



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0131300
(43) 공개일자 2015년11월24일

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 2/14</i> (2006.01) <i>C08J 5/18</i> (2006.01)
 <i>C08J 7/04</i> (2006.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
 <i>H01M 2/16</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 2/145</i> (2013.01)
 <i>C08J 5/18</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7029544</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년03월17일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년10월14일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2014/030683</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/145849
 국제공개일자 2014년09월18일</p> <p>(30) 우선권주장
 61/801,376 2013년03월15일 미국(US)
 61/864,448 2013년08월09일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 암테크 리서치 인터내셔널 엘엘씨
 미국 오리건 97355 레바논 피.오.박스 39 노스 한사드 애비뉴 250</p> <p>(72) 발명자
 페칼라 리차드 더블류.
 미국, 오리곤 97330, 코르발리스, 노스웨스트 박스우드 드라이브 4356
 리 다니엘 케이.
 미국, 오리곤 97355, 레바논, 카스케이드 드라이브 1815
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 문경진, 안문환</p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

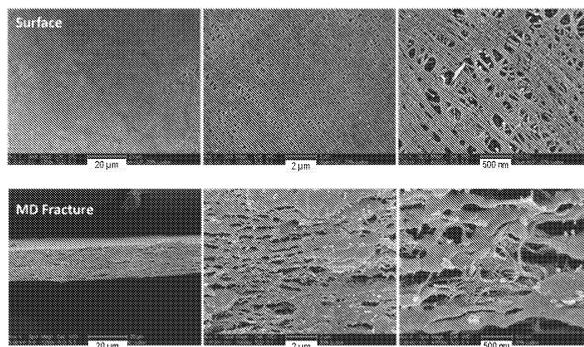
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 **독립형 치수적 안정한 미공성 웹**

(57) 요약

양호한 열 저항 및 치수적 안정성을 갖는 얇은 독립형 미공성 폴리올레핀 웹은 무기 표면 층을 포함한다. 제 1 바람직한 실시예는, 콜로이드 무기 입자가 벌크 구조에 존재하는 미공성 폴리올레핀 염기성 막이다. 각각의 제 2 및 제 3 바람직한 실시예는 무기 입자에 대한 유기 수소 분당 성분을 갖지 않은 무기 표면 층을 갖는 얇은 독립형 미공성 폴리올레핀이다. 제 2 실시예의 무기 표면 층은 무기 산의 이용을 통해 수소 분당에 의해 달성되고, 제 3 실시예의 무기 표면 층은 무기 입자 상의 표면 그룹의 수소 분당 및 화학 반응 중 하나 또는 양쪽 모두에 의해 달성된다.

대표도 - 도5



20% 콜로이드 실리카 용액을 통해 담 코팅된 세퍼레이터의 표면 및 벌크 구조의 스캐닝 전자 현미경. 벌크에서의 콜로이드 실리카 입자는 에너지 분산형 X-선 분석으로 확인되었다. 실리카 입자는 가장 높은 비율의 MD파열 사진에서 밝은 백색 스팟이다.

(52) CPC특허분류

C08J 7/045 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 2/1646 (2013.01)
H01M 2/1653 (2013.01)
H01M 2/1686 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

엠마누엘 제임스 이.

미국, 오리곤 97330, 코르발리스, 노스웨스트 퀸즈
애비뉴 4485

워터하우스 로버트

미국, 오리곤 97374, 스시오, 켈리 로드 38056

우드 웨스턴 제이.

미국, 오리곤 97355, 레바논, 이스트 셔먼 스트리트 723

위머 앤드류

미국, 오리곤 97355, 레바논, 오크 테라스 드라이브 3016

명세서

청구범위

청구항 1

인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀으로서,

표면 및 벌크 구조를 갖는 미공성 폴리올레핀 막으로서, 폴리올레핀 막은 용해점을 특징으로 하는, 미공성 폴리올레핀 막과;

폴리올레핀 막의 표면의 부분을 커버하는 수용성 분산제-형성된 미공성 무기 표면 층으로서, 무기 표면 층은, 폴리올레핀 막의 용해점 위 및 아래의 온도에 있을 때 폴리올레핀 웹의 인라인 치수적 수축을 최소화하고, 무기 입자 세딩(shedding)을 금지하기 위해 입자간 접촉에서의 수소 본딩에 의해 함께 유지된 무기 입자를 포함하는, 수용성 분산제-형성된 미공성 무기 표면 층을

포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 2

제 1항에 있어서, 유기 수소 본딩 성분을 더 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 3

제 1항에 있어서, 폴리올레핀 막의 표면을 침투하고 벌크 구조에 분배된 콜로이드 무기 입자를 더 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 4

제 3항에 있어서, 유기 수소 본딩 성분을 더 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 5

제 4항에 있어서, 유기 수소 본딩 성분은 폴리머를 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 6

제 4항에 있어서, 유기 수소 본딩 성분은 다중 수소 본딩 사이트를 갖는 작은 분자를 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 7

제 1항에 있어서, 무기 표면 층은 무기 입자의 수소 본딩을 개선하는 유기 수소 본딩을 포함하여, 폴리올레핀 막의 용해점 위의 온도로 폴리올레핀 웹의 인라인 치수적 안정성을 유지하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 8

제 7항에 있어서, 유기 수소 본딩 성분은 폴리머를 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 9

제 7항에 있어서, 유기 수소 본딩 성분은 수소 본딩을 위한 다중 역셉터 또는 도너 사이트를 갖는 작은 분자를 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 10

제 9항에 있어서, 유기 수소 본딩 성분은 폴리머를 더 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리

올레핀.

청구항 11

제 1항에 있어서, 무기 표면 층은 무기 입자의 수소 분당을 개선하고 폴리올레핀 막에 대한 무기 표면 층의 접촉을 촉진시키기 위해 다중 히드록실 기를 갖는 작은 분자를 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 12

제 11항에 있어서, 작은 분자는 수크로오스, 카테콜, 펜타에리트리톨, 타닉 산, 및 디메틸롤 디히드록시에틸렌 요소를 포함하는 그룹으로부터 선택되는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 13

제 1항에 있어서, 무기 표면 층은 무기 입자의 수소 분당을 개선하기 위해 무기 산을 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 14

제 1항에 있어서, 무기 입자는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 및 지르코니아를 포함하는 금속 산화물의 그룹으로부터 선택되는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 15

제 1항에 있어서, 무기 표면 층은 무기 입자, 유기 입자 분당 성분, 및 무기 산을 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 16

제 1항에 있어서, 무기 표면 층은 유기 수소 분당 성분 및 무기 산을 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀.

청구항 17

인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법으로서,

무기 입자를 함유하는 수용성-주원료의 분산제를 제조하는 단계로서, 수용성-주원료의 분산제는 액체 상에서 50%보다 큰 물을 포함하는, 제조 단계;

표면 및 벌크 구조를 갖고 용해점을 특징으로 하는 미공성 폴리올레핀 막을 제공하는 단계;

수용성-주원료의 분산제를 갖는 폴리올레핀 막의 표면의 부분을 습식으로 하는 단계; 및

무기 표면 층을 형성하기 위해 습식된 폴리올레핀 막을 건조하는 단계로서, 무기 입자는 폴리올레핀 막의 용해 점 위 및 아래의 온도에 있을 때 폴리올레핀 웹의 인라인 치수적 수축을 최소화하고, 무기 입자 세당을 금지하기 위해 입자간 접촉에서의 수소 분당에 의해 함께 유지되는, 건조 단계를

포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서, 수용성-주원료의 분산제는 폴리올레핀의 벌크 구조에 침투하는 콜로이드 무기 입자를 포함하는, 인라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 19

제 17항에 있어서, 수용성-주원료의 분산제는 유기 수소 분당 성분을 포함하는, 라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 무기 표면 층은 유기 수소 본딩 성분의 5 중량% 이하를 함유하는, 라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 21

제 19항에 있어서, 무기 표면 층에서의 유기 수소 본딩 성분은 폴리머를 포함하는, 라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 22

제 19항에 있어서, 무기 표면 층에서의 유기 수소 본딩 성분은 다중 수소 본딩 사이트를 갖는 작은 분자를 포함하는, 라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 23

제 17항에 있어서, 수용성-주원료의 분산제는 무기 표면 층에서의 무기 입자에 대한 유기 수소 본딩 성분을 함유하지 않은, 라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 24

제 23항에 있어서, 수용성-주원료의 분산제는 무기 입자의 본딩을 개선하기 위해 무기 산을 포함하는, 라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 25

제 23항에 있어서, 무기 입자 상의 표면 히드록실 기의 화학 반응은 무기 입자의 본딩을 개선하는, 라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 26

제 17항에 있어서, 무기 입자를 함유하는 수용성-주원료의 분산제는 혼중된 알루미늄을 포함하는, 라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 27

제 17항에 있어서, 무기 입자를 함유하는 수용성-주원료의 분산제는 콜로이드 실리카와 조합된 혼중된 실리카를 포함하는, 라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 28

제 17항에 있어서, 무기 표면 층의 필 세기를 개선하기 위해 폴리올레핀 웹 상에서 열 처리를 수행하는 단계를 더 포함하는, 라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 29

제 17항에 있어서, 수용성-주원료의 분산제로 폴리올레핀 막의 표면의 부분의 습식 이전에, 습식 능력을 개선하기 위해 폴리올레핀 막 상의 코로나 처리를 더 포함하는, 라인 치수적 안정성을 나타내는 독립형 폴리올레핀을 제작하는 방법.

청구항 30

단일 측부 상에 무기 표면 층으로 코팅된 폴리올레핀 웹을 제작하는 방법으로서,

무기 입자를 함유하는 수용성-주원료의 분산제를 조제하는 단계;

각각이 2개의 대향 표면을 갖는 2개의 미공성 폴리올레핀 막을 제공하는 단계;

서로 면간에 접촉하게 위치된 2개의 폴리올레핀 막의 각각의 표면 중 하나와 2개의 폴리올레핀 막을 조립하는 단계로서, 2개의 폴리올레핀 막 각각의 다른 표면은 비접촉 표면으로 구성되는, 조립 단계;

수용성-주원료의 분산제를 통해 폴리올레핀 막의 비접촉 표면의 부분을 습식으로 하는 단계;

2개의 폴리올레핀 막의 비접촉 표면 상에 무기 표면 층을 형성하기 위해 습식된 폴리올레핀 막을 건조하는 단계; 및

건조된 폴리올레핀 막을 분리하는 단계로서, 건조된 폴리올레핀 막 각각은 2개의 대향 표면들 중 하나 상에 무기 표면 층을 갖고, 2개의 대향 표면들 중 다른 하나 상에 무기 표면 층을 갖지 않는, 분리 단계를

포함하는, 단일 측부 상에 무기 표면 층으로 코팅된 폴리올레핀 웹을 제작하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 각각 2013년 8월 9일 및 3월 15일에 출원된 미국 특허 출원 61/864,448 및 61/801,376의 이익을 주장한다.

[0002] 본 개시는 (1) 염기성 폴리머 막의 용융점 위 및 아래의 온도에서 양호한 평면 내 치수적 안정성(즉, 낮은 수축)을 나타내고, (2) 섯다운(shutdown) 특성을 유지하는 독립형(freestanding) 폴리올레핀 웹들의 형성에 관한 것이다. 고온에서, 염기성 폴리머 막의 벌크(bulk) 구조 내의 기공들은 붕괴하거나 섯다운하기 시작할 수 있어서, 그 침투성을 변형시킨다. 그러한 웹은 리튬-이온 배터리와 같은 에너지 저장 디바이스의 제조 능력, 성능 및 안정성을 개선하기 위해 세퍼레이터(separator)로서 사용될 수 있다.

