



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0069607
(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/658 (2014.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08K 7/26 (2006.01) C08K 7/28 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 50/293 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/658 (2015.04)
C08K 3/2279 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7011906
(22) 출원일자(국제) 2022년09월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년04월11일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2022/119314
(87) 국제공개번호 WO 2024/055287
국제공개일자 2024년03월21일

(71) 출원인
다우 실리콘즈 코퍼레이션
미국 미시간 미들랜드 웨스트 찰즈부르크 로드
2200 (우:48686)
(72) 발명자
타이, 시앙양
중국 201203 상하이 상하이 파일럿 프리 트레이드
존 장행 로드 넘버 936
주, 비즈훙
미국 48686 미시간 어번 더블유. 찰즈버그 로드
2200
후양, 후밍
중국 201203 상하이 상하이 파일럿 프리 트레이드
존 장행 로드 넘버 936
(74) 대리인
장훈

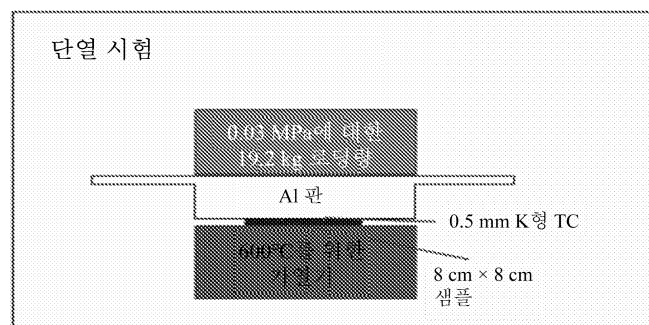
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 기반 방화 시트, 이의 제조 방법, 및 시트를 갖는 배터리 패키지

(57) 요약

실리콘 기반 방화 시트, 이의 제조 방법, 및 시트를 갖는 배터리 패키지. 에어로겔 입자, 중공 입자 및 메소다공성 입자로부터 선택되는 적어도 하나의 단열 충전제가 실리콘 기반 중합체성 결합체에 결합된 구조를 갖는 실리콘 기반 방화 시트로서, 실리콘 기반 방화 시트에 대한 고체 함량의 총 질량이 100 질량%일 때, 상기 단열 충전제의 양은 5 내지 40 질량%의 범위이고, 상기 실리콘 기반 중합체성 결합체의 양은 57.5 내지 95 질량%의 범위인, 실리콘 기반 방화 시트.

대표도



(52) CPC특허분류

C08K 7/26 (2013.01)

C08K 7/28 (2013.01)

C08K 9/06 (2013.01)

C09D 183/04 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/4207 (2013.01)

H01M 50/293 (2021.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

에어로젤 입자, 중공 입자 및 메소다공성 입자로부터 선택되는 적어도 하나의 단일 충전제가 실리콘 기반 중합체성 결합체에 결합된 구조를 갖는 실리콘 기반 방화 시트로서, 상기 실리콘 기반 방화 시트에 대한 고체 함량의 총 질량이 100 질량%일 때, 상기 단일 충전제의 양은 5 내지 40 질량%의 범위이고, 상기 실리콘 기반 중합체성 결합체의 양은 57.5 내지 95 질량%의 범위인, 실리콘 기반 방화 시트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단일 충전제는 평균 크기가 1 μm 내지 1.20 mm이고, 상기 실리콘 기반 중합체성 결합체의 50 질량% 이상은 경화된 실리콘인, 실리콘 기반 방화 시트.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 에어로젤 입자는 평균 크기가 0.01 내지 1.0 mm의 범위이고, 상기 실리콘 기반 방화 시트에 대한 고체 함량의 총 질량이 100 질량%일 때 15 내지 35 질량% 범위의 양인, 실리콘 기반 방화 시트.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 실리콘 기반 중합체성 결합체는 수계 실리콘 중합체성 결합체인, 실리콘 기반 방화 시트.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 실리콘 기반 중합체성 결합체는 콜로이드 실리카를 포함하는 수계 실리콘 중합체성 결합체인, 실리콘 기반 방화 시트.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 실리콘 기반 중합체성 결합체는 난연성 첨가제, 경화 촉매, 레올로지 개질제, 소포성 첨가제, 습윤성 첨가제, 표면 처리제, 착색제, 상기 단일 충전제 이외의 충전제, 산화방지 첨가제, 살생물제, 자외선(UV) 안정제 첨가제 및 접착 촉진제 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 더 포함하는, 실리콘 기반 방화 시트.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 배터리 패키지에 적용되는, 실리콘 기반 방화 시트.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 실리콘 기반 방화 시트가 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간 내에 전체적으로 또는 부분적으로 배열된, 배터리 패키지 구조체.

청구항 9

제8항에 있어서, 배터리의 형상은 각형 또는 파우치형인, 배터리 패키지 구조체.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 실리콘 기반 방화 시트는 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간 내에 배열되기 전에 경화된 실리콘 기반 시트인, 배터리 패키지 구조체.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 실리콘 기반 방화 시트는 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간에서 경화성 실리콘 기반 조성물의 경화 반응을 통해 경화된 실리콘 기반 생성물인, 배터리 패키지 구조체.

청구항 12

경화 반응을 통해 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 실리콘 기반 방화 시트로 형성되는 수성 경화성 실리콘 기반 조성물로서, 상기 실리콘 기반 방화 시트에 대한 고체 함량의 총 질량이 100 질량%일 때,

(A) 50 질량% 이상의 경화성 실리콘 중합체를 함유하는, 57.5 내지 95 질량% 범위의 양의 실리콘 기반 중합체성 결합제,

(B) 에어로겔 입자, 증공 입자 및 메소다공성 입자로부터 선택되는, 5 내지 40 질량% 범위의 양의 적어도 하나의 단일 충전제,

(C) 경화제,

(D) 물, 및 선택적으로

(E) 난연성 첨가제, 경화 촉매, 레올로지 개질제, 소포성 첨가제, 습윤성 첨가제, 표면 처리제, 착색제, 상기 단일 충전제 이외의 충전제, 산화방지 첨가제, 살생물제, 자외선(UV) 안정제 첨가제 및 접착 촉진제 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 수성 경화성 실리콘 기반 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 성분 (A)는 경화성 실리콘 중합체 및 다른 경화성/중합성 재료를 함유하는 실리콘 기반 중합체성 결합제이고, 상기 다른 경화성/중합성 재료는 0 질량% 내지 30 질량%의 양인, 수성 경화성 실리콘 기반 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, 성분 (A)는 (D) 물에 유화되거나 균질하게 분산되는, 수성 경화성 실리콘 기반 조성물.

청구항 15

하기 단계를 포함하는, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 실리콘 기반 방화 시트의 제조 방법:

단계 (I): 선택적으로 이형층을 갖는 기재(substrate) 상에 습윤-슬러리 층으로서 제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 수성 경화성 실리콘 기반 조성물을 코팅하는 단계, 및

단계 (II): 단계 (I)에 이어서, 140℃ 이하의 온도에서 코팅된 상태의 상기 수성 경화성 실리콘 기반 조성물로부터 물을 제거함으로써 실리콘 기반 방화 시트를 형성하는 단계.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 수성 경화성 실리콘 기반 조성물의 상기 습윤-슬러리 층은 단계 (I)에서 0.2 내지 10.0 mm의 두께를 갖는, 실리콘 기반 방화 시트의 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 단계 (I) 전에 또는 그와 동시에 물 및/또는 레올로지 개질제를 첨가하여 상기 수성 경화성 실리콘 기반 조성물의 점도 및/또는 유동성을 제어하는 단계를 더 포함하는, 실리콘 기반 방화 시트의 제조 방법.

청구항 18

제8항에 따른 배터리 패키지 구조체의 제조 방법으로서, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 상기 실리콘 기반 방화 시트를 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간 내에 전체적으로 또는 부분적으로 배열하는 단계를 포함하는, 배터리 패키지 구조체의 제조 방법.

청구항 19

하기 단계를 포함하는, 제8항에 따른 배터리 패키지 구조체의 제조 방법:

단계 (B-I): 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간을 습윤-슬러리 층으로서의 제12항 내지 제14항

중 어느 한 항에 따른 수성 경화성 실리콘 기반 조성물로 완전히 또는 부분적으로 충전하는 단계, 및

단계 (B-II): 단계 (B-I)에 이어서, 140℃ 이하의 온도에서 코팅된 상태의 상기 수성 경화성 실리콘 기반 조성물로부터 물을 제거함으로써 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 상기 공간에 실리콘 기반 방화 시트를 형성하는 단계.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘 기반 방화 시트, 이의 제조 방법, 및 시트를 갖는 배터리 패키지에 관한 것이고; 배터리 패키지에서 실리콘 기반 방화 시트의 용도에 관한 것이고; 실리콘 기반 방화 시트를 사용하여 배터리 패키지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대기 중 이산화탄소 배출을 제어하고 온실가스 효과로 인한 지구 온난화를 억제하기 위해, 충전식 리튬-이온 배터리(LIB)로 구동되는 전기 자동차(EV)의 생산이 전 세계 주요 지역에서 급증하기 시작하였다. 충전당 주행 거리를 증가시키기 위해, EV 배터리 제조업체는 더 높은 에너지 밀도의 배터리 캐소드 및 애노드 재료를 목표로 한다. 한편, Ni%가 더 높은 니켈계 리튬 금속 산화물을 채택하는 것으로 인해, 에너지 밀도가 높아짐에 따라 열 폭주 전파를 촉발할 위험이 증가하고 있다. 각형 또는 파우치형 셀을 갖는 배터리 팩에서 열 폭주 전파의 위험을 제어하기 위해, 전형적인 수동적 전략으로서 단일 시트를 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이에 배치한다. 소위 발화 셀(fired cell)이라고 하는 하나의 셀에서 열 폭주가 발생하면 셀 내부의 온도가 400℃ 이상, 예컨대, 600℃, 800℃ 또는 심지어 1000℃까지 급격히 증가한다. 이에 따라, 셀의 표면이 뜨거워지며, 온도가 350℃ 초과, 예컨대, 550℃, 750℃ 또는 950℃로 된다. 단일 시트는 발화 셀의 뜨거운 표면으로부터 인접한 양호한 셀로의 열 전달을 지연시킬 수 있다. 업계에 의해 채택되는 전형적인 단일 시트는 패브릭 매트 에어로겔 분말이 압착된 에어로겔 시트이다. 에어로겔 분말은 단일 성능을 보장할 수 있으며, 패브릭 매트 분말을 시트 형상으로 뭉쳐서 고정한다. 그러나, 고유의 낮은 밀도와 입자들 사이의 약한 반데르발스 힘 때문에, 시트 표면의 에어로겔 분말은 취급 중에 대기 중으로 쉽게 확산될 수 있다. 이는 작업 환경에 대한 오염을 초래한다. 배터리 조립 공정을 위한 청정 작업 환경 및 양호한 단일 성능을 갖는 방화 시트를 개발하는 방법이 EV 배터리 업계에서 강하게 요구된다.

