(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월06일
(11) 등록번호 10-1305264
(24) 등록일자 2013년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B29C 55/02* (2006.01) *B29C 47/06* (2006.01)
*B29C 55/16* (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7011788
(22) 출원일자(국제) 2006년10월19일
심사청구일자 2011년08월25일
(85) 번역문제출일자 2008년05월16일
(65) 공개번호 10-2008-0064163
(43) 공개일자 2008년07월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/320861
(87) 국제공개번호 WO 2007/046473
국제공개일자 2007년04월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00305065 2005년10월19일 일본(JP)
*(뒷면에 계속)*
(56) 선행기술조사문헌
JP06329823 A
JP2625798 B2
KR100242363 B1
전체 청구항 수 : 총 4 항

(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 훗토노 109-14
(74) 대리인
**유미특허법인**

심사관 : 이병진

(54) 발명의 명칭 **폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법**

## (57) 요 약

본 발명은, (1) 성막용 용제를 포함하는 겔상 폴리프로필렌층 또는 성막용 용제를 포함하지 않는 폴리프로필렌층과, 성막용 용제를 포함하는 겔상 폴리에틸렌계 수지층으로 형성되는 시트를 형성하고, 이를 소정의 2단계의 온도에서 연신한 후, 성막용 용제를 제거하거나, (2) 성막용 용제를 포함하는 겔상 폴리프로필렌 시트 또는 성막용 용제를 포함하지 않는 폴리프로필렌 시트와, 성막용 용제를 포함하는 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 형성하고, 이들을 소정의 2단계의 온도에서 연신한 후, 성막용 용제를 제거하고, 얻어진 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막을 적층하는 방법으로 이루어진다. 이 방법에 의하면, 투과성, 기계적 강도, 내열수축성, 셧다운 특성 및 멜트다운 특성의 밸런스가 우수한 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 얻어진다.

(30) 우선권주장
JP-P-2005-00305066 2005년10월19일 일본(JP)
JP-P-2006-00284009 2006년10월18일 일본(JP)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

폴리프로필렌으로 형성되는 다공질층 A와, 폴리에틸렌계 수지로 형성되는 다공질층 B를 다공질층 B/다공질층 A/다공질층 B의 순으로 적층하여 이루어지는 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법에 있어서, 상기 폴리프로필렌 및 제1 성막용 용제의 용융 혼련물 A와, 상기 폴리에틸렌계 수지 및 제2 성막용 용제의 용융 혼련물 B를, 용융 혼련물 B/용융 혼련물 A/용융 혼련물 B의 순으로 적층된 성형체가 형성되도록 다이로부터 동시에 압출하고, 얻어진 압출 성형체를 냉각하여 겔상 적층 시트로 하고, 상기 겔상 적층 시트를 -20℃ 이상~+90℃ 미만의 온도에서 연신한 후, 90℃ 이상~135℃ 이하의 온도에서 다시 연신하고, 얻어진 연신 겔상 적층 시트로부터 상기 제1 성막용 용제 및 제2 성막용 용제를 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 2

폴리프로필렌으로 형성되는 다공질층 A와, 폴리에틸렌계 수지로 형성되는 다공질층 B를 다공질층 B/다공질층 A/다공질층 B의 순으로 적층하여 이루어지는 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법에 있어서, 상기 폴리프로필렌 및 성막용 용제의 용융 혼련물과, 상기 폴리에틸렌계 수지 및 성막용 용제의 용융 혼련물을 개별적으로 다이로부터 압출하고, 얻어진 각 압출 성형체를 냉각하여 겔상 시트를 형성하고, 상기 각 겔상 시트를 -20℃ 이상~+90℃ 미만의 온도에서 연신한 후, 90℃ 이상~135℃ 이하의 온도에서 다시 연신하고, 얻어진 각 연신 겔상 시트로부터 상기 성막용 용제를 제거하고, 얻어진 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막을 폴리에틸렌 미세 다공막/폴리프로필렌 미세 다공막/폴리에틸렌 미세 다공막의 순으로 적층하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

폴리프로필렌으로 형성되는 다공질층 A와, 폴리에틸렌계 수지로 형성되는 다공질층 B를 다공질층 B/다공질층 A/다공질층 B의 순으로 적층하여 이루어지는 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법에 있어서, 상기 폴리프로필렌의 용융물 A와, 상기 폴리에틸렌계 수지 및 성막용 용제의 용융 혼련물 B를 용융 혼련물 B/용융물 A/용융 혼련물 B의 순으로 적층된 성형체가 형성되도록 다이로부터 동시에 압출하고, 얻어진 압출 성형체를 냉각하여 적층 시트로 하여 상기 적층 시트를 -20℃ 이상~+70℃ 이하의 온도에서 연신한 후, 90℃ 이상~135℃ 이하의 온도에서 다시 연신하고, 얻어진 연신 적층 시트로부터 상기 성막용 용제를 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

폴리프로필렌으로 형성되는 다공질층 A와, 폴리에틸렌계 수지로 형성되는 다공질층 B를 다공질층 B/다공질층 A/다공질층 B의 순으로 적층하여 이루어지는 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법에 있어서, 상기 폴리프로필렌의 용융물과, 상기 폴리에틸렌계 수지 및 성막용 용제의 용융 혼련물을 개별적으로 다이로부터 압출하고, 얻어진 각 압출 성형체를 냉각하여 폴리프로필렌 시트 및 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 형성하고, 상기 폴리프로필렌 시트 및 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 -20℃ 이상~+70℃ 이하의 온도에서 연신한 후, 90℃ 이상~135℃ 이하의 온도에서 다시 연신하여 폴리프로필렌 미세 다공막 및 연신 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 형성하고, 상기 연신 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트로부터 상기 성막용 용제를 제거하여 폴리에틸렌 미세 다공막을 형성하고, 상기 폴리프로필렌 미세 다공막 및 상기 폴리에틸렌 미세 다공막을 폴리에틸렌 미세 다공막/폴리프로필렌 미세 다공막/폴리에틸렌 미세 다공막의 순으로 적층하는 것을 특징으로 하는 방법.

## 명 세 서

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리프로필렌층과 폴리에틸렌계 수지층을 가지며, 투과성, 기계적 강도, 내열수축성, 셧다운 특성 및 멜트다운 특성의 밸런스가 우수한 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 폴리올레핀 미세 다공막은 리튬 2차 전지, 니켈-수소 전지, 니켈-카드뮴 전지, 폴리머 전지 등에 이용되는 전지용 세퍼레이터를 비롯하여, 전해 콘덴서용 세퍼레이터, 역침투 여과막, 한외 여과막, 정밀 여과막 등의 각종 필터, 투습 방수 의료(衣料), 의료용 재료 등에 폭넓게 사용되고 있다. 폴리올레핀 미세 다공막을 전지용 세퍼레

이터, 특히 리튬 이온 전지용 세퍼레이터로서 이용할 경우, 그 성능은 전지의 특성, 생산성 및 안전성과 깊은 관련이 있다. 따라서, 폴리올레핀 미세 다공막에는 우수한 투과성, 기계적 특성, 내열수축성, 셧다운 특성, 멜트다운 특성 등이 요구된다.

[0003] 일반적으로 폴리에틸렌만으로 형성되는 미세 다공막은 멜트다운 온도가 낮고, 또한 폴리프로필렌만으로 형성되는 미세 다공막은 셧다운 온도가 높다. 그러므로, 전지용 세퍼레이터에는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 주성분으로 하는 미세 다공막이 바람직하다. 따라서, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 혼합 수지로 형성되는 미세 다공막이나, 폴리에틸렌층 및 폴리프로필렌층으로 형성되는 다층 미세 다공막이 제안되고 있다.

[0004] 예를 들면, 특개 평 05-251069호 및 특개 평 05-251070호에는, 열 폭주의 발생을 방지하는 세퍼레이터로서, 에틸렌-부텐 공중합체 또는 에틸렌-헥센 공중합체로 형성되고, 80~150℃에서 셧다운을 일으키는 제1 층과, 폴리프로필렌으로 형성되고, 제1 층보다 10℃ 이상 높은 온도에서 셧다운을 일으키는 제2 층을 가지는 미세 다공성 다층 시트로 형성되는 세퍼레이터가 기재되어 있다.

[0005] 특개 평 05-251069호에는, 미세 다공성 다층 시트의 제조 방법으로서, 상기 공중합체 및 추출 가능 용매로 형성되는 층과, 폴리프로필렌 및 추출 가능 용매로 형성되는 층을 가지는 적층 시트를 제조하고, 이로부터 추출 가능 용매를 제거함으로써 얻어진 미세 다공성 시트를, 25~110℃의 온도에서 연신하는 방법이 기재되어 있다. 특개 평 05-251070호에는, 미세 다공성 다층 시트의 제조 방법으로서, 상기 공중합체의 용융물 및 폴리프로필렌 용융물을 동시에 압출, 냉각함으로써 얻어진 적층 시트를 -198℃~-70℃의 온도에서 연신한 후, 열처리하는 방법이 기재되어 있다.

[0006] 하지만, 본 발명자들이 조사한 결과, 폴리프로필렌층과 폴리에틸렌층을 가지는 다층 미세 다공막을 제조함에 있어서, 상기 각 문헌에 기재된 제조 방법을 이용해도, 얻어지는 다층 미세 다공막은 폴리프로필렌층의 세공 직경이 작고, 투과성이 불충분함을 알 수 있었다. 따라서, 폴리프로필렌층과 폴리에틸렌층을 가지며, 투과성, 기계적 강도, 내열수축성, 셧다운 특성 및 멜트다운 특성의 밸런스가 우수한 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 요구되고 있다.

## *발명의 상세한 설명*

[0007] [발명이 해결하고자 하는 과제]

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 폴리프로필렌층과 폴리에틸렌계 수지층을 가지며, 투과성, 기계적 강도, 내열수축성, 셧다운 특성 및 멜트다운 특성의 밸런스가 우수한 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0009] [과제를 해결하기 위한 수단]

[0010] 상기 목적을 감안하여 연구를 거듭한 결과 본 발명자들은, (1) 성막용 용제를 포함하는 겔상 폴리프로필렌층 또는 성막용 용제를 포함하지 않는 폴리프로필렌층과, 성막용 용제를 포함하는 겔상 폴리에틸렌계 수지층으로 형성되는 시트를 형성하고, 이를 소정의 2단계의 온도에서 연신한 후, 성막용 용제를 제거하거나, (2) 성막용 용제를 포함하는 겔상 폴리프로필렌 시트 또는 성막용 용제를 포함하지 않는 폴리프로필렌 시트와, 성막용 용제를 포함하는 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 형성하고, 이들을 소정의 2단계의 온도에서 연신한 후, 성막용 용제를 제거하고, 얻어진 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막을 적층하면, 폴리프로필렌층과 폴리에틸렌계 수지층을 가지며, 투과성, 기계적 강도, 내열수축성, 셧다운 특성 및 멜트다운 특성의 밸런스가 우수한 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 얻어지는 것을 발견하여, 본 발명에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명의 제1 폴리올레핀 적층 미세 다공막의 제조 방법은, 폴리프로필렌 및 성막용 용제의 용융 혼련물과, 폴리에틸렌계 수지 및 성막용 용제의 용융 혼련물을 다이로부터 동시에 압출하고, 얻어진 압출 성형체를 냉각하여 겔상 적층 시트로 하여 상기 겔상 적층 시트를 -20℃ 이상~+90℃ 미만의 온도에서 연신한 후, 90℃ 이상~135℃ 이하의 온도에서 다시 연신하고, 얻어진 연신 겔상 적층 시트로부터 상기 양(兩) 성막용 용제를 제거하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 제2 폴리올레핀 적층 미세 다공막의 제조 방법은, 폴리프로필렌 및 성막용 용제의 용융 혼련물과, 폴리에틸렌계 수지 및 성막용 용제의 용융 혼련물을 개별적으로 다이로부터 압출하고, 얻어진 각 압출 성형체를 냉각하여 겔상 시트를 형성하고, 상기 각 겔상 시트를 -20℃ 이상~+90℃ 미만의 온도에서 연신한 후, 90℃ 이상~135℃ 이하의 온도에서 다시 연신하고, 얻어진 각 연신 겔상 시트로부터 상기 성막용 용제를 제거하고, 얻어진 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막을 적층하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명의 제3 폴리올레핀 적층 미세 다공막의 제조 방법은, 폴리프로필렌의 용융물과, 폴리에틸렌계 수지 및 성막용 용제의 용융 혼련물을 다이로부터 동시에 압출하고, 얻어진 압출 성형체를 냉각하여 적층 시트로 하여 상기 적층 시트를 -20℃ 이상~+70℃ 이하의 온도에서 연신한 후, 90℃ 이상~135℃ 이하의 온도에서 다시 연신하고, 얻어진 연신 적층 시트로부터 상기 성막용 용제를 제거하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 제4 폴리올레핀 적층 미세 다공막의 제조 방법은, 폴리프로필렌의 용융물과, 폴리에틸렌계 수지 및 성막용 용제의 용융 혼련물을 개별적으로 다이로부터 압출하고, 얻어진 각 압출 성형체를 냉각하여 폴리프로필렌 시트 및 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 형성하고, 상기 폴리프로필렌 시트 및 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 -20℃ 이상~+70℃ 이하의 온도에서 연신한 후, 90℃ 이상~135℃ 이하의 온도에서 다시 연신하여 폴리프로필렌 미세 다공막 및 연신 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 형성하고, 상기 연신 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트로부터 상기 성막용 용제를 제거하여 폴리에틸렌 미세 다공막을 형성하고, 상기 폴리프로필렌 미세 다공막 및 상기 폴리에틸렌 미세 다공막을 적층하는 것을 특징으로 한다.