배경 기술

[0003] 세퍼레이터는 리튬-이온 배터리의 성능, 안정성 및 비용의 일체부이다. 정상 동작 동안, 세퍼레이터의 주요 기능은 전해질에 의해 이온 전도를 허용하면서, 애노드와 캐소드 사이의 전기적 전도(즉, 단락 또는 직접 접촉)를 방지하는 것이다. 외부 단락 또는 과도 충전과 같은 남용 상태 하에 작은 상업용 셀에 대해, 세퍼레이터는, 열 런어웨이(runaway)가 발생할 수 있는 온도 아래의 온도에서 섯다운하는데 요구된다. 이러한 요건은 Doughty, D.의 Proceedings of the Advanced Automotive Battery Conference, Honolulu, HI(2005년 6월)에 기재된다. 섯다운은 폴리머의 용해 점도 흐름에 의해 야기된 세퍼레이터에서 기공의 붕괴로부터 초래되어, 전극들 사이의 이온 흐름을 감소시키거나 중지시킨다. 거의 모든 리튬-이온 배터리 세퍼레이터는 단일- 또는 다중-층 구성의 부분으로서 폴리에틸렌을 포함하여, 섯다운은 종종 약 130°C, 폴리에틸렌의 용해점에서 시작한다.

[0004] 리튬-이온 업계에 대한 세퍼레이터는 현재 "건식" 또는 "습식" 프로세스의 이용을 통해 제조된다. 셀가드(celgard) LLC 및 다른 것들은, 폴리프로필렌(PP) 또는 폴리에틸렌(PE)이 얇은 시트로 압출되고 빠른 고갈(drawdown)을 겪는 건식 프로세스를 기재하였다. 시트는, 정자(crystallite) 크기 및 배향이 제어되도록 폴리머 용해점 아래의 10 내지 25°C에서 어닐링된다. 다음으로, 시트는 슬릿-형 기공 또는 공극을 달성하기 위해 기계 방향(MD)으로 빠르게 신장된다. 건식 프로세스에 의해 생성된 3중층 PP/PE/PP 세퍼레이터는 공통적으로 리튬-이온 재충전가능 배터리에 사용된다.

[0005] 폴리에틸렌으로 구성된 습식 프로세스 세퍼레이터는 상승된 온도에서 가소제/폴리머 혼합물의 압출에 의해 생성되고, 뒤이어 기공 폴리머(즉, 가소제)의 상 분리, 양축 신장, 및 추출이 후속한다. 결과적인 세퍼레이터는 기계 및 횡방향 모두에서 양호한 기계적 특성을 갖는 타원형 또는 구형 기공을 갖는다. Toray Tonen Specialty Separator, Asahi Kasei Corp., SK Innovation Co., Ltd., 및 Entek Membranes LLC에 의해 이러한 방식으로 제조된 PE-기반의 세퍼레이터는 리튬-이온 배터리에서 광범위한 사용을 발견하였다.

[0006] 더 최근에, 상업적 동작에서 발생하는 배터리 장애는, 섯다운이 안전을 보장하지 않는다는 것을 증명하였다. 주요 이유는, 섯다운 이후에, 폴리머 용해점 위의 잔여 스트레스(stress) 및 감소된 기계적 특성이 수축, 찢어짐, 또는 편향 형성을 초래할 수 있다는 것이다. 노출된 전극은 서로 터치할 수 있고, 내부 단락을 생성하여, 이는 더 많은 가열, 열 런어웨이, 및 폭발을 초래한다.

[0007] 하이브리드 또는 플러그-인 하이브리드 응용(HEV, PHEV)에 대해 설계된 대형 포맷의 리튬-이온 셀의 경우에, 세퍼레이터 섯다운의 이점은 공개적으로 의문이 드는데, 이는 완전한 셀 전체에 충분한 비율 및 섯다운의 균일성을 보장하기에 어렵기 때문이다. 이러한 문제는 캐나다, 샌디에고, Proceedings of Lithium Mobile Power Conference(2007년 10월), Roth, E. P.에 기재되어 있다. 그러므로, 많은 회사는 (1) 열-저항성 세퍼레이터 또는 (2) 전극 또는 종래의 폴리올레핀 세퍼레이터 상에 코팅된 열 저항 층을 포함하기 위해 리튬-이온 배터리의 구성을 변형하는 것에 초점을 맞춘다. 고온 폴리머(예를 들어, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리페닐렌 설파이드)로 구성된 열 저항성 세퍼레이터는 용액 주조, 전자 스피닝, 또는 다른 프로세스 기술로부터 제한된

기반으로 생성되었다. 이들 경우에, 높은 폴리머 용해점은 200℃ 아래의 온도에서 섫다운을 방지한다.

- [0008] 미국 특허 출원 US 2012/0145468은 폴리머 매트릭스의 용해점 위의 온도(>135℃)에서 높은 다공성을 유지하면서, 낮은 수축을 제공할 정도로 충분한 무기 충전제 입자를 포함하는 독립형, 미공성의 초고도 증량의 폴리에틸렌(UHMWPE)-기반의 세퍼레이터를 기재한다. 그러한 독립형 열 저항성 세퍼레이터는 우수한 습식 능력(wettability) 및 초저도 임퍼던스를 갖지만, 무기 충전제의 높은 부하 레벨로 인해 섫다운 특성을 나타내지 않는다.
- [0009] 미국 특허 7,638,230 B2는 리튬-이온 2차배터리의 음의 전극 상에 코팅된 다공성 열 저항성 층을 기재한다. 열 저항성 층은 무기 충전제 및 폴리머 결합제로 구성된다. 무기 충전제는 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, 또는 실리카를 포함한다. 폴리머 결합제는 폴리비닐리덴 플루오라이드와, 아크릴로니트릴 유닛을 포함하는 변형된 고무 혼합물을 포함한다. 더 높은 결합제 함량은 배터리의 높은 비율의 방전 특성에 악영향을 준다.
- [0010] 미국 특허 출원 공보 US 2008/0292968 A1 및 US 2009/0111025 A1은, 다공성 기관이 다공성 기관의 적어도 하나의 표면 상에 활성 층을 형성하기 위해 무기 입자와 폴리머 결합제의 혼합물로 코팅되는 유기/무기 세퍼레이터를 각각 기재한다. 다공성 기관은 부직포 직물, 막 또는 폴리올레핀-주원료의 세퍼레이터일 수 있다. 무기 입자는 5보다 큰 유전 상수, 압전기, 및 리튬 이온 전도도의 하나 이상을 나타내는 것들을 포함하는 그룹으로부터 선택된다. 조성물 세퍼레이터는 리튬-이온 배터리에 사용된 코팅되지 않은 폴리올레핀-주원료의 세퍼레이터에 비해 우수한 열 안정성, 치수적 안정성, 전기 화학 안정성, 및 리튬 이온 전도도를 나타내는 것이라 말할 수 있다. 무기 입자와 혼합된 특정 폴리머 결합제의 경우에, 전해질은 표면 층에서 초래될 수 있지만, 빠른 습윤 또는 팽창은 폴리올레핀 기관에서 달성되지 않는다.
- [0011] 상기 접근법 중의 마지막 2개에서, 열 저항을 제공하고 배터리에서 내부 단락을 방지하기 위해 전극 또는 다공성 기관의 표면 상에 2차 코팅 동작으로 도포되는 무기-충진 층이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 지금까지, 웹이 가열될 때 무기 표면 층과 미공성 폴리올레핀 주원료의 막 사이에 예상될 차동 수축이 고려되지 않았다. 그러한 차동 수축은 무기 표면 층과 폴리올레핀 주원료의 막 사이의 경계면에서 스트레스를 제공하여, 파열 또는 균열은 세퍼레이터의 섫다운 동안 상승된 온도에서 나타날 수 있다. 내부 단락을 추가로 방지하고 양호한 열 저항 및 인라인 치수적 안정성을 제공하는 무기 표면 층을 동시에 달성하면서, 치수적 안정성을 개선하고 섫다운 특성을 유지하기 위해 미공성 폴리올레핀 기반의 막의 벌크 구조에 침투하는 콜로이드 입자를 포함하는 코팅 구성이 고려되지 않았다. 더욱이, 미공성 폴리올레핀 기반의 막의 용해점 위에서 양호한 인라인 치수적 안정성을 달성하면서, 유기 수소 분당 성분의 5 중량% 이하를 포함하는 무기 표면층이 고려되지 않았다. 유기 수소 분당 성분은 수소 분당을 위한 다중 어셉터 또는 도너 사이트를 갖는 폴리머 또는 작은 분자일 수 있다. 이 개시는 또한 그러한 코팅 구성을 미공성 폴리올레핀 막에 도포하는 비용에 효율적인 방법을 식별한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 양호한 열 저항 및 치수적 안정성을 갖는 얇은 독립형 미공성 폴리올레핀 웹은 무기 표면 층을 포함한다. 제1 바람직한 실시예는, 콜로이드 무기 입자가 벌크 구조에 존재하는 미공성 폴리올레핀 기반의 막이다. 이 실시예는 계면 스트레스를 감소시키고 섫다운 특징을 유지하기 위해 폴리올레핀 기반의 막으로의 콜로이드 무기 입자의 침투를 동시에 달성한다. 제 1 바람직한 실시예에 대한 변형은 폴리올레핀 기반의 막의 용해점 위에서 양호한 인라인 치수적 안정성을 갖는 폴리올레핀을 달성하기 위해 유기 수소 분당 성분의 5 중량% 이하이고 훈증된(fumed) 암모니아 입자를 포함하는 무기 표면 층을 포함하는 폴리올레핀 웹이다. 각 제 2 및 제 3 바람직한 실시예는 무기 입자를 위한 유기 수소 분당 성분을 포함하지 않는 무기 표면 층을 갖는 얇은 독립형 미공성 폴리올레핀 웹이다. 제 2 실시예의 무기 표면 층은 무기 산의 이동을 통해 수소 분당에 의해 달성되고, 제 3 실시예의 무기 표면 층은 무기 입자 상에서의 표면 그룹의 수소 결합 및 화학 반응 중 하나 또는 양쪽 모두에 의해 달성된다.
- [0014] 출원인은, 폴리올레핀 기반의 막의 표면 기공과 무기 입자 사이의 기계적 상호 연동(interlocking)이 무기 표면 층을 막에 분당하는데 도움을 주어, 폴리올레핀 웹의 취급 동안 제한된 입자 세딩(shedding)으로 적당한 벗겨짐(peel) 세기를 생성한다.