[0003] 실리콘 고무는 그의 분해 및 축합 반응을 촉발하는 온도에서 세라믹화될 수 있다. 단일 충전제, 예를 들어, 에어로겔 분말 또는 증공 유리 비드를 액체 실리콘 고무에 첨가하고, 이어서 이를 경화 및/또는 발포시킴으로써, 생성되는 시트는 단일 충전제가 분산된 매트릭스로서의 실리콘 고무를 갖는다. 하나의 셀이 열 폭주하게 되면, 인접한 시트 내의 실리콘 매트릭스는 세라믹화되어, 연질 고무에서 경성 무기 세라믹으로 변할 수 있다. 이론적으로 세라믹화 후의 시트는 발화 셀로부터 인접한 양호한 셀로의 열 확산을 지연시킬 수 있다. 다른 한편, 단일 충전제가 실리콘 고무에 잘 결합되어 있으므로, 작업 환경에서 공기 오염을 일으키지 않는다. 그러나, 액체 실리콘 고무 내에 너무 많은 단일 충전제를 로딩하는 것은 너무 높은 점도를 초래하여 코팅 공정에 적합하지 않다. 대량 생산에서의 패드 또는 시트 제작은 액체 실리콘 고무 내의 충전제 체적 로딩량의 상한을 한정한다. 이 한도 내에서, 최종 시트의 단일 성능은 열 폭주 전파를 방지하기에 충분하지 않을 수 있다. 충분한 로딩량의 단일 충전제를 함께 결합하도록 실리콘 고무를 갖는 방화 시트를 개발하는 방법이 여전히 과제로 남아 있다.

[0004] 본 발명은 화재 시 셀의 열 폭주가 인접한 셀로 전파되는 것을 효과적으로 방지하기 위한 배터리 팩용 실리콘 기반 방화 시트를 개시한다. 시트는 실리콘을 사용하여 에어로겔 분말과 같은 단일 충전제를 결합하는데, 단일 충전제 함량이 5 내지 40 질량%이고, 실리콘 함량이 10 질량% 초과이거나, 중합체성 결합제 함량이 50 질량% 초과이다. 이하는 관련 종래 기술에 대한 더 상세한 개요이다. 실리콘 결합된 에어로겔 시트, 특히 에어로겔 입자 함량이 5 내지 40 질량%이고, 실리콘 함량이 10 질량% 초과이거나, 중합체성 결합제 함량이 50 질량% 초과인 시트가 사용되는 배터리 팩은 종래 기술에서 개시되지 않았다.

[0005] 중국 특허 제108793932A호는 하기 원료(중량부 단위)로 구성된 단일 에너지-절약 재료 및 이의 제조 방법을 청구한다: 30 내지 60부의 이산화규소 에어로겔, 액체 수지, 10 내지 30부의 개질된 유리화된 마이크로-비드 30 내지 50부의 폐쇄형 팽창 퍼라이트, 10 내지 20부의 경질 응집체, 8 내지 15부의 고점도 점토, 2 내지 8부의 화산재, 15 내지 35부의 무기 섬유, 2 내지 10부의 다이메틸 실리콘 오일, 1 내지 5부의 물 유리, 2 내지 6부의 액체 수지, 0.5 내지 1.5부의 분산제 및 40 내지 60부의 탈이온수. 본 발명의 재료는 열 전도 계수가 낮고, 물

흡수율이 낮다. 상기 제조 방법에서는, 우선 물을 200℃까지 가열하고, 가열된 물에 액체 수지와 실리콘 오일을 넣고, 액체 수지를 물에 용해시킨 다음, 충전제를 첨가하고 슬러리를 형성하는 것을 청구한다. 종래 기술과는 달리, 본 발명은 기계적 강도를 보장하기 위해 건조된 시트 내의 50 중량% 초과 중합체성 결합제를 청구한다. 계산에 의하면, 종래 기술의 건조된 재료에서의 최대 수지 로딩량은 $6/(30+10+30+10+8+2+6+0.5) = 6/96.5 = 6.2$ 중량%이다. 명백하게, 종래 기술에서 청구된 재료는 배터리 내의 열 폭주 전과 방지 시트에 사용할 수 없다. 게다가, 종래 기술은 충전제를 첨가하기 전에 액체 수지를 열수에 용해시키는 공정을 청구하였다. 이러한 액체 수지는 물에 용해될 수 없으므로 실리콘 중합체가 아니어야 한다.

[0006] 미국 특허 제10604642B2호는 (a) 110 내지 210 kg/m의 고유 밀도를 갖는, 70 내지 98 부피%의 소수성 실리카 에어로겔 입자, (b) 적어도 하나의 유기 중합체 (b1) 및 적어도 하나의 계면활성제 (b2)에 의해, 또는 양친매성 유기 중합체 (b3)에 의해 형성된, 0.3 내지 12 부피%의 유기 결합제를 포함하고, 필로실리케이트가 본질적으로 없는, 고체 단일 재료를 청구하며, 이들 부피 분획은 고체 재료의 얇은 섹션에 대한 이미지 분석에 의해 결정되고 재료의 총 부피에 상대적으로 주어지며, 에어로겔 입자는 적어도 2개의 최대값을 갖는 입자 크기 분포를 갖고, 제1 최대값은 200 μm 미만, 바람직하게는 25 μm 내지 150 μm의 등가 직경(d)에 상응하고, 제2 최대값은 400 μm 내지 10 mm, 바람직하게는 500 μm 내지 5 mm의 등가 직경(D)에 상응한다. 종래 기술은 유기 결합제를 실리콘 중합체로서 명시하지 않았다. 이는 배터리 열 폭주에서 발생하는 높은 온도를 견딜 수 없는, 아크릴 중합체 또는 셀룰로오스 중합체와 같은 수용성 또는 수 분산성 중합체를 교시하였다. 종래 기술과는 달리, 본 발명은 배터리 패키지에서 열 폭주 전과를 방지하는 것을 보장하는 대부분의 중합체성 결합체로서 실리콘 중합체를 개시한다. 결합체 내의 실리콘 중합체는 50 중량% 초과, 바람직하게는 60 중량% 초과, 더 바람직하게는 70 중량% 초과여야 한다. 본 발명의 일부 실시 형태에서, 단일 충전제의 부피%는 60% 미만이다. 게다가, 본 발명은 적어도 2개의 최대값을 나타내는 입자 크기 분포를 갖는 에어로겔 입자가 필요하지 않다.

[0007] 미국 특허 출원 공개 제20070238008A1호는 단일 및 열 차폐를 제공하기 위해 에어로겔 재료를 포함하는, 차량용 에어로겔-기반 열 관리 시스템 및 방법을 청구한다. 에어로겔 재료는 중합체, 탄성중합체 또는 금속과 같은 캡슐화 재료에 봉입될 수 있다. 종래 기술과는 달리, 본 발명은 실리콘 에멀전을 사용하여 단일 충전제, 예를 들어, 에어로겔 분말을 결합하므로, 인클로저 또는 캡슐화 재료가 필요하지 않은 기술을 개시한다.

[0008] 미국 특허 제10501597B2호는 실리콘 고무 결합체 및 중공 유리 비드를 포함하는 실리콘 고무 선택틱 폼 (syntactic foam)을 개시하며, 상기 실리콘 고무 선택틱 폼은 상기 배터리 모듈 케이싱의 개방된 공간을 부분적으로 또는 완전히 충전하고/하거나 상기 배터리 셀을 부분적으로 또는 전체적으로 덮고/덮거나 상기 모듈 케이싱을, 선택적으로 이 배터리 모듈 케이싱을 덮는 뚜껑을 부분적으로 또는 완전히 덮는다. 종래 기술과는 달리, 본 발명은 메소다공성 구조 또는 중공 구조를 갖는 15 중량% 초과 중합체성 단일 충전제를 갖는 시트 재료를 개시한다. 이는 중공 유리 비드로 제한되지 않으며, 따라서 시트는 반드시 실리콘 고무 선택틱 폼일 필요는 없다. 게다가, 본 발명은, 충전제와 혼합하고 최종 건조 시트에서 충전제를 함께 결합하기 위한 실리콘 에멀전을 청구한다. 실리콘 에멀전은 가공성 요건을 충족시키기 위해 필수적인 것으로 확인되었다.

[0009] 유럽 특허 제3743466B1호는 하나 이상의 실록산 중합체, 실리콘 수지, 실리콘 기반 탄성중합체 및 이들의 혼합물을 포함하는 결합체, 및 하나 이상의 비정질 다공성 친수성 실리카로부터 선택되는 친수성 분말 및/또는 겔을 포함하는 조성물을 청구하며, 여기서 결합체는 물 중의 용액, 에멀전 또는 분산액이다. 종래 기술과는 달리, 본 발명은 특히 배터리 패키지에서 열 폭주 전과를 방지하기 위한 실리콘 시트를 개시한다. 본 발명에서 실리콘 시트는 다공성 친수성 실리카에 의해 제한되지 않는 단일 충전제를 포함한다. 이것은 다공성 소수성 실리카, 중공 무기 구체 등으로부터 선택되는 것 또는 이들의 조합일 수 있다. 다공성 소수성 실리카와 중공 유리 비드는 둘 다 종래 기술의 비교예에 열거되었다. 게다가, 종래 기술은 상기 조성물의 최종 단일 성능에 대해 언급하지 않았다. 본 발명은 실리콘 시트의 최종 단일 성능이 특정 허용 기준을 충족시켜야 한다고 주장하는데, 총 결합체 내의 실리콘 중합체, 및 단일 충전제의 함량을 한정한다.

[0010] 선행기술문헌

[0011] 1. CN108793932A

[0012] 2. US10604642B2

[0013] 3. US20070238008A1

[0014] 4. US10501597B2

[0015] 5. EP3743466B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 해결하려는 과제

[0017] 본 발명에 의해 해결하고자 하는 문제는 현재 시중에서 입수가 가능한 에어로겔 블랭킷의 작업 환경 오염 문제 없이, 배터리 열 폭주 전파를 방지하기 위해 배터리 팩에서 에어로겔과 같은 단열 충전제를 어떻게 더 잘 활용할 것인지이다. 본 발명의 개념은, 배터리 팩에 사용되는, 충분히 높은 충전제 로딩량을 갖는 에어로겔 입자와 같은 실리콘 중합체 결합된 단열 충전제의 시트(패드)이다. 이러한 시트는 또한 충분한 실리콘 결합제를 함유하여 불연성이며 취급 시 기계적 특성이 양호하다.

과제의 해결 수단

[0018] 과제의 해결 수단

[0019] 진지한 연구의 결과로, 본 발명자들은 에어로겔 입자, 중공 입자 및 메소다공성 입자로부터 선택되는 적어도 하나의 단열 충전제가 실리콘 기반 중합체성 결합제에 결합된 구조를 갖는 실리콘 기반 방화 시트를 통해 진술한 문제를 해결할 수 있음을 발견하여 본 발명에 도달하였으며, 여기서, 실리콘 기반 방화 시트에 대한 고체 함량의 총 질량이 100 질량%일 때, 상기 단열 충전제의 양은 5 내지 40 질량%의 범위이고, 상기 실리콘 기반 중합체성 결합제의 양은 57.5 내지 95 질량%의 범위이다.