[0015] [발명의 효과]

[0016] 본 발명에 의하면, 폴리프로필렌층과 폴리에틸렌계 수지층을 가지며, 투과성, 기계적 강도, 내열수축성, 셧다운 특성 및 멜트다운 특성의 밸런스가 우수한 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 제조할 수 있다. 이러한 다층 미세 다공막은 특히 폴리프로필렌 다공질층의 세공 직경이 충분히 크므로, 전해액의 투과성이 우수하다. 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 전지용 세퍼레이터로서 이용하면, 용량 특성, 사이클 특성, 방전 특성, 내열성, 보존 특성 및 생산성이 우수한 전지가 얻어진다. 이 중에서도, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 하이브리드 자동차용 전지의 세퍼레이터로서 적합하다.

## *실 시 예*

[0017] [발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

[0018] [1] 폴리프로필렌

[0019] 폴리프로필렌의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 프로필렌의 단독 중합체, 프로필렌과 다른 올레핀 및/또는 디올레핀의 공중합체, 또는 이들의 혼합물 중 어느 것일 수도 있지만, 단독 중합체가 바람직하다. 공중합체로서는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체를 모두 이용할 수 있다. 프로필렌 이외의 올레핀으로서는 에틸렌 또는 탄소수 4~8의 α-올레핀이 바람직하다. 탄소수 4~8의 α-올레핀으로서, 예를 들면 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸-1-펜텐, 옥텐-1 등을 들 수 있다. 디올레핀의 탄소수는 4~14가 바람직하다. 탄소수 4~14의 디올레핀으로서, 예를 들면 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔 등을 들 수 있다.

[0020] 공중합체 중의 프로필렌 이외의 올레핀 및 디올레핀의 함유량은 폴리프로필렌의 내열성, 내압축성, 내열수축성 등의 물성을 손상하지 않는 범위인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 다른 올레핀 및 디올레핀의 함유량은 공중합체 전체를 100몰%로 하여 10몰% 미만인 것이 바람직하다.

[0021] 폴리프로필렌의 질량평균 분자량(Mw)은 $1\times10^5$ 이상~$8\times10^5$ 이하인 것이 바람직하다. 폴리프로필렌의 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.01~100인 것이 바람직하고, 1.1~50인 것이 보다 바람직하다.

[0022] [2] 폴리에틸렌계 수지

[0023] 폴리에틸렌계 수지는, (a) 초고분자량 폴리에틸렌, (b) 초고분자량 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌, (c) 초고분자량 폴리에틸렌과 그 이외의 폴리에틸렌의 혼합물(폴리에틸렌 조성물), 또는 (d) 이들 (a)~(c)중 어느 하나와, 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀의 혼합물(폴리올레핀 조성물)이다. 어느 경우일지라도, 폴리에틸렌계 수지의 질량평균 분자량(Mw)은 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 $1\times10^4$~$1\times10^7$이며, 보다 바람직하게는 $1\times10^4$~$5\times10^6$이며, 특히 바람직하게는 $1\times10^4$~$4\times10^6$이다.

[0024] (a) 초고분자량 폴리에틸렌으로 형성될 경우

[0025] 초고분자량 폴리에틸렌은 $5\times10^5$ 이상의 Mw를 가진다. 초고분자량 폴리에틸렌은 에틸렌의 단독 중합체뿐만 아니라, 다른 α-올레핀을 소량 함유하는 에틸렌·α-올레핀 공중합체일 수도 있다. 에틸렌 이외의 α-올레핀으로서는, 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 헥센-1, 4-메틸펜텐-1, 옥텐-1, 아세트산비닐, 메타크릴산메틸, 및 스티렌이 바람직하다. 초고분자량 폴리에틸렌의 Mw는 $1\times10^6$~$15\times10^6$이 바람직하고, $1\times10^6$~$5\times10^6$이 보다 바람직하다.

초고분자량 폴리에틸렌은 단독물에 한정되지 않고, 2종 이상의 초고분자량 폴리에틸렌끼리의 혼합물일 수도 있다. 혼합물로서, 예를 들면 Mw가 상이한 2종 이상의 초고분자량 폴리에틸렌끼리의 혼합물을 들 수 있다.

[0026] (b) 초고분자량 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌으로 형성될 경우

[0027] 초고분자량 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌은 $1\times10^4$ 이상~$5\times10^5$ 미만의 Mw를 가지며, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지상 저밀도 폴리에틸렌 및 사슬상 저밀도 폴리에틸렌이 바람직하고, 고밀도 폴리에틸렌이 보다 바람직하다. Mw가 $1\times10^4$이상~$5\times10^5$ 미만인 폴리에틸렌은 에틸렌 단독 중합체뿐만 아니라, 프로필렌, 부텐-1, 헥센-1 등의 다른 α-올레핀을 소량 함유하는 공중합체일 수도 있다. 이러한 공중합체로서 싱글 사이트 촉매에 의해 제조된 것이 바람직하다. 초고분자량 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌은 단독물에 한정되지 않고, 2종 이상의 초고분자량 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌의 혼합물일 수도 있다. 혼합물로서, 예를 들면 Mw가 상이한 2종 이상의 고밀도 폴리에틸렌끼리의 혼합물, 동일한 중밀도 폴리에틸렌끼리의 혼합물, 동일한 저밀도 폴리에틸렌끼리의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0028] (c) 폴리에틸렌 조성물로 형성될 경우

[0029] 폴리에틸렌 조성물은, Mw가 $5\times10^5$ 이상인 초고분자량 폴리에틸렌과, 그 밖의 폴리에틸렌(고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 분지상 저밀도 폴리에틸렌,및 사슬상 저밀도 폴리에틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종)으로 형성되는 혼합물이다. 초고분자량 폴리에틸렌 및 그 이외의 폴리에틸렌은 상기와 동일할 수도 있다. 그 밖의 폴리에틸렌은 $1\times10^4$ 이상~$5\times10^5$ 미만의 Mw를 가지는 것이 바람직하다. 이 폴리에틸렌 조성물은 용도에 따라서 분자량 분포[질량평균 분자량/수평균 분자량(Mw/Mn)]를 용이하게 제어할 수 있다. 폴리에틸렌 조성물로서는, 상기 초고분자량 폴리에틸렌과 고밀도 폴리에틸렌의 조성물이 바람직하다. 폴리에틸렌 조성물 중의 초고분자량 폴리에틸렌의 함유량은 폴리에틸렌 조성물 전체를 100질량%로 하여, 1질량% 이상이 바람직하고, 10~80질량%가 보다 바람직하다.

[0030] (d) 폴리올레핀 조성물로 형성될 경우

[0031] 폴리올레핀 조성물은 초고분자량 폴리에틸렌, 그 이외의 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 조성물과, 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀의 혼합물이다. 초고분자량 폴리에틸렌, 그 이외의 폴리에틸렌 및 폴리에틸렌 조성물은 상기와 동일할 수도 있다.

[0032] 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀으로서, 각각의 Mw가 $1\times10^4$~$4\times10^6$인 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리펜텐-1, 폴리메틸펜텐, 폴리헥센-1, 폴리옥텐-1, 폴리아세트산비닐, 폴리메타크릴산메틸, 폴리스티렌 및 에틸렌·α-올레핀 공중합체, 및 Mw가 $1\times10^3$~$1\times10^4$인 폴리에틸렌 왁스로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 이용할 수 있다. 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리펜텐-1, 폴리메틸펜텐, 폴리헥센-1, 폴리옥텐-1, 폴리아세트산비닐, 폴리메타크릴산메틸 및 폴리스티렌은 단독 중합체뿐만 아니라, 다른 α-올레핀을 함유하는 공중합체일 수도 있다. 폴리에틸렌 이외의 폴리올레핀의 비율은 폴리올레핀 조성물 전체를 100질량%로 하여 20질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0033] (e) 분자량 분포 Mw/Mn

[0034] Mw/Mn은 분자량 분포의 척도이며, 이값이 클수록 분자량 분포의 폭은 크다. 폴리에틸렌계 수지의 Mw/Mn은 한정적이지 않지만, 폴리에틸렌계 수지가 초고분자량 폴리에틸렌으로 형성될 경우, 그 밖의 폴리에틸렌으로 형성될 경우, 또는 폴리에틸렌 조성물로 형성될 경우, 5~300이 바람직하고, 10~100이 보다 바람직하다. Mw/Mn이 5 미만이면 고분자량 성분이 지나치게 많아져서 용융 압출이 곤란해지며,또한 Mw/Mn이 300을 초과하면 저분자량 성분이 지나치게 많아져서 미세 다공막의 강도 저하를 초래한다. 폴리에틸렌(단독 중합체 또는 에틸렌·α-올레핀 공중합체)의 Mw/Mn은 다단 중합에 의해 적절하게 조정할 수 있다. 다단 중합법으로서는, 1단에서 고분자량 폴리머 성분을 생성하고, 2단에서 저분자량 폴리머 성분을 생성하는 2단 중합이 바람직하다. 폴리에틸렌 조성물의 경우, Mw/Mn이 클수록 초고분자량 폴리에틸렌과 그 밖의 폴리에틸렌과의 Mw의 차이가 크고, 또한 그 반대도 성립한다. 폴리에틸렌 조성물의 Mw/Mn은 각 성분의 분자량 및 혼합 비율에 의하여 적절하게 조정할 수 있다.

[0035] [3] 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법

[0036] (a) 제1 제조 방법

[0037] 본 발명의 제1 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 제조 방법은, (1)(i) 상기 폴리프로필렌과 성막용 용제를 용융 혼련하여 폴리프로필렌 용액을 조제하는 공정, (ii) 상기 폴리에틸렌계 수지와 성막용 용제를 용융 혼련하여 폴리에틸렌 용액을 조제하는 공정, (2) 폴리프로필렌 용액 및 폴리에틸렌 용액을 다이로부터 동시에 압출하는 공정, (3) 얻어진 압출 성형체를 냉각하여 겔상 적층 시트를 형성하는 공정, (4) 얻어진 겔상 적층 시트에 대하여, 온도가 상이한 2단계의 연신을 시행하는 공정, (5) 성막용 용제 제거 공정, 및 (6) 건조 공정을 포함한다. 필요에 따라서, 공정(4)과 (5) 사이에 (7) 열용제 처리 공정을 행할 수도 있다. 공정(6)의 후에, (8) 적층 미세 다공막을 연신하는 공정, (9) 열처리 공정, (10) 전리 방사에 의한 가교 처리 공정, (11) 친수화 처리 공정, (12) 표면 피복 처리 공정 등을 행할 수도 있다.