- [0015] 미공성의 독립형 열 저항성 폴리올레핀 웹의 여러 가지 실시예는 폴리올레핀 기반의 막 성분으로서 초고도 분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)에 의존한다. 폴리에틸렌의 반복 유닛은 $(-CH_2CH_2-)_x$ 이고, 여기서 x 는 개별적인 폴리머 체인에서 반복 유닛의 평균 수를 나타낸다. 많은 필름 및 몰딩된 부분 응용에 사용된 폴리올레핀의 경우에, x 는 약 10,000이고; 반면 UHMWPE에 대해, x 는 대략 150,000이다. 반복 유닛의 수에서의 이러한 극단적인 차이는 체인 얽힘의 높은 정도와, UHMWPE와 연관된 구별 특성의 원인이 된다.
- [0016] 하나의 그러한 특성은, UHMWPE가 용해점 위에서 가열될 때 자체 중량 하에서 물질 흐름에 저항성이 있을 능력이다. 이러한 현상은 심지어 상승된 온도에서도 초고도 분자량 및 연관된 긴 완화 시간의 결과이다. UHMWPE가 공통적으로 이용가능하지만, 섬유, 시트 또는 막 형태로 처리하는 것은 어렵다. 높은 용해 점도는 폴리머 체인의 얽힘 해제(disentanglement)를 위해 호환가능 가소제 및 트윈 나사 압출기를 요구하여, 결과적인 겔은 유용한 형태로 처리될 수 있다. 이러한 접근법은 "겔 처리"로서 공통적으로 언급된다. 많은 경우에, 다른 폴리올레핀은 가소제의 추출 이후에 특성에 영향을 주기 위해 분자량 분배를 낮추도록 UHMWPE와 혼합되고, 추출은 다공성 막을 초래한다. "세퍼레이터" 및 "웹"이라는 용어는 무기 표면 층 및 폴리올레핀 기반의 막을 포함하는 물품을 나타낸다.
- [0017] 기재된 대부분의 바람직한 실시예에 대해, 다공성 폴리올레핀 막은 UHMWPE, 높은 밀도의 폴리에틸렌(HDPE), 및 가소제(예를 들어, 광물성 오일)을 조합함으로써 제조된다. UHMWPE와 HDPE의 혼합물은 충분한 양으로 가소제와 혼합되고, 균일한 응집성 질량을 형성하기 위해 압출된다. 질량은 적절한 두께(<math><250\mu\text{m}</math>)의 오일-충진된 시트를 제공하기 위해 블로운(blown) 필름, 주조 필름 또는 칼렌더링(calendering) 방법을 이용하여 처리된다. 오일-충진된 시트는 그 두께를 감소시키고 기계적 특성을 달성하기 위해 추가로 축방향으로 배향될 수 있다. 추출 동작에서, 오일은 무기 표면 층으로 후속하여 코팅되는 미공성 폴리올레핀 막에 후속하여 증발되는 용매로 제거된다.
- [0018] 제 1 바람직한 실시예에서, 폴리올레핀 기반의 막은 실리카의 알코올/물 분산과 같은 수용성-기반의 분산을 통해 통과된다. 이러한 수용성-기반의 분산은, 표면을 통해 폴리올레핀 막의 벌크 구조에 침투할 수 있는 다수의 콜로이드 입자를 포함하여, 콜로이드 입자는 폴리머 매트릭스에 분배된다. 고온에서, 염기성 폴리올레핀 막의 벌크 구조 내의 기공은, 벌크 구조 전체에 분배된 콜로이드 무기 입자가 존재하더라도, 붕괴하거나 섣달우하기 시작하여, 침투성을 변형한다. 콜로이드 입자를 폴리올레핀 염기성 막의 벌크 구조에 침투하는 것에 더하여, 제어된 두께의 표면 코팅은, 막이 수용성-주원료의 분산을 통해 잡아당겨질 때 와이어-감긴 로드(즉, 도 1에 도시된 메이어 로드)로 형성될 수 있다. 적신 막은 후속하여 고온 공기가 용매를 증발시키는데 사용되는 오픈 및 일련의 공기 나이프로 건조된다. 이제까지, 딥 코팅 및 와이어-감긴 로드의 조합은 위에서 변형된 폴리올레핀 염기성 막을 달성하는데 사용되지 않았다.
- [0019] 제 1 바람직한 실시예에 대한 변형에서, 폴리올레핀 염기성 막은 (1) 혼중된 알루미늄 또는 (2) 콜로이드 실리카와 조합된 혼중된 실리카의 수용성-주원료의 분산제의 수용성-주원료의 분산제를 통과한다. 알루미늄 또는 실리카 입자는 유기 수소 분당 성분의 이용을 통해 폴리올레핀 염기성 막 상의 무기 표면 층의 형성을 가능하게 한다. 바람직한 유기 수소 분당 성분은 다중 수소 분당 사이트를 갖는 작은 분자 및 폴리머 모두를 포함한다. 바람직한 폴리머는 폴리비닐 알코올(PVOH), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 카르복시메틸 셀룰로오수(CMC), 폴리아크릴산, 및 폴리에틸렌 산화물을 포함한다. 바람직한 작은 분자는 카테콜, 수크로즈, 타닌 산, 말티톨, 디메틸롤 디히드록시에틸렌 요소(DMDHEU), 및 펜타에리트리톨을 포함한다. 결과적인 세퍼레이터는 우수한 고온 열 안정성 및 낮은 걸리(즉, 높은 공기 침투성) 값을 나타낸다.
- [0020] 제 2 바람직한 실시예에서, 무기 표면 층은 유기 수소 분당 성분의 이용 없이 폴리올레핀 염기성 막 상에 형성된다. 폴리올레핀 염기성 막은 무기 산을 포함하는 혼중된 알루미늄의 수용성-주원료의 분산제를 통과한다. 결과적인 세퍼레이터는 고온 열적 안정성 및 낮은 걸리 값을 나타낸다. 더욱이, 무기 표면 층의 필 세기는 코팅된 폴리올레핀 막의 열 처리를 통해 개선될 수 있다. 바람직한 무기 산은 포스포릭 산(H_3PO_4), 피로포스포릭 산($H_4P_2O_7$), 메타포스포릭 산(HPO_3), 포스포러스 산($H_2P_3O_9$), 트리메타포스포릭 산($H_3P_3O_9$), 보릭 산(H_3BO_3), 테트라보릭 산($H_2B_4O_7$), 바나딕 산(HVO_3), 및 몰리브딕 산(H_2MoO_4)을 포함한다.
- [0021] 제 3 바람직한 실시예에서, 무기 표면 층은 무기 입자로부터 폴리올레핀 염기성 막 상에 형성되고, 그 일부는 특성에 있어서 콜로이드 형태일 수 있고, 벌크 구조에 침투할 수 있다. 폴리올레핀 염기성 막은 혼중된 알루미늄의 수용성-주원료의 분산제를 통과한다. 결과적인 세퍼레이터는 고온 열적 안정성 및 낮은 걸리 값을 나타낸다. 더욱이, 무기 표면 층의 필 세기는 코팅된 폴리올레핀 막의 열 처리, 및 무기 입자 상의 표면 히드록실 기

의 반응을 통해 개선될 수 있다. 바람직한 무기 입자는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 및 지르코니아와 같은 금속 산화물을 포함한다.

[0022] 마지막으로, 상기 실시예 각각에 대해, 폴리올레핀-주원료의 막의 코로나 처리는 코팅된 세퍼레이터의 전체 필 세기를 개선할 수 있다. 출원인은, 산소-함유 중(예를 들어, 히드록실 기)이 무기 표면 층과 폴리올레핀 막 사 이의 경계면에서 접촉 세기를 개선하기 위해 무기 입자와의 폴리올레핀 막 표면 수소 결합의 코로나 처리로부터 초래된다는 것을 생각한다.

[0023] 3개의 바람직한 실시예 각각에 대해 기재된 결과적인 미공성 독립형 폴리올레핀 세퍼레이터는 예를 들어, 배터 리, 커패시터, 초커패시터, 또는 연료 셀과 같은 에너지 저장 디바이스에서 전극을 분쇄하기 위해 패키지에서 감겨지거나 스택될 수 있다. 기공은 무기 표면 층에서, 그리고 염기성 폴리머 막의 벌크 구조 전체에 전해질로 채워질 수 있다. 그러한 세퍼레이터는 에너지 저장 디바이스의 제조에 유리한데, 특히 이들이 양호한 열 저항, 인라인 치수적 안정성, 감소된 계면 응력, 및 섯다운 특징을 조합하기 때문이다.

[0024] 추가 양상 및 장점은 첨부 도면을 참조하여 진행되는 바람직한 실시예의 다음의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

발명의 효과

[0025] 본 발명은 (1) 염기성 폴리머 막의 용융점 위 및 아래의 온도에서 양호한 평면 내 치수적 안정성(즉, 낮은 수축)을 나타내고, (2) 섯다운(shutdown) 특성을 유지하는 독립형(freestanding) 폴리올레핀 웹들의 형성에 효 과적이다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 개시된 방법에 따라 폴리올레핀 막 상의 무기 표면 층을 코팅하는데 사용된 메이어 로드의 사진.

도 2a 및 도 2b는 각각 20,000x 및 40,000x 배율로 폴리머 막의 표면에서의 개구부를 보여주는 스캐닝 전자 현 미경(SEM)을 도시한 도면.

도 3 및 도 4는 각각 미공성 무기 표면 층으로 코팅된 폴리올레핀 막 및 콜로이드-변형된 폴리올레핀 막을 도시 한 개략적인 단면도.

도 5는 콜로이드 입자가 막의 표면을 벌크 구조에 침투한 폴리올레핀 막의 표면 및 벌크 구조를 각각 3개의 상 이한 배율을 도시한 SEM 이미지의 상부 및 하부 행을 도시한 도면.

도 6은 배터리 세퍼레이터의 전기 저항 측정에 사용된 스테인리스 스틸 고정물의 도면.

도 7은 전기 저항(ER)이 배터리 세퍼레이터의 일실시예에 대해 결정되는 측정된 데이터의 그래프.

도 8은 예 9에 기재된 바와 같이 이루어진 실리카-코팅된 세퍼레이터의 표면 및 기계 방향(MD) 파일 SEM 이미지 를 도시한 도면.

도 9는 예 16에 기재된 바와 같이 이루어진 코팅된 세퍼레이터의 표면 및 기계 방향(MD) 파일 SEM 이미지를 도 시한 도면.

도 10은 다양한 열 처리 상태를 겪은 2개의 무기 표면 층-코팅된 세퍼레이터 상에서 수행된 필 세기 테스트의 결과를 도시한 바 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 사용된 염기성 막은 폴리올레핀 매트릭스로 구성된다. 가장 바람직하게 사용된 폴리올레핀은 적어도 10데시리터 /그램, 바람직하게 18 내지 22 데시리터/그램의 고유 점도를 갖는 초고도 분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)이다. 막의 섯다운 특성에 영향을 주기 위해 HDPE 또는 선형 낮은 밀도의 폴리에틸렌(LLDPE)과 같은 다른 폴리올레핀과 UHMWPE를 혼합하는 것이 바람직하다. 막은 또한 예를 들어, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리프로필렌, 및 폴리 메틸 펜렌과 같은 다른 폴리올레핀 또는 그 혼합물로부터 제조될 수 있다.

[0028] 이용된 가소제는 폴리머에 대한 비 증발 용매이고, 바람직하게 실온에서 액체이다. 가소제는 실온에서 폴리머에 거의 용매화 효과가 없거나 전혀 없다. 이것은 폴리머의 연화 온도에 또는 그 위의 온도에서 용매화 작용을 수 행한다. UHMWPE에 대해, 용매화 온도는 약 160°C 위, 그리고 바람직하게 약 180°C 내지 약 240°C의 범위에

있다. 파라피닉 오일, 나프테닉 오일, 아로마 오일, 또는 2개 이상의 그러한 오일의 혼합물과 같은 처리 오일을 이용하는 것이 바람직하다. 적합한 처리 오일의 예는 Gravex™ 942와 같은 Shell Oil Company에 의해 판매된 오일; Hydrocal™ 800과 같은 Calumet Lubricants에 의해 판매된 오일; 및 HR Tufflo(등록상표) 750과 같은 Nynas Inc.에 의해 판매된 오일을 포함한다.