[0020] 진술한 실리콘 기반 방화 시트에서, 상기 단열 충전제의 평균 크기 또는 직경은 특별히 제한되지 않지만, 전형적으로 1 μm 내지 1.20 mm의 범위이고, 실리콘 기반 중합체성 결합제의 50 질량% 이상은 경화된 실리콘 생성물이다. 본 발명의 일부 실시 형태에서, 에어로겔 입자는 평균 크기가 0.01 내지 1.0 mm의 범위이고, 실리콘 기반 방화 시트에 대한 고체 함량의 총 질량이 100 질량%일 때, 15 내지 35 질량% 범위의 양이다. 본 발명의 일부 실시 형태에서, 실리콘 기반 중합체성 결합제는 수계 실리콘 중합체성 결합제이다. 본 발명의 일부 실시 형태에서, 실리콘 기반 중합체성 결합제는 가교결합제로서 알콕시실란을 사용하여 축합 경화 반응을 통해 콜로이드 실리카를 포함하는 수계 실리콘 중합체성 결합제를 함유한다. 본 발명의 일부 실시 형태에서, 실리콘 기반 중합체성 결합제는 난연성 첨가제, 경화 촉매, 레올로지 개질제, 소포성 첨가제, 습윤성 첨가제, 표면 처리제, 착색제, 상기 단열 충전제 이외의 충전제, 산화방지 첨가제, 살생물제, 자외선(UV) 안정제 첨가제, 살생물제, 및 접착 촉진제 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 더 포함한다. 본 발명의 일부 실시 형태에서, 실리콘 기반 방화 시트는 배터리 패키지를 위해 적용될 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 기반 방화 시트가 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간 내에 전체적으로 또는 부분적으로 배열된 배터리 패키지 구조체를 제공한다. 본 발명의 일부 실시 형태에서, 배터리의 형상은 각형 또는 파우치형이다.

[0022] 진술한 배터리 패키지 구조체에서, 실리콘 기반 방화 시트는 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간 내에 배열되기 전에 경화된 실리콘 기반 시트이다. 본 발명의 일부 실시 형태에서, 상기 실리콘 기반 방화 시트는 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간에서 경화성 실리콘 기반 조성물의 경화 반응을 통해 경화된 실리콘 기반 생성물이다. 상기 배터리 셀의 바람직한 형상은 상기 실리콘 기반 방화 시트에 의해 바람직하게 보호되는 각형 또는 파우치형이다.

[0023] 또한, 본 발명은 경화 반응을 통해 상기 실리콘 기반 방화 시트로 형성되는 수성 경화성 실리콘 기반 조성물을 제공하며, 수성 경화성 실리콘 기반 조성물은

[0024] (A) 실리콘 기반 방화 시트에 대한 고체 함량의 총 질량이 100 질량%일 때, 50 질량% 이상의 경화성 실리콘 중합체를 함유하는, 57.5 내지 95 질량% 범위의 양의 실리콘 기반 중합체성 결합제,

[0025] (B) 실리콘 기반 방화 시트에 대한 고체 함량의 총 질량이 100 질량%일 때, 에어로겔 입자 및 중공 입자로부터 선택되는, 5 내지 40 질량% 범위의 양의 적어도 하나의 단열 충전제,

[0026] (C) 상기 성분 (A)의 경화제,

[0027] (D) 물, 및 선택적으로

- [0028] (E) 실리콘 기반 방화 시트에 대한 고체 함량의 총 질량이 100 질량%일 때, 난연성 첨가제, 경화 촉매, 레올로지 개질제, 소포성 첨가제, 습윤성 첨가제, 표면 처리제, 착색제, 상기 단열 충전제 이외의 충전제, 산화방지 첨가제, 살생물제, 자외선(UV) 안정제 첨가제 및 접착 촉진제 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함한다.
- [0029] 전술한 수성 경화성 실리콘 기반 조성물에서, 성분 (A)는 50:50 내지 100:00의 질량비로 경화성 실리콘 및 다른 경화성 중합성 재료를 함유하는 실리콘 기반 중합체성 결합제이다. 본 발명의 일부 실시 형태에서, 성분 (A) 실리콘 기반 중합체성 결합제는 (D) 물에 유화되거나 균질하게 분산된다.
- [0030] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 상기 실리콘 기반 방화 시트의 제조 방법을 제공한다:
- [0031] 단계 (I): 선택적으로 코팅에 대한 이형층을 갖는 기재(substrate) 상에 습윤-슬러리 층으로서 상기 수성 경화성 실리콘 기반 조성물을 코팅하는 단계, 및
- [0032] 단계 (II): 상기 단계 (I)에 이어서, 140℃ 이하의 온도에서 상기 코팅된 수성 경화성 실리콘 기반 조성물로부터 물을 제거함으로써 상기 실리콘 기반 방화 시트를 형성하는 단계.
- [0033] 본 발명의 일부 실시 형태에서, 상기 단계 (I)에서 수성 경화성 실리콘 기반 조성물의 습윤-슬러리 층의 두께는 0.2 내지 10.0 mm의 범위이다. 상기 실리콘 기반 방화 시트의 제조 방법은 상기 단계 (I) 전에 또는 동시에 물 및/또는 레올로지 개질제를 첨가하여 수성 경화성 실리콘 기반 조성물의 점도 및/또는 유동성을 제어하는 단계를 더 포함한다.
- [0034] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 제8항에 따른 배터리 패키지 구조체의 제조 방법을 제공한다:
- [0035] 단계 (B-I): 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간을 습윤-슬러리 층으로서의 수성 경화성 실리콘 기반 조성물로 완전히 또는 부분적으로 충전하는 단계, 및
- [0036] 단계 (B-II): 상기 단계 (B-I)에 이어서, 140℃ 이하의 온도에서 상기 코팅된 수성 경화성 실리콘 기반 조성물로부터 물을 제거함으로써 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간에 실리콘 기반 방화 시트를 형성하는 단계.

발명의 효과

- [0037] 발명의 효과
- [0038] 본 발명은, 15 질량% 이상의 로딩량으로 단열 충전제를 첨가할 수 있으며; 최종 시트에서 결합제 매트릭스로서 가교결합된 폴리실록산 골격을 생성하는 실리콘 기반 화재 방지 시트를 제조하는 것을 가능하게 한다. 또한, 실리콘 결합된 단열 시트는 핫 스팟(hot spot) 또는 발화 셀을 격리하고 주변 영역 또는 셀로의 열 전파를 방지하기/늦추기 위해 배터리 팩에 배치될 수 있다.
- [0039] 전술한 일반적인 설명과 다음의 상세한 설명 둘 모두는 단지 예시적이고 설명하기 위한 것이며, 청구된 바와 같이 본 발명을 제한하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명에 따른 실리콘 기반 방화 시트의 단열 성능을 시험하기 위한 장치의 개략도이다.
- 도 2는 본 개시 내용에서 실시예 IE 1 내지 실시예 IE 3 및 비교예 CE 1의 후방 온도 곡선이며, 여기서 곡선은 각각 위에서 아래로 CE 1, IE 1, IE 2 및 IE 3의 후방 온도 곡선이다.
- 도 3은 본 개시 내용에서 비교예 CE 2의 후방 온도 곡선이다.
- 도 4는 본 개시 내용에서 실시예 IE 4 및 실시예 IE 5의 후방 온도 곡선이며, 여기서 곡선은 각각 위에서 아래로 IE 4 및 IE 5의 후방 온도 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 공통적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 가진다. 본 명세서에 개시된 바와 같이, "및/또는"은 "및, 또는 대안으로" 또는 "추가적으로 또는 대안적으로"를 의미한다. 달리 명시되지 않는 한 모든 범위에는 중

점이 포함된다.

- [0042] 괄호를 포함하는 모든 어구는 괄호내 사항을 포함하는 것과 이의 부재 중 어느 하나 또는 둘 모두를 나타낸다. 예를 들어, 어구 "(수성) 폴리우레탄"은 대안적으로 폴리우레탄 및 수성 폴리우레탄을 포함한다.
- [0043] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "시트" 또는 "시트 형태"는 두께를 갖는 패드 또는 시트 형태의 편평한 제품을 의미한다. 일반적으로, "시트" 또는 "시트 형태"는 패드 형태, 시트 형태 및 다양한 두께를 갖는 다른 편평한 형태의 제품을 포함한다.
- [0044] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "두께"는, 아메스 게이지(Ames Gage), 모델 13C-B2600(미국 매사추세츠주 월섬 소재의 아메스 코퍼레이션(Ames Corporation))을 사용하여 측정되는, 건조된 시트(예를 들어, 0.8 내지 1.2 mm의 두께를 갖는 시트)의 적어도 3회 측정의 평균을 지칭한다.
- [0045] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "에어로겔" 및 "에어로겔 재료"는 저밀도, 개방 셀 구조, 큰 표면적, 및 나노미터 규모 기공 크기를 갖는 구조체의 부류를 기술한다. 에어로겔 재료는 적어도 분말, 과립, 비드, 및 다른 적합한 형태로 제공될 수 있고, 무기, 유기, 및 하이브리드 유기-무기 조성물, 또는 상기 형태 및/또는 조성물의 일부 조합을 포함한다.
- [0046] 여기서, "에어로겔"이라는 표현은 본 발명에서 졸-겔 경로에 의해 공지된 방법으로 수득되는 겔로서, 건조된 겔을 나타낸다. 이 표현은 형성된 겔의 초임계 건조에 의해 수득된 엄밀한 에어로겔뿐만 아니라 대기압에서 증발 건조에 의해 수득된 일반적으로 "제로겔"이라고 하는 겔을 포함한다. 제로겔은 가격이 저렴하여 본 발명의 재료를 대량 생산하는 경우 매우 유리한 반면, 에어로겔은 더 유리한 기술적 특성을 나타내지만 생산 비용이 높다.
- [0047] 용어 "진밀도"는 유리 버블과 같은 샘플의 질량을 가스 비중병으로 측정한 유리 버블의 질량의 진부피로 나눈 몫이다. "진부피"는 벌크 부피가 아니라 유리 버블의 응집체 총 부피이다.
- [0048] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "중합체" 또는 "중합체성"은, 대안적으로는, 하나 이상의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체, 예를 들어 공중합체, 삼원공중합체, 사원공중합체, 오원공중합체 등을 지칭하며, 임의의 랜덤, 블록, 그래프트, 순차 또는 구배 중합체일 수 있다.
- [0049] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "고체" 또는 "고체 함량"은 물 및 용매(존재하는 경우)를 제외한 조성물 내의 임의의 모든 재료를 지칭한다.
- [0050] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 달리 지시되지 않는 한, 용어 "평균 직경" 또는 "평균 크기"는 BI-90 입자 크기 분석기(미국 뉴욕주 홀츠빌 소재의 브룩헤븐 인스트루먼트 코퍼레이션(Brookhaven Instruments Corp.))를 사용한 광 산란(LS)에 의해 결정되는 중량 또는 부피 평균 직경, 또는 SEM, TEM, 또는 광학 현미경과 같은 임의의 기기에 의해 캡처된 이미지로부터 이미지 분석에 의해 측정된 불규칙한 형상의 입자의 중량 또는 부피 평균 길이를 의미한다.
- [0051] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 어구 "질량%"는 질량 퍼센트 또는 질량 기준 %를 나타내고; 어구 "중량%"는 중량 퍼센트 또는 중량 기준 %를 나타낸다.
- [0052] 배터리 팩에서 열 폭주 전파를 효과적으로 방지하기 위해서는, 실리콘 기반 방화 시트에서 단일 무기 충전체가 15 질량% 이상인 것이 매우 바람직하다. 본 발명에서, 실리콘 기반 중합체성 결합제(에멀전)는 실리콘 기반 방화 시트에 더 높은 로딩량(예를 들어, 15 질량% 이상)의 단일 충전체를 첨가하는 것을 가능하게 한다. 액체 실리콘 고무 및 수지뿐만 아니라, 유기 용매 중 실리콘 고무 및 수지 용액은 에어로겔 입자를 분산시킨 후, 건조 및/또는 경화 공정을 거쳐 실리콘 결합된 에어로겔 시트를 만들기 위한 후보이다. 실리콘 중합체 또는 수지 용액 내의 유기 용매는 시트 제조 공정에서 특수 장비에 의해 수용될 필요가 있다. 액체 실리콘 고무 또는 수지가 사용되는 경우, 일부 경우에 그리고 특히 에어로겔 입자 로딩량 수준이 매우 높은 경우, 혼합물 점도가 높을 수 있다. 높은 점도로 인해, 그러한 액체 실리콘 고무 또는 수지 내의 그러한 높은 로딩량의 단일 충전체를 처리하는 것은 극히 어렵다. 실리콘 기반 중합체성 결합제 에멀전을 사용함으로써, 실리콘 기반 중합체성 결합제 에멀전과 단일 충전체를 혼합한 후에 수득되는 습윤 슬러리의 점도가 가공성 요건을 충족시키도록 더 용이하게 조정될 수 있다. 또한, 중합체성 결합제의 대부분으로서 실리콘 기반 중합체를 사용함으로써, 실리콘 기반 방화 시트의 결합제 매트릭스로서 가교결합된 폴리실록산 골격을 생성한다. 잘 가교결합된 폴리실록산 골격은 350°C까지 양호한 열안정성을 가능하게 하여 이 온도 아래에서의 단일 성능을 보장한다. 잘 가교결합된 폴리실록산 골격은 350°C 초과의 온도에서 세라믹화를 선호하여 무기 세라믹 재료를 생성하도록 조정될 수 있으며, 이

