(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0075571
(43) 공개일자 2025년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/417 (2021.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)
B01D 71/26 (2006.01) *H01M 50/403* (2021.01)
H01M 50/434 (2021.01) *H01M 50/451* (2021.01)
H01M 50/457 (2021.01) *H01M 50/491* (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/417 (2021.01)
B01D 67/00791 (2025.05)
(21) 출원번호 10-2025-7007641
(22) 출원일자(국제) 2023년09월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년03월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/074921
(87) 국제공개번호 WO 2024/064903
국제공개일자 2024년03월28일
(30) 우선권주장
63/376,952 2022년09월23일 미국(US)

(71) 출원인
암테크 리서치 인터내셔널 엘엘씨
미국, 오리건 97355, 레바논, 핸사드 애비뉴 250
(72) 발명자
페칼라 리차드 더블유.
미국 97330 오레곤주 코르밸리스 엔더블유 박스우드 드라이브 4356
우드 웨스턴 제이.
미국 97355 오레곤주 레바논 맥도웰 크리크 드라이브 39765
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 윤정호

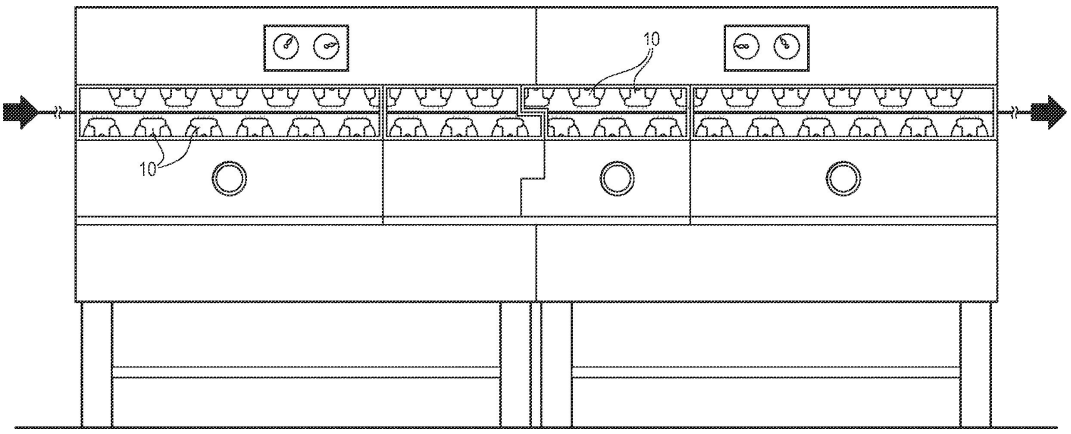
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **코팅 방법 및 생성된 세라믹 개질된 분리막**

(57) 요 약

본 개시내용은 미세다공성 폴리올레핀 웹을 세라믹 조성물 또는 슬러리로 코팅한 다음, 가로 방향으로 제한하면서 상승된 온도에서 건조시키는 연속 프로세스에 관한 것이다. 이러한 웹은 리튬 배터리와 같은 에너지 저장 디바이스의 제조성, 성능, 및 안전성을 개선시키는 데 사용될 수 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B01D 69/12 (2025.05)
B01D 71/024 (2025.05)
B01D 71/261 (2025.05)
H01M 50/403 (2023.08)
H01M 50/403 (2023.08)
H01M 50/434 (2023.08)
H01M 50/451 (2023.08)
H01M 50/457 (2023.08)
H01M 50/491 (2021.01)
(72) 발명자
스피츠 돈
미국 97355 오레곤주 레바논 한사드 애브뉴 250 씨/오
버틀러 스콧
미국 97355 오레곤주 레바논 한사드 애브뉴 250 씨/오

명 세 서

청구범위

청구항 1

자립형, 미세다공성 막으로서,

한 표면으로부터 대향 표면까지 확장되는 중합체 매트릭스로서, 중합체 매트릭스가 분자량이 300,000 g/mol 이상인 폴리올레핀을 포함하는, 중합체 매트릭스; 및

중합체 매트릭스의 적어도 한 측면에 배치된 다공성 세라믹 코팅으로서, 여기서 미세다공성 막이, 중합체 매트릭스가 상승된 온도에서 가로 방향으로 제한되는 동안 건조되는 연속 프로세스에서 형성되는, 다공성 세라믹 코팅을 포함하는, 미세다공성 막.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체 매트릭스가 매우 높은 분자량의 폴리에틸렌(VHMWPE; very high molecular weight polyethylene)과, 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE; ultra-high molecular weight polyethylene), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 중 적어도 하나의 블렌드를 포함하는, 미세다공성 막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 매트릭스가 약 20 μm 이하의 두께를 포함하는, 미세다공성 막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 매트릭스가 약 1.2 m 이상의 폭을 포함하는, 미세다공성 막.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 다공성 세라믹 코팅이 중합체 매트릭스의 두 개의 대향 측면에 배치되는, 미세다공성 막.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 막이 약 0.3 내지 약 12 g/m^2, 약 1 내지 약 8 g/m^2, 또는 약 4 내지 약 6 g/m^2의 코팅 중량을 갖는, 미세다공성 막.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 막이 약 30 내지 약 250 초/100 cc 공기, 또는 약 100 내지 약 200 초/100 cc 공기의 Gurley 수(number)를 나타내는, 미세다공성 막.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬 이온 또는 충전식 Li 금속 배터리에서 세라믹 개질된 분리막으로 사용하기 위한 미세 다공성 막.