[0029] 폴리머/오일 혼합물은 시트 다이 또는 고리형 다이를 통해 압출되고, 그런 후에 얇은 오일-충진된 시트를 형성하도록 양측으로 배향된다. 오일과 호환가능한 임의의 용매는, 증류에 의해 가소제로부터 용매를 분배하는 것이 실용적이게 하는 끓는점을 갖는 경우, 추출 단계에 사용될 수 있다. 그러한 용매는 1,1,2-트리클로로에틸렌; 페르클로로에틸렌; 1,2-디클로로에탄; 1,1,1-트리클로로에탄; 1,1,2-트리클로로에탄; 메틸렌 클로라이드; 클로로포름; 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄; 이소프로필 알코올; 디에틸 에테르 아세톤; 헥산; 헵탄; 및 톨루엔을 포함한다. 몇몇 경우에, 추출 이후의 폴리올레핀 막에서의 임의의 잔여 오일이 전기 화학적으로 비활성이 되도록 처리 오일을 선택하는 것이 바람직하다.

[0030] 도 2a 및 도 2b는 각각 20,000X 및 40,000 배율에서 16μm 폴리머 막의 실시예의 스캐닝 전자 현미경(SEM)을 도시한다. 도 2a 및 도 2b는 폴리머 막의 표면에서의 개구부가 일반적으로 직경에서 250nm 미만이지만, 많은 것들은 더 작다는 것을 도시한다.

[0031] 제 1 바람직한 실시예에 사용된 코팅 구성은, 50%보다 큰 물이 액체 상에서 계수되는 수용성-주원료의 분산제에서 분산된 무기 입자로 구성된다. 무기 입자는 일반적으로 알코올/물 혼합물에서 전하 안정화되고 현탁 상태로 유지된다. 낮은 분자량, 물-용해성 폴리머와 같은 유기 수소 분당 성분이 또한 존재한다. 그 농도를 최소화하기 위해, 또한 무기 입자를 쉽게 뿌리지 않는 강력한 미공성 무기 표면 층을 달성하기 위해 다수의 수소 분당 사이트를 갖는 폴리머를 선택하는 것이 바람직하다. 폴리비닐 알코올은 바람직한 유기 수소 분당 성분이어서, PVOH의 5 미만의 부분이 무기 입자의 95 부분 이상과 함께 사용될 수 있다. 이러한 유기 수소 분당 성분은 높은 필세기와, 코팅된 막에 대한 양호한 인라인 치수적 안정성을 제공하면서, 수용성-주원료의 분산제로부터 코팅 도포에 적합하다.

[0032] 도 3은 미공성 무기 표면 층으로 코팅된 폴리올레핀 막의 개략적인 단면도를 도시한다. 도 4는 도 3의 개략적인 단면도이지만, 콜로이드-변형된 폴리올레핀 막과 함께 도시되어 있다.

[0033] 코팅 구성에서 유기 수소 분당 성분 및 무기 입자의 양을 제어하는 것에 더하여, 출원인은 무기 입자의 입자 크기 분배를 제어하는 것이 중요하다고 여긴다. 더욱이, 코팅 두께는 결과적인 무기 표면 층의 두께를 제어하기 위해 폴리올레핀 염기성 막에 주의깊게 적용되었다.

[0034] 예 1 및 2는, 콜로이드 입자가 표면을 통해 폴리올레핀 막의 벌크 구조에 침투한다는 것을 논증한다.

[0035] 예 1

[0036] Entek(등록상표)KLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 16μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터(도 2a 및 도 2b 참조)는 코팅을 위한 폴리올레핀 막으로서 사용되었다. 코팅 이전의 16μm Entek(등록상표) KLP 막은 본 명세서에서 제어부로서 언급된다. 막은 다음의 농도들, 5, 10 및 20 중량%에서 콜로이드 실리카(LUDOX; Sigma-Aldrich Co. LLC)를 함유하는 275 부분 이소프로필 알코올:1000 부분 물 용액을 통해 담겨졌다. 2개의 #00 메이어 로드는 습식 표면 층을 제거하기 위해 사용되었고(하나는 막의 각 표면 상에 존재함), 막은 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 120℃에서 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었다.

[0037] 샘플은, 도 5의 하부 행(MD 파열)에 배치된 SEM에서 3개의 상이한 배율로 도시된 바와 같이, 콜로이드 실리카 입자가 막 표면을 침투하였고 벌크 구조에 존재하였다는 것을 보여주기 위해 스캐닝 전자 현미경 및 에너지 분산 x-선 분석에 의해 검사되었다.

[0038] 예 2

[0039] 예 1에서의 콜로이드-변형된 세퍼레이터의 열 수축 값은 16μm Entek(등록상표) KLP 제어부와 비교되었다. 3개의 100mm x 100mm의 샘플은 각 세퍼레이터 유형으로부터 절단되었다. 샘플 그룹은 코너에 고정된 작은 결합제 클립과 함께 유지되었다. 샘플은 30분 동안 200℃에서 오븐에서 현탁되었다. 오븐의 차단 이후에, 이것은 증발되었고, 그런 후에 이 테스트를 위해 아르곤으로 다시 충전되었다. 제거시, 샘플은 실온으로 냉각되었고, 그런 후에 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)으로 그 수축을 결정하도록 측정되었다. 표 1의 결과는, 세퍼레이터가 콜로이드 실리카의 더 높은 농도에 노출되었을 때 횡방향 수축에서의 상당한 감소가 있었다는 것을 보여준다.

표 1

200° C 수축 결과

샘플	200° C 수축	
	MD%	TD%
16 μm Entek KLP 제어	76.7	69.2
5% Ludox	71.1	58.7
10% Ludox	68.0	57.8
20% Ludox	65.6	49.5

[0040]

예 3 내지 17은 제 1 바람직한 실시예에 따른 무기 표면 층 코팅 구성에 관련된다.

[0042]

예 3

[0043]

Entek(등록상표)KLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 16μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0044]

25 g 폴리비닐 알코올 (87-89% 가수분화됨; MW = 13-23K; Aldrich)

[0045]

610g 증류수

[0046]

275g 이소프로판올

[0047]

59g LUDOX HS-40(40 중량% 콜로이드 실리카; Sigma-Aldrich Co. LLC)

[0048]

1484g CAB-0-SPERSE 1030K (30 중량% 혼중된 실리카; Cabot Corporation).

[0049]

코팅 분산제는 90:5:5 1030K:LUDOX:PVOH 질량비를 갖는 20% 고체를 포함하였다. CAB-0-SPERSE 1030K는 150nm의 평균 응집물 크기 및 90m²/g의 표면적을 갖는 혼중된 실리카의 수용성 분산제이다. 2개의 #7 메이어 로드가 딥 코팅 동작(약 7초의 잔류 시간)에 사용되었고(하나의 막의 각 표면 상에 존재함), 습식된 세퍼레이터는 예 1에 기재된 바와 같이 건조되었다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)으로 코팅된 세퍼레이터의 수축 값은 예 2에 기재된 바와 같이 결정되었다. 세퍼레이터는 20.2μm의 최종 두께, 3.9g/m²의 기본 중량 증가, MD에서의 3.1%의 열 수축, TD에서의 2.7%, 및 483 초의 걸리 값을 가졌다. 걸리 값은 걸리(등록상표) 디조미터 모델 4340의 이용을 통해 결정된 공기 침투성의 측정치이고, 이것은 공기의 100cc가 1215 Pa의 인가된 압력에서 6.45cm²를 통과하기 위해 초(s) 단위로 시간을 측정한다.

[0050]

예 4

[0051]

세퍼레이터 전기 저항(ER)은 스테인리스 스틸 전극, 리튬-이온 전해질(1:1 에틸렌 카르보네이트:에틸 메틸 카르보네이트(EMC)에서의 1M LiPF₆), 및 100 kHz 내지 1 kHz의 주파수 범위에 걸쳐 동작하는 임피던스 분석기(독일 PC4 750)을 갖는 고정물을 이용하여 글로브 박스에서 측정되었다. 도 6은 전기 저항 측정에 사용된 스테인리스 스틸 고정물의 도면이다. 100 kHz에서 측정된 임피던스의 실제 성분은 세퍼레이터의 1, 2, 및 3 층에 대해 표시되었다. 도 7은, 전기 저항(ER)이 결정된 측정된 데이터의 그래프이다. 다수의 세퍼레이터 층에 대한 측정된 저항의 선형 피팅(fit)의 경사는 세퍼레이터의 전기 저항으로서 사용되었다.

[0052]

영역 저항, 전기 저항, 및 맥밀런 수 측정은 예 1 및 3에 기재된 세퍼레이터 샘플에 대해 이루어졌다. 16μm Entek(등록상표) KLP 엄기성 막에 대한 비교는 표 2에 도시된다.

표 2

전기 저항, 영역 저항, 및 맥멀린 수 데이터

테스트 물질 설명: 코팅된 Entek 시리즈 (테스트 전해질: 1.0M LiPF6, 1:1 EC:EMC)	평균 두께	영역 저항	저항	맥멀린 수
Units	mm	$\Omega\text{-cm}^2$	$\Omega\text{-cm}$	치수 없음
J161X831, 16 μm KLP, 염기성 막	0.0181	3.13	1730	13.0
J161X833, 16 μm KLP, 염기성 막	0.0181	2.85	1572	11.8
CDL130225.001, 5% LUDOX	0.0178	3.16	1776	13.4
CDL130226.004, 10% LUDOX	0.0189	3.88	2051	15.4
CDL130204.001, 20% LUDOX	0.0197	5.61	2848	21.4
CDL130227.006, 90/5/5 1030K/LUDOX/PVOH	0.0208	3.31	1595	12.0

[0053]

[0054]

예 5

[0055]

Entek(등록상표)GLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 16 μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0056]

14.5g 폴리비닐 알코올 (87-89% 가수분화됨: MW = 13-23K; Aldrich)

[0057]

1000g 증류수

[0058]

275g 이소프로판올

[0059]

1172g CAB-O-SPERSE PG 008(40 중량% 알루미늄; Cabot Corporation)

[0060]

코팅 분산제는 97/3 알루미늄/폴리비닐 알코올(PVOH) 질량비를 갖는 19.6% 고체를 포함하였다. CAB-O-SPERSE PG 008은 130nm의 평균 응집물 크기 및 810m²/g의 표면적을 갖는 혼중된 실리카의 수용성 분산제이다.

[0061]

세퍼레이터는 수용성-주원료의 분산제를 포함하는 베스(bath)를 통해 딥-코팅되었고, 습식 층의 두께는 #14 메이어 로드를 갖는 각 측 상에서 제어되었다. 습식된 세퍼레이터는 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었고, 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다. 세퍼레이터는 20.0 μm 의 최종 두께와, 464초의 걸리 값을 가졌다. 기본 중량은 코팅 및 건조 동작 이후에 5g/m²를 증가하였다.

[0062]

코팅된 세퍼레이터의 열 수축은 결정되었다. 이들 100mm x 100mm 샘플은 세퍼레이터로부터 절단되었다. 샘플은 30분 동안 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 오븐에서 현탁되었다. 오븐의 차단 이후에, 이것은 증발되었고, 그런 후에 이 테스트를 위해 아르곤으로 다시 충전되었다. 제거시, 샘플은 실온으로 냉각되었고, 그런 후에 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)으로 그 수축을 결정하도록 측정되었다. 결과는 MD에서의 3.4%와 TD에서의 2.2%의 평균 수축 값을 보여주었다.

[0063]

예 6

[0064]

Entek(등록상표)GLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 16 μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0065]

7.14g 폴리비닐 알코올 (PVOH; 87-89% 가수분화됨: MW = 13-23K; Aldrich)

[0066]

1000g 증류수

[0067]

275g 이소프로판올

[0068]

1172g CAB-O-SPERSE PG 008(40 중량% 알루미늄; Cabot Corporation)

[0069]

코팅 분산제는 98.5/1.5 알루미늄/폴리비닐 알코올(PVOH) 질량비를 갖는 19.4 중량% 고체를 포함하였다. 수용성-주원료의 분산제를 포함하는 베스를 통해 세퍼레이터를 딥-코팅한 후에, 2개의 메이어 로드(#9, #12, 또는 #14)는 각 측 상에서 습식 층 두께를 제어하는데 사용되었다. 습식된 세퍼레이터는 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었고, 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다.