는 단일 충전제를 함께 계속 결합시켜, 350℃, 예를 들어, 450℃, 650℃, 750℃ 및 심지어 950℃ 초과 온도에서 우수한 단일 성능을 제공한다. 기계적 강도 요건을 충족시키기 위해, 실리콘 기반 방화 시트 내의 총 중합체성 결합제는 ≥ 57.5 질량%여야 한다. 열 안정성 성능을 충족시키기 위해, 총 중합체 결합제 내의 실리콘 기반 중합체는 ≥ 50 질량%, 바람직하게는 ≥ 60 질량%, 더 바람직하게는 ≥ 70 질량%여야 한다.

[0053] 본 발명에 따르면, 실리콘 기반 방화 시트는 에어로겔 입자, 중공 입자 및 메소다공성 입자로부터 선택되는 적어도 하나의 단일 충전제가 실리콘 기반 중합체성 결합제에 결합된 구조를 갖는다. 상기 단일 충전제의 양은 5 내지 40 질량%, 5 내지 35 질량%, 5 내지 30 질량%, 5 내지 25 질량%, 5 내지 20 질량%, 5 내지 15 질량%, 5 내지 10 질량%, 10 내지 40 질량%, 10 내지 35 질량%, 10 내지 30 질량%, 10 내지 25 질량%, 10 내지 20 질량%, 10 내지 15 질량%, 15 내지 40 질량%, 15 내지 35 질량%, 15 내지 30 질량%, 15 내지 25 질량%, 15 내지 20 질량%, 20 내지 40 질량%, 20 내지 35 질량%, 20 내지 30 질량%, 20 내지 25 질량%, 25 내지 40 질량%, 25 내지 35 질량%, 25 내지 30 질량%, 30 내지 40 질량%, 30 내지 35 질량%, 또는 35 내지 40 질량% 범위이고; 상기 경화된 실리콘 기반 중합체성 결합제의 양은 57.5 내지 95 질량%, 57.5 내지 90 질량%, 57.5 내지 85 질량%, 57.5 내지 80 질량%, 57.5 내지 75 질량%, 57.5 내지 70 질량%, 57.5 내지 65 질량%, 57.5 내지 60 질량%, 60 내지 95 질량%, 60 내지 90 질량%, 60 내지 85 질량%, 60 내지 80 질량%, 60 내지 75 질량%, 60 내지 70 질량%, 60 내지 65 질량%, 65 내지 95 질량%, 65 내지 90 질량%, 65 내지 85 질량%, 65 내지 80 질량%, 65 내지 75 질량%, 65 내지 70 질량%, 70 내지 95 질량%, 70 내지 90 질량%, 70 내지 85 질량%, 70 내지 80 질량%, 70 내지 75 질량%, 75 내지 95 질량%, 75 내지 90 질량%, 75 내지 85 질량%, 75 내지 80 질량%, 80 내지 95 질량%, 80 내지 90 질량%, 80 내지 85 질량%, 85 내지 95 질량%, 85 내지 90 질량% 또는 90 내지 95 질량%의 범위이며, 여기서, 실리콘 기반 방화 시트에 대한 고체 함량의 총 질량은 100 질량%이다.

[0054] 본 발명에서, 단일 충전제는 에어로겔 입자, 중공 입자 및 메소다공성 입자로부터 선택되는 적어도 하나를 포함한다. 구체적으로, 본 발명에 적용되는 단일 충전제는 에어로겔 분말, 중공 유리 비드, 펄라이트, 중공 세라믹 비드, 메소다공성 입자, 미세다공성 입자, 2 nm 내지 50 nm 범위의 상이한 기공 크기를 갖는 메소다공성 입자의 혼합물, 및 메소다공성 구조 또는 중공 버블 구조를 갖는 다른 무기 충전제를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 건조된 시트 내의 단일 충전제는 15 질량% 초과, 15 질량% 내지 30 질량%, 15 질량% 내지 25 질량%, 15 질량% 내지 20 질량%, 20 질량% 내지 30 질량%, 20 질량% 내지 25 질량%, 또는 25 질량% 내지 30 질량%의 로딩량을 갖는다.

[0055] 본 발명의 실시 형태에서, 상기 단일 충전제의 평균 직경 또는 크기는 1 μm ($=0.001$ mm) 내지 1.20 mm, 10 μm ($=0.01$ mm) 내지 1.20 mm, 0.01 내지 1.20 mm, 0.01 내지 1.00 mm, 0.01 내지 0.80 mm, 0.01 내지 0.60 mm, 0.01 내지 0.40 mm, 0.01 내지 0.20 mm, 0.03 내지 1.20 mm, 0.20 내지 1.00 mm, 0.20 내지 0.80 mm, 0.20 내지 0.60 mm, 0.20 내지 0.40 mm, 0.40 내지 1.20 mm, 0.40 내지 1.00 mm, 0.40 내지 0.80 mm, 0.40 내지 0.60 mm, 0.60 내지 1.20 mm, 0.60 내지 1.00 mm, 0.60 내지 0.80 mm, 0.80 내지 1.20 mm, 0.80 내지 1.00 mm, 또는 1.00 내지 1.20 mm의 범위이다.

[0056] 본 발명의 일 실시 형태에서, 0.05 내지 1.0 mm, 0.05 내지 0.8 mm, 0.05 내지 0.6 mm, 0.05 내지 1.0 mm, 또는 0.05 내지 0.8 mm 범위의 평균 직경 또는 크기를 갖는 에어로겔 입자, 중공 입자 및 메소다공성 입자가 축합-반응 경화된 실리콘 기반 중합체성 결합제에 결합된다. 상기 에어로겔 입자의 바람직한 양은, 실리콘 기반 방화 시트에 대한 고체 함량의 총 질량이 100 질량%일 때, 15 내지 35 질량%, 15 내지 30 질량%, 15 내지 25 질량%, 15 내지 20 질량%의 범위이다.

[0057] 본 발명에서, 에어로겔 입자, 중공 입자 및 메소다공성 입자는 진밀도가 0.25 g/cc 내지 0.25 g/cc, 0.05 g/cc 내지 0.20 g/cc, 0.05 g/cc 내지 0.15 g/cc, 0.05 g/cc 내지 0.10 g/cc, 0.10 g/cc 내지 0.25 g/cc, 0.10 g/cc 내지 0.20 g/cc, 0.10 g/cc 내지 0.15 g/cc, 0.15 g/cc 내지 0.25 g/cc, 0.15 g/cc 내지 0.20 g/cc, 또는 0.20 g/cc 내지 0.25 g/cc일 수 있고; 열전도도가 0.1 W/m.K 미만, 0.01 W/m.K 내지 0.1 W/m.K, 0.01 W/m.K 내지 0.06 W/m.K, 0.01 W/m.K 내지 0.03 W/m.K, 0.03 W/m.K 내지 0.1 W/m.K, 0.03 W/m.K 내지 0.06 W/m.K or from 0.06 W/m.K 내지 0.1 W/m.K일 수 있다.

[0058] 본 발명에서, 에어로겔 입자는 과립, 분말, 및 비드 형태와 같은 임의의 적합한 형태로 제공될 수 있다. 에어로겔 입자의 화학 조성물은 무기, 유기, 하이브리드 유기-무기 조성물, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 전술한 형태 및/또는 조성물의 임의의 조합이 본 발명에 사용될 수 있다. 선택적으로, 에어로겔 입자는 중합체 또는 탄성중합체와 같은 하나 이상의 재료로 코팅되거나, 실란과 같은 처리제로 처리될 수 있다. 무기, 유기 및 하이브리드 유기-무기 조성물을 포함하는 다양한 상이한 에어로겔 조성물이 사용될 수 있다. 무기 에어로겔

은 일반적으로 실리카, 티타니아, 지르코니아, 알루미늄, 하프니아, 이트리아를 포함하지만 이로 한정되지 않는 금속 산화물 화합물을 기반으로 하거나, 다양한 탄화물, 질화물 또는 전술한 것들의 임의의 조합을 기반으로 한다. 유기 에어로겔은 우레탄, 레조르시놀 포름알데하이드, 폴리이미드, 폴리아크릴레이트, 키토산, 폴리메틸 메타크릴레이트, 아크릴레이트 계열 올리고머의 구성원, 트라이알콕시실릴 종결된 폴리다이메틸실록산, 폴리옥시알킬렌, 폴리우레탄, 폴리부타다이엔, 폴리에테르 계열 재료의 구성원 또는 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는 화합물을 기반으로 할 수 있다. 유기-무기 하이브리드 에어로겔의 예는 실리카-PMMA, 실리카-키토산 또는 전술한 유기 및 무기 화합물의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 소정 상황에서, 유기 중합체 또는 유기-무기 하이브리드 중합체를 열처리하여 에어로겔을 포함하는 탄소 또는 무기 기반 메소다공성 또는 미세다공성 재료를 수득할 수 있다.