청구항 9

자립형, 미세다공성 막의 제조 방법으로서,

중합체 매트릭스를 가로 방향으로 제한하는 단계로서, 분자량이 300,000 g/mol 이상인 폴리올레핀을 포함하는, 단계;

중합체 매트릭스의 적어도 한 측면의 적어도 일부를 세라믹 코팅으로 코팅하는 단계; 및

중합체 매트릭스 및 세라믹 코팅을 상승된 온도에 노출시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 중합체 매트릭스를 제한하는 단계가 중합체 매트릭스를 핀 또는 클립을 사용하여 제한하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 중합체 매트릭스 및 세라믹 코팅을 상승된 온도에 노출시키는 단계가 중합체 매트릭스 및 세라믹 코팅을 약 125℃ 이상의 온도에 노출시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 매트릭스 및 세라믹 코팅을 상승된 온도에 노출시키는 단계가 중합체 매트릭스 및 세라믹 코팅을 건조 오븐에 넣는 것을 포함하는, 방법.

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 매트릭스가 약 20 μm 이하의 두께를 포함하는, 방법.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 매트릭스가 약 1.2 m 이상의 폭을 포함하는, 방법.

청구항 15

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 매트릭스가 매우 높은 분자량의 폴리에틸렌(VHMWPE)과, 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 중 적어도 하나의 블렌드를 포함하는, 방법.

청구항 16

제9항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 세라믹 코팅이 중합체 매트릭스의 두 개의 대향 측면에 있는, 방법.

청구항 17

제9항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 막이 약 0.3 내지 약 12 g/m^2, 약 1 내지 약 8 g/m^2, 또는 약 4 내지 약 6 g/m^2의 코팅 중량을 갖는, 방법.

청구항 18

제9항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 막이 약 30 내지 약 250 초/100 cc 공기, 또는 약 100 내지 약 200 초/100 cc 공기의 Gurley 수를 나타내는, 방법.

청구항 19

제9항 내지 제18항 중 어느 한 항의 방법에 따라 형성된, 자립형, 미세다공성 막.

청구항 20

건조 오븐으로서,

유입구;

유입구 하류의 유출구;

유입구와 유출구 사이에서 연장되는 통로;

통로에 위치된 다수의 에어 나이프; 및

폴리올레핀 웹이 유입구에서 유출구로 이동할 때 폴리올레핀 웹을 가로 방향으로 제한하도록 구성된 다수의 제한 요소를 포함하는, 건조 오븐.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원**

[0002] 본 출원은 발명의 명칭이 COATING METHOD AND RESULTANT CERAMIC-MODIFIED SEPARATORS인 2022년 9월 23일 자로 출원된 미국 가특허 출원 번호 63/376,952에 대한 우선권을 주장하며, 그 전문은 본원에 참조로 포함된다.

[0003] **저작권 고지**

[0004] ⓒ 2023 Amtek Research International LLC. 본 특허 문서의 일부 개시내용에는 저작권 보호를 받는 내용이 포함되어 있다. 저작권 소유자는 특허 및 상표청의 특허 파일이나 기록에 나타난 특허 문서나 특허 개시내용을 누군가가 복사하여 사용하는 것에 반대하지 않지만, 그 외에는 모든 저작권을 보유한다. 37 CFR § 1.71(d).

[0005] 본 발명은, 미세다공성 폴리올레핀 필름을 세라믹 조성물 또는 슬러리로 코팅한 다음, *가로 방향으로 제한하면서 상승된 온도에서 건조시키고*, 손상된 가장자리를 다듬고, 완성된 롤로 감는, 연속 프로세스에 관한 것이다. 개선은 (1) 종래의 부유 오븐을 사용할 때 결함과 수율 감소로 이어지는 가장자리 효과를 극복하는 능력, 그리고 (2) 파상 배치된(staggered) 에어 나이프로 인해 직물 산업에 사용된 스텐터에 비해 더 빠른 라인 속도이다. 생성된 필름은, 폴리올레핀 매트릭스의 녹는점 초과 및 미만 둘 모두의 온도에서 우수한 면내 치수 안정성(즉, 낮은 수축률)을 나타낸다. 고온(135℃ 초과)에서는, 필름의 체적 구조 내의 기공이 붕괴되거나 닫히기 시작하고, 이에 의해 평면 내 치수에서는 변화가 거의 없이 필름을 통한 투과도가 수정된다. 이러한 필름은 리튬 배터리와 같은 에너지 저장 디바이스의 제조성, 성능, 및 안전성을 개선시키는 데 사용될 수 있다. 이 출원 전체에서, "리튬 배터리"라는 용어는 리튬 이온 및/또는 충전식 Li 금속 기반 배터리를 지칭한다.