[0038] (1) 폴리올레핀 용액의 조제

[0039] (i) 폴리프로필렌 용액의 조제

[0040] 폴리프로필렌에 적당한 성막용 용제를 용융 혼련하고, 폴리프로필렌 용액을 조제한다. 폴리프로필렌 용액에는 필요에 따라서 산화 방지제, 자외선 흡수제, 안티블록킹제, 안료, 염료, 무기 충전재 등의 각종 첨가제를 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 첨가할 수 있다. 예를 들면 구멍 형성제로서 미세 분말 규산을 첨가할 수 있다.

[0041] 성막용 용제는 실온에서 액체인 것이 바람직하다. 액체 용제를 이용함으로써 비교적 고배율의 연신이 가능해진다. 액체 용제로서는, 노난, 데칸, 데칼린, 파라크실렌, 운데칸, 도데칸, 유동 파라핀 등의 사슬상 또는 환식 지방족 탄화수소, 및 비점이 이들에 대응하는 광유(鑛油) 유분, 및 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트 등의 실온에서는 액상인 프탈산에스테르를 들 수 있다. 액체 용제의 함유량이 안정적인 겔상 시트를 얻기 위해서는, 유동 파라핀과 같은 비휘발성 액체 용제를 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 용융 혼련 상태에서는 폴리프로필렌과 혼화하지만 실온에서는 고체의 용제를 액체 용제에 혼합할 수도 있다. 이러한 고체 용제로서, 스테아릴알코올, 세릴알코올, 파라핀 왁스 등을 들 수 있다. 단, 고체 용제만을 사용하면, 연신 얼룩 등이 발생할 우려가 있다.

[0042] 액체 용제의 점도는 25℃에서 30~500cSt인 것이 바람직하고, 30~200cSt인 것이 보다 바람직하다. 25℃에서의 점도가 30cSt 미만이면 쉽게 발포되어, 혼련이 곤란해진다. 한편, 500cSt를 초과하면 액체 용제의 제거가 곤란해진다.

[0043] 폴리프로필렌 용액의 균일한 용융 혼련은 특별히 한정되지 않지만, 2축 압출기 중에서 실시하는 것이 바람직하다. 2축 압출기 중에서의 용융 혼련은 고농도의 폴리프로필렌 용액을 조제하기에도 적합하다. 용융 혼련 온도는 폴리프로필렌의 융점 $Tm_1$~$Tm_1$+90℃인 것이 바람직하다. 폴리프로필렌의 융점은 보통 155~175℃이다. 따라서, 용융 혼련 온도는 160~250℃인 것이 바람직하고, 170~240℃인 것이 보다 바람직하다. "융점"은 JIS K7121에 근거하여 시차 주사 열량 측정(DSC)에 의해 구한다(이하, 동일함). 성막용 용제는 혼련 시작 전에 첨가하거나, 혼련 중에 2축 압출기 중으로부터 첨가할 수도 있지만, 후자가 바람직하다. 용융 혼련시에 폴리프로필렌의 산화를 방지하기 위하여, 산화 방지제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0044] 2축 압출기의 스크루의 길이(L)와 직경(D)의 비(L/D)는 20~100의 범위가 바람직하고, 35~70의 범위가 보다 바람직하다. L/D가 20 미만이면, 용융 혼련이 불충분해진다. L/D가 100을 초과하면 폴리프로필렌 용액의 체류 시간이 지나치게 증대된다. 2축 압출기의 실린더 내경은 40~80㎜인 것이 바람직하다.

[0045] 폴리프로필렌 용액을 100질량%로 하여, 폴리프로필렌의 함유량은 10~60질량%인 것이 바람직하고, 20~55질량%인 것이 보다 바람직하다. 폴리프로필렌이 10질량% 미만이면 압출 성형체를 형성할 때, 다이 출구에서 스웰(swell)이나 넥인(neck-in)이 커지고, 압출 성형체의 성형성 및 자기 지지성이 저하된다. 한편, 폴리프로필렌이 60질량%를 초과하면, 압출 성형체의 성형성이 저하된다.

[0046] (ii) 폴리에틸렌 용액의 조제

[0047] 폴리에틸렌 용액은 폴리에틸렌계 수지에 상기 성막용 용제를 첨가한 후, 용융 혼련함으로써 조제한다. 폴리에틸렌 용액의 조제 방법은 용융 혼련 온도를 폴리에틸렌계 수지의 융점 $Tm_2$+10℃~$Tm_2$+100℃로 하는 것이 바람직한 점 이외에는, 폴리프로필렌 용액의 조제 방법과 동일하다.

[0048] 폴리에틸렌계 수지의 융점 $Tm_2$는 폴리에틸렌계 수지가 (a) 초고분자량 폴리에틸렌, (b) 초고분자량 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌, 또는 (c) 폴리에틸렌 조성물일 경우, 이들의 융점이며, 폴리에틸렌계 수지가 (d) 폴리올레

핀 조성물일 경우, 상기 (a)~(c) 중 폴리올레핀 조성물이 포함하는 것의 융점이다(이하, 동일함). 상기 [2](a)의 초고분자량 폴리에틸렌, 상기 [2](b)의 초고분자량 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌 및 상기 [2](c)의 폴리에틸렌 조성물은 약130~140℃의 융점을 가진다. 따라서, 용융 혼련 온도는 140~250℃의 범위 내인 것이 바람직하고, 170~240℃의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.

[0049] (2) 압출 공정

[0050] 폴리프로필렌 용액 및 폴리에틸렌 용액을 각 압출기를 통하여 다이로부터 동시에 압출한다. 양 용액의 동시 압출에 있어서, 양 용액을 1개의 다이 내에서 층상으로 조합하여 시트상으로 압출(다이 내 접착)하는 경우에는 1개의 다이에 복수의 압출기를 접속시키고, 또한 양 용액을 별도의 다이로부터 시트상으로 압출하여 적층(다이 외 접착)하는 경우에는 복수의 압출기의 각각에 다이를 접속시킨다. 다이 내 접착이 바람직하다.

[0051] 동시 압출에는 플랫다이법 및 인플레이션법 중 어느 것을 이용할 수도 있다. 어느 방법일지라도, 다이 내 접착할 경우, 용액을 다층용 다이의 별도의 매니폴더에 공급하여 다이 립 입구에서 층상으로 적층하는 방법(다수 매니폴더법), 또는 용액을 미리 층상의 흐름으로 하여 다이에 공급하는 방법(블록법) 중 어느 것을 이용할 수도 있다. 다수 매니폴더법 및 블록법 자체는 공지된 것이므로, 그 상세한 설명은 생략한다. 다층용 플랫 다이 및 인플레이션 다이로서는 공지된 것을 사용할 수 있다. 다층용 플랫 다이의 갭은 0.1~5㎜의 범위 내인 것이 바람직하다. 플랫 다이법에 의해 다이 외 접착할 경우, 각 다이로부터 압출한 시트상 용액을 한 쌍의 롤 사이로 통과시킴으로써 압력 접착시킨다. 상기 모든 방법에 있어서, 다이는 압출시에는 140~250℃의 온도로 가열한다. 가열 용액의 압출 속도는 0.2~15m/분의 범위 내인 것이 바람직하다. 폴리프로필렌 용액 및 폴리에틸렌 용액의 각 압출량을 조절함으로써, 폴리프로필렌 다공질층 및 폴리에틸렌계 수지 다공질층의 비율을 조절할 수 있다.

[0052] (3) 겔상 적층 시트의 형성 공정

[0053] 압출에 의해 얻어진 층상의 압출 성형체를 냉각함으로써 겔상 적층 시트를 형성한다. 냉각은 적어도 겔화 온도 이하까지 50℃/분 이상의 속도로 실시하는 것이 바람직하다. 이러한 냉각을 실시함으로써 폴리프로필렌상 및 폴리에틸렌계 수지상이 성막용 용제에 의해 미크로 상분리된 구조를 고정화할 수 있다. 냉각은 25℃ 이하까지 실시하는 것이 바람직하다. 일반적으로 냉각 속도를 느리게 하면 유사 세포 단위가 커지고, 얻어지는 겔상 적층 시트의 고차 구조가 거칠어지지만, 냉각 속도를 빠르게 하면 치밀한 세포 단위가 된다. 냉각 속도를 50℃/분 미만으로 하면 결정화도가 상승하고, 연신에 적합한 겔상 적층 시트가 되기 어렵다. 냉각 방법으로서는 냉풍, 냉각수 등의 냉매에 접촉시키는 방법, 냉각 롤에 접촉시키는 방법 등을 이용할 수 있다.

[0054] (4) 겔상 적층 시트의 연신 공정

[0055] 겔상 적층 시트에 온도가 상이한 2단계의 연신을 시행한다.

[0056] (i) 제1 연신

[0057] 겔상 적층 시트는 가열 후, 텐터법, 롤법, 인플레이션법, 압연법 또는 이들 방법의 조합에 의해 소정의 배율로 연신한다. 겔상 적층 시트는 성막용 용제를 포함하므로, 균일하게 연신할 수 있다. 제1 연신은 1축 연신 또는 2축 연신일 수 있지만, 2축 연신이 바람직하다. 2축 연신의 경우, 동시 2축 연신, 축차(逐次) 연신 또는 다단 연신(예를 들면, 동시 2축 연신 및 축차 연신의 조합) 중 어느 것일 수도 있지만, 특히 동시 2축 연신이 바람직하다.

[0058] 제1 연신의 온도는, -20℃ 이상~+90℃ 미만으로 한다. 이 온도를 -20℃ 미만으로 하면, 폴리프로필렌 다공질층의 공경(孔徑)이 지나치게 커지는 동시에, 공경 분포가 지나치게 넓어져서, 셧다운 속도에 악영향을 미친다. 한편, 90℃ 이상으로 하면, 폴리프로필렌 다공질층의 투과성이 지나치게 작아져서, 세퍼레이터 용도에 적절하지 않다. 바람직한 연신 온도는 -20℃ 이상~+80℃ 이하이다.

[0059] 연신 배율은 1축 연신의 경우, 2배 이상이 바람직하고, 3~30배가 보다 바람직하다. 2축 연신에서는 어느 방향에 있어서도 적어도 3배 이상으로 하여 면적 배율로 9배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 면적 배율로 25배 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 면적 배율이 9배 미만이면 연신이 불충분해지고, 고탄성 및 고강도의 다층 미세 다공막이 얻어지지 않는다. 한편, 면적 배율이 400배를 초과하면, 연신 장치, 연신 조작 등의 점에서 제약이 생긴다.

[0060] (ii) 제2 연신

[0061] 제2 연신은 온도를 90℃ 이상~135℃ 이하로 하는 것 이외에는, 제1 연신과 동일할 수 있다. 이 연신 온도가 135℃를 초과하면 폴리에틸렌계 수지가 용융하고, 폴리에틸렌계 수지층의 세공의 형성이 곤란해지는 동시에, 연신에 의하여 분자 사슬의 배향되지 않는다. 한편, 90℃ 미만이면 폴리에틸렌계 수지층의 강도가 저하된다. 제2 연신의 온도는 95~130℃로 하는 것이 바람직하다.

[0062] 제1 및 제2 연신에 의해 폴리프로필렌 결정 라멜라 층간의 개열이 일어나고, 폴리프로필렌상이 미세화되고, 다수의 피브릴이 형성된다. 또한, 제1 및 제2 연신에 의해 폴리에틸렌 결정 라멜라 층간의 개열이 일어나고, 폴리에틸렌상(초고분자량 폴리에틸렌상, 초고분자량 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌상, 또는 폴리에틸렌 조성물상)이 미세화되고, 다수의 피브릴이 형성된다. 얻어지는 피브릴은 모두 삼차원 그물 구조(삼차원적으로 불규칙하게 연결된 네트워크 구조)를 형성한다. 제1 및 제2 연신 온도를 각각 상기 범위 내로 함으로써, 높은 투과성과 높은 강도를 겸비한 폴리올레핀 다층 미세 다공막이 얻어진다.