[0059] 용어 "중공 입자"는, 치밀하거나 다공성이 낮은 셸을 가지며 셸 내에 자유 공간을 갖는 입자를 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명에 따른 중공 입자는 두께가 제어될 수 있는 셸을 갖는다. 본 발명에서, 중공 입자는 중공 유리 입자 및 중공 세라믹 비드를 포함할 수 있다.

[0060] 본 발명에서, 메소다공성 입자는 기공 크기가 2 nm 내지 50 nm의 범위이고, 넓은 비표면적 및 3차원 기공 구조를 갖는다. 화학 조성물의 분류에 따르면, 메소다공성 재료는 일반적으로 실리콘 기반 메소다공성 재료와 비-실리콘 기반 메소다공성 재료로 나누어진다. 비-실리콘 기반 메소다공성 재료는 전이 금속 산화물, 포스페이트 및 실라이드 등, 예를 들어, 알루미늄포스페이트 기반 분자체 재료에서 일부 P를 Si로 대체한 후 형성된 실리콘 알루미늄포스페이트(SAPO), 내부 표면적이 크고 기공 용량이 큰 활성탄을 포함한다.

[0061] 실리콘 기반 방화 시트에서, 실리콘 기반 중합체성 결합체는 축합 반응을 통해 완전 경화된 실리콘 기반 중합체성 결합체 또는 반경화된 실리콘 기반 중합체성 결합체와 같이 완전히 또는 부분적으로 경화될 수 있다. 대안적으로, 실리콘 기반 중합체성 결합체는 경화성, 수계 또는 용매계 결합체 수지(즉, 경화되지 않은 상태)일 수 있으며, 이는 시트-형태 제품에 적용될 수 있다. 대안적으로, 실리콘 기반 중합체성 결합체는 하이드로실릴화 반응, 또는 축합 반응, 또는 자유 라디칼 개시된 경화 반응에 의해 경화될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 실리콘 기반 중합체성 결합체는 경화된다. 바람직한 실시 형태에서, 실리콘 기반 중합체성 결합체는 환경친화적 목적을 위해 수계(즉, 수성)이다. 더 바람직한 실시 형태에서, 실리콘 기반 중합체성 결합체는 콜로이드 실리카 성분을 더 포함할 수 있다. 가장 바람직하게는, 실리콘 기반 중합체성 결합체는 가수분해성 기를 갖는 실리콘과 가수분해성 실란의 경화제 또는 다른 축합 반응제의 축합 반응을 통해 경화될 수 있다.

[0062] 실리콘 기반 중합체성 결합체는 탄성중합체성이거나 강성일 수 있고, 즉 실온보다 높은 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 실리콘은 전형적으로 4가지 대표적인 범주의 구조 단위, 즉 M (R_3SiO^-), D ($-OSiR_2O^-$), T ($RSiO_{3/2}^-$), 및 Q ($SiO_{4/2}$)로부터 제조되며, 여기서, R은 포화 또는 불포화 알킬 또는 아릴 기이고, 하첨자 $n/2$ 는 2개의 Si 원자를 가교하며 이들이 공유하는 산소 원자의 수를 의미한다. 실리콘 고무는 주로 D 구조 기반인 반면, 수지는 T 구조 단위 및 Q 구조 단위를 더 많이 기반으로 한다.

[0063] 본 발명의 실시 형태에서, 실리콘 기반 중합체성 결합체의 50 질량% 이상, 55 질량% 이상, 60 질량% 이상, 65 질량% 이상 또는 70 질량% 이상은 경화된 실리콘 제품이다.

[0064] 본 발명의 실시 형태에서, 실리콘 기반 중합체성 결합체는 수계 실리콘 중합체성 결합체 수지이다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 실리콘 기반 중합체성 결합체는 가교결합체로서 알콕시실란을 사용하여 축합 경화 반응을 통해 콜로이드 실리카를 포함하는 수계 실리콘 중합체성 결합체를 함유한다. 콜로이드 실리카는 수계 실리콘 중합체성 결합체와 혼합하기 전에, 실리콘 에멀전 내 실리콘 중합체에 대한 콜로이드 실리카(고체 양)의 중량비가 0.5 이하가 되도록 물에 분산된다. 로딩량이 0.5 초과인 경우 고무 매트릭스가 너무 뻣뻣해질 수 있다.

[0065] 본 발명의 실시 형태에서, 실리콘 기반 중합체성 결합체는 난연성 첨가제, 경화 촉매, 실리콘 가교결합제, 레올로지 개질제, 소포성 첨가제, 습윤성 첨가제, 표면 처리제, 착색제, 상기 단열 충전제 이외의 충전제, 산화방지 첨가제, 살생물제, 자외선(UV) 안정제 첨가제, 및 접착 촉진제 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 더 포함한다. 본 발명에서, 난연성 첨가제는 할로겐화 난연성 첨가제 및/또는 비-할로겐화 난연성 첨가제를 포함하며, 할로겐화 난연성 첨가제의 예는 브롬화 난연성 첨가제, 예컨대 브롬화 중합체 또는 올리고머, 브롬화 스티렌-부타다이엔-스티렌 공중합체(예를 들어, 실시예에서 사용되는 FR-122P), 및 바람직하게는 브롬화 난연성 첨가제와 Br-Sb 시너지 시스템을 형성하기 위한 삼산화안티몬의 조합을 포함하며; 비-할로겐화 난연성 첨가제의 예는 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민 폴리포스페이트, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 비정질 인,

팽창성 흑연을 포함할 수 있다. 본 발명에서, 난연성 첨가제는 건조된 시트의 0 내지 60 질량% 범위의 로딩량으로 실리콘 기반 중합체성 결합제(즉, 중합체 매트릭스)에 분산되거나 전체에 걸쳐 분포될 수 있다. 난연성 첨가제의 로딩량이 60 질량%를 초과하면 배터리 화재 방지 응용에서 요구되는 단일 성능이 불충분할 수 있다. 레올로지 개질제는 습윤 슬러리의 점도를 조정하기 위해, 예를 들어, 습윤 슬러리 중 0 내지 2 질량%의 양으로 사용된다. 실리콘 가교결합제는 TEOS(=테트라에톡시실란) 또는 NPOS(=n-프로필 오르토실리케이트)를, 습윤 슬러리 중 0 내지 5 중량%의 양으로 포함할 수 있다. 경화 촉매는, 경화 화학에 따라, 다이옥틸주석 다이라우레이트 등을 포함한다. 소포성 첨가제는 습윤 슬러리에서 기포를 제거하기 위해, 예를 들어, 습윤 슬러리 중 0 내지 5 질량%의 양으로 사용된다. 습윤성 첨가제는 소수성 충전제의 표면 습윤화를 위해 사용된다. 착색제 또는 컬러 마스터 배치는 실리콘 기반 방화 시트에 원하는 색을 부여할 수 있다. 상기 단일 충전제 이외의 충전제는 실리카, CaCO_3 및 하이드로마그네사이트를 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0066] 본 발명에서, 수성 실리콘 기반 중합체성 결합제는 경화성일 수 있으며, 이는 각 분자 내에 적어도 2개의 규소-결합된 하이드록실 또는 가수분해성 기를 함유하는 폴리오르가노실록산을 포함한다. 폴리오르가노실록산의 분자 구조는 직쇄형, 환형, 분지형, 수지상 또는 망상일 수 있으나, 직쇄형 또는 부분 분지된 직쇄형이 바람직하다. 하이드록실 또는 가수분해성 기는 분자 사슬 상의 말단 위치에 또는 분자 사슬 상의 측쇄 위치에 또는 둘 모두의 위치에 존재할 수 있다. 가수분해성 기는 알콕시 기, 알콕시알콕시 기, 아세톡시 기, 옥심 기, 에녹시 기, 아미노 기, 아미노시 기, 및 아마이드 기로 예시될 수 있으며, C_{1-10} 알콕시, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 아이소프로폭시, n-부톡시, t-부톡시, 헥실옥시, 사이클로헥실옥시, 옥틸옥시, 데실옥시 등, 및 C_{2-10} 알콕시알콕시, 예를 들어 메톡시메톡시, 메톡시에톡시, 에톡시메톡시, 메톡시프로폭시 등이 바람직하다.

[0067] 비치환된 1가 하이드로카르빌 기 및 치환된 1가 하이드로카르빌 기가 하이드록실 기 또는 가수분해성 기 이외의 규소-결합된 유기 기의 예이다. C_{1-10} 비치환된 1가 하이드로카르빌 기가 유화-부스팅 작용의 관점에서 비치환된 1가 하이드로카르빌 기로 바람직하다. 비치환된 1가 하이드로카르빌은 C_{1-10} 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, 부틸, t-부틸, 헥실, 옥틸, 데실 등; C_{3-10} 사이클로알킬, 예를 들어 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등; C_{2-10} 알케닐, 예를 들어 비닐, 알릴, 5-헥세닐, 9-데세닐 등; C_{6-10} 아릴, 예를 들어 페닐, 톨릴, 자일릴 등; 및 C_{7-10} 아르알킬, 예를 들어 벤질, 메틸벤질, 페네틸 등으로 예시될 수 있다. 그중에서 C_{1-10} 알킬, C_{6-10} 아릴 및 C_{2-10} 알케닐이 바람직하며, 메틸 및 페닐이 특히 바람직하다.

[0068] 치환된 1가 하이드로카르빌 기는 전술한 비치환된 1가 하이드로카르빌 기, 특히 C_{1-10} 알킬 및 페닐에서 수소 원자의 전부 또는 일부를 불소, 염소 등과 같은 할로젠 원자로 대체함으로써 제공되는 기; 에폭시 작용기, 예를 들어 글리시딜옥시, 에폭시사이클로헥실 등; 메타크릴 작용기, 예를 들어 메타크릴옥시 등; 아크릴 작용기, 예를 들어 아크릴옥시 등; 아미노 작용기, 예를 들어 아미노 기, 아미노에틸아미노, 페닐아미노, 다이부틸아미노 등; 황-함유 작용기, 예를 들어 메르캅토 기, 테트라설파이드 기 등; 또는 치환기, 예를 들어 알콕시, 하이드록시 카르보닐, 알콕시카르보닐 등으로 예시될 수 있다.

[0069] 다음은 치환된 1가 하이드로카르빌 기의 구체적인 예이다: 3,3,3-트라이플루오로프로필, 퍼플루오로부틸에틸, 퍼플루오로옥틸에틸, 3-클로로프로필, 3-글리시독시프로필, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸, 5,6-에폭시헥실, 9,10-에폭시데실, 3-메타크릴옥시프로필, 3-아크릴옥시프로필, 1,1-메타크릴옥시우데실, 3-아미노프로필, N-(2-아미노에틸)아미노프로필, 3-(N-페닐아미노)프로필, 3-다이부틸아미노프로필, 3-메르캅토프로필, 3-하이드록시 카르보닐프로필, 메톡시프로필 및 에톡시프로필.

[0070] 실리콘 기반 중합체성 결합제의 25°C에서의 점도는 특별히 제한되지 않지만; 본 발명의 경화된 시트의 강도 및 그 제조 시 취급 특성을 고려하면, 실리콘 기반 중합체성 결합제는 25°C에서의 점도가 바람직하게는 50 mPa·s 내지 2,000,000 mPa·s, 더 바람직하게는 100 mPa·s 내지 500,000 mPa·s, 더욱 더 바람직하게는 500 mPa·s 내지 100,000 mPa·s이다.