배 경 기 술

[0006] 분리막은 리튬 이온 배터리의 성능, 안전성, 및 비용에 있어 필수적인 부분이다. 정상 작동 동안, 분리막의 주요 기능은 전해질을 통해 이온 전도를 허용하면서 양극과 음극 사이의 전자 전도(즉, 단락이나 직접 접촉)를 방지하는 것이다. 외부 단락(external short circuit)이나 과충전과 같은 혹사 조건 하에서의 소형 상업용 전지의 경우, 분리막은 열 폭주가 발생할 수 있는 온도보다 훨씬 낮은 온도에서 셧다운시킬 것이 요구된다. 셧다운은 중합체의 용융과 점성 흐름으로 인해 분리막에서 기공이 붕괴로 발생하고, 따라서 전극 사이의 이온 흐름이 느려지거나 중단된다. 거의 모든 리튬 이온 배터리 분리막은 단일 또는 다중 층 구조의 일부로 폴리에틸렌을 함유하고, 그에 따라 폴리에틸렌의 녹는점에 가까운 약 130℃에서 셧다운이 시작된다.

[0007] 리튬 이온 배터리 시장용 분리막은 현재 "건식" 또는 "습식" 프로세스를 통해 제조된다. Celgard LLC 등은 폴리프로필렌(PP)이나 폴리에틸렌(PE)을 얇은 시트로 압출하고 급속 드로우다운(drawdown)을 거치는 건식 프로세스를 설명하였다. 그런 다음, 시트는 결정립 크기 및 배향이 제어되도록 중합체의 녹는점보다 10 내지 25℃ 낮은 온도에서 어닐링된다. 다음으로, 시트는 기계 방향(MD)으로 빠르게 연신되어 슬릿 모양의 기공이나 공극을 얻었다. 건식 프로세스에 의해 생산된 삼중층 PP/PE/PP 분리막은 리튬 이온 충전식 배터리에 일반적으로 사용된다.

[0008] 고분자량 폴리에틸렌으로 구성된 습식 프로세스 분리막은, 상승된 온도에서 가소제/중합체 혼합물을 압출시킨 다음, 상 분리, 이축 연신(stretching), 및 기공 형성제(즉, 가소제)의 추출에 의해 생산된다. 생성된 분리막은 기계 방향과 가로 방향 둘 모두에서 우수한 기계적 성질을 갖는 타원형 또는 구형의 기공을 갖는다. Toray, Asahi, SEM Corp, 및 ENTEK에 의해 이 방식으로 제조된 PE 기반 분리막은 Li 이온 배터리에서 광범위한 용도를 발견하였다.

[0009] 전기 차량용으로 설계된 대형 포맷 또는 고용량 Li-이온 전지의 경우, 완전한 전지 전체에 걸쳐 충분한 속도와 균일한 셧다운을 보장하는 것이 어렵기 때문에 분리막 셧다운의 이점에 대한 의문이 제기되었다. 따라서, 많은 회사들은 (1) 내열 분리막 또는 (2) 전극 또는 종래의 폴리올레핀 분리막에 코팅된 내열 층을 포함하도록 리튬 이온 전지의 구조를 수정하는 데 주력하고 있다. 고온 중합체(예를 들어, 폴리이미드)로 구성된 내열 분리막은 용액 주조, 전기 방사, 또는 다른 프로세스 기술로부터 제한적으로 생산되었다. 이들 경우에, 중합체의 녹는점이 높으면 200℃ 미만의 온도에서 셧다운이 방지된다.

[0010] 미국 특허 번호 9,896,555 B2에서, ENTEK은 중합체 매트릭스의 녹는점 초과의(135℃ 초과) 온도에서 높은 다공도를 유지하면서도 낮은 수축률을 제공하기에 충분한 무기 충전제 입자를 함유한 자립형, 미세다공성, 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE; ultra-high molecular weight polyethylene) 기반 필름을 설명하였다. 이러한 자립형,

내열 필름은 탁월한 습윤성(wettability)과 매우 낮은 임피던스를 갖고 있지만, 높은 로딩 수준의 무기 충전제로 인해 셧다운 성질을 나타내지 않는다.

[0011] 미국 특허 7,638,230 B2에서, 다공성 내열 층을 음극에 코팅시켰다. 내열 층은 무기 충전제 및 중합체 결합제로 구성되었다. 무기 충전제에는 마그네시아, 티탄티아, 지르코니아, 또는 실리카가 포함되었다. 중합체 결합제에는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 및 아크릴로니트릴 단위를 포함하는 개질된 고무 혼합물이 포함되었다. 내열 층에는 무기 충전제 100 중량부당 1 내지 5 중량부의 결합제가 포함되었다. 결합제 함량이 높으면 배터리의 고속 방전 성질에는 부정적인 영향을 미쳤다. 더욱이, 높은 방전율을 성취하기 위해서는 다공성 내열 층의 두께를 1 내지 10 um로 제한해야 했고, 이는 자립형 필름으로서 제거될 수 없었다. 자립형이란, 에너지 저장 디바이스 조립 동안 필름에 감고 푸는 것과 같은 조작이 사용될 수 있는 충분한 기계적 성질을 갖는 시트를 지칭한다.