[0070]

절단된 샘플은 30분 동안 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 오븐에서 현탁되었다. 냉각시, 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)으로의 샘플 수

측은 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 표 3은 다양한 메이어 로드를 이용하여 코팅된 장치에 대한 세퍼레이터 코팅 픽업(pickup), 고온 열 안정성 및 걸리 값을 보여준다. 결과는, 코팅 두께가 우수한 고온 열적 안정성 및 낮은 걸리 값을 유지하면서 코팅 두께가 제어될 수 있는 것을 도시한다. 추가로, 무기 표면 층의 두께를 증가시키는 것은 이러한 구성을 이용하여 세퍼레이터의 걸리 값에 악영향을 주지 않는다.

표 3

코팅된 세퍼레이터 특징

조성물	로드#	중량 픽업 (g/m ²)	두께 픽업 (μm)	200° C 수축		걸리 (초 /100ml)
				MD%	TD%	
98.5/1.5알루미나/PVOH	#09/09	4.72	3.0	2.9	2.9	410
98.5/1.5알루미나/PVOH	#12/12	7.56	5.4	2.2	2.2	389
98.5/1.5알루미나/PVOH	#14/14	8.33	6.0	2.7	2.7	378

[0071]

[0072]

예 7

[0073]

Entek(등록상표)KLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 16μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0074]

62g 폴리비닐피롤리돈(LUVETEC K115, 물에서의 10% 용액; MW = 2.2백만; BASF)

[0075]

1242g 증류수

[0076]

258g 이소프로판올

[0077]

500g CAB-O-SPERSE PG 008(40 중량% 알루미나; Cabot Corporation)

[0078]

코팅 분산제는 97/3 알루미나/폴리비닐 알코올(PVOH) 질량비를 갖는 10% 고체를 포함하였다. 2개의 #14 메이어 로드는 습식층 두께를 제어하는데 사용되었다(하나는 막의 각 표면 상에 존재함); 세퍼레이터는 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 80°C로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었고, 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)으로 코팅된 세퍼레이터의 수축 값이 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 표 4는 코팅된 세퍼레이터에 대한 세퍼레이터 코팅 픽업, 고온 열적 안정성 및 걸리 값을 보여준다. 우수한 고온 열적 안정성 및 낮은 걸리 값을 보여준 결과는 유기 수소 분당 성분으로서 PVP를 함유하는 무기 표면 층을 갖는 세퍼레이터에 대해 얻어질 수 있다.

표 4

코팅된 세퍼레이터 특징

조성물	로드 #	중량 픽업 (g/m ²)	두께 픽업 (μm)	200° C 수축		걸리 (초 /100ml)
				MD%	TD%	
97/3알루미나/PVP	#14/14	4.66	3.6	3.9	3.4	402

[0079]

[0080]

예 8

[0081]

Entek(등록상표)KLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 16μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0082]

62g 폴리비닐피롤리돈(LUVETEC K115, 물에서의 10% 용액; MW = 2.2백만; BASF)

[0083]

942g 증류수

[0084]

258g 이소프로판올

[0085]

800g AERODISP W 925(25 중량% 알루미나; Evonik Corporation)

[0086] 코팅 분산제는 97/3 알루미늄/폴리비닐피롤리돈(PVP) 질량비를 갖는 10% 고체를 포함하였다. AERODISP W 925는 100nm의 평균 응집물 크기 및 81m²/g의 표면적을 갖는 훈증된 알루미늄의 수용성 분산제이다. 2개의 #14 메이어 로드는 딥 코팅 동작에 사용되었고(하나는 막의 각 표면 상에 존재함), 코팅된 세퍼레이터는 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 고온에서의 수축 값은 30분 동안 200℃에서 오븐에서 현탁하고, 그런 후에 냉각시(예 5를 참조) 기계 및 횡방향 치수에서의 변화를 측정함으로써 결정되었다. 코팅된 세퍼레이터의 특징은 표 5에 기재된다.

표 5

코팅된 세퍼레이터 특징

조성물	로드 #	중량 픽업 (g/m ²)	두께 픽업 (μm)	200° C 수축		걸리 (초 /100ml)
				MD%	TD%	
97/3알루미늄/PVP	#14/14	4.14	4.8	5.5	3.9	362

[0087]

[0088] 예 9

[0089] Entek(등록상표)GLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 12μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0090] 60g 폴리비닐피롤리돈(LUVETEC K115, 물에서의 10% 용액; MW = 2.2백만; BASF)

[0091] 1058g 증류수

[0092] 247g 이소프로판올

[0093] 35g 콜로이드 실리카(LUDOX; Sigma-Aldrich Co. LLC)

[0094] 600g 훈증된 실리카 분산제(CAB-O-SPERSE 1030 K; 30 중량% 고체; Cabot Corporation)

[0095] 코팅 분산제는 90/7/3 훈증된 실리카/콜로이드 실리카/폴리비닐피롤리돈(PVP) 질량비를 갖는 10% 고체를 포함하였다. 2개의 메이어 로드는 습식 층 두께를 제어하는데 사용되었고(하나는 막의 각 표면 상에 존재함), 예 5에 기재된 바와 같이 건조되었다. 세퍼레이터는 19.8μm의 최종 두께, 2.9g/m²의 중량 픽업, 및 560초의 걸리 값을 가졌다. 코팅의 표면 및 MD 파열 SEM 이미지는 도 8에 도시된다.

[0096] 예 10

[0097] Entek(등록상표)GLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 12μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 계면 활성제의 가변 농도(Dow Q2-5211; 0 중량%, 0.01 중량%, 0.1 중량%, 및 0.2 중량%)를 갖는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0098] 14.5g 폴리비닐 알코올(Kuraray; Mowil 4-88, 88% 가수 분해됨)

[0099] 1275g 증류수

[0100] 1172g 카보스퍼스 PG008 (40 중량% 알루미늄; Cabot Corporation)

[0101] 코팅 분산제는 97/3 알루미늄/폴리비닐 알코올 질량비를 갖는 19.6 중량% 고체를 포함하였다. 2개의 #9 메이어 로드는 습식층 두께를 제어하는데 사용되었다(하나는 막의 각 표면 상에 존재함); 세퍼레이터는 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 80℃로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었고, 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)으로 코팅된 세퍼레이터의 수축이 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 표 8은 코팅된 세퍼레이터에 대한 세퍼레이터 코팅 픽업, 고온 열적 안정성 및 걸리 값을 보여준다. 데이터는, 계면 활성제 또는 이소프로판올이 코팅 구성에 존재하는 지의 여부에 관계없이 우수한 고온 열적 안정성을 나타낸다는 것을 보여준다.

표 8

코팅된 세퍼레이터 특징

조성물	로드 #	중량 픽업 ² (g/m ²)	두께 픽업 (μ m)	200° C 수축		거리 (초 /100ml)
				MD%	TD%	
97/3알루미나/PVOH, IPA 없음, 계면활성제 없음	#09/09	5.2	3.8	2.4	2.1	315
97/3알루미나/PVOH, 0.02% 계면활성제	#09/09	5.5	3.7	2.6	1.9	344
97/3알루미나/PVOH, 0.1% 계면활성제	#09/09	5.6	3.6	2.6	2.6	393
97/3알루미나/PVOH, 0.2% 계면활성제	#09/09	6.3	4.3	2.9	2.7	359

[0102]

[0103] 예 11

[0104] Entek(등록상표)GLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 12 μ m 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0105] 14.5g 폴리비닐 알코올(Kuraray; Mowil 4-88, 88% 가수 분해됨)

[0106] 1172g 카보스퍼스 PG008 (40 중량% 알루미나; Cabot Corporation)

[0107] 코팅 분산제는 97/3 알루미나/폴리비닐 알코올 질량비를 갖는 40.7 중량% 고체를 포함하였다. 2개의 메이어 로드는 습식층 두께를 제어하는데 사용되었다(하나는 막의 각 표면 상에 존재함); 세퍼레이터는 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 80°C로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었고, 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)으로 코팅된 세퍼레이터의 수축이 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 표 9는 코팅된 세퍼레이터에 대한 세퍼레이터 코팅 픽업, 고온 열적 안정성 및 거리 값을 보여준다. 이 예는, PVOH가 고온 열적 안정성을 갖는 무기 표면 층을 얻기 위해 수용성-주원료의 분산제로 직접 용해될 수 있다는 것을 예시한다.

표 9

코팅된 세퍼레이터 특징

조성물	로드 #	중량 픽업 ² (g/m ²)	두께 픽업 (μ m)	200° C 수축		거리 (초 /100ml)
				MD%	TD%	
97/3알루미나/PVOH	#07/07	8.04	5.3	2.4	2.1	370
97/3알루미나/PVOH	#09/09	13.84	10.6	2.4	1.4	379

[0108]

[0109] 예 12

[0110] Entek(등록상표)GLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 12 μ m 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0111] 14.5g 폴리비닐 알코올(Kuraray; Mowil 4-88, 88% 가수 분해됨)

[0112] 1000g 증류수

[0113] 275g 이소프로판올

[0114] 1172g 카보스퍼스 PG008 (40 중량% 알루미나; Cabot Corporation)

[0115] 코팅 분산제는 97/3 알루미나/폴리비닐 알코올 질량비를 갖는 20 중량% 고체를 포함하였다. 2개의 메이어 로드는 습식층 두께를 제어하는데 사용되었다(하나는 막의 각 표면 상에 존재함); 세퍼레이터는 예 5에 기재된 바와 같이, 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 80°C로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었다. 세퍼레이터는 개별적인 층으로 분리되어, 한 층은 코팅되지 않은 상태로 남겨두고, 한 층은 서로 코팅된 상태로 남겨두었다. 각 층

은 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다. 표 10은 코팅된 세퍼레이터에 대한 코팅 픽업 및 걸리 값을 보여준다. 이 예는 폴리올레핀 막의 한 측부 상의 무기 표면 층을 갖는 세퍼레이터를 제조하는 극도로 효율적인 방법을 예시한다.

표 10

코팅된 세퍼레이터 특징

구성물	로드 #	중량 픽업 (g/m ²)	두께 픽업 (μm)	걸리 (초 /100ml)
97/3알루미늄/PVOH, Side 1	#14	4.4	3.2	209
97/3알루미늄/PVOH, Side 2	#14	4.3	3.5	216

[0116]

예 13

[0117]

건조 프로세스(Foresight Separator, Foresight Energy Technologies Co. Ltd)를 이용하여 제조된 16μm 두께의 미공성 폴리에틸렌-주원료의 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0118]

100g Selvol 21-205 폴리비닐 알코올 수용성 용액(21 중량%; 88% 가수 분해됨; Sekisui)

[0119]

205g 증류수

[0120]

1697.5g 카보스퍼스 PG008(40 중량% 알루미늄; Cabot Corporation)

[0121]

코팅 분산제는 97/3 알루미늄/PVOH 질량비를 갖는 35 중량% 고체를 포함하였다. 알루미늄 분산제를 함유하는 베스에 세퍼레이터를 덩 코팅한 후에, 2개의 메이어 로드(#5, #7, 또는 #10)는 습식층 두께를 제어하는데 사용되었다(하나는 막의 각 표면 상에 존재함); 세퍼레이터는 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 80°C로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었고, 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)에서의 코팅된 세퍼레이터의 수축은 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 표 11은 코팅된 세퍼레이터에 대한 코팅 픽업, 고온 열적 안정성 및 걸리 값을 보여준다.