[0071] 실리콘 기반 중합체성 결합제는 양측 분자 사슬 말단에서 하이드록실 기로 말단 차단된 다이오르가노폴리실록산일 수 있다. 양측 분자 사슬 말단에서 하이드록실 기로 말단 차단된 이러한 다이오르가노폴리실록산은 일반식 $\text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_m\text{H}$ 로 표시되는 폴리오르가노실록산으로 예시될 수 있으며, 이 화학식에서는 전술한 바와 같은 하이드록실 또는 가수분해성 기 이외의 동일한 규소-결합된 비치환 및 치환된 1가 하이드로카르빌 기를 나타내고, 여기서 C_{1-10} 알킬, C_{6-10} 아릴 및 C_{2-10} 알케닐이 특히 바람직하고, 메틸 및 페닐이 특히 바람직하다. 하첨자 m은 2

이상의 값을 갖는 정수이며, 바람직하게는 50 mPa·s 내지 2,000,000 mPa·s의 25℃에서의 점도를 제공하는 수이다.

[0072] 본 발명에서, 축합 반응을 통해 경화될 수 있는 바람직한 수성 실리콘 기반 중합체성 결합제는 구매가능하다. 예를 들어, 다우실(DOWSIL)TM 8005 워터본 레진(Waterborne Resin), 다우실TM 8004 워터본 레진, 다우실TM IE-2404를 다우 실리콘즈 코퍼레이션(DOW SILICONES CORPORATION) 또는 그 자회사로부터 구매할 수 있다. 이러한 경화성 실리콘 기반 중합체성 결합제 또는 이들의 혼합물은 140℃ 이하의 가열 하에서 물을 제거함으로써 경화될 수 있다.

[0073] 본 발명에서, 사용되는 바와 같은 결합제는 경화성 실리콘 기반 중합체성 결합제와 다른 유기 중합체성 결합제 수지/고무 조성물의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 실시 형태에서, 상기 다른 유기 중합체성 결합제 수지/고무 조성물은 폴리우레탄 결합제, 폴리아크릴레이트/폴리아크릴산 결합제, 에폭시 수지 결합제, 페놀 수지 결합제, 폴리아미드 결합제, 폴리에스테르 결합제, 폴리올레핀 결합제, 폴리스티렌 결합제, 및 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 바람직한 실시 형태에서, 경화성 실리콘 기반 중합체성 결합제의 양은 혼합물의 50 질량% 이상, 55 질량% 이상, 60 질량% 이상, 65 질량% 이상, 70 질량% 이상, 75 질량% 이상, 80 질량% 이상, 85 질량% 이상이다. 구체적으로, 상기 실리콘 기반 중합체성 결합제 및 폴리우레탄 결합제의 수성 혼합물을 본 발명에 적용하는 것이 바람직하고, 수성 결합제 수지의 상기 혼합물은 140℃ 이하의 가열 하에서 물을 제거함으로써 경화될 수 있다.

[0074] 본 발명에서, 수성 경화성 실리콘 기반 조성물은 경화 반응을 통해 상기 실리콘 기반 방화 시트로 형성될 수 있으며, 수성 경화성 실리콘 기반 조성물은, 실리콘 기반 방화 시트에 대한 고체 함량의 총 질량이 100 질량%일 때,

[0075] (A) 50 질량% 이상, 55 질량% 이상, 60 질량% 이상, 65 질량% 이상 또는 70 질량% 이상의 경화성 실리콘 중합체를 함유하는 경화성 실리콘 기반 중합체성 결합제(경화성 실리콘 기반 중합체성 결합제는 57.5 내지 95 질량%, 57.5 내지 90 질량%, 57.5 내지 85 질량%, 57.5 내지 80 질량%, 57.5 내지 75 질량%, 57.5 내지 70 질량%, 57.5 내지 65 질량%, 57.5 내지 60 질량%, 60 내지 95 질량%, 60 내지 90 질량%, 60 내지 85 질량%, 60 내지 80 질량%, 60 내지 75 질량%, 60 내지 70 질량%, 60 내지 65 질량%, 65 내지 95 질량%, 65 내지 90 질량%, 65 내지 85 질량%, 65 내지 80 질량%, 65 내지 75 질량%, 65 내지 70 질량%, 70 내지 95 질량%, 70 내지 90 질량%, 70 내지 85 질량%, 70 내지 80 질량%, 70 내지 75 질량%, 75 내지 95 질량%, 75 내지 90 질량%, 75 내지 85 질량%, 75 내지 80 질량%, 80 내지 95 질량%, 80 내지 90 질량%, 80 내지 85 질량%, 85 내지 95 질량%, 85 내지 90 질량% 또는 90 내지 95 질량%의 범위임);

[0076] (B) 5 내지 40 질량%, 5 내지 35 질량%, 5 내지 30 질량%, 5 내지 25 질량%, 5 내지 20 질량%, 5 내지 15 질량%, 5 내지 10 질량%, 10 내지 40 질량%, 10 내지 35 질량%, 10 내지 30 질량%, 10 내지 25 질량%, 10 내지 20 질량%, 10 내지 15 질량%, 15 내지 40 질량%, 15 내지 35 질량%, 15 내지 30 질량%, 15 내지 25 질량%, 15 내지 20 질량%, 20 내지 40 질량%, 20 내지 35 질량%, 20 내지 30 질량%, 20 내지 25 질량%, 25 내지 40 질량%, 25 내지 35 질량%, 25 내지 30 질량%, 30 내지 40 질량%, 30 내지 35 질량%, 또는 35 내지 40 질량% 범위의 양의, 에어로겔과 같은 메조다공성 입자 및/또는 미세다공성 입자를 포함하는 중공 입자로부터 선택되는 적어도 하나의 단일 충전제;

[0077] (C) 상기 성분 (A)의 경화제,

[0078] (D) 물, 및 선택적으로

[0079] (E) 난연성 첨가제, 경화 촉매, 레올로지 개질제, 소포성 첨가제, 습윤성 첨가제, 표면 처리제, 착색제, 상기 단일 충전제 이외의 충전제, 산화방지 첨가제, 자외선(UV) 안정제 첨가제, 살생물제, 및 접착 촉진제 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함한다.

[0080] 본 발명의 실시 형태에서, 성분 (A)는 경화성 실리콘 및 다른 경화성 중합성 재료를 함유하는 실리콘 기반 중합체성 결합제이며, 상기 다른 경화성 중합성 재료는 실리콘 기반 중합체성 결합제의 총 질량을 기준으로 0 질량% 내지 30 질량%, 10 질량% 내지 30 질량%, 20 질량% 내지 30 질량%, 0 질량% 내지 20 질량%, 0 질량% 내지 10 질량%, 20 질량% 내지 30 질량%, 10 질량% 내지 20 질량%의 양이다. 혼합하기 전에, 실리콘 기반 중합체성 결합제의 성분 (A)는 우선 (D) 물에 유화되거나 균질하게 분산될 수 있다.

[0081] 상기 성분 (A)의 (C) 경화제로서는, 가교결합성 실란 또는 축합 경화제가 예시된다. 전형적으로, 가수분해성 실란(예를 들어, TEOS(테트라에톡시실란), MTMS(메틸트라이메톡시실란), NPOS(n-프로필 오르토실리케이트) 및

이들의 혼합물이 성분 (C)로서 적용되는 것이 바람직하다.

[0082] 본 발명에서, 상기 실리콘 기반 방화 시트의 제조 방법은

[0083] (1) 실리콘 기반 중합체성 결합제 에멀전을 수용액에서 단일 충전제와 혼합하여 습윤 슬러리 또는 페이스트를 형성하는 단계;

[0084] (2) 습윤 슬러리 또는 페이스트를 기재, 예를 들어 이형지 상에 도포하는 단계로서, 습윤 슬러리 또는 페이스트의 층은 두께가 0.2 mm 내지 10 mm, 0.2 mm 내지 5 mm, 또는 2 mm 내지 10 mm의 범위(본 발명에서, 두께가 0.2 mm 미만이면 습윤 필름 상에 핀홀(pinhole)이 생성되기 더 쉬울 수 있고; 두께가 10 mm 초과이면 물을 제거하고 균열 없는 건조 시트를 형성하기 어렵다)인, 상기 단계;

[0085] (3) 습윤 필름을 140℃ 이하의 온도 및 공기 순환 하에 덩으로써 수분을 제거하여 건조 시트를 형성하는 단계로서, 140℃를 초과하는 온도는 시트에 균열 또는 다른 결함을 초래할 수 있는, 상기 단계를 포함한다.

[0086] 본 발명의 실시 형태에서, 상기 실리콘 기반 방화 시트의 제조 방법은, 수용액에서 단일 충전제와 혼합하기 전에, 콜로이드 실리카, 가교결합제, 촉매, 레올로지 개질제, 소포성 첨가제, 습윤성 첨가제, 착색제, 다른 충전제, 살생물제, 산화방지 첨가제 및 UV 안정제로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 실리콘 기반 중합체성 결합제 에멀전에 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0087] 본 발명의 실시 형태에서, 상기 실리콘 기반 방화 시트의 제조 방법은, 실리콘 기반 중합체성 결합제 에멀전에 단일 충전제를 첨가한 후, 콜로이드 실리카, 가교결합제, 촉매, 레올로지 개질제, 소포성 첨가제, 습윤성 첨가제, 착색제, 다른 충전제, 살생물제, 산화방지 첨가제 및 UV 안정제로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 습윤 슬러리 또는 페이스트에 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0088] 본 발명의 실시 형태에서, 상기 실리콘 기반 방화 시트의 제조 방법은, 습윤 슬러리 또는 페이스트에 약간의 물을 첨가하여 유동성을 조정하는 단계를 더 포함할 수 있다. 첨가되는 물의 양은 코팅을 위한 균질한 슬러리의 한계적으로 양호한 유동성을 보장하기 위한 양이다. 에멀전의 고체 함량 및 충전제의 로딩량에 따라, 슬러리의 유동성이 소정 습윤 필름 두께로 코팅하기에 충분하다면 물을 첨가할 필요가 없을 수 있다. 충전제 로딩량이 소정 부피 농도를 초과하면, 슬러리는 유동성이 없고, 결과적으로 슬러리를 균일한 두께로 습윤 필름에 코팅하는 것이 어렵고, 유동성을 향상시키기 위해 물을 첨가해야 한다. 일부 경우에, 소정 점도를 거론하기 위해 증점제 로딩량을 그에 따라 첨가해야 한다. 다른 한편, 몇 가지 문제가 동시에 발생하기 때문에, 너무 많은 물을 첨가하는 것은 피해야 한다. 하나는 과도한 양의 물을 건조하기 위한 에너지 소비의 낭비이다. 두 번째는 수분 증발에 의해 최종 패드에 남겨지는 다공성 기공 및 채널의 부피 농도가 높아져 단일 성능이 저하될 수 있다는 것이다. 세 번째는 슬러리 점도를 유지하기 위해 추가량의 증점제가 필요하다는 것이다. 이러한 양의 증점제는 최종 패드에 잔류하며 기계적 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있다.