[0012] 미국 특허 출원 공개 번호 2008/0292968 A1 및 미국 특허 출원 공개 번호 2009/0111025 A1에는 다공성 기재(substrate)가 무기 입자와 중합체 결합제의 혼합물로 코팅되어, 다공성 기재의 적어도 하나의 표면에 활성 층을 형성하는 유기/무기 분리막이 개시되어 있다. 다공성 기재는 부직포, 막, 또는 폴리올레핀 기반 분리막일 수 있다. 무기 입자는 5 초과의 유전율, 압전성, 및/또는 리튬 이온 전도성을 나타내는 것들로 구성된 군으로부터 선택된다. 다양한 중합체 결합제가 설명되어 있다. 복합 분리막은 리튬 배터리에 사용된 코팅되지 않은 폴리올레핀 기반 분리막과 비교하여 탁월한 열적 안전성, 치수 안정성, 전기화학적 안전성, 및 리튬 이온 전도성을 보인다고 주장되었다. 무기 입자와 혼합된 특정 중합체 결합제의 경우, 전해질을 사용하여 높은 팽윤도가 표면 층을 초래할 수 있으나, 폴리올레핀 기재에서 빠른 습윤이나 팽윤은 나타나지 않는다.

[0013] 세라믹 조성물 또는 슬러리를 미세다공성 중합체 매트릭스 또는 폴리올레핀 웹에 적용하고 이후 건조하여, 고전압 양극과 접촉하는 동안 고온 치수 안정성과 개선된 내산화성을 갖는 리튬 이온 분리막을 형성하는 경우, 더 높은 처리량과 개선된 수율을 통해 비용을 줄일 필요가 있다. 많은 경우, 속도 제한 단계는 웹 처리, 및 부유 오븐 또는 종래의 열풍 오븐을 통한 건조를 수반한다. 폴리올레핀 웹의 한 측면 만이 먼저 코팅되고, 이어서 2차 풀기 및 코팅 단계를 거쳐 웹의 다른(두 번째) 표면을 코팅시키는 경우, 수율과 처리량을 개선시키는 것은 더욱 더 어려워진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 지금까지는, 전형적으로 액체 포화 직물이 종래의 열풍 오븐을 통과할 때 핀이나 클립을 사용하여 가로 방향으로 장력을 받는 스텐터의 이점과, 건조를 위해 부유 오븐에 사용된 고속 에어 나이프의 이점을 조합시키는 것은 고려되지 않았다. 본 발명에서, 본 발명자는 이러한 조합이 세라믹 조성물 또는 슬러리가 웹의 표면 둘 모두에 적용된 폴리올레핀 웹을 건조시키기 위한 비용 효율적인 방법임을 발견하였다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 목적은 웹 또는 중합체 매트릭스의 표면 중 하나 또는 둘 모두에 적용된 다공성 세라믹 층을 통해 제공된 우수한 내산화성 및 고온 치수 안정성을 갖는 얇은, 자립형, 미세다공성 폴리올레핀 막을 얻는 것이다. "자립형"은, 풀기, 코팅, 감기, 슬릿팅 및 다른 웹 취급 조작에 사용하기에 충분한 기계적 성질을 갖는 웹 또는 막을 지칭한다. "필름", "시트", "기재", "웹" 및 "막"이라는 용어는 상호 교환 가능하게 사용될 수 있으며, 막이라는 용어는 웹, 필름, 기재, 및 시트를 포괄하기 위해 사용될 수 있다.

[0016] 플라스틱 필름, 종이, 또는 포일의 코팅 및 롤투롤 가공에 일반적으로 사용되는 매우 다양한 건조 및 경화 오븐이 있다. 이러한 오븐은 그러한 기재의 단면 코팅을 위한 롤 지지대 또는 벨트/컨베이어 지지대를 포함할 수 있다. 양면 코팅의 경우, 웹은 완전히 건조되기 전에는 지지 롤러에 닿을 수 없다. 이때는 부유 오븐이 가장 잘 활용되고, 리튬 배터리에서 분리막으로서 적용하기 위한 미세다공성 폴리올레핀 웹의 양면 세라믹 슬러리 코팅의 경우가 특히 그러하다.

