

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

D04H 1/46 (2006.01)

D04H 3/10 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0058346

(43) 공개일자

2006년05월30일

(21) 출원번호

10-2004-0097345

(22) 출원일자

2004년11월25일

(71) 출원인

칼 프로이텐베르크 카게
독일 (데-69469) 바인하임 회너르베르크 2-4

(72) 발명자

크릿처, 페터
독일 67147 포르스트 임 엘스터 3
파리, 라울
독일 45239 에센 베셀베르트 49-51
프라이, 쿤터
독일 79418 쉴링엔 슈바르츠발트슈트라세 1
아펠그윈, 미하엘
독일 79279 뢰르슈테텐 임 고테스악커 17
슈비벨, 로프-페터
독일 69483 발트미헬바흐 브루넨슈트라세 23아

(74) 대리인

남상선

심사청구 : 있음

(54) 기계적으로 안정적인 기공성 초박 부직포, 상기 부직포의 제조 방법 및 용도

요약

본 발명에서는, 화학적 및/또는 열적으로 결합되고, 적어도 한 가지 방향으로의 최고 인장력이 적어도 15 N/5 cm이며, 상기 방향으로의 최고 인장력 팽창율이 최고 35%이고, 기공성이 적어도 25 %이며, 두께가 30 μm 이하인 부직포 재료가 기술된다.

상기 부직포 재료는 분리기-재료로서 사용되거나 또는 박막용 캐리어 재료로서 사용될 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 기계적으로 안정적인 동시에 기공성인 초박 부직포, 상기 부직포의 제조, 및 축전지, 배터리 또는 연료 전지와 같은 전기 화학적 셀을 위한 그리고 슈퍼 콘덴서와 같은 전기 에너지용 저장기를 위한 분리기로서 사용하기 위한 상기 부직포의 용도에 관한 것이다.

전기 화학적 셀은, 상기 셀 내에서 상이하게 충전된 2개의 전극을 분리시킴으로써 내부 단락을 방지하는 분리기를 구비해야만 한다. 분리기 재료에 대해서는 하기와 같이 요약될 수 있는 일련의 요구 조건들이 제기된다:

1. 전해질에 대한 내구성,
2. 산화에 대한 내구성,
3. 높은 기계적 안정성,
4. 적은 중량 허용 오차 및 두께 허용 오차,
5. 적은 이온 통과 저항,
6. 높은 전자 통과 저항,
7. 전극으로부터 분리된 고체 입자에 대한 저지 능력,
8. 전해질에 의한 즉각적이고 자발적인 습윤 가능성,
9. 전해질에 의한 영구적인 습윤 가능성, 및
10. 전해질 용액에 대한 높은 저장 능력.

직물 표면 형성체, 특히 합성 섬유로 이루어진 부직포는 전해질 용액에 대한 우수한 내구성 및 그와 동시에 높은 유연성 때문에 분리기 재료로서 매우 적합하다.

현재의 대안적인 재료로서는, 자체의 높은 밀도로 인해 약간의 기공성만을 갖지만, 그 때문에 특히 개방된 재료를 필요로 하는 적용예를 위한 종이가 있다. 추가의 대안적인 재료로서는, 사용될 중합체에 있어서 제한되어 있지만 일반적으로는 다만 25% 미만의 낮은 기공성 및 0.5 μm 미만의 작은 기공 직경만을 갖는 박막이 있다. 공지된 부직포-제품에 의해서는 지금 까지 20 μm 미만의 두께가 얻어질 수 없었다. 훨씬 더 감소된 두께 및 그와 동시에 뛰어난 기계적 특성 그리고 높은 기공성을 갖는 부직포-제품들은 새로운 다수의 적용예들을 위해 바람직하다.

상기와 같은 유형의 부직포는 예를 들어 리튬 배터리, 알칼리 배터리, 슈퍼 콘덴서 또는 연료 전지에서 분리기-지지 재료로서, 그리고 필터-박막용 캐리어 재료로서 사용될 수 있다.

박막을 위한 캐리어 재료 혹은 지지 재료로서 부직포를 사용하는 것은 공지되어 있다. 상기 적용예에서, 기계적 압력이 높을 때에는 상기와 같이 보강된 박막을 통과하는 액체가 압착 및 여과된다.