[0063] 원하는 물성에 따라서, 막 두께 방향으로 온도 분포를 두어서 연신할 수도 있으며, 이에 의해 일반적으로 기계적 강도가 우수한 미세 다공막이 얻어진다. 그 방법은, 구체적으로는, 일본 특허 제3347854호에 기재되어 있다.

[0064] (5) 성막용 용제 제거 공정

[0065] 성막용 용제의 제거(세정)에는 세정 용매를 이용한다. 폴리프로필렌상 및 폴리에틸렌계 수지상은 성막용 용제상과 분리되어 있으므로, 성막용 용제를 제거하면, 미세한 삼차원 그물 구조를 형성하는 피브릴으로 형성되고, 삼차원적으로 불규칙하게 연통하는 구멍을 가지는 다공질의 막이 얻어진다. 세정 용매로서는, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 포화 탄화수소, 염화메틸렌, 사염화탄소 등의 염소화 탄화수소, 디에틸에테르, 디옥산 등의 에테르류, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 삼불화에탄, $C_6F_{14}$, $C_7F_{16}$ 등의 사슬형 플루오로카본, $C_5H_3F_7$ 등의 고리형 하이드로플루오로카본, $C_4F_9OCH_3$, $C_4F_9OC_2H_5$ 등의 하이드로플루오로에테르, $C_4F_9OCF_3$, $C_4F_9OC_2F_5$ 등의 퍼플루오로에테르 등의 이(易)휘발성 용매를 들 수 있다. 이들 세정 용매는 낮은 표면 장력(예를 들면, 25℃에서 24mN/m 이하)을 가진다. 저표면 장력의 세정 용매를 이용함으로써, 미세 다공을 형성하는 그물 조직이 세정 후의 건조 시에 기-액 계면의 표면 장력에 의해 수축하는 것이 억제되어, 더욱 높은 공공율(空孔率) 및 투과성을 가지는 적층 미세 다공막이 얻어진다.

[0066] 겔상 적층 시트의 세정은 세정 용매에 침지하는 방법, 세정 용매를 샤워하는 방법, 또는 이들의 조합에 의해 실시할 수 있다. 세정 용매는 막 100질량부에 대하여, 300~30,000질량부 사용하는 것이 바람직하다. 세정 온도는 보통 15~30℃일 수 있고, 필요에 따라서 가열 세정할 수도 있다. 가열 세정의 온도는 80℃ 이하인 것이 바람직하다. 세정 용매에 의한 세정은 액체 용제의 잔류량이 당초의 첨가량의 1질량% 미만이 될 때까지 실시하는 것이 바람직하다.

[0067] (6) 막의 건조 공정

[0068] 성막용 용제 제거에 의해 얻어진 적층 미세 다공막을 가열 건조법 또는 공기건조법에 의해 건조한다. 건조 온도는 폴리에틸렌계 수지의 결정 분산 온도 Tcd 이하인 것이 바람직하고, 특히 Tcd 보다 5℃ 이상 낮은 것이 바람직하다. 폴리에틸렌계 수지의 결정 분산 온도 Tcd는 폴리에틸렌계 수지가 (a) 초고분자량 폴리에틸렌, (b) 초고분자량 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌, 또는 (c) 폴리에틸렌 조성물일 경우, 이들의 결정 분산 온도이며, 폴리에틸렌계 수지가 (d) 폴리올레핀 조성물일 경우, 상기 (a)~(c) 중 폴리올레핀 조성물이 포함하는 것의 결정 분산 온도이다(이하, 동일함). 여기에서 결정 분산 온도는 ASTM D 4065에 근거하여 동적 점탄성 온도 특성 측정에 의해 구해지는 값을 말한다. 상기 [2](a)의 초고분자량 폴리에틸렌, 상기 [2](b)의 초고분자량 폴리에틸렌 이외의 폴리에틸렌 및 상기 [2](c)의 폴리에틸렌 조성물은 약 90~100℃의 결정 분산 온도를 가진다.

[0069] 건조는 적층 미세 다공막을 100질량%(건조 중량)로 하여, 잔존 세정 용매가 5질량% 이하가 될 때까지 실시하는 것이 바람직하고, 3질량% 이하가 될 때까지 실시하는 것이 보다 바람직하다. 건조가 불충분하면, 후단에서 재연신 공정이나 열처리 공정을 행할 경우에 적층 미세 다공막의 공공율이 저하되고, 투과성이 악화되므로 바람직하지않다.

[0070] (7) 열용제 처리 공정

[0071] 연신한 겔상 적층 시트를 열용제에 접촉시키는 처리를 실시할 수도 있다. 이 열처리에 이용하는 용제로서는 상기 액상의 성막용 용제가 바람직하고, 유동 파라핀이 보다 바람직하다. 단, 가열 처리용 용제는 폴리프로필렌 용액 또는 폴리에틸렌 용액을 제조할 때에 이용한 성막용 용제와 동일하거나 상이할 수 있다.

[0072] 열용제 처리 방법으로서는, 연신 겔상 적층 시트가 열용제와 접촉할 수 있는 방법이라면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 연신 겔상 적층 시트를 직접 열용제에 접촉시키는 방법(이하, 특별한 언급이 없는 한, 단지 "직접법"이라 지칭함) ,연신 겔상 적층 시트를 냉용제에 접촉시킨 후 가열하는 방법(이하, 특별한 언급이 없는 한, 단지 "간접법"이라 지칭함) 등을 들 수 있다. 직접법으로서는, 연신 겔상 적층 시트를 열용제 중에 침지하는 방법, 열용제를 연신 겔상 적층 시트에 스프레이하는 방법, 열용제를 연신 겔상 적층 시트에 도포하는 방법 등이 있지만, 침지법이 바람직하다. 간접법으로서는, 연신 겔상 적층 시트를 냉용제에 침지하거나, 냉용제를 연신 겔상 적층 시트에 스프레이하거나, 냉용제를 연신 겔상 적층 시트에 도포한 후, 열 롤과 접촉시키거나, 오븐으로 가열하거나, 열용제에 침지하는 방법을 들 수 있다.

[0073] 열용제 처리의 온도 및 시간을 적절하게 설정함으로써, 적층 미세 다공막의 공경이나 공공율을 변화시킬 수 있다. 열용제의 온도는, 상기 결정 분산 온도 Tcd이상~상기 융점 $Tm_2$+10℃ 이하의 범위 온도인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 열용제 온도는 110~140℃가 바람직하고, 115~135℃가 보다 바람직하다. 접촉 시간은 0.1초~10분이 바람직하고, 1초~1분이 보다 바람직하다. 열용제 온도가 결정 분산 온도 Tcd 미만이거나, 접촉 시간이 0.1초 미만이면, 열용제 처리의 효과는 거의 없고, 투과성의 향상 효과가 작아진다. 한편, 열용제 온도가 융점 $Tm_2$+10℃를 초과하거나, 접촉 시간이 10분을 초과하면, 적층 미세 다공막의 강도가 저하되거나, 적층 미세 다공막이 파단되므로 바람직하지않다.

[0074] 이상과 같은 열용제 처리에 의해, 연신에 의해 형성된 피브릴이 엽맥상이 되고, 동시에 그 줄기가 되는 섬유가 비교적 굵어지는 효과도 있다. 따라서 세공 직경이 크고, 강도 및 투과성이 우수한 적층 미세 다공막이 얻어진다. 여기에서 "엽맥상의 피브릴"이란, 피브릴이 굵은 줄기 섬유와 그 외측으로 연결된 미세한 섬유로 형성되고, 미세한 섬유가 복잡한 그물 구조를 형성하고 있는 상태를 말한다.

[0075] 열용제 처리 후에는 세정하고, 잔류하는 가열 처리용 용제를 제거하지만, 가열 처리용 용제는 성막용 용제와 함께 제거할 수도 있다.

[0076] (8) 적층 미세 다공막의 연신 공정

[0077] 건조 후의 적층 미세 다공막을 적어도 1축 방향으로 더욱 연신할 수도 있다. 적층 미세 다공막의 연신은 막을 가열하면서, 상기와 동일하게 텐터법 등에 의해 실시할 수 있다. 이 연신은 1축 연신이거나 2축 연신일 수도 있다. 2축 연신의 경우, 동시 2축 연신 또는 축차 연신의 어느 것일 수도 있지만, 동시 2축 연신이 바람직하다.

[0078] 연신 온도는 135℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 90~135℃의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하고, 95~130℃의 범위 내로 하는 것이 특히 바람직하다. 이 연신 온도가 135℃를 초과하면 내압축성이 저하되거나, 폭 방향(TD)으로 연신할 경우에 시트 폭 방향에 있어서 물성(특히 투기도(透氣度))의 불균일이 커진다. 한편, 90℃ 미만에서는, 균일하게 연신할 수 없다.

[0079] 연신의 1축 방향으로 배율은 1.1~2.5배로 하는 것이 바람직하고, 이에 의해 적층 미세 다공막의 세공 직경이 더욱 커지는 동시에 내압축성이 더욱 향상된다. 예를 들면 1축 연신의 경우, 길이 방향(MD)또는 TD 방향으로 1.1~2.5배로 한다. 2축 연신의 경우, MD 방향 및 TD 방향으로 각각 1.1~2.5배로 한다. 2축 연신의 경우, MD 방향 및 TD 방향의 각 연신 배율이 1.1~2.5배인 한, MD 방향과 TD 방향으로 서로 상이할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다. 이 배율이 1.1배 미만이면, 내압축성이 충분히 향상되지 않는다.

[0080] 한편, 이 배율을 2.5배를 초과하면, 막이 파손될 가능성이 높아지는 동시에 내열수축성이 저하되므로 바람직하지않다. 이 연신 배율은 1.1~2.0배로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0081] (9) 열처리 공정

[0082] 건조 후의 적층 미세 다공막을 열처리하는 것이 바람직하다. 열처리에 의해 결정이 안정화되고, 라멜라층이 균일화된다. 열처리 방법으로서는, 열고정 처리 및/또는 열완화 처리를 이용할 수 있다. 열고정 처리는 텐터 방식, 롤 방식 또는 압연 방식에 의해 실시하는 것이 보다 바람직하다. 열고정 처리는 상기 융점 $Tm_2$+10℃ 이하, 바람직하게는 상기 결정 분산 온도 Tcd 이상~융점 $Tm_2$ 이하의 온도 범위 내에서 실시한다.

[0083] 열완화 처리는 상기 방식 이외에도, 벨트 컨베이어 또는 에어 플로팅식 가열 로를 이용하여 행할 수도 있다. 열완화 처리는 상기 융점 $Tm_2$ 이하의 온도, 바람직하게는 60℃ 이상~상기 융점 $Tm_2$-10℃ 이하의 온도 범위 내에서 실시한다. 이상과 같은 열완화 처리에 의해, 투과성이 양호한 고강도의 적층 미세 다공막이 얻어진다. 또

한, 열고정 처리 및 열완화 처리를 다수 조합하여 행할 수도 있다.

[0084] (10) 막의 가교 처리 공정

[0085] 건조 후의 적층 미세 다공막에 대하여, α선, β선, γ선, 전자선 등의 전리 방사선의 조사에 의해 가교 처리를 실시할 수도 있다. 전자선의 조사의 경우, 0.1~100Mrad의 전자선량이 바람직하고, 100~300kV의 가속 전압이 바람직하다. 가교 처리에 의해 적층 미세 다공막의 멜트다운 온도가 상승한다.

[0086] (11) 친수화 처리 공정

[0087] 건조 후의 적층 미세 다공막에 친수화 처리를 실시할 수도 있다. 친수화 처리는 모노머그래프트, 계면활성제 처리, 코로나 방전 등에 의해 실시할 수 있다. 모노머그래프트는 가교 처리 후에 실시하는 것이 바람직하다.

[0088] 계면활성제 처리의 경우, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제 또는 양쪽 이온계 계면활성제를 모두 사용할 수 있지만, 비이온계 계면활성제가 바람직하다. 계면활성제를 물 또는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 저급 알코올에 용해하여 형성되는 용액 중에 적층 미세 다공막을 침지하거나, 적층 미세 다공막에 닥터 블레이드법에 의해 용액을 도포한다.