[0122]

표 11

코팅된 세퍼레이터 특징

구성물	로드 #	중량 픽업 (g/m ²)	두께 픽업 (μm)	200° C 수축		걸리 (초 /100ml)
				MD%	TD%	
97/3알루미늄/PVOH	#05/05	2.24	2.2	8.2	1.1	267
97/3알루미늄/PVOH	#07/07	4.55	4.2	7.2	1.1	340
97/3알루미늄/PVOH	#10/10	9.67	8.9	2.7	1.6	347

[0123]

예 14

[0124]

Entek(등록상표)KLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 16μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0125]

7.1g Selvol 21-205 폴리비닐 알코올 수용성 용액(21 중량%; 88 가수 분해된 Sekisui)

[0126]

60g 증류수

[0127]

70g 보에마이트 (AIO-OH)[물에서 5 중량%; 조제를 위해 J. Appl. Chem. Biotechnol. 1973, 23, 803-09 참조]

[0128]

112.5g 카보스퍼스 PG008 (40 중량% 알루미늄; Cabot Corporation)

[0129]

코팅 분산제는 90/3 알루미늄/보에마이트/PVOH 질량비를 갖는 20 중량% 고체를 포함하였다. 세퍼레이터는 수용성-주원료의 분산제를 포함하는 베스에 덩-코팅되었다. 코팅된 폴리올레핀 막은 30분 동안 80°C로 설정된 오븐

[0130]

에서 건조되었다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)으로 코팅된 세퍼레이터의 수축이 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 표 12는 코팅된 세퍼레이터에 대한 세퍼레이터 코팅 픽업, 고온 열적 안정성 및 걸리 값을 보여준다.

표 12

코팅된 세퍼레이터 특징

코팅 조성물	중량 픽업 (g/m ²)	두께 픽업 (μm)	200° C 수축		걸리 (초 /100ml)
			MD%	TD%	
90/7/3 알루미나/보에마이트 /PVOH	11.5	8.6	2.8	1.6	345

[0131]

[0132]

예 15

[0133]

Entek(등록상표)GLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 12μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0134]

53.4g 펜타에리트리톨(Aldrich)

[0135]

1116g 증류수

[0136]

295g 이소프로판올

[0137]

1200g CAB-O-SPERSE PG 008 (40 중량% 알루미나; Cabot Corporation)

[0138]

코팅 분산제는 90/10 알루미나/펜타에리트리톨 질량비를 갖는 20 중량% 고체를 포함하였다. 2개의 #09 메이커 로드는 습식층 두께를 제어하는데 사용되었다(하나는 막의 각 표면 상에 존재함); 세퍼레이터는 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 80°C로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었고, 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)에서의 코팅된 세퍼레이터의 수축은 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 표 13은 코팅된 세퍼레이터에 대한 코팅 픽업, 고온 열적 안정성 및 걸리 값을 보여준다.

표 13

코팅된 세퍼레이터 특징

조성물	로드 #	중량 픽업 (g/m ²)	두께 픽업 (μm)	200° C 수축		걸리 (초 /100ml)
				MD%	TD%	
90/10알루미나/펜타에리트리톨	#09/09	5.67	3.0	4.5	3.1	406

[0139]

[0140]

예 16

[0141]

Entek(등록상표)GLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 12μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 90/10 및 80/20 알루미나/수크로스 질량비를 갖는 20 중량% 고체를 포함한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

표 14

분산 조성물

코팅 설명	수크로스 (g) (Aldrich)	DI 물 (g)	이소프로필 알코올 (g)	PG008 분산 (g) Cabot)
90/10 질량비 알루미나/수크로스	20	420	110	450
80/20 질량비 알루미나/수크로스	40	450	110	400

[0142]

[0143]

2개의 #09 메이어 로드는 습식층 두께를 제어하는데 사용되었다(하나는 막의 각 표면 상에 존재함); 세퍼레이터는 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 80°C로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었고, 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)에서의 코팅된 세퍼레이터의 수축은 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 표 15는 코팅된 세퍼레이터에 대한 코팅 픽업, 고온 열적 안정성 및 거리 값을 보여준다. 90/10 알루미늄/수크로스 코팅 질량비의 표면 및 MD 과열 SEM 이미지는 도 9에 도시된다. 이 예는, 높은 수소 본딩 능력을 갖는 작은 분자가 코팅된 세퍼레이터의 고온 열적 안정성을 산출하기 위해 무기 표면 층에 병합될 수 있다.

표 15

코팅된 세퍼레이터 특징

조성물	로드 #	중량 픽업 (g/m ²)	200° C 수축		거리 (초 /100ml)
			MD%	TD%	
90/10 알루미늄/수크로스	#09/09	5.5	2.4	1.2	401
80/20 알루미늄/수크로스	#09/09	5.0	23.6	26.2	437

[0144]

[0145]

예 17

[0146]

Entek(등록상표)GLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 12µm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 90/10, 80/20 및 70/30 알루미늄/말티톨 질량비를 갖는 20 중량% 고체를 포함한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다. 조제된 각 코팅 분산제의 조성물은 표 16에 기재된다.

표 16

분산 조성물

코팅 설명	말티톨 (g) (Aldrich)	D1 물 (g)	이소프로필 알코올 (g)	PG008 분산 (g) Cabot
90/10 질량비 알루미늄/말티톨	20	420	110	450
80/20 질량비 알루미늄/말티톨	40	450	110	400
70/30 질량비 알루미늄/말티톨	60	480	110	350

[0147]

[0148]

2개의 #09 메이어 로드는 습식층 두께를 제어하는데 사용되었다(하나는 막의 각 표면 상에 존재함); 세퍼레이터는 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 80°C로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었고, 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)에서의 코팅된 세퍼레이터의 수축은 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 표 17은 코팅된 세퍼레이터에 대한 코팅 픽업, 고온 열적 안정성 및 거리 값을 보여준다. 이 예는, 높은 수소 본딩 능력을 갖는 작은 분자가 코팅된 세퍼레이터의 고온 열적 안정성을 산출하기 위해 무기 표면 층에 병합될 수 있다.

표 17

코팅된 세퍼레이터 특징

조성물	로드 #	중량 픽업 (g/m ²)	200° C 수축		거리 (초 /100ml)
			MD%	TD%	
90/10 알루미늄/말티톨	#09/09	5.08	2.6	3.1	389
80/20 알루미늄/말티톨	#09/09	5.63	8.8	22.9	393
70/30 알루미늄/말티톨	#09/09	4.88	27.2	39.3	644

[0149]

[0150]

예 18은 제 2 바람직한 실시예에 따라 무기 산의 이용을 통한 수소 본딩에 의해 무기 표면 층 코팅 구성에 관한 것이다.

- [0151] 예 18
- [0152] Entek(등록상표)KLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 16 μ m 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:
- [0153] 10g 보릭 산(Aldrich)
- [0154] 405g 증류수
- [0155] 110g 이소프로판올
- [0156] 475g Cabosperse PG008 (40 중량% 알루미늄; Cabot Corporation)
- [0157] 코팅 분산제는 95/5 알루미늄/보릭 산 질량비를 갖는 20 중량% 고체를 포함하였다. 2개의 메이어 로드는 습식층 두께를 제어하는데 사용되었다(하나는 막의 각 표면 상에 존재함); 세퍼레이터는 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 80 $^{\circ}$ C로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었고, 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)에서의 코팅된 세퍼레이터의 수축은 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 표 18은 코팅된 세퍼레이터에 대한 코팅 픽업, 고온 열적 안정성 및 걸리 값을 보여준다. 이 예는, 무기 산이 코팅된 세퍼레이터의 우수한 고온 열적 안정성을 제공하도록 병합될 수 있다는 것을 예시한다. 추가로, 이 예는 코팅된 세퍼레이터의 열 수축 특성에 대한 무기 표면 층 코팅 픽업의 중요성을 예시한다.

표 18

코팅된 세퍼레이터 특징

조성물	로드 #	중량 픽업 (g/m ²)	두께 픽업 (μ m)	200 $^{\circ}$ C 수축		걸리 (초 /100ml)
				MD%	TD%	
95/5 알루미늄/보릭산	#07/07	3.59	2.8	48.8	32.7	326
95/5 알루미늄/보릭산	#09/09	4.63	3.1	11.7	9.8	382
95/5 알루미늄/보릭산	#12/12	6.14	4.6	3.5	1.6	357

- [0158]
- [0159] 예 19 및 20은 무기 입자 상의 표면 그룹의 수소 분당 및 화학적 반응의 하나 또는 양쪽 모두에 의해 달성된 무기 표면 층 코팅 구성에 관한 것이다.
- [0160] 예 19
- [0161] Entek(등록상표)GLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 12 μ m 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:
- [0162] 1000g 증류수
- [0163] 275g 이소프로판올
- [0164] 1172g CAB-O-SPERES PG 008 (40 중량% 알루미늄; Cabot Corporation)
- [0165] 코팅 분산제는 19.2 중량% 고체 및 알루미늄 입자를 포함하였다. 이러한 코팅 분산제는, 결과적인 무기 표면 층이 유기 수소 분당 성분을 포함하지 않는다는 점을 제외하고 예 5와 유사하다. 2개의 #09 메이어 로드는 습식층 두께를 제어하는데 사용되었다(하나는 막의 각 표면 상에 존재함); 세퍼레이터는 일련의 공기 나이프로 건조되었고, 80 $^{\circ}$ C로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었고, 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)에서의 코팅된 세퍼레이터의 수축은 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 표 19는 코팅된 세퍼레이터에 대한 코팅 픽업, 고온 열적 안정성 및 걸리 값을 보여준다.

표 19

코팅된 세퍼레이터 특징

조성물	로드 #	중량 픽업 (g/m ²)	두께 픽업 (μm)	200° C 수축		거리 (초 /100ml)
				MD%	TD%	
알루미나	#09/09	5.44	3.5	4.2	2.1	343

[0166]

[0167]

예 20

[0168]

Entek(등록상표)KLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 16μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 다음을 함유한 수용성-주원료의 분산제로 코팅되었다:

[0169]

100g 보에마이트 (A10-OH)[물에서 5 중량%; 조제를 위해 J. Appl. Chem. Biotechnol. 1973, 23, 803-09 참조]

[0170]

20g 이소프로판올

[0171]

100g Cabosperse PG008 (40 중량% 알루미나; Cabot Corporation)

[0172]

코팅 분산제는 89/11 알루미나/보에마이트 질량비를 갖는 20 중량% 고체를 포함하였다. 세퍼레이터는 수용성-주원료의 분산제를 포함하는 베스에 딥-코팅되었다. 코팅된 폴리올레핀 막은 테스트 이전에 30분 동안 80°C로 설정된 오븐에서 건조되었다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)에서의 코팅된 세퍼레이터의 수축은 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다. 표 20은 코팅된 세퍼레이터에 대한 코팅 픽업, 고온 열적 안정성 및 거리 값을 보여준다.

표 20

코팅된 세퍼레이터 특징

코팅 조성물	중량 픽업 (g/m ²)	두께 픽업 (μm)	200° C 수축		거리 (초 /100ml)
			MD%	TD%	
89/11 알루미나/보에마이트	19.8	15.6	5.3	5.3	387

[0173]

[0174]

출원인은, 유기 수소 본딩 성분을 함유하지 않은 무기 표면 층이 아래에 기재된 바와 같이 세퍼레이터에 본딩된다고 여긴다. 무기 표면 층에서의 다공성 입자는 폴리올레핀 막의 표면에서 가상 네트워크를 형성하기 위해 개방 체인형 형태학을 특징으로 한다. 무기 표면 층의 입자는 기계적 상호 로킹(interlocking) 및 수소 본딩을 포함하는 입자간 접촉에 의해 함께 유지된다. 바람직한 금속 산화물 입자는 혼증된 알루미나, 실리카, 티타니아, 및 지르코니아를 포함한다. 무기 표면 층은 표면 기공에 대한 기계적 상호 로킹에 의해 세퍼레이터에 유지되는 것으로 생각된다.