[0089] 본 발명의 실시 형태에서, 상기 실리콘 기반 방화 시트의 제조 방법은, 상기 단계 (3)에서 생성된 건조된 층의 상부에 습윤 슬러리 또는 페이스트의 제2 층을 코팅한 다음, 추가로 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 필요한 경우, 본 방법은 건조된 제2 층 위에 습식 슬러리 또는 페이스트의 제3 층을 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다. 선택적으로, 본 발명의 방법은 코팅 단계와 건조 단계를 수회 반복할 수 있다.

[0090] 본 발명의 실시 형태에서, 상기 실리콘 기반 방화 시트의 제조 방법은 이형지와 같은 기재로부터 건조 시트를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0091] 본 발명에서, 5 내지 40중량%의 에어로겔 입자, 중공 입자, 및 메소다공성 입자뿐만 아니라, 실리콘 단독 또는 실리콘과 유기 중합체의 혼합물일 수 있는, 57.5 중량% 이상의 중합체성 결합제를 포함하는 실리콘 기반 방화 시트는 적어도 하나의 배터리 모듈 케이싱을 포함하는 이차 배터리 팩에 사용될 수 있으며, 케이싱은 서로 전기적으로 연결된 복수의 배터리 셀을 포함한다. 상기 배터리 셀의 바람직한 형상은 상기 실리콘 기반 방화 시트에 의해 바람직하게 보호되는 각형 또는 파우치형이다.

[0092] 본 발명의 실시 형태에서, 상기 실리콘 기반 방화 시트가 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간 내에 전체적으로 또는 부분적으로 배열된 배터리 패키지 구조체가 기재된다. 상기 배터리 패키지 구조체를 제조할 때, 실리콘 기반 방화 시트는 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간 내에 배열되기 전에 물을 제거함으로써 경화될 수 있다. 배터리 패키지 구조체의 이러한 제조 방법에서, "경화된" 또는 "반경화된" 실리콘 기반 방화 시트는, 열 폭주 전파에 의해 유발되는 "발화" 셀의 뜨거운 표면으로부터 인접한 양호한 셀로의 열 전달을 방지하기 위해, 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간 내에 완전히 또는 부분적으로 (삽입되

는 것을 포함하여) 배열될 수 있다.

[0093] 또한, 실리콘 기반 방화 시트는, 상기 공간 내의 경화성 실리콘 기반 조성물의 물을 제거함으로써 경화 반응을 통해 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간에 배열될 수 있다. 본 발명의 실시 형태에서, 배터리 패키지 구조체는, 상기 실리콘 기반 방화 시트로 경화될 수 있는 경화성 실리콘 기반 조성물을 사용하여 제조된다. 더 구체적으로, 배터리 패키지 구조체의 이러한 제조 방법은 하기 단계를 포함한다: 단계 (B-I): 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간을 습윤-슬러리 층으로서의 상기 수성 경화성 실리콘 기반 조성물로 완전히 또는 부분적으로 충전하는 단계, 및 단계 (B-II): 단계 (B-I)에 이어서, 140℃ 이하의 온도에서 코팅된 상태의 수성 경화성 실리콘 기반 조성물로부터 물을 제거함으로써 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 상기 공간에 실리콘 기반 방화 시트를 형성하는 단계.

[0094] 배터리 조립 공정에서의 절차적 요건 또는 배터리 패키지 구조체의 요구되는 방화 성능을 고려하여, 상기 제조 방법 중 임의의 것이 실리콘 기반 방화 시트를 적어도 2개의 인접한 개별 배터리 셀 사이의 공간 내에 배열하는데 사용될 수 있다.

[0095] 실리콘 기반 방화 시트는 상기 배터리 모듈 케이싱의 개방된 공간을 부분적으로 또는 완전히 충전하고/하거나 상기 배터리 셀을 부분적으로 또는 전체적으로 덮고/덮거나 상기 모듈 케이싱을, 선택적으로 배터리 모듈 케이싱을 덮는 뚜껑을 부분적으로 또는 완전히 덮는다. 실리콘 기반 방화 시트는 단일 충전제를 중합체성 결합제에 멸전 중에 분산시키고, 소정 습윤 두께로 코팅하고, 건조시켜 물을 제거한 후, 단일 무기 충전제를 갖는 최종 시트를 형성한다. 단일 무기 충전제는 메소다공성 구조 또는 중공 구조를 가지며, 진밀도가 0.25 g/cc 미만이다. 실리콘 기반 방화 시트는 또한 수냉판과 배터리 케이스의 금속판 사이의 열 확산을 방지하기 위해 수냉판과 배터리 케이스의 금속판 사이에 조립될 수 있다. 실리콘 기반 방화 시트는 단일 충전제를 중합체성 결합제에 멸전 중에 분산시키고, 소정 습윤 두께로 코팅하고, 건조시켜 물을 제거한 후, 단일 무기 충전제를 갖는 최종 시트를 형성한다. 단일 무기 충전제는 메소다공성 구조 또는 중공 구조를 가지며, 진밀도가 0.25 g/cc 미만이다. 이것은 사전 제작 후 배터리 케이스에 조립될 수 있다. 또한, 이것은 단일 충전제를 중합체성 결합제에 멸전 중에 분산시켜 수득된 슬러리를 배터리 케이스의 금속판의 내부면 상에 코팅하고, 건조시켜 물을 제거한 후, 단일 코팅 층 시트를 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0096] 실시예

[0097] 본 발명의 일부 실시 형태를 이제 다음 실시예에서 설명할 것이며, 여기서 모든 부 및 백분율은 달리 명시되지 않는 한 중량 기준이다.

[0098] 실시예에 사용된 원료의 정보는 하기 표 1에 열거되어 있다:

[0099] [표 1]

실시예에 사용된 원료

등급	설명	공급처
다우실™ 8005 수계 수지	실리콘 에멀전, 고체%: 약 50 질량%; 축합 반응 경화성	다우 케미칼(Dow Chemical)
신테그라(Syntegra)™ YS-3000	폴리우레탄 분산액, 고체%: 약 55 질량%	다우 케미칼
FR-122P	브롬화 부타다이엔/스티렌 블록 공중합체, CAS # 1195978-93-8, Br: 65%	ICL
Sb ₂ O ₃	순도: 99.8%.	시광 산 트윙클링 스타 컴퍼니 리미티드(Hsikwang Shan Twinkling Star Co. LTD)
에노바(ENOVA)™ IC3110	에어로겔 입자, 실리카, [(트라이메틸실릴)옥시] 개질됨, CAS# 102262-30-6. 벌크 밀도 0.06 내지 0.15 g/cc, 입자 크기 100 μm 내지 700 μm	케보트(CABOT)
S-15	중공 유리 비블, 진밀도: 0.13 내지 0.16 g/cc, 21°C에서의 계산된 열전도도: 0.055 W/m.K D10<25μm, D50 <55μm, D90<90μm, Top<95μm	3M
켈트롤(Keltrol)(등록상표) CG	잔탄 검, 천연 레올로지 조절제	씨피 켈코(CP Kelco)
테고(Tego)™ 소포제 4-88	유기 개질된 실록산을 기반으로 하는 소포 에멀전, 활성제 함량: 40%	에보닉(Evonik)

[0100]

[0101] 발명에 1 내지 발명에 5(IE 1 내지 IE 5) 및 비교예 1 내지 비교예 3(CE 1 내지 CE 3)

[0102] 본 발명의 발명에 1 내지 발명에 5에서, 표 2에 기재된 이러한 원료 및 그의 양을 사용하여 실리콘 기반 방화 시트를 생성하였다. 비교예 1 내지 비교예 3을 본 명세서에서 대조군으로서 제공하였다.

[0103] [표 2]

실시예에 사용된 제형

	CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
다우실 8005 (g)	100		100	100	100	100	70	
신테그라 YS-3000 (g)		100						
탈이온수 (g)		120	150	100	120	150		190
FR-122P (g)	6		6	6	6	6		
Sb ₂ O ₃ (g)	2		2	2	2	2		
켈트룰 CG (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
소포제 4-88 (g)	1	1	2	2	1	1	0.5	1
IC3110 (g)		24	28	12	16	24		25
S-15 (g)							15	
성긴(loose) 시트를 위한 신테그라 YS-3000 (g)								25
성긴 시트 함침을 위한 다우실 8005 (g)								75

[0104]

IE1 내지 IE4 및 CE1 내지 CE3의 경우, 3 단계를 포함한다:

[0105]

단계 1: 습윤 슬러리를 제형화하는 단계;

[0106]

단계 2: 기재 상에 습윤 슬러리를 코팅하고 물을 제거하여 건조된 시트를 제공하는 단계; 및

[0107]

단계 3: 건조된 시트의 단일 성능을 고온에서 시험하는 단계.

[0108]

단계에 대한 상세한 설명이 다음과 같이 제공되었다:

[0109]

단계 1: 습윤 슬러리를 제형화하는 단계

[0110]

1 리터 플라스틱 컵에, 다우실 8005, 탈이온수(필요한 경우), FR-122P(필요한 경우) 및 Sb₂O₃(필요한 경우)을 첨가하고, 카울스(Cowles) 블레이드로 300 rpm의 교반 속도에서 혼합하여 균질한 슬러리를 형성하였다. 이어서, 켈트룰(Keltrol) CG 분말을 300 rpm에서 교반하면서 서서히 첨가하여 분말의 용해를 보장하고 켈트룰 CG 분말의 응집을 피하였다. 완전히 용해되고 점도가 증가된 후, IC3110 또는 S-15(필요한 경우)를 300 rpm에서 교반하면서 서서히 첨가하여 균질한 슬러리를 제조하였다.

[0111]

단계 2: 기재 상에 습윤 슬러리를 코팅하고 물을 제거하여 건조된 시트를 제공하는 단계

[0112]

단계 1에서 수득된 슬러리를 나이프 닥터로 PTFE 시트 상에 코팅하여, 두께 2.5 mm의 습윤 시트를 형성하였다. 습윤 시트를 90℃ 오븐에서 1시간 동안 건조시켜, 건조된 시트를 얻었다.

[0113]

단계 3: 고온에서 시트의 단일 성능을

[0114]

건조된 시트를 8 cm × 8 cm 정사각형으로 절단하고 630℃ 온도에서 안정화된 가열 스테이지에 놓고, 0.4 mm 홈에 부분적으로 매립된 O.D.가 0.5 mm인 2개의 K형 열전쌍이 장착된 Al 판을 시편의 후방 표면에 밀착시켜 후방 온도를 기록하였다. 열 확산을 제어하기 위하여 Al 판의 모든 표면을 단일 석면 보드로 잘 덮었다. Al 판에 강철 하중을 추가로 장착하여 시편에 0.03 MPa의 압력을 가하였다. 설정의 예시는 도 1을 참조하였다. 시편을 가열 스테이지에 부착한 이후 10초 만에 모든 장착이 완료되었다. 두께가 4 ± 0.2 mm인 정사각형 8 cm X 8 cm 에어로겔 시트/패드를 Al 판에 장착하고, 시트 중앙에서 하나의 열전쌍을 가열 스테이지 표면과 직접 접촉시킴으로써, 630℃의 가열 스테이지 온도를 보정하였다. 단일 성능 시험을 시작하기 전에, 안정한 630℃ 가열 스테이지 표면을 위해 20분 이상 보정이 지속되었다. 시험에서, 시편을 가열 스테이지에 부착한 시점부터 후방 온도를 기록하였다. 시험은 20분 동안 지속되었다. 시트 시편의 원래 두께를 4개의 모서리에서 측정하고 평균 두께를 계산하였다. 시험 중에, 가열 스테이지와 Al 판 사이에 필러 게이지(feeler gauge)를 삽입하여, 시험을 종료하기 직전에 두께를 측정하였다. 시험 기간에 따른 후방 온도 변화 및 두께 변화를 모두 기록하였다.