[0089] (12) 표면 피복 처리 공정

[0090] 건조 후의 적층 미세 다공막은 폴리프로필렌 다공질체; 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 플루오르계 수지 다공질체; 폴리이미드, 폴리페닐렌술피드 등의 다공질체 등으로 표면을 피복함으로써, 전지용 세퍼레이터로서 이용할 경우의 멜트다운 특성이 더욱 향상된다. 피복층용 폴리프로필렌은 Mw가 5,000~500,000의 범위 내가 바람직하고, 25℃의 온도에서의 100g의 톨루엔에 대한 용해량이 0.5g 이상이 바람직하다. 이 폴리프로필렌은 라세미다이어드(연속된 2개의 단량체 단위가 서로 거울형 이성질체의 관계인 구성 단위)의 분율이 0.12~0.88인 것이 보다 바람직하다. 표면 피복층은, 예를 들면 상기 피복층용 수지와 그 양용매를 포함하는 혼합액을 적층 미세 다공막에 도포하고, 양용매를 제거하여 수지 농도를 상승시킴으로써, 수지상과 양용매상으로 분리된 구조로 한 후, 양용매의 잔부를 제거함으로써 형성할 수 있다.

[0091] (b) 제2 제조 방법

[0092] 제2 제조 방법은, (1) 제1 제조 방법과 마찬가지로 폴리프로필렌 용액 및 폴리에틸렌 용액을 조제하는 공정, (2) 폴리프로필렌 용액 및 폴리에틸렌 용액을 개별적으로 다이로부터 압출하는 공정, (3) 얻어진 각 압출 성형체를 냉각하여 겔상 시트를 형성하는 공정, (4) 각 겔상 시트에 대하여, 온도가 상이한 2단계(1번째: -20℃ 이상~+90℃ 미만, 2번째: 90℃ 이상~135℃ 이하)의 연신을 시행하는 공정, (5) 성막용 용제 제거 공정, (6) 건조 공정, 및 (7) 얻어진 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막을 적층하는 공정을 포함한다. 필요에 따라서, 공정(4)과 (5) 사이에 (8) 열용제 처리 공정을 행할 수도 있다. 공정(6)과 (7)의 사이에 (9) 열처리 공정, (10) 미세 다공막을 연신하는 공정을 행할 수도 있다. 공정(7)의 뒤, (11) 전리 방사에 의한 가교 처리 공정, (12) 친수화 처리 공정, (13) 표면 피복 처리 공정 등을 행할 수도 있다.

[0093] 상기 각 공정 중, 공정(2)은 폴리프로필렌 용액 및 폴리에틸렌 용액을 개별적으로 다이로부터 압출하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수도 있고, 공정(3)은 개별적인 겔상 시트를 형성하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수도 있고, 공정(4)은 개별적인 겔상 시트에 대하여, 온도가 상이한 2단계의 연신을 행하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있고, 공정(5)은 개별적인 겔상 시트로부터 성막용 용제를 제거하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있고, 공정(6)은 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막을 건조하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있다. 공정(4)과 (5) 사이의 열용제 처리 공정(8)은 겔상 폴리프로필렌 시트 및 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트 중 어느 하나에 행하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수도 있다. 공정(6)과 (7) 사이의 열처리 공정(9), 및 미세 다공막을 연신하는 공정(10)은 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막 중 어느 하나에 행하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있다. 공정(7)의 후의 가교 처리 공정(11), 친수화 처리 공정(12), 및 표면 피복 처리 공정(13)은 모두 제1 방법과 동일할 수도 있다.

[0094] 따라서, 이하 공정(7)의 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막을 교대로 적층하는 공정에 대하여 설명한다. 적층 방법은 특별히 한정되지 않지만, 열적층법이 바람직하다. 열적층법으로서는, 열 실링법, 임펄스 실링법, 초음파 적층법 등을 들 수 있지만, 열 실링법이 바람직하다. 열 실링법으로서는 열 롤을 이용하는 것이 바람직하다. 열 롤법에서는, 한 쌍의 가열 롤 사이, 또는 가열 롤과 받침대 사이에, 적층된 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막을 통과시키고 열 실링한다. 열 실링시의 온도 및 압력은 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막이 충분히 접착되고, 또한 얻어지는 적층 미세 다공막의 특성

이 저하되지 않는 한 특별히 제한되지 않는다. 열 실링 온도는, 예를 들면 90～135℃로 하고, 바람직하게는 90～125℃로 한다. 열 실링 압력은 0.01～50MPa가 바람직하다.

[0095] (c) 제3 제조 방법

[0096] 제3 제조 방법은, (1)(i)상기 폴리프로필렌을 용융하는 공정, (ii) 제1 제조 방법과 동일한 방법으로 폴리에틸렌 용액을 조제하는 공정, (2) 폴리프로필렌 용융물 및 폴리에틸렌 용액을 다이로부터 동시에 압출하는 공정, (3) 얻어진 압출 성형체를 냉각하여 적층 시트를 형성하는 공정, (4) 얻어진 적층 시트에 대하여, 온도가 상이한 2단계(1번째: -20℃ 이상～+70℃ 이하, 2번째: 90℃ 이상～135℃ 이하)의 연신을 시행하는 공정, (5) 성막용 용제 제거 공정, 및 (6) 건조 공정을 포함한다. 필요에 따라서, 공정(4)과 (5) 사이에 (7) 열용제 처리 공정을 행할 수도 있다. 공정(6) 후, (8) 열처리 공정, (9) 적층 미세 다공막을 연신하는 공정, (10) 전리 방사에 의한 가교 처리 공정, (11) 친수화 처리 공정, (12) 표면 피복 처리 공정 등을 행할 수도 있다.

[0097] 상기 각 공정 중, 공정(1)(i)의 폴리프로필렌을 용융하는 공정은 성막용 용제를 사용하지 않는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있고, 2축 압출기 중으로 폴리프로필렌의 융점 $Tm_1$～$Tm_1$+90℃의 온도에서 용융할 수 있다. 공정(2)은 폴리프로필렌 용융물 및 폴리에틸렌 용액을 동시에 다이로부터 압출하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있다. 공정(3)은 폴리프로필렌 용융물 및 폴리에틸렌 용액으로부터 형성되는 압출 성형체를 냉각하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있다.

[0098] 공정(4)은 폴리프로필렌층 및 겔상 폴리에틸렌계 수지층으로 형성되는 적층 시트에 대하여, -20℃ 이상～+70℃ 이하에서 제1 연신을 행한 후, 90℃ 이상～135℃ 이하에서 제2 연신을 행하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있다. 제1 연신 온도를 -20℃ 미만으로 하면, 폴리프로필렌 다공질층의 공경이 지나치게 커지는 동시에, 공경 분포가 지나치게 넓어져서, 셧다운 속도에 악영향을 끼친다. 한편, 70℃를 초과하면, 폴리프로필렌 다공질층의 투과성이 지나치게 작아져서, 세퍼레이터 용도에 적합하지 않다. 바람직한 제1 연신 온도는 -10℃ 이상～+60℃ 이하이다. 제1 및 제2 연신 온도를 각각 상기 범위 내로 함으로써, 높은 투과성과 높은 강도를 겸비하는 다층 미세 다공막이 얻어진다. 제1 및 제2 연신의 배율은 제1 방법과 동일할 수 있다.

[0099] 공정(5) 및 (7)은 폴리프로필렌층 및 겔상 폴리에틸렌계 수지층으로 형성되는 적층 시트를 처리하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있다. 공정(6) 및 (8)～(12)은 제1 방법과 동일할 수 있다.

[0100] (d) 제4 제조 방법

[0101] 제4 제조 방법은, (1)(i) 제3 제조 방법과 마찬가지로 폴리프로필렌을 용융하는 공정, (ii) 제1 제조 방법과 마찬가지로 폴리에틸렌 용액을 조제하는 공정, (2) 폴리프로필렌 용융물 및 폴리에틸렌 용액을 개별적으로 다이로부터 압출하는 공정, (3) 얻어진 각 압출 성형체를 냉각하여 폴리프로필렌 시트 및 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 형성하는 공정, (4) 폴리프로필렌 시트 및 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트에 대하여, 온도가 상이한 2단계(1번째: -20℃ 이상～+70℃ 이하, 2번째: 90℃ 이상～135℃ 이하)의 연신을 행하여 폴리프로필렌 미세 다공막 및 연신 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 형성하는 공정, (5) 연신 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트로부터 성막용 용제를 제거하는 공정, (6) 세정한 막을 건조하여 폴리에틸렌 미세 다공막을 얻는 공정, 및 (7) 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막을 적층하는 공정을 포함한다.

[0102] 필요에 따라서, 공정(4)과 (5) 사이에 (8) 열용제 처리 공정을 행할 수도 있다. 공정(6)과 (7) 사이에, (9) 열처리 공정, (10) 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막 중 어느 하나를 연신하는 공정을 행할 수도 있다. 공정(7) 후, (11) 전리 방사에 의한 가교 처리 공정, (12) 친수화 처리 공정, (13) 표면 피복 처리 공정 등을 행할 수도 있다.

[0103] 상기 각 공정 중, 공정(2)은 폴리프로필렌 용융물 및 폴리에틸렌 용액을 개별적으로 다이로부터 압출하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있고, 공정(3)은 폴리프로필렌 용융물로 형성되는 압출 성형체 및 폴리에틸렌 용액으로 형성되는 압출 성형체를 각각 냉각하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있다. 공정(4)은 폴리프로필렌 시트 및 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트에 대하여, 온도가 상이한 2단계(1번째: -20℃ 이상～+70℃ 이하, 2번째: 90℃ 이상～135℃ 이하)의 연신을 행하는 것 이외에는 제3 방법과 동일할 수 있다. 공정(5)은 연신한 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트로부터 성막용 용제를 제거하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있으며, 공정(6)은 폴리에틸렌 미세 다공막을 건조하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있다. 공정(4)과 (5) 사이의 열용제 처리 공정은 연신한 폴리프로필렌 시트 및 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트 중 어느 하나에 행하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수 있다. 공정(6)과 (7) 사이의 열처리 공정(9), 및 미세 다공막을 연신하는 공정(10)은 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막 중 어느 하나에 행하는 것 이외에는 제1 방법과 동일할 수

있다. 적층 공정(7)은 제2 방법과 동일할 수도 있다. 공정(7) 후의 가교 처리 공정(11), 친수화 처리 공정(12), 및 표면 피복 처리 공정(13)은 모두 제1 방법과 동일할 수도 있다. 따라서, 상세한 설명을 생략한다.

[0104] [3] 폴리올레핀 다층 미세 다공막

[0105] 본 발명의 바람직한 실시 태양에 의한 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 다음 물성을 가진다.

[0106] (a) 25~80%의 공공율

[0107] 공공율이 25% 미만이면, 폴리올레핀 다층 미세 다공막은 양호한 투기도를 가질 수 없다. 한편, 80%를 초과하면, 다층 미세 다공막을 전지 세퍼레이터로서 이용할 경우의 강도가 불충분해지고, 전극이 단락될 위험이 크다.

[0108] (b) 20~400초/100cm$^3$의 투기도(막 두께 20㎛ 환산)

[0109] 투기도가 20~400초/100cm$^3$이면, 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 전지용 세퍼레이터로서 이용할 때, 전지의 용량이 커지고, 전지의 사이클 특성도 양호해진다. 투기도가 400초/100cm$^3$을 초과하면, 전지의 용량이 작아진다. 한편, 투기도가 20초/100cm$^3$ 미만이면, 전지 내부의 온도 상승시에 셧다운이 충분히 행해지지 않을 우려가 있다.

[0110] (c) 3,000mN/20㎛ 이상의 돌자 강도(突刺 强度)

[0111] 돌자 강도가 3,000mN/20㎛ 미만이면, 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 전지용 세퍼레이터로서 전지에 조립할 경우에 단락이 발생할 우려가 있다.

[0112] (d) 80,000kPa 이상의 인장 파단 강도

[0113] 인장 파단 강도가 길이 방향(MD) 및 폭 방향(TD) 중 어느 경우에 있어서도 80,000kPa 이상이면, 전지용 세퍼레이터로서 이용할 경우에 막이 파손될 우려가 없다.