[0017] 개방형 부유 오븐의 측면도가 (파상 배치된 에어 나이프(10)를 갖는 예시적인 부유 오븐을 묘사하는) 도 1에 도시되어 있다. 이러한 오븐의 사용 시, 양면 코팅된 플라스틱 필름, 종이 또는 포일은 오븐을 통과하는 동안 에어 나이프에 의해 확립된 사인파 패턴을 따를 것으로 예상된다. 동시에, 코팅 용액으로부터의 액체 운반체(예를 들어, 물 또는 유기 용매)가 증발되고, 플라스틱 필름, 종이, 또는 포일의 표면으로부터 제거된다. 부유 오븐의 장점은 빠른 건조가 성취될 수 있도록 공기 속도 및 에어 나이프 형태를 조절할 수 있다는 것이다. 종이와 같은

다공성 물질의 경우, 건조 프로세스 중에 기공 내부에 모세관력이 또한 가해져, 응력과 수축을 야기한다.

[0018] 미세다공성 폴리올레핀 웹의 경우, 일반적으로 이러한 오븐에서 코팅되고 건조되는 종래의 PET 필름(약 100 um)에 비해 낮은 모듈러스(즉, 강성)를 초래하는 두께(20 내지 25 um 미만) 및 다공도 때문에 특별한 예방 조치가 취해져야 한다. 또한, 오븐을 통과하는 미세다공성 폴리올레핀 웹과 에어 나이프 상단 사이의 거리, 및 관련 공기 속도는, 웹뿐만 아니라, 코팅 용액의 습윤 상태의 적용된 두께("습식" 두께)의 각각의 상이한 두께에 대해 재확립되어야 한다.

[0019] 부유 오븐을 사용하는 경우의 추가 과제는, 미세다공성 폴리올레핀 웹이 풀려서 부유 오븐에 들어가기 전에 코팅 스테이션을 통과함에 따라, 이 웹의 마스터 롤에서 "헐렁한(baggy) 가장자리"로 인해 발생하는 가장자리 효과이다. 코팅을 적용하지 않더라도, "헐렁한 가장자리"로 인해 에어 나이프로부터 균일한 사인파 패턴을 확립하는 것은 어렵다. 일단 코팅 용액이 적용되면 이 효과는 악화되며, 코팅된 웹이 에어 나이프에 닿아 세라믹 침전물 및 웹에 코팅되지 않은 영역을 남기는 경우, 결함이 발생한다. 코팅된 가장자리는 코팅 용액이 가장자리에 불균일하게 침착되기 때문에 말려질 수도 있다.

[0020] 얇은, 미세다공성 폴리올레핀 웹이 넓어질수록 가장자리 효과 및 다른 잠재적인 결함은 더 만연하게 된다. 이는 기계 방향으로 주름이 형성될 경향이 증가하기 때문이다. 이와 같이, 세라믹 코팅 폴리올레핀 분리막의 생산에 사용된 대부분의 부유 오븐은 폭이 1.2 미터를 초과하지 않는다.

[0021] 위에서의 과제를 극복하기 위해, ENTEK은 직물 산업에 사용된 스텐터 접근법으로 부유 오븐 설계를 조합하였다. 스텐터 접근법에서는, 물질이 건조를 위해 대류가 사용되는 열풍 오븐을 통과하는 동안, 포화된 직물은 핀(바늘)이나 클립을 사용하여 가로 방향으로 고정된다. 예시적인 스텐터의 개략도가 ((화학물질이 적용된) 직물이 오븐이나 건조기를 가로지르는 동안 핀이나 바늘 체인을 통해 가로 방향으로 고정됨을 묘사하는) 도 2에 도시되어 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명은, 세라믹 조성물 또는 슬러리를 주요 표면 중 하나 또는 둘 모두에 적용한 다음, 막이 가로 방향으로 동시에 제한되는 동안 막 위에 충돌하는 에어 나이프를 사용하여 건조시켜서 생성된 미세다공성, 자립형의 내열성 폴리올레핀 막이다(도 3에 예시된 바와 같음). 가로 방향 제한은, 용매가 증발하는 동안 전형적으로 수축 또는 기공 붕괴를 초래하는 모세관력을 최소화하는 데 도움이 된다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 예시적인 부유 오븐의 개략도를 묘사한다.

도 2는 예시적인 스텐터의 개략도를 묘사한다.

도 3은 본 개시내용의 실시형태에 따른 예시적인 건조 오븐의 개략도를 묘사한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명에 사용된 미세다공성 막은 폴리올레핀 중합체 매트릭스 또는 벌크 구조로 구성된다. 폴리올레핀 매트릭스에 가장 바람직하게 사용된 폴리올레핀은 Mw이 약 300,000 g/mol 초과(예를 들어, 약 300,000 g/mol 내지 약 310만 g/mol)인 매우 높은 분자량의 폴리에틸렌(VHMWPE; very high molecular weight polyethylene)이다. 일부 경우에, 막의 셧다운 또는 멜트다운 성질과 같은 특성에 영향을 미치도록 VHMWPE를 다른 폴리올레핀, 예컨대 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE, Mw이 약 310만 내지 약 1,000만 g/mol 초과임), 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 또는 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)과 블렌딩시키는 것이 바람직하다. 미세다공성 막은 일반적으로 약 35 내지 65%의 다공도를 포함한다. 기공 크기 범위는 일반적으로 약 10 나노미터 내지 수 마이크론이며, 평균 기공 크기는 약 1 마이크로미터 미만이다. 막의 두께(코팅을 포함하지 않음)는 일반적으로 약 3 내지 25 μm, 또는 약 20 μm 이하이다.