[0175]

다음의 예는 코팅된 세퍼레이터의 접착 세기에 대한 열 처리의 효과를 나타낸다.

[0176]

예 21

[0177]

2개의 상이한 세퍼레이터는 폴리올레핀 막에 대한 무기 표면 층 세기에 대한 열 처리의 효과를 연구하는데 사용되었다. 제 1 경우에, 무기 표면 층은 알루미나 입자만을 포함하였다(예 19 참조). 제 2 경우에, 무기 표면 층은 95/5 알루미나/보닉 산 질량비를 갖는 수용성-주원료의 코팅 분산제로부터 제조되었다(예 18 참조).

[0178]

코팅 접착 세기에 대한 열 처리의 효과를 연구하기 위해, 3가지 상이한 상태가 이용되었다:

[0179]

1) 열 처리가 수행되지 않은 제어 상태;

[0180]

2) 20μm로 설정된 갭, 125°C의 물 온도, 및 1ft/분(30.5 cm/분)의 롤러 속도를 가지고 칼렌더 롤(Innovative Machin Corp.)을 이용한 열 처리; 및

[0181]

3) 진공에서 4시간 동안 125°C에서의 오븐 열 처리.

[0182]

무기 표면 층 접착 세기 테스트가 수행되었고, 여기서 각 코팅된 세퍼레이터는 스틸 플레이트 상에서 수평으로

위치되었고, 자기 스트립은 세퍼레이터를 고정하기 위해 세퍼레이터의 에지 상에 위치되었다. 압력 감지 테이프 {3M Scotch(등록상표) Magic™ 테이프 810, 3/4 인치(1.9cm) 폭}는 코팅된 세퍼레이터에 적용되었다. 테이프의 자유단은 고정물 클립에 고정되었고, 테이프는 0.1 인치/초(2.54mm/ch)의 속도와 4.5 인치(11.4cm)의 거리에서 원 테이프 배향으로부터 180°로 벗겨졌다(즉, 180° 필 테스트 구성). 10 × 0.005 lbs.(4kg × 2.7g) 부하 셀 용량을 갖는 힘 게이지(Chatillion, DFGS-R-10)는 염기성 폴리올레핀 막으로부터 무기 표면 층을 제거하는데 요구된 힘을 측정하는데 사용되었고, 최대 부하가 리코딩되었다. 테스트는 각 샘플에 대해 적어도 3회 반복되었다. 모든 테스트는 실온에서 수행되었다. 도 10은 (1) 열 처리 없음, (2) 125°C에서 칼렌더 롤 열 처리, 및 (3) 진공에서 125°C에서의 오븐 열 처리를 겪는 2개의 코팅된 세퍼레이터의 필 세기 테스트의 결과를 보여주는 바 그래프이다.

[0183] 결과는, 코팅된 세퍼레이터 모두가 열 처리 이후에 개선된 무기 표면 층 접착 세기를 가졌다는 것을 보여주었다. 열 처리들 사이의 비교는, 잔류 시간이 더 길어질수록, 접착이 더 양호하게 된다는 것을 나타내었다. 보릭 산을 함유하는 코팅된 세퍼레이터는 알루미늄이나 입자만을 함유하는 코팅된 세퍼레이터에 비해 열 처리 이후에 훨씬 더 개선된 접착 세기를 보여주었다. 걸리 값에서의 작은 차이는 열 처리 이전 및 이후에 관찰되었다. 95/5 질량비 알루미늄/보릭 산을 함유하는 샘플에 대해, 오븐 열 처리 이전의 평균 걸리 값은 오븐 열 처리 이후의 352s에 비해 324s이다. 이 예는, 열 처리가 공기 침투성에서의 최소의 감소만을 갖는 코팅의 접착 세기를 개선하는데 사용될 수 있다.

[0184] 다음의 예는 접착제 세기 및 습식에 대한 코로나 처리의 효과를 나타낸다.

[0185] 예 22

[0186] Entek(등록상표)KLP(Entek Membranes LLC, Oregon)의 16μm 두께의 미공성 초고도 분자량 폴리에틸렌 함유 세퍼레이터는 Enercon TL Max™ 웹 표면 처리기를 통해 코로나 처리되었다. 코로나 처리 설정은 3.99 와트/ft²/min의 와트 밀도, 0.06 인치(1.5mm)의 갭 거리, 65 ft/min(19.8 m/min)의 속도로 조정되었다. 코로나 처리 이후에, 표면 에너지는 35 다인으로부터 52 다인으로 증가되었고, 물 접촉 각은 86°로부터 56°로 감소하였다.

[0187] 코로나 처리를 하거나 하지 않은 Entek(등록상표) 16μm KLP 막은 3개의 상이한 수용성-주원료의 코팅 분산제를 통과하였다: (1) 알루미늄 입자만을 갖는 20 중량% 고체를 포함하는 코팅 분산제(Cabosperse PG008), (2) 95/5 알루미늄/보릭 산 질량비를 갖는 20 중량% 고체를 포함하는 코팅 분산제, 및 (3) 95/10 알루미늄/보릭 산 질량비를 갖는 20 중량% 고체를 포함하는 코팅 분산제. 각 수용성-주원료의 분산제에 대한 조성물은 표 21에 기재된다.

표 21

코팅 조성물

코팅의 설명	보릭 산 (g) (Aldrich)	DI 물 (g)	이소프로필 알코올(g)	PG008 분산 (g)
알루미늄 코팅	0	390	110	500
95/5 알루미늄/보릭 산	10	405	110	475
90/10 알루미늄/보릭 산	20	420	110	450

[0188]

[0189] 각 세퍼레이터는 수용성-주원료의 분산제를 포함하는 베스를 통해 덩-코팅되었고, 습식 층의 두께는 #9 메이어드로 갖는 각 측부 상에서 제어되었다. 세퍼레이터는 일련의 공기 나이프를 통해 건조되었고, 80°C로 설정된 수직 오븐을 통해 운송되었고, 테스트 이전에 플라스틱 코어 상에 감겨졌다. 기계 방향(MD) 및 횡방향(TD)에서의 코팅된 세퍼레이터의 수축은 예 5에 기재된 바와 같이 결정되었다.

[0190] 표 22는 조제된 코팅된 세퍼레이터에 대한 코팅 중량/두께 픽업, 고온 열적 안정성 및 걸리 값을 도시한다. 더 높은 중량/질량 픽업은 처리되지 않은 세퍼레이터 상으로 코팅될 때에 비해 코로나 처리된 세퍼레이터 상으로 코팅할 때 보여졌다. 추가로, 코로나 처리 상에서 세퍼레이터에서의 습식의 명백한 개선이 있었다. 예를 들어, 처리되지 않은 세퍼레이터 상에서 90/10 알루미늄/보릭 산 질량비를 포함하는 수용성-주원료의 분산제를 코팅하려고 시도할 때, 수용성-주원료의 분산제는 비딩(beaded up)되어, 불량한 품질을 갖는 매우 균일하지 않은 코팅을 초래한다. 이에 반해, 이러한 동일한 수용성-주원료의 분산제를 코로나 처리된 세퍼레이터에 도포할 때, 코

팅은 매우 매끄럽게 도포되었고, 코팅의 품질은 훨씬 더 개선되었다.

표 22

코팅된 세퍼레이터 특징

코팅 조성물	코로나 처리?	기본 중량 g/m ²	두께 μm	200° C 수축		거리 초/100ml
				MD%	TD%	
알루미나 (PG008)	아니오	13.9	19.9	26.2	17.3	352
알루미나 (PG008)	예	14.6	20.9	16.3	11.4	350
95/5 알루미나/보릭 산	아니오	14.2	20.6	17.7	9.8	332
95/5 알루미나/보릭 산	예	15.6	21.9	3.1	1.6	362
90/10 알루미나/보릭 산	아니오	비딩된 코팅				
90/10 알루미나/보릭 산	예					

[0191]

[0192]

무기 표면 층 접착제 세기는 예 21에 기재된 필 테스트 방법을 이용하여 결정되었다. 결과는 표 23에 도시되고, 이것은, 무기 표면 층 접착 세기가 코로나 처리가 적용될 때 크게 개선되었다는 것을 예시한다. 추가로, 보릭 산의 높은 농도를 갖는 구성은 무기 표면 층 접착 세기에서의 더 상당한 개선을 초래하였다. 이 예는, 코로나 처리가 염기성 폴리올레핀 막에 적용될 때 무기 표면 층의 접착 및 코팅 분산제의 습식을 개선하는 능력을 예시한다.

표 23

코팅된 세퍼레이터 필 세기에 대한 코로나 처리의 효과

코팅 조성물	필 세기 (lbs)			
	처리 없음	(SD)	코로나 효과	(SD)
알루미나	0.025	0.003	0.043	0.008
95/5 알루미나/보릭 산	0.023	0.003	0.082	0.012
90/10 알루미나/보릭 산	-	-	0.182	0.003

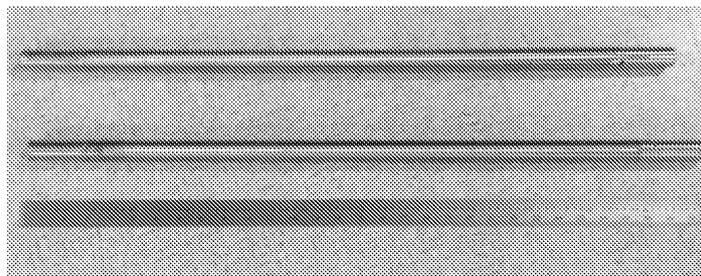
[0193]

[0194]

본 발명의 기본 원리에서 벗어나지 않고도 많은 변화가 전술한 실시예에 대한 세부사항에 대해 이루어질 수 있다는 것이 당업자에게 명백할 것이다. 예를 들어, 무기 표면 층은 표면의 부분(예를 들어, 패터닝된 코팅) 또는 폴리올레핀 막의 전체 표면 상에 코팅으로서 도포될 수 있다. 그러므로, 본 발명의 범주는 다음의 청구항에 의해서만 결정되어야 한다.