[0114] (e) 100% 이상의 인장 파단 신도

[0115] 인장 파단 신도가 길이 방향(MD) 및 폭 방향(TD) 중 어느 경우에 있어서도 100% 이상이면, 전지용 세퍼레이터로서 이용할 경우에 막이 파손될 우려가 없다.

[0116] (f) 10% 이하의 열수축율

[0117] 105℃에서 8시간 노출시킨 후의 열수축율이 길이 방향(MD) 및 폭 방향(TD) 모두 10% 이하이다. 열수축율이 10%를 초과하면, 폴리올레핀 다층 미세 다공막을 전지용 세퍼레이터로서 이용할 경우, 전지의 발열에 의해 세퍼레이터가 수축하고, 그 단부에서 단락이 발생할 가능성이 높아진다. 열수축율은 MD 방향 및 TD 방향 모두 8% 이하인 것이 바람직하다.

[0118] (g) 140℃ 이하의 셧다운 온도

[0119] 셧다운 온도가 140℃를 초과하면, 다층 미세 다공막을 리튬 전지용 세퍼레이터로서 이용할 경우에, 과열시의 차단 응답성이 저하된다.

[0120] (h) 160℃ 이상의 멜트다운 온도

[0121] 멜트다운 온도는 바람직하게는 160~190℃이다.

[0122] (i) 20초 이하의 셧다운 속도

[0123] 셧다운 속도(135℃)가 20초를 초과하면, 다층 미세 다공막을 리튬 전지용 세퍼레이터로서 이용할 경우에, 과열시의 차단 응답성이 저하된다.

[0124] [4] 전지용 세퍼레이터

[0125] 상기 폴리올레핀 다층 미세 다공막으로 형성되는 전지용 세퍼레이터는 전지의 종류에 따라서 적절하게 선택할 수 있지만, 5~50㎛의 막 두께를 가지는 것이 바람직하고, 10~35㎛의 막 두께를 가지는 것이 보다 바람직하다.

[0126] 제한적이지는 않지만, 전지용 세퍼레이터는 폴리프로필렌 다공질층/폴리에틸렌계 수지 다공질층의 2층 구조, 또는 폴리에틸렌계 수지 다공질층/폴리프로필렌 다공질층/폴리에틸렌계 수지 다공질층의 3층 구조를 가지는 것이

바람직하다. 폴리프로필렌 다공질층과 폴리에틸렌계 수지 다공질층의 비율은 특별히 제한되지 않지만, (폴리프로필렌 다공질층)/(폴리에틸렌계 수지 다공질층)으로 표시되는 질량비를 70/30～10/90으로 하는 것이 바람직하고, 60/40～20/80으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0127] [실시예]

[0128] 본 발명을 이하의 실시예를 통하여 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이들 예에 한정되는 것은 아니다.

[0129] 실시예 1

[0130] (1) 폴리프로필렌 용액의 조제

[0131] 질량평균 분자량(Mw)이 $5.7\times10^5$인 폴리프로필렌(PP) 100질량부에, 산화 방지제로서 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디터셔리부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트]메탄 0.2질량부를 드라이 블랜드하였다. PP에 대하여 측정한 융점은 165℃였다.

[0132] PP의 Mw는 아래의 조건으로 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법으로 구하였다(이하, 동일함).

[0133] · 측정 장치: Waters Corporation 제품 GPC-150C

[0134] · 컬럼: 昭和電工株式會社 제품 Shodex UT806M

[0135] · 컬럼 온도: 135℃

[0136] · 용매(이동상): o-디클로르벤젠

[0137] · 용매 유속: 1.0㎖/분

[0138] · 시료 농도: 0.1wt%(용해 조건: 135℃/1h)

[0139] · 인젝션량: 500㎕

[0140] · 검출기: Waters Corporation 제품 디프렌셜 리플렉트 미터

[0141] · 검량선: 단분산 폴리스티렌 표준 시료를 사용하여 얻어진 검량선으로부터 소정의 환산 정수를 사용하여 작성함.

[0142] 얻어진 혼합물 50질량부를 2축 압출기에 투입하고, 2축 압출기의 사이드 피더로부터 유동 파라핀 50질량부를 공급하고, 230℃ 및 250rpm의 조건으로 용융 혼련하여, 폴리프로필렌 용액을 조제하였다.

[0143] (2) 폴리에틸렌 용액의 조제

[0144] Mw가 $2.0\times10^6$인 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 18질량%, 및 Mw가 $3.5\times10^5$인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 82질량%로 형성되는 폴리에틸렌(PE) 조성물 100질량부에, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디터셔리부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트]메탄 0.2질량부를 드라이 블랜드하였다. UHMWPE 및 HDPE로 형성되는 PE 조성물에 대하여 측정한 융점은 135℃이며, 결정 분산 온도는 100℃였다. UHMWPE 및 HDPE의 Mw는 상기와 동일한 조건으로 GPC법으로 구하였다(이하, 동일함).

[0145] 얻어진 혼합물 30질량부를 2축 압출기에 투입하고, 2축 압출기의 사이드 피더로부터 유동 파라핀 70질량부를 공급하고, 230℃ 및 250rpm의 조건으로 용융 혼련하여, 폴리에틸렌 용액을 조제하였다.

[0146] (3) 성막

[0147] 얻어진 폴리프로필렌 용액 및 폴리에틸렌 용액을 각 2축 압출기로부터 2층용 T 다이로 공급하고, 압출하였다(층두께비: 1/1). 압출한 성형체를 0℃로 온도 조절된 냉각 롤에 적용하면서 냉각하여, 겔상 2층 시트를 형성하였다. 얻어진 겔상 2층 시트를 텐터 연신기에 의해 60℃에서 길이 방향(MD) 및 폭 방향(TD) 모두 2배가 되도록 동시 2축 연신하고, 더욱 116℃에서 MD 방향 및 TD 방향 모두 2.5배가 되게 동시 2축 연신하였다. 연신 겔상 2층 시트를 프레임[사이즈: 20cm×20cm, 알루미늄 재질]에 고정하고, 25℃로 온도 조절된 염화메틸렌 세정조에 침지하고, 100rpm으로 3분간 요동시키면서 세정하여, 유동 파라핀을 제거하였다. 세정한 막을 실온에서 풍건하고, 텐터에 고정하고, 126℃에서 10분간 열완화 처리함으로써 폴리올레핀 2층 미세 다공막을 제조하였다.

[0148] 실시예 2

[0149] 세정하고, 건조한 2층 미세 다공막을 텐터 연신기에 의해 126℃에서 TD 방향으로 1.2배가 되도록 연신한 후, 열완화 처리한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀 2층 미세 다공막을 제조하였다.

[0150] 실시예 3

[0151] (1) 폴리프로필렌 미세 다공막의 제조

[0152] 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리프로필렌 용액을 조제하였다. 얻어진 폴리프로필렌 용액을 2축 압출기의 단부에 설치된 T 다이로부터 압출하고, 0℃로 온도 조절된 냉각 롤에 적용하면서 냉각하여, 겔상 폴리프로필렌 시트를 형성하였다. 얻어진 겔상 폴리프로필렌 시트를 각각 실시예 1과 동일한 방법으로 60℃ 및 116℃에서 동시 2축 연신하고, 세정하고, 풍건하고, 열완화 처리함으로써 폴리프로필렌 미세 다공막을 제조하였다.

[0153] (2) 폴리에틸렌 미세 다공막의 제조

[0154] 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌 용액을 조제하였다. 얻어진 폴리에틸렌 용액을 이용한 것 이외에는 상기 (1)과 동일한 방법으로 압출, 냉각하여 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 형성하였다. 얻어진 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 각각 실시예 1과 동일한 방법으로 60℃ 및 116℃에서 동시 2축 연신하고, 세정하고, 풍건하고, 열완화 처리함으로써 폴리에틸렌 미세 다공막을 제조하였다.

[0155] (3) 적층

[0156] 얻어진 폴리프로필렌 미세 다공막 및 폴리에틸렌 미세 다공막을 적층하고, 120℃의 온도로 가열한 한 쌍의 롤 사이를 통과시키고, 0.05MPa의 압력으로 접합함으로써 폴리올레핀 2층 미세 다공막(층 두께비: PP 미세 다공막/PE 미세 다공막=1/1)을 제조하였다.

[0157] 실시예 4

[0158] 연신한 겔상 폴리프로필렌 시트 및 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트를 120℃로 온도 조절된 유동 파라핀조 중에 5초간 침지한 후 세정한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 폴리올레핀 2층 미세 다공막을 제조하였다.

[0159] 비교예 1

[0160] 겔상 2층 시트를 115℃에서 MD 방향 및 TD 방향 모두 5배가 되도록 동시 2축 연신하고, 열완화 처리 온도를 125℃로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀 2층 미세 다공막을 제조하였다.

[0161] 비교예 2

[0162] 제1 연신의 온도를 -100℃로 하고, 제2 연신의 온도를 115℃로 하고, 열완화 처리 온도를 125℃로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀 2층 미세 다공막을 제조하였다.

[0163] 실시예 1~4 및 비교예 1, 2에서 얻어진 폴리올레핀 2층 미세 다공막의 물성을 아래의 방법에 의해 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0164] (1) 평균 막 두께(㎛)

[0165] 다층 미세 다공막의 30cm의 폭에 걸쳐서 5mm의 길이 방향 간격으로 접촉 두께계에 의해 막 두께를 측정하고, 막 두께의 측정값을 평균하였다.

[0166] (2) 투기도(sec/100cm$^3$/20㎛)

[0167] 막 두께 $T_1$인 다층 미세 다공막에 대하여 JIS P8117에 준거하여 측정한 투기도 $P_1$을, 식: $P_2=(P_1\times 20)/T_1$에 의해, 막 두께를 20㎛로 할 경우의 투기도 $P_2$로 환산하였다.

[0168] (3) 공공율(%)

[0169] 질량법에 의해 측정하였다.

[0170] (4) 돌자 강도(mN/20㎛)

[0171] 말단부가 구면(곡률 반경 R: 0.5mm)인 직경 1mm의 침으로, 막 두께 $T_1$인 다층 미세 다공막을 2mm/초의 속도로 찔렀을 때의 최대 하중을 측정하였다. 최대 하중의 측정값 $L_1$을, 식: $L_2=(L_1\times 20)/T_1$에 의해, 막 두께를 20㎛로

할 경우의 최대 하중 $L_2$로 환산하여 돌자 강도로 하였다.

[0172] (5) 인장 파단 강도 및 인장 파단 신도

[0173] 폭 10㎜의 단편형 시험편을 이용하여 ASTM D882에 의해 측정하였다.

[0174] (6) 열수축율(%)

[0175] 다층 미세 다공막을 105℃로 8시간 노출할 경우의 길이 방향(MD) 및 폭 방향(TD)의 수축율을 각각 3회씩 측정하고, 평균값을 산출함으로써 구하였다.

[0176] (7) 셧다운 온도

[0177] 열기계적 분석 장치(세이코電子工業株式會社 제품, TMA/SS6000)를 이용하고, 10㎜(TD)×3㎜(MD)의 시험편을 하중 2g으로 시험편의 길이 방향으로 잡아당기면서, 5℃/min의 속도로 실온으로부터 승온하고, 융점 부근에서 관측된 변곡점의 온도를 셧다운 온도로 하였다.

[0178] (8) 멜트다운 온도(℃)

[0179] 상기 열기계적 분석 장치를 이용하고, 10㎜(TD)×3㎜(MD)의 시험편을 하중 2g으로 시험편의 길이 방향으로 잡아당기면서, 5℃/min의 속도로 실온으로부터 승온하여, 용융에 의해 막이 파손되는 온도를 측정하였다.

[0180] (9) 셧다운 속도

[0181] 135℃로 온도 조절된 플레이트 상에 면접촉하도록 고정하고, 접촉 시간을 여러 가지로 변경하여 열처리한 복수의 다층 미세 다공막에 대하여 투기도를 측정하고, 투기도가 100,000초/100$cm^3$(막 두께 20㎛ 환산)에 도달하는데 필요한 시간(초)을 셧다운 속도로 하였다.