[0025] 본 발명에 사용된 세라믹 코팅 제형은, 폴리올레핀 막의 표면에서의 습윤을 개선시키기 위해, 소량의 알코올을 함유할 수 있는 수성 혼합물에 분산된 무기 입자를 포함한다. 사용될 수 있는 예시적인 무기 입자는 무기 산화물, 탄산염, 또는 수산화물, 예컨대 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 운모, 보헤마이트, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 또 다른 적합한 무기 산 또는, 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다. 하나 이상의 하이드로탈사이트가 또한 단독으로 또는 또 다른 유형의 무기 입자와의 조합으로 사용될 수 있다. 무기 입자는 전형적으로

전하가 안정화되며, 수성 혼합물에 현탁된 채로 유지된다. 저분자량의, 수용성 중합체 또는 중합체 분산액은 전형적으로 무기 입자에 대한 결합제로 사용된다. 결합제 농도를 최소화하면서도 무기 입자가 쉽게 떨어지지 않는 견고한, 미세다공성 표면 필름을 얻기 위해서는 수소 결합 부위가 많은 중합체를 선택하는 것이 바람직하다. 아크릴레이트, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 알코올, 카복시 메틸 셀룰로스, 및 이것들의 공중합체 또는 유도체가, 10부 이하의 중합체 결합제가 90부 이상의 무기 입자와 함께 사용될 수 있도록 하는 대표적인 바람직한 중합체 결합제이다.

[0026] 또 다른 실시형태에서, 아크릴레이트 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 공중합체를 포함하는 접착제 층이 세라믹 층 위에 배치되어 4층 또는 5층 구조를 형성할 수 있다. 인식될 바와 같이, 4층 구조는 하나의 주요 표면에 세라믹 층이 코팅된 다음, 폴리올레핀/세라믹 구조의 각 주요 표면을 접착제 층으로 코팅한 폴리올레핀 층을 포함할 수 있다. 5층 구조는 두 주요 표면 모두에 세라믹 층이 코팅된 다음, 세라믹 층의 각 주요 표면을 접착제 층으로 코팅한 폴리올레핀 층을 포함할 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 아크릴레이트 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 공중합체는, 양면 코팅 분리막이 이후에 열과 압력 하에서 배터리 전극에 접착될 수 있도록 무기 입자와 조합될 수 있다.

[0027] 세라믹 코팅 제형에서 중합체 결합제 및 무기 입자의 양을 제어하는 것 외에도, 본 발명자는 무기 입자의 입자 크기 분포를 제어하는 것이 중요하다는 것을 발견하였다. 또한, 생성된 표면 층의 두께를 제어하기 위해 코팅 제형이 폴리올레핀 웹에 주의 깊게 적용되어야 한다. 코팅 접근법은 딥 코팅, 마이크로그라비어, 그라비어, 스프레이, 슬롯 다이, 및 건조 전에 정확한 "습윤된" 두께를 성취할 수 있는 다른 프로세스를 포함한다. 바람직한 건조 방법에서는, 도 3에 도시된 바와 같이, 웹(40)을 고정하고 웹이 오븐을 통해 이동할 때 이것을 가로 방향으로 팽팽하게 유지하고, 이어서 롤로 감기는 핀 또는 클립 시스템(30)과의 조합으로 에어 나이프(20)가 활용된다. 에어 나이프(20)는 (도 3에 도시된 바와 같이) 정렬될 수도 있거나, 이들은 파상 배치될 수 있다. 이러한 건조 시스템을 사용하는 경우, 건조기 또는 오븐을 통과하는 폴리올레핀 웹(40)의 폭은 약 1.2 m보다 클 수 있다(예를 들어, 약 1.2 m 내지 약 2.4 m 또는 그 초과). 건조기 또는 오븐의 온도는 약 60℃ 내지 약 135℃, 약 80℃ 내지 약 130℃, 또는 약 125℃ 이상일 수 있다. 건조 시, 막 위의 코팅 중량은 약 0.3 g/m^2 내지 약 12 g/m^2, 약 1 g/m^2 내지 약 8 g/m^2까, 또는 약 4 g/m^2 내지 약 6 g/m^2일 수 있다. 코팅된 막은 또한 약 30 초 내지 약 250 초/100 cc 공기, 또는 약 100 초 내지 약 200 초/100 cc 공기의 Gurley 수(number)를 나타낼 수 있다.