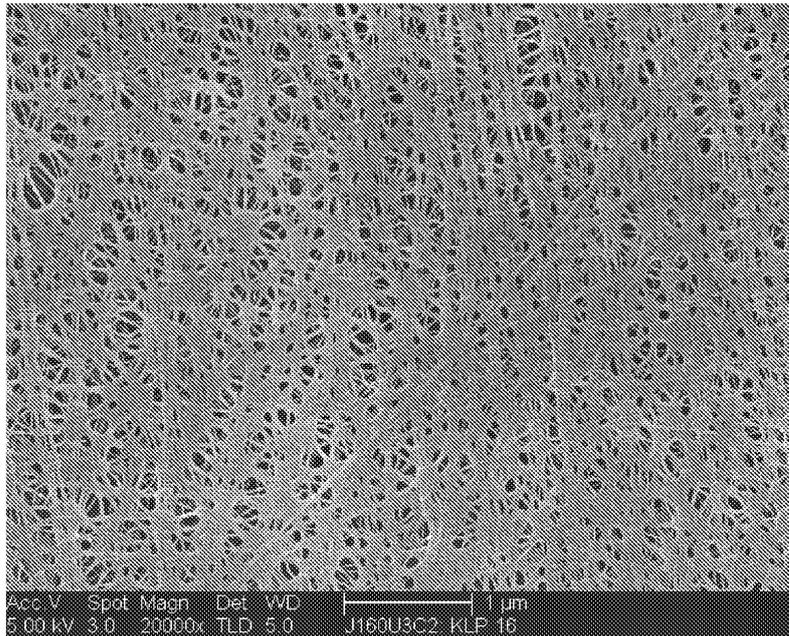
도면

도면1

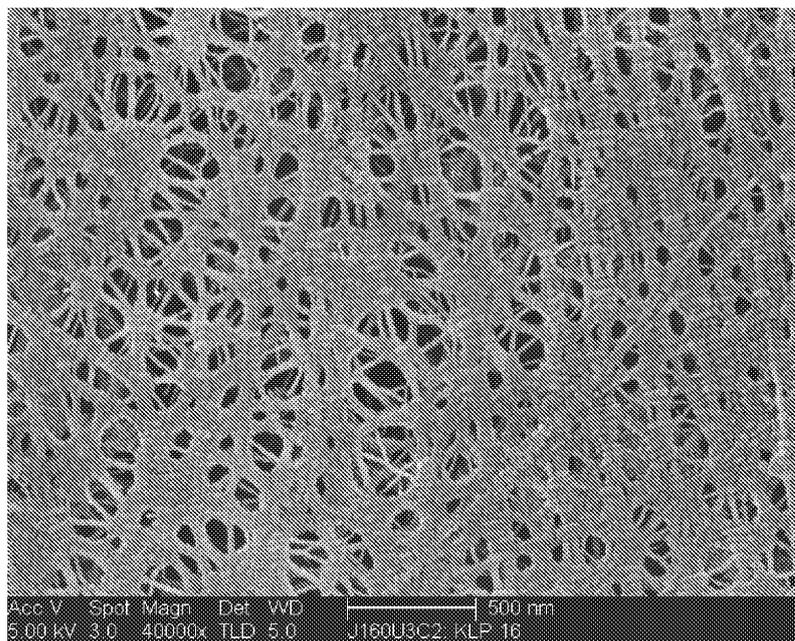


메이어 로드 사진

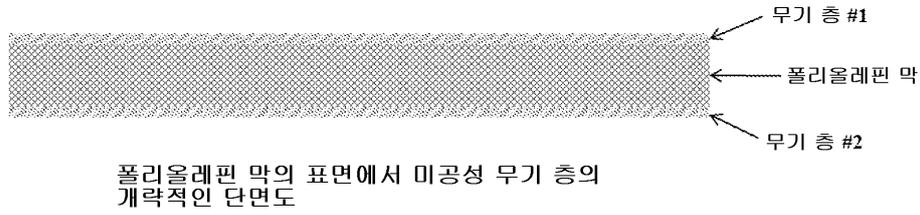
도면2a



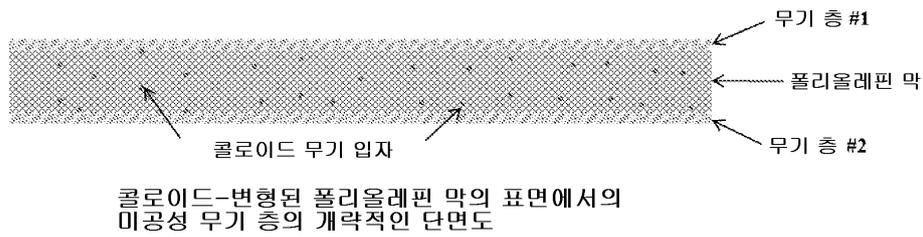
도면2b



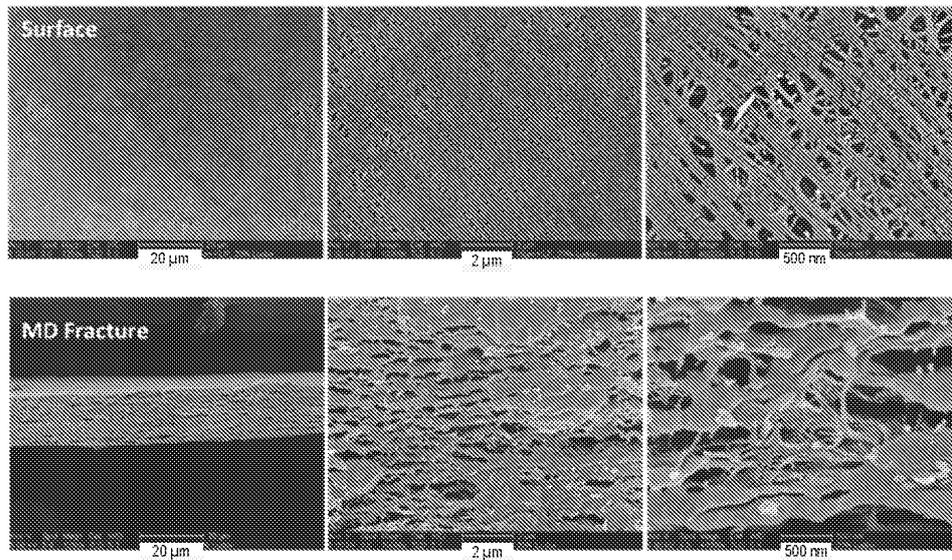
도면3



도면4

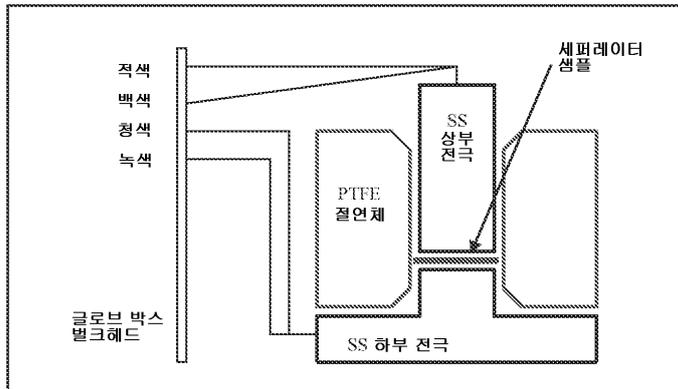


도면5



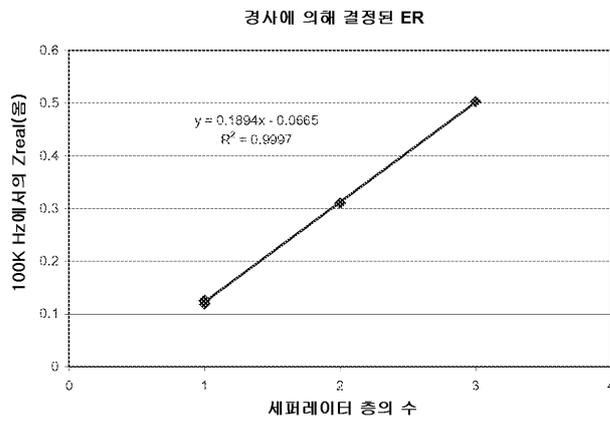
20% 콜로이드 실리카 용액을 통해 담 코팅된 세퍼레이터의 표면 및 벌크 구조의 스캐닝 전자 현미경. 벌크에서의 콜로이드 실리카 입자는 에너지 분산형 X-선 분석으로 확인되었다. 실리카 입자는 가장 높은 비율의 MD파일 사진에서 밝은 백색 스팟이다.

도면6



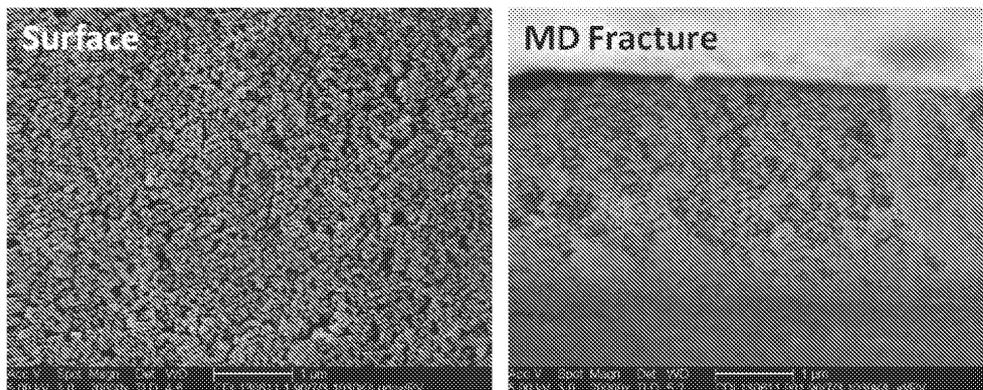
전기 저항 측정을 위한 스테인리스 스틸 고정물

도면7



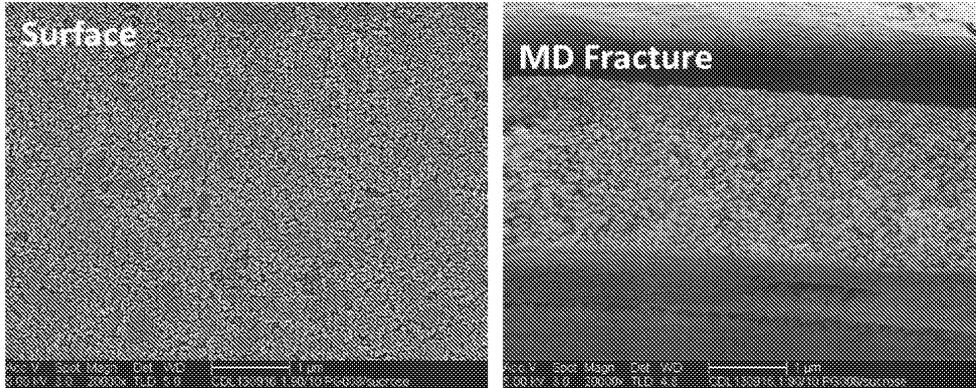
세퍼레이터의 1, 2, 및 3층에 대한 라인의 경사에 의해 결정된 ER

도면8



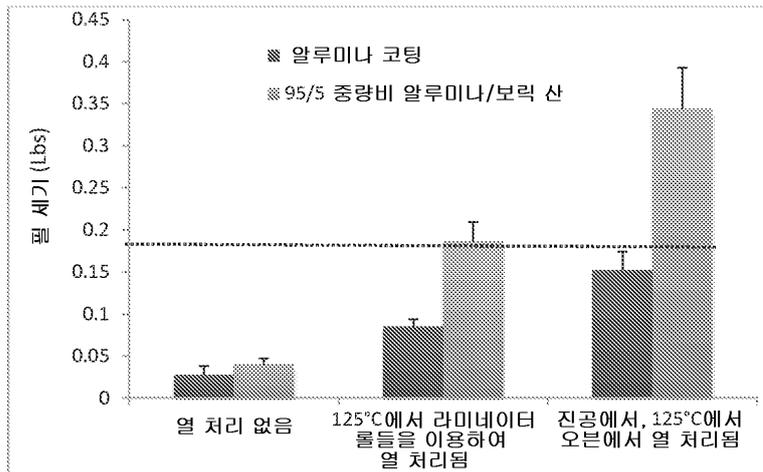
에 9로부터의 실리카-코팅된 SEM 에너지

도면9



90/10 알루미늄/수크로오스를 갖는 무기 표면 층의 SEM 이미지

도면10



다양한 열-처리된 상태 하에서 무기 표면 층-코팅된 세퍼레이터의 필 세기