[0182] [표 1]

| 예 No. | | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 |
|---|---|---|---|---|
| 수지 조성 | | | | |
| PP | Mw(1)/질량 % | 5.7×10⁵/100 | 5.7×10⁵/100 | 5.7×10⁵/100 |
| PE 조성물 | | | | |
| UHMWPE | Mw(1)/질량 % | 2.0×10⁶/18 | 2.0×10⁶/18 | 2.0×10⁶/18 |
| HDPE | Mw(1)/질량 % | 3.5×10⁵/82 | 3.5×10⁵/82 | 3.5×10⁵/82 |
| 제조 조건 | | | | |
| PP의 농도 (질량 %) | | 50 | 50 | 50 |
| PE조성물의 농도 (질량%) | | 30 | 30 | 30 |
| 압출 성형체 | | | | |
| 층 구성(2) | | PP/PE | PP/PE | – |
| 층 두께비 | | 1/1 | 1/1 | – |
| 제1 연신 | | | | |
| 겔상 적층 시트 | | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | | 60/2×2 | 60/2×2 | –/– |
| 겔상 폴리프로필렌 시트 | | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | | –/– | –/– | 60/2×2 |
| 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트 | | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | | –/– | –/– | 60/2×2 |
| 제2 연신 | | | | |
| 겔상 적층 시트 | | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | | 116/2.5×2.5 | 116/2.5×2.5 | –/– |
| 겔상 폴리프로필렌 시트 | | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | | –/– | –/– | 116/2.5×2.5 |
| 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트 | | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | | –/– | –/– | 116/2.5×2.5 |
| 열용제 처리 | | | | |
| 겔상 적층 시트 | | | | |
| 용제/온도(℃) / 시간 (초) | | –/–/– | –/–/– | –/–/– |
| 겔상 폴리프로필렌 시트 | | | | |
| 용제/온도(℃) / 시간 (초) | | –/–/– | –/–/– | –/–/– |
| 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트 | | | | |
| 용제/온도(℃) / 시간 (초) | | –/–/– | –/–/– | –/–/– |
| 미세 다공막의 연신 | | | | |
| 적층 미세 다공막 | | | | |
| 온도(℃)/연신 방향/배율 | | –/–/– | 126/TD/1.2 | –/–/– |
| 폴리프로필렌 미세 다공막 | | | | |
| 온도(℃)/연신 방향/배율 | | –/–/– | –/–/– | –/–/– |
| 폴리에틸렌 미세 다공막 | | | | |
| 온도(℃)/연신 방향/배율 | | –/–/– | –/–/– | –/–/– |
| 열완화 처리 | | | | |
| 적층 미세 다공막 | | | | |
| 온도(℃) /시간 (분) | | 126/10 | 126/10 | –/– |
| 폴리프로필렌 미세 다공막 | | | | |
| 온도(℃) /시간 (분) | | –/– | –/– | 126/10 |
| 폴리에틸렌 미세 다공막 | | | | |
| 온도(℃) /시간 (분) | | –/– | –/– | 126/10 |
| 적층 | | | | |
| 온도(℃)/압력(MPa) | | –/– | –/– | 120/0.05 |
| 층 구성(4) | | – | – | PP/PE |
| 층 두께비 | | – | – | 1/1 |
| 적층 미세 다공막의 물성 | | | | |
| 평균 막두께(μm) | | 27.2 | 25.2 | 33 |
| 투기도 (sec/100 cm³/20 μm) | | 395 | 315 | 455 |
| 공공율 (%) | | 42 | 44 | 41 |
| 돌자 강도 (g/20 μm) | | 420 | 435 | 420 |
| (mN/20 μm) | | 4,116 | 4,263 | 4,116 |
| 인장 강도 (kg/cm²) | MD | 1,020 | 1,050 | 1,010 |
| (kPa) | MD | 99,960 | 102,900 | 98,980 |
| (kg/cm²) | TD | 925 | 995 | 915 |
| (kPa) | TD | 90,650 | 97,510 | 89,670 |
| 인장 신도 (%) | MD | 125 | 135 | 125 |
| (%) | TD | 190 | 160 | 190 |
| 열수축율 (%) | MD | 7 | 6 | 5 |
| (%) | TD | 6 | 8 | 5 |
| 셧다운 온도 (℃) | | 135 | 135 | 135 |
| 멜트다운 온도 (℃) | | 175 | 175 | 175 |
| 셧다운 속도 (sec) | | 10 | 15 | 10 |

[0183]

[0184] [표 1](계속)

| 예No. | | 실시예 4 | 비교예 1 | 비교예 2 |
|---|---|---|---|---|
| 수지 조성 | | | | |
| PP | Mw(1)/질량% | 5.7×10⁵/100 | 5.7×10⁵/100 | 5.7×10⁵/100 |
| PE 조성물 | | | | |
| UHMWPE | Mw(1)/질량% | 2.0×10⁶/18 | 2.0×10⁶/18 | 2.0×10⁶/18 |
| HDPE | Mw(1)/질량% | 3.5×10⁵/82 | 3.5×10⁵/82 | 3.5×10⁵/82 |
| 제조 조건 | | | | |
| PP의 농도(질량%) | | 50 | 50 | 50 |
| PE 조성물의 농도(질량%) | | 30 | 30 | 30 |
| 압출 성형체 | | | | |
| 층 구성(2) | | - | PP/PE | PP/PE |
| 층 두께비 | | - | 1/1 | 1/1 |
| 제1 연신 | | | | |
| 겔상 적층 시트 | | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | | -/- | -/- | -100/2×2 |
| 겔상 폴리프로필렌 시트 | | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | | 60/2×2 | -/- | -/- |
| 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트 | | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | | 60/2×2 | -/- | -/- |
| 제2 연신 | | | | |
| 겔상 적층 시트 | | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | | -/- | 115/5×5 | 115/2.5×2.5 |
| 겔상 폴리프로필렌 시트 | | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | | 116/2.5×2.5 | -/- | -/- |
| 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트 | | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | | 116/2.5×2.5 | -/- | -/- |
| 열용제 처리 | | | | |
| 겔상 적층 시트 | | | | |
| 용제/온도(℃) /시간 (초) | | -/-/- | -/-/- | -/-/- |
| 겔상 폴리프로필렌 시트 | | | | |
| 용제/온도(℃) /시간 (초) | | LP(5)/120/5 | -/-/- | -/-/- |
| 겔상 폴리에틸렌계 수지 시트 | | | | |
| 용제/온도(℃) / 시간 (초) | | LP(5)/120/5 | -/-/- | -/-/- |
| 미세 다공막의 연신 | | | | |
| 적층 미세 다공막 | | | | |
| 온도(℃)/연신 방향/배율 | | -/-/- | -/-/- | -/-/- |
| 폴리프로필렌 미세 다공막 | | | | |
| 온도(℃)/연신 방향/배율 | | -/-/- | -/-/- | -/-/- |
| 폴리에틸렌 미세 다공막 | | | | |
| 온도(℃)/연신 방향/배율 | | -/-/- | -/-/- | -/-/- |
| 열완화 처리 | | | | |
| 적층 미세 다공막 | | | | |
| 온도(℃) /시간 (분) | | -/- | 125/10 | 125/10 |
| 폴리프로필렌 미세 다공막 | | | | |
| 온도(℃) /시간 (분) | | 126/10 | -/- | -/- |
| 폴리에틸렌 미세 다공막 | | | | |
| 온도(℃) /시간 (분) | | 126/10 | -/- | -/- |
| 적층 | | | | |
| 온도(℃)/압력(MPa) | | 120/0.05 | -/- | -/- |
| 층 구성(4) | | PP/PE | - | - |
| 층 두께비 | | 1/1 | - | - |
| 적층 미세 다공막의 물성 | | | | |
| 평균 막두께(μm) | | 30 | 24 | 22 |
| 투기도 (sec/100 cm³/20 μm) | | 280 | 990 | 360 |
| 공공율 (%) | | 46 | 37 | 43.5 |
| 돌자 강도 (g/20 μm) | | 310 | 390 | 435 |
| (mN/20 μm) | | 3,038 | 3,822 | 4,263 |
| 인장 강도 (kg/cm²) | MD | 890 | 980 | 1,090 |
| (kPa) | MD | 87,220 | 96,040 | 106,820 |
| (kg/cm²) | TD | 780 | 870 | 990 |
| (kPa) | TD | 76,440 | 85,260 | 97,020 |
| 인장 신도 (%) | MD | 145 | 125 | 145 |
| (%) | TD | 210 | 160 | 210 |
| 열수축율 (%) | MD | 5 | 8 | 9 |
| (%) | TD | 2 | 7 | 7 |
| 셧다운 온도 (℃) | | 135 | 135 | 135 |
| 멜트다운 온도 (℃) | | 175 | 175 | 175 |
| 셧다운 속도 (sec) | | 10 | 65 | 90 |

[0185]

[0186] 주: (1) Mw는 질량평균 분자량을 나타냄.

[0187] (2) PP는 PP 용액을 나타내고, PE는 PE 용액을 나타냄.

[0188] (3) MD는 길이 방향을 나타내고, TD는 폭 방향을 나타냄.

[0189] (4) PP는 PP 미세 다공막을 나타내고, PE는 PE 미세 다공막을 나타냄.

[0190] (5) LP는 유동 파라핀을 나타냄.

[0191] 실시예 1~4에서는 겔상(2층) 시트를 -20℃ 이상~+90℃ 미만의 온도에서 연신한 후, 90℃ 이상~135℃ 이하의 온도에서 다시 연신했으므로, 투과성, 기계적 강도, 내열수축성, 셧다운 특성 및 멜트다운 특성의 밸런스가 우수한 적층 미세 다공막이 얻어졌다. 이에 대하여, 비교예 1에서는, 겔상 2층 시트를 115℃에서 연신했을 뿐이므로, 실시예 1~4에 비하여 투기도가 뒤떨어지며, 셧다운 속도가 늦다. 그러므로, 전기 용량이 큰 전지의 세퍼레이터로서 이용할 경우에 쉽게 단락될 우려가 있다. 비교예 2에서는, 겔상 2층 시트에 대한 제1 연신을 -20℃ 미만에서 행하였으므로, 실시예 1~4에 비하여 셧다운 속도가 늦다. 따라서, 세퍼레이터로서 이용할 경우에, 전지의 발화 등의 사고를 효율적으로 방지하지 못할 우려가 있다.

[0192] 실시예 5

[0193] (1) 폴리프로필렌 용융물의 조제

[0194] Mw가 $5.3\times10^5$인 PP(융점 165℃) 100질량부에, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디터셔리부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트]메탄 0.2질량부를 드라이 블랜드하였다. 얻어진 혼합물을 2축 압출기에 투입하고, 230℃ 및 250rpm의 조건으로 용융하여, 폴리프로필렌 용융물을 조제하였다.

[0195] (2) 폴리에틸렌 용액의 조제

[0196] 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌 용액을 조제하였다.

[0197] (3) 성막

[0198] 얻어진 폴리프로필렌 용융물 및 폴리에틸렌 용액을 각 2축 압출기로부터 3층용 T 다이에 공급하고, PE 용액/PP 용융물/PE 용액의 순으로 적층된 성형체가 되도록 압출하였다(층 두께비: PE 용액/PP 용융물/PE 용액=1/1/1). 압출한 성형체를 0℃로 온도 조절된 냉각 롤에 적용하면서 냉각하여 3층 시트를 형성하였다. 얻어진 3층 시트를 각각 실시예 1과 동일한 방법으로 60℃ 및 116℃에서 동시 2축 연신하고, 세정하고, 풍건하고, 열완화 처리함으로써 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조하였다.

[0199] 실시예 6

[0200] 세정하고, 건조한 3층 미세 다공막을 텐터 연신기에 의해 126℃에서 TD 방향으로 1.2배가 되도록 연신한 후, 열완화 처리한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조하였다.