[0028] **실시예 1**

[0029] 미세다공성 폴리에틸렌 막(ENTEK 12 EPH; 12.4 um; 49.6% 다공도; Gurley 공기 투과도 = 104 초/100 cc 공기)을 제어된 장력에서 풀고 탄소 복합 롤을 걸쳐 수평 위치로 통과시켰는데, 이때 Mayer 막대 #10을 사용하여 습윤을 개선시키기 위해 4 중량%의 이소프로판올을 함유한 20 중량% 고형물 수성 세라믹 슬러리(97/3 훈증(fumed) 알루미나/PVOH)로 상단 막 표면을 코팅하였다. 용액을 각 측면의 바깥쪽 약 40 mm를 제외한 시트의 전체 폭에 코팅한 다음, 이를 체인 시스템의 클립 내부에 고정하였다. 웹의 각 측면을 고정하는 체인은 오븐의 전체 거리에 대하여 평행하였고, 이를 폴리에틸렌 막의 각 표면으로부터 약 100 mm 거리에서 에어 나이프를 위 아래로 파상 배치하였다. 에어 나이프를 공급하는 플레넘(plenum)에서 오븐 온도가 125℃일 때 습윤된 막을 20 m/min의 속도로 오븐을 통과하였다.

[0030] 단면 세라믹 코팅 막에 대해서는 약 1.1 g/m^2의 코팅 중량이 결정되었다. 두께는 약 14.4 um였고 공기 투과도는 96 초/100 cc 공기인 것으로 결정되었는데, 이는 코팅되지 않은 폴리에틸렌 막보다 예상치 못하게 더 낮았다.

[0031] **실시예 2**

[0032] 미세다공성 폴리에틸렌 막(ENTEK 12 EPH; 12.4 um; 49.6% 다공도; Gurley 공기 투과도 = 104 초/100 cc 공기)을 제어된 장력에서 풀고 탄소 복합 롤을 걸쳐 수평 위치로 통과시켰는데, 이때 Mayer 막대 #10을 사용하여 습윤을 개선시키기 위해 4 중량%의 이소프로판올을 함유한 20 중량% 고형물 수성 세라믹 슬러리(97/3 훈증 알루미나/PVOH)로 상단 막 표면을 코팅하였다. 용액을 각 면의 바깥쪽 약 40 mm를 제외한 시트의 전체 폭에 코팅한 다음, 체인 시스템의 클립 내부에 고정하였다. 웹의 각 면을 고정하는 체인은 오븐의 전체 길이에 대하여 평행하였고, 폴리에틸렌 막의 각 표면으로부터 약 100 mm 거리에서 에어 나이프를 위 아래로 파상 배치하였다. 에어 나이프를 공급하는 플레넘에서 오븐 온도가 135℃일 때 습윤된 막을 20 m/min의 속도로 오븐을 통과시켰다.

[0033] 폴리에틸렌의 최대 녹는점 근처인 이 더 높은 건조기 온도에서도, 단면 세라믹 코팅 막의 코팅 중량은 1.25 g/m^2였고, Gurley 값은 96 초/100 cc 공기였다.

[0034] 본 명세서 전체에 걸쳐 "한 실시형태" 또는 "그 실시형태"에 대한 참조는, 해당 실시형태와 관련하여 설명된 특정 특징, 구조 또는 특성이 적어도 하나의 실시형태에 포함됨을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 본 명세서 전체에 인용된 바와 같은 문구, 또는 이의 변형은 반드시 모두 동일한 실시형태를 지칭하는 것은 아니다.

[0035] 마찬가지로, 실시형태에 대한 상기 설명에서 다양한 특징은 때때로 단일 실시형태, 도면, 또는 개시내용을 간소화하기 위한 이의 설명에서 함께 그룹지어짐이 인식되어야 한다. 그러나 이 개시내용의 방법은, 임의의 청구항이 해당 청구항에 명시적으로 언급된 것들보다 많은 기능을 필요로 한다는 의도를 반영하는 것으로 해석되지 않아야 한다. 오히려, 이하의 청구항에 반영되어 있듯이, 본 발명의 양태는 앞서 개시된 임의의 단일 실시형태의 모든 특징보다 적은 특징의 조합으로 존재한다. 따라서, 본 상세한 설명에 뒤따르는 청구항은 본 상세한 설명에 명시적으로 통합되며, 각 청구항은 그 자체가 별도의 실시형태로 자립한다. 본 개시내용은 독립 청구항 및 이것들의 종속 청구항의 모든 변형을 포함한다. 더욱이, 독립 청구항 및 뒤따르는 종속 청구항으로부터 도출 가능한 추가적인 실시형태가 또한 본 발명의 서면 설명에 명시적으로 포함되어 있다.