[0115]

IE5의 경우, 상기 3 단계를 또한 포함하지만, 단계 2는 두 부분으로 나누어졌다:

[0116]

2-1: 습윤 슬러리를 기재 상에 코팅하고 물을 제거하여 건조된 유리 시트를 얻는 단계;

[0117]

2-2: 다우실 8005(즉, 중합체 에멀전)를 건조된 성긴 시트에 함침시키고 물을 제거하여 최종 시트를 얻는 단계.

[0118]

단계 2-1과 단계 2-2의 세부 사항은 다음과 같다:

[0119]

단계 2-1:

[0120]

신테그라 YS-3000, 물, 켈트룰 CG 증점제, 소포제 4-88 및 에어로겔 충전제 IC3110의 혼합물의 슬러리를 나이프

[0121]

다터로 PTFE 시트 상에 코팅하여, 두께가 2.5 mm인 습윤 시트를 형성하였다. 습윤 시트를 90℃ 오븐에서 1시간 동안 건조시켜, 건조된 성긴 시트를 얻었다.

단계 2-2:

다우실 8005를 브러시로 성긴 시트에 균일하게 함침시켰다. 함침된 성긴 시트를 90℃ 오븐에 1시간 동안 넣어 건조된 시트를 얻었다.

[표 3]

단열 성능 시험 결과와 함께, 발명에 1 내지 발명에 5(IE1 내지 IE5) 및 비교예 1 내지 비교예 3(CE1 내지 CE3)의 충전제의 질량% 및 부피%

	CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
건조된 시트 내의 단열 충전제 질량%	0.00	30.00	32.00	16.78	21.33	28.92	29.56	32.36
건조된 시트 내의 결합제 질량%	84.7	68.8	57.1	69.9	66.7	60.2	69.0	66.3
건조된 시트 내의 폴리실록산 질량%	84.7	0.0	57.1	69.9	66.7	60.2	69.0	48.5
결합제 내의 폴리실록산 질량%	100.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	73.2
건조 시트 강도	매우 양호	매우 양호	허용 불가	양호	양호	경계	양호	양호
단열 성능 시험								
원래의 시트 두께 (mm)	2.5	2.6	NA	2.5	2.5	2.5	2.9	2.6
시험 후 시트 두께 (mm)	2.5	1.4	NA	2.5	2.5	2.5	2.9	1.8
후방 온도 (°C)	190	208	NA	165	148	130	148	140
300 초	131	159	NA	108	101	88	104	91
600 초	190	198	NA	161	144	126	143	135
900 초	229	237	NA	195	173	152	169	164
1200 초	257	262	NA	219	191	170	187	182
시험 중 화재 발생	아니오	아니오	NA	아니오	아니오	아니오	작은 화재	아니오

건조된 시트 내의 총 결합제 질량%는 기계적 강도에 중요하다. CE3에서는 결합제 로딩량이 60% 미만이었기 때문에, CE3은 건조 시트 강도가 허용 불가능하며 손가락으로 쉽게 분말로 분쇄할 수 있음을 보여주었다. IE3은 60.2 질량%의 결합제로 한계 시트 강도를 나타내었고, 이는 배터리 모듈 및 패키지 생산에서 하류 조립 작업을 위해 충분한 시트 강도를 보장하기 위해 건조된 시트에 60 질량% 초과 결합제가 필요함을 시사하였다.

CE1(즉, 임의의 단열 충전제가 없는 실리콘 시트)과 비교하여, IE1 내지 IE5는 훨씬 더 낮은 후방 온도를 나타내었고(도 2 내지 도 4 참조), 이는 상당히 개선된 단열 성능을 시사하였다. 실제 설계에서 허용 기준을 충족시키기 위해, 두께가 2.5 mm인 단열 시트의 경우, 630℃에서 0.03 MPa 압력으로 20분 동안 가열 스테이지 상에 둘 때, 220℃ 미만, 바람직하게는 170℃ 미만의 더 낮은 후방 온도가 필요하였다. 본 발명의 모든 발명예는 실제 설계에서 기준을 충족시킨다. IE1에서 단열 충전제의 양은 최저선에 가까웠으며, 이는 양호한 열 보호 성능을 유지하기 위해 15 중량% 초과 단열 충전제가 바람직함을 시사한다.

결합제 중 폴리실록산의 중량%는 단열 성능에 중요하다. CE2는, 폴리우레탄을 주 결합제로 사용하면, 단열 성능이 CE1, 즉, 임의의 단열 충전제가 없는 실리콘 시트보다 훨씬 더 불량하다는 것을 보여주었다. IE5는, 폴리실록산이 결합제의 대부분일 때, 단열 성능이 우수함을 보여주었다. 이는 결합제 중 폴리실록산 질량%가 50% 초과, 바람직하게는 60% 초과, 더 바람직하게는 70% 초과이어야 함을 시사하였다.

IE4를 제외한 모든 실시예는, 시트에 난연성 첨가제를 첨가하였기 때문에, 시험 동안 어떠한 발화도 야기하지 않았다. IE4는 작은 화재를 일으켰지만, 시험 종료 시 가열 스테이지로부터 제거할 때 빠르게 진화되었다. 작은 화재는 일반적으로 약간의 난연성 첨가제를 첨가함으로써 제거할 수 있다.

시험 및 평가

허용 기준은 3가지 부분, 즉, 기계적 강도, 고온에서의 단열, 가열 스테이지 시험에서의 화염 점화를 포함하였다.

기계적 강도

단열 시트의 기계적 강도를 굽힘(bending)에 의해 평가한다. 두께가 2.5 mm인 시트를 1 cm 반경으로 한쪽 단부에서 다른 쪽 단부로 아무런 변화나 손상 없이 50회 초과 동안 굽힐 수 있다면, "매우 양호"로 등급을 매긴다. 뚜렷한 손상 없이 10회 이상 굽힐 수 있다면, "양호"로 등급을 매겼다. 뚜렷한 손상 없이 1회 이상 굽힐 수 있다면, "한계"로 등급을 매겼다. 굽힐 수 없다면, "허용 불가"로 등급을 매긴다. 대량 생산에는 시트를 롤업하기 때문에, 적어도 1회의 굽힘이 필요하다. CE3 및 IE3에서 시트의 기계적 강도는 60 질량% 초과 결합제 로

당량이 필요하다는 것을 시사하였다.

[0134] 고온에서의 단열

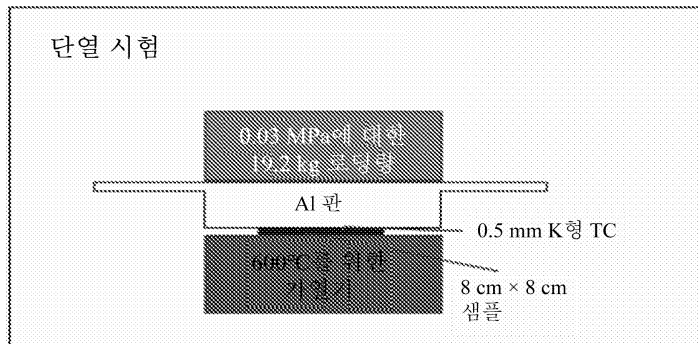
[0135] 고온에서의 단열을 가열 스테이지 시험에 의해 평가한다. 실제 설계에서 두께가 2.5 mm인 단열 시트의 경우, 630℃에서 0.03 MPa 압력으로 20분 동안 가열 스테이지 상에 둘 때, 220℃ 미만의 후방 온도가 필요하다. 모든 발명예가 기준을 충족한다. IE1은 최저선에 가까우며, 이는 양호한 열 보호 성능을 유지하기 위해 15 질량% 초과 단열 충전제가 바람직함을 시사한다. 다른 한편, CE1 및 IE5는 충분한 단열 성능을 보장하기 위해 결합제 중 폴리실록산 질량%가 대부분을 차지해야 한다는 것을 보여주었다. 결합제 중 폴리실록산 질량%는 50% 초과, 바람직하게는 60% 초과, 더 바람직하게는 70% 초과이어야 한다.

[0136] 가열 스테이지 시험에서의 화염 점화

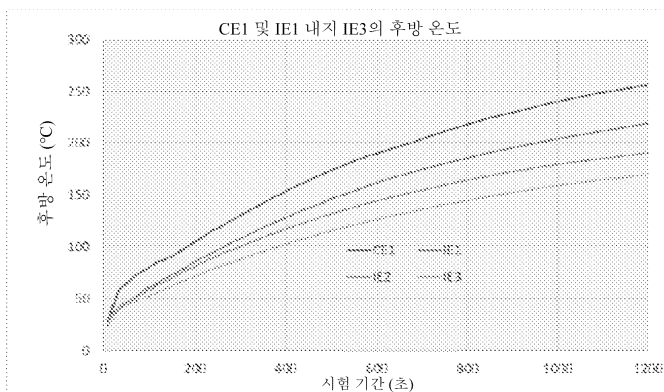
[0137] 시험 중 화재 외관에 의해 단열 시트의 화염 점화를 평가한다. 시트에 화재가 발생한 경우, 추가적인 열이 발생할 수 있으므로 피해야 한다. IE1 내지 IE3은, 난연성 첨가제를 첨가함으로써 화염 점화를 피할 수 있음을 보여주었다.

도면

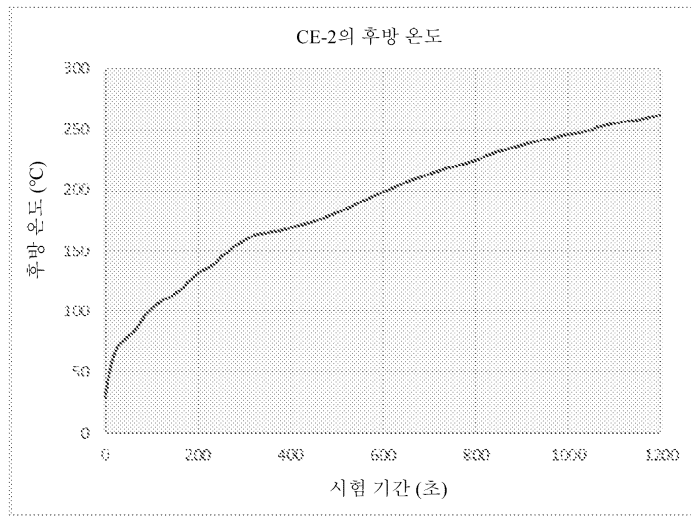
도면1



도면2



도면3



도면4