[0201] 실시예 7

[0202] (1) 폴리프로필렌 미세 다공막의 제조

[0203] 실시예 5와 동일한 방법으로 폴리프로필렌 용융물을 조제하였다. 얻어진 폴리프로필렌 용융물을 2축 압출기의 단부에 설치된 T 다이로부터 압출하고, 0℃로 온도 조절된 냉각 롤에 적용하면서 폴리프로필렌 시트를 형성하였다. 얻어진 폴리프로필렌 시트를 실시예 1과 동일한 방법으로 60℃ 및 116℃에서 동시 2축 연신하고, 열완화 처리함으로써 PP 미세 다공막을 제조하였다.

[0204] (2) 폴리에틸렌 미세 다공막의 제조

[0205] 실시예 3과 동일한 방법으로 PE 미세 다공막을 제조하였다.

[0206] (3) 적층

[0207] 얻어진 PP 미세 다공막 및 PE 미세 다공막을 PE 미세 다공막/PP 미세 다공막/PE 미세 다공막의 순으로 적층하고, 120℃의 온도로 가열된 한 쌍의 롤 사이를 통과시키고, 0.05MPa의 압력으로 접합함으로써 폴리올레핀 3층 미세 다공막(층 두께비: PE 미세 다공막/PP 미세 다공막/PE 미세 다공막=1/1/1)을 제조하였다.

[0208] 비교예 3

[0209] 냉각 후의 3층 시트를 115℃에서 MD 방향 및 TD 방향 모두 5배가 되도록 동시 2축 연신하고, 열완화 처리 온도를 125℃로 한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 폴리올레핀 3층 미세 다공막을 제조하였다.

[0210] 비교예 4

[0211] 각각 실시예 5와 동일한 방법으로 조제한 폴리프로필렌 용융물 및 폴리에틸렌 용액을 각 2축 압출기로부터 2층용 T 다이에 공급하고, 압출하였다(층 두께비: 1/1). 압출한 성형체를 0℃로 온도 조절된 냉각 롤에 적용하면서 냉각하여 2층 시트를 형성하였다. 얻어진 2층 시트를 이용하고, 제1 연신의 온도를 -100℃로 하고, 제2 연신의 온도를 115℃로 하고, 열완화 처리 온도를 125℃로 한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 폴리올레핀 2층 미세 다공막을 제조하였다.

[0212] 실시예 5~7 및 비교예 3, 4에서 얻어진 폴리올레핀 다층 미세 다공막의 물성을 상기와 동일한 방법으로 측정하였다. 또한, 다층 미세 다공막 단면의 투과형 전자 현미경(TEM) 사진으로부터, PP층에 대하여 무작위로 50개의 세공의 공경(공극의 간격)을 구하고, 평균하여 PP층의 평균 세공 직경을 구하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0213] [표 2]

| 예No. | 실시예 5 | 실시예 6 | 실시예 7 |
|---|---|---|---|
| 수지 조성 | | | |
| PP Mw(1)/질량 % | 5.3×10⁵/100 | 5.3×10⁵/100 | 5.3×10⁵/100 |
| PE 조성물 | | | |
| UHMWPE Mw(1)/질량 % | 2.0×10⁶/18 | 2.0×10⁶/18 | 2.0×10⁶/18 |
| HDPE Mw(1)/질량 % | 3.5×10⁵/82 | 3.5×10⁵/82 | 3.5×10⁵/82 |
| 제조 조건 | | | |
| PP의 농도 (질량%) | 100 | 100 | 100 |
| PE조성물의 농도 (질량%) | 30 | 30 | 30 |
| 압출 성형체 | | | |
| 층 구성(2) | PE/PP/PE | PE/PP/PE | – |
| 층 두께비 | 1/1/1 | 1/1/1 | – |
| 제1 연신 | | | |
| 적층 시트 | | | |
| 온도(℃) /배율 (MD×TD) (3) | 60/2×2 | 60/2×2 | –/– |
| 폴리프로필렌 시트 | | | |
| 온도(℃) /배율 (MD×TD) (3) | –/– | –/– | 60/2×2 |
| 폴리에틸렌계 수지 시트 | | | |
| 온도(℃) /배율 (MD×TD) (3) | –/– | –/– | 60/2×2 |
| 제2 연신 | | | |
| 적층 시트 | | | |
| 온도(℃) /배율 (MD×TD) (3) | 116/2.5×2.5 | 116/2.5×2.5 | –/– |
| 폴리프로필렌 시트 | | | |
| 온도(℃) /배율 (MD×TD) (3) | –/– | –/– | 116/2.5×2.5 |
| 폴리에틸렌계 수지 시트 | | | |
| 온도(℃) / 배율 (MD×TD) (3) | –/– | –/– | 116/2.5×2.5 |
| 미세 다공막의 연신 | | | |
| 적층 미세 다공막 | | | |
| 온도(℃)/ 연신 방향/배율 | –/–/– | 126/TD/1.2 | –/–/– |
| 폴리프로필렌 미세 다공막 | | | |
| 온도(℃)/ 연신 방향/ 배율 | –/–/– | –/–/– | –/–/– |
| 폴리에틸렌 미세 다공막 | | | |
| 온도(℃)/ 연신 방향/ 배율 | –/–/– | –/–/– | –/–/– |
| 열완화 처리 | | | |
| 적층 미세 다공막 | | | |
| 온도(℃) /시간 (분) | 126/10 | 126/10 | –/– |
| 폴리프로필렌 미세 다공막 | | | |
| 온도(℃) /시간 (분) | –/– | –/– | 126/10 |
| 폴리에틸렌 미세 다공막 | | | |
| 온도(℃) /시간 (분) | –/– | –/– | 126/10 |
| 적층 | | | |
| 온도(℃)/ 압력(MPa) | –/– | –/– | 120/0.05 |
| 층 구성(4) | – | – | PE/PP/PE |
| 층 두께비 | – | – | 1/1/1 |
| 적층 미세 다공막의 물성 | | | |
| 평균 막두께(μm) | 24.5 | 22.1 | 26.7 |
| 투기도 (sec/100 cm³/20μm) | 295 | 215 | 345 |
| 공공율 (%) | 45 | 48 | 44 |
| 돌자 강도 (g/20μm) | 450 | 460 | 440 |
| (mN/20μm) | 4,410 | 4,508 | 4,312 |
| 인장 강도 (kg/cm²) MD | 1,150 | 1,190 | 1,140 |
| (kPa) MD | 112,700 | 116,620 | 111,720 |
| (kg/cm²) TD | 1,020 | 1,100 | 1,010 |
| (kPa) TD | 99,960 | 107,800 | 98,980 |
| 인장 신도 (%) MD | 150 | 160 | 140 |
| (%) TD | 220 | 200 | 180 |
| 열수축율 (%) MD | 8 | 8 | 7 |
| (%) TD | 6 | 9 | 5 |
| 셧다운 온도 (℃) | 135 | 135 | 135 |
| 멜트다운 온도 (℃) | 175 | 175 | 175 |
| 셧다운 속도 (sec) | 10 | 15 | 15 |
| PP층의 평균세공직경(μm) | 0.06 | 0.08 | 0.055 |

[0214]

[0215] [표 2](계속)

| 예 No. | 비교예 3 | 비교예 4 |
|---|---|---|
| 수지 조성 | | |
| PP Mw(1)/질량 % | 5.3×10⁵/100 | 5.3×10⁵/100 |
| PE 조성물 | | |
| UHMWPE Mw(1)/질량 % | 2.0×10⁶/18 | 2.0×10⁶/18 |
| HDPE Mw(1)/질량 % | 3.5×10⁵/82 | 3.5×10⁵/82 |
| 제조 조건 | | |
| PP의 농도 (질량%) | 100 | 100 |
| PE조성물의 농도 (질량%) | 30 | 30 |
| 압출 성형체 | | |
| 층 구성(2) | PE/PP/PE | PP/PE |
| 층 두께비 | 1/1/1 | 1/1 |
| 제1 연신 | | |
| 적층 시트 | | |
| 온도(℃) /배율 (MD×TD) (3) | -/- | -100/2×2 |
| 폴리프로필렌 시트 | | |
| 온도(℃) /배율 (MD×TD) (3) | -/- | -/- |
| 폴리에틸렌계 수지 시트 | | |
| 온도(℃) /배율 (MD×TD) (3) | -/- | -/- |
| 제2 연신 | | |
| 적층 시트 | | |
| 온도(℃) /배율 (MD×TD) (3) | 115/5×5 | 115/2.5×2.5 |
| 폴리프로필렌 시트 | | |
| 온도(℃) /배율 (MD×TD) (3) | -/- | -/- |
| 폴리에틸렌계 수지 시트 | | |
| 온도(℃) /배율 (MD×TD) (3) | -/- | -/- |
| 미세 다공막의 연신 | | |
| 적층 미세 다공막 | | |
| 온도(℃)/ 연신 방향/ 배율 | -/-/- | -/-/- |
| 폴리프로필렌 미세 다공막 | | |
| 온도(℃)/ 연신 방향/ 배율 | -/-/- | -/-/- |
| 폴리에틸렌 미세 다공막 | | |
| 온도(℃)/ 연신 방향/ 배율 | -/-/- | -/-/- |
| 열완화 처리 | | |
| 적층 미세 다공막 | | |
| 온도(℃) /시간 (분) | 125/10 | 125/10 |
| 폴리프로필렌 미세 다공막 | | |
| 온도(℃) /시간 (분) | -/- | -/- |
| 폴리에틸렌 미세 다공막 | | |
| 온도(℃) /시간 (분) | -/- | -/- |
| 적층 | | |
| 온도(℃)/ 압력(MPa) | -/- | -/- |
| 층 구성(4) | - | - |
| 층 두께비 | - | - |
| 적층 미세 다공막의 물성 | | |
| 평균 막두께(μm) | 24 | 22 |
| 투기도 (sec/100 cm³/20 μm) | 450 | 210 |
| 공공율 (%) | 39 | 47 |
| 돌자 강도 (g/20 μm) | 420 | 310 |
| (mN/20 μm) | 4,116 | 3,038 |
| 인장 강도 (kg/cm²) MD | 1,020 | 990 |
| (kPa) MD | 99,960 | 97,020 |
| (kg/cm²) TD | 1,000 | 780 |
| (kPa) TD | 98,000 | 76,440 |
| 인장 신도 (%) MD | 145 | 145 |
| (%) TD | 195 | 210 |
| 열수축율 (%) MD | 8 | 9 |
| (%) TD | 8 | 7 |
| 셧다운 온도 (℃) | 135 | 135 |
| 멜트다운 온도 (℃) | 175 | 175 |
| 셧다운 속도 (sec) | 10 | 95 |
| PP층의 평균세공직경(μm) | 0.03 | 0.20 |

[0216]

[0217] 주: (1) Mw는 질량평균 분자량을 나타냄.

[0218] (2) PP는 PP 용융물을 나타내고, PE는 PE 용액을 나타냄.

[0219] (3) MD는 길이 방향을 나타내고, TD는 축 방향을 나타냄.

[0220] (4) PP는 PP 미세 다공막을 나타내고, PE는 PE 미세 다공막을 나타냄.

[0221] 실시예 5~7에서는, 냉각 후의 (3층)시트를 -20℃ 이상~+70℃ 이하의 온도에서 연신한 후, 90℃ 이상~135℃ 이하의 온도에서 다시 연신했으므로, 투과성, 기계적 강도, 내열수축성, 셧다운 특성 및 멜트다운 특성의 밸런스가 우수한 적층 미세 다공막이 얻어졌다. 이에 대하여, 비교예 3에서는, 냉각 후의 3층 시트를 115℃에서 연신했을 뿐이므로, 실시예 5~7에 비하여 PP층의 세공 직경이 작고, 투기도가 뒤떨어졌다. 그러므로, 전기 용량이 큰 전지의 세퍼레이터로서 이용할 경우에 쉽게 단락될 우려가 있다. 비교예 4에서는, 냉각 후의 2층 시트에 대한 제1 연신을 -20℃ 미만에서 행하였으므로, 실시예 5~7에 비하여 PP층의 평균 세공 직경이 지나치게 커져서, 셧다운 속도가 늦다. 따라서, 세퍼레이터로서 이용할 경우에, 전지의 발화 등의 사고를 효율적으로 방지하지 못할 우려가 있다.