의 폴리올레핀 3층 미세 다공막은 제2 미세 다공층 대 제1 미세 다공층(제1 미세 다공층/제2 미세 다공층/제1 미세 다공층)의 두께 비가 1/0.015/1 미만이었으므로, 핀 천공 강도와 멜트다운 특성 측면에서 실시예 1~7에 비해 불량한 것으로 생각된다. 비교예 3의 비-다층(non-multi-layer) 폴리올레핀 미세 다공막은 비교예 3의 막은, 8질량%를 초과하는 초고분자량 폴리에틸렌을 함유한 제2 미세 다공층을 갖지 않았기 때문에 핀 천공 강도와 멜트다운 특성 측면에서 실시예 1~7에 비해 불량한 것으로 생각된다. 비교예 4의 비-다층 폴리올레핀 미세 다공막은 비교예 3의 막은, 혼성 구조를 가진 제1 미세 다공층이 없었기 때문에, 열 압축 및 전해액 흡수 후 공기 투과성 측면에서 실시예 1~7에 비해 불량한 것으로 생각된다.

[0372] [발명의 효과]

[0373] 본 발명은 부분적으로는, 적절히 밸런스를 이룬 투과성, 기계적 강도, 열 수축 내성, 멜트다운 특성, 전해액 흡수성 및 내압축성을 가지는 폴리올레핀 다층 미세 다공막; 그러한 막의 제조 방법 및 사용 방법에 관한 것이다. 본 발명의 폴리올레핀 다층 미세 다공막으로 형성된 세퍼레이터는 적절한 안전성, 내열성, 보존성 및 생산성을 구비한 전지를 제공한다.

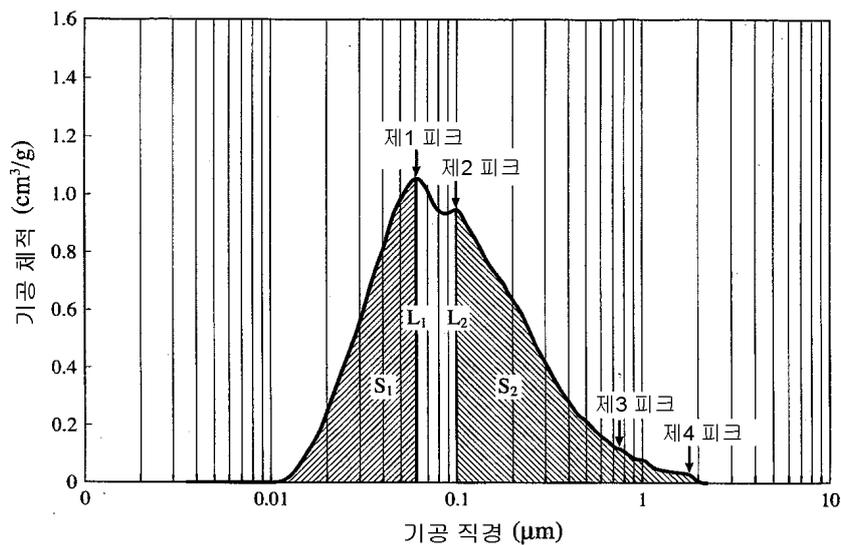
도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 전형적인 공경 분포 곡선을 나타내는 그래프이다.

[0043] 도 2는 멜트다운 온도의 측정 방법을 나타내는 개략도이다.

도면

도면1



도면2