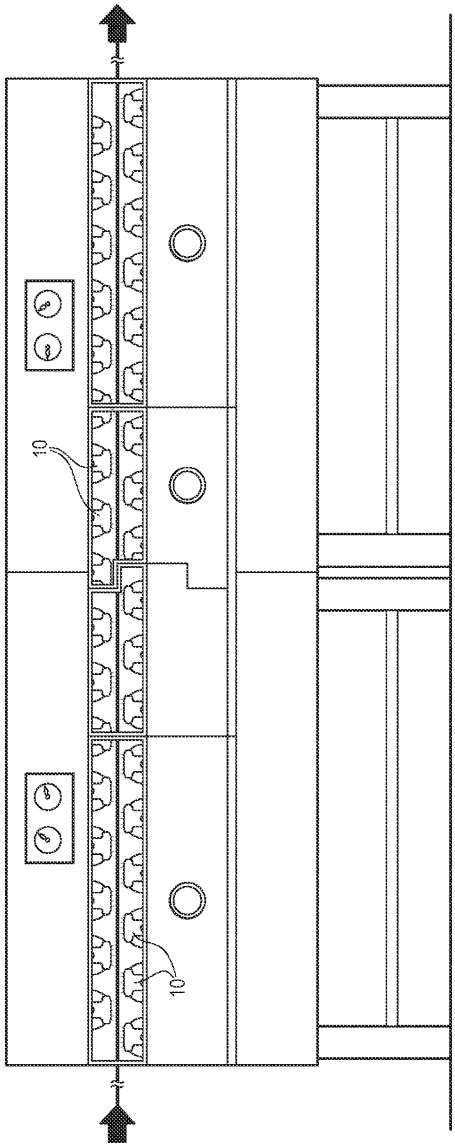
[0036] 특징 또는 요소에 관하여 청구항에서 "첫 번째"라는 용어의 인용은 반드시 두 번째 또는 추가의 이러한 특징 또는 요소의 존재를 암시하지 않는다.

[0037] "약"이라는 용어의 사용과 같은 근사치에 대한 참조가 이 명세서 전체에 걸쳐서 이루어진다. 이러한 각각의 참조에 대해, 일부 실시형태에서는 값, 특징, 또는 특성이 근사치 없이 지정될 수 있음이 이해되어야 한다. 예를 들어, "약"과 같은 한정사가 사용되는 경우, 이 용어는 이의 범주 내에 이의 한정사가 없는 한정어를 포함한다. 예를 들어, "약"이라는 용어가 특징과 관련하여 인용되는 경우, 추가 실시형태에서 해당 특징은 정확한 구성을 가질 수 있음이 이해된다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 범위는 두 끝점 모두와 끝점 사이의 모든 숫자를 포함한다.

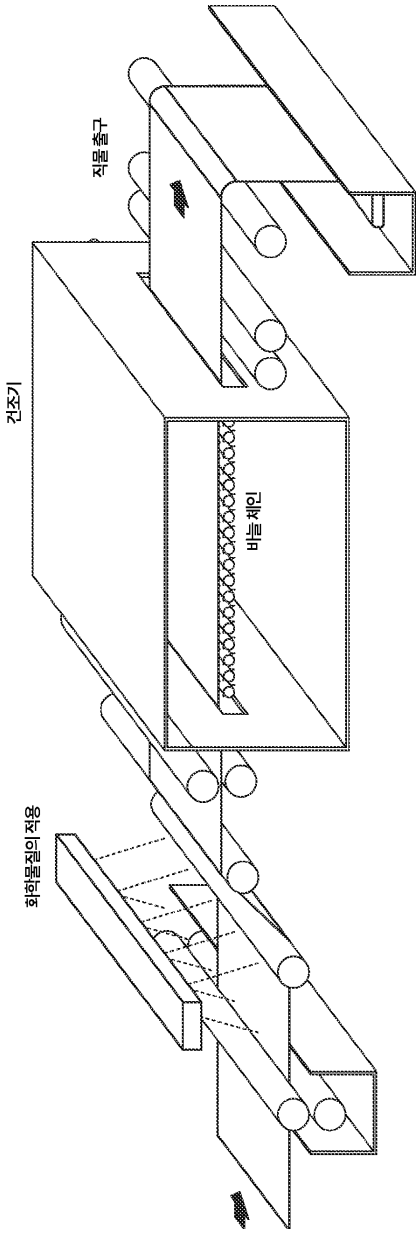
[0038] 추가의 설명 없이도, 당업자는 전술한 설명을 사용하여 본 발명을 최대한 활용할 수 있을 것으로 여겨진다. 본원에 개시된 청구항 및 실시형태는 단지 예시적이고 모범적인 것으로 해석되어야 하며, 어떤 식으로든 본 개시내용의 범주를 제한하는 것이 아니다. 본 개시내용의 도움으로, 본원의 개시내용의 기본 원리를 벗어나지 않으면서 상기 설명한 실시형태의 세부사항에 변경이 이루어질 수 있음이 당업자에게는 분명할 것이다. 다시 말해, 상기 설명에 구체적으로 개시된 실시형태의 다양한 수정 및 개선은 첨부된 청구범위의 범주 내에 있다. 게다가, 본원에 개시된 방법의 단계 또는 동작의 순서는 본 개시내용의 범주를 벗어나지 않으면서 당업자에 의해 변경될 수 있다. 다시 말해, 실시형태의 적절한 작동을 위해 특정한 단계 또는 동작의 순서가 필요하지 않는 한, 특정한 단계 또는 동작의 순서나 용도는 수정될 수 있다. 따라서 본 발명의 범주는 이하의 청구범위 및 이것들의 등가물에 의해 정의된다.

도면

도면1



도면2



도면3