상기와 같은 사용예에서는 지지 재료에 대해 하기와 같은 요구 조건들이 제기된다:

- 여과될 용액에 대한 화학적 내구성
- 충분한 기계적 강성
- "상화성", 즉 대부분 압출 성형-방법으로 제공되는 박막 중합체와 기본 재료의 우수한 접착 특성
- 극도로 매끄러운 표면, 그 결과 돌출하는 섬유가 박막을 관통할 수 없다.

상기 적용예에서 각 특성들의 비중은:

강도 >> 동질성 = 두께 > 구조

가장 큰 중요성은 지지 재료의 기계적인 안정성이 갖는다. 최고 인장력의 통상적인 값은 >> 200 N/5 cm이다. 종래의 재료를 사용하는 경우에는 200 μm 의 두께 및 > 60 g/m²의 단위 면적당 중량이 얻어진다.

상기와 같은 체계에서는 사용된 박막이 매우 적은 기공 직경(일반적으로 << 1 μm) 및 낮은 기공성을 갖기 때문에, 높은 기공성의 존재 및 지지 재료의 균일한 기공 크기 분배의 존재가 제 2의 중요성을 갖는다. 그렇기 때문에 상기와 같은 재료에 대해서는 일반적으로 거친 섬유(섬도 > 1.5 dtex)가 사용된다. 래버린스와 같은 구조의 존재 및 상기 재료의 적은 두께의 존재는 상기와 같은 적용예를 위해 반드시 필요하지는 않다.

부직포가 예를 들어 리튬 배터리, 알칼리 배터리 및 연료 전지에서 분리기용 지지 재료로서 사용되어야 한다면, 상기 부직포는 또한 전술한 기준들도 충족시켜야 한다.

상기와 같은 경우에 화학적 특성들은,

- a) 통상적으로 70°C까지의 지속-온도에서 전해질(Li-셀에서의 유기 매체, 연료 전지에서 강산성의 수용액, 알칼리 배터리에서 강알칼리성 용액)에 대한 화학적 내구성 및 산화에 대한 내구성이 제공되고,
- b) 전해질과의 접촉시에는 분리기의 기계적인 한계가 설정되지 않거나 적어도 단지 약간만 설정되도록 선택되어야 한다.

또한 재료의 형태/구조에 의해 결정되는 특성들은,

- a) 두께가 30 μm 미만, 바람직하게는 20 μm 미만으로 작고(상기 두께는 분리기의 이온 통과 저항에 선형으로 관여함),
- b) 기공 분배가 균일한 동시에 기공성이 높으며(상기 기공성은 이온 통과 저항에 직접적인 영향을 미침; 그렇기 때문에 상기 재료의 기공성은 25%, 바람직하게는 45%를 초과하고, 균일한 기공 분배를 보증하기 위해서는 최대 기공 크기가 가능한 기공 크기의 최대 2.5배이어야 한다),
- c) 기공 크기가 작음으로써, 배터리 내에서 수상(樹狀) 돌기의 성장이 이루어질 수 없고(이와 같은 점은 부직포를 지지 재료로서 사용하는 경우에는 당연히 하위의 역할을 하는데, 그 이유는 그 경우에는 일반적으로 삽입된 겔/페이스트가 상기 과제를 담당하기 때문이다; 그러나 2가지 적용예를 위해서는 통상적으로 500 μm 의 최대 기공 크기가 유지되어야 한다),
- d) 기공 크기가 페이스트 또는 겔의 삽입을 가능하게 할 정도로 충분히 크며(이 경우 최소 평균 입자 크기는 0.5 μm 를 초과해서는 안된다),
- e) 셀의 조립을 위해 충분한 레벨의 기계적 안정성(실제로 산업적인 처리를 위해서는 적어도 15 N/5 cm의 최고 인장력값이 적합한 것으로 증명되었다),
- f) 기계적인 응력이 인가될 때 재료의 팽창이 적으며(지나치게 높은 팽창값은 재료의 변형을 야기할 수 있음; 실제로는 팽창값이 최고 인장력의 35%를 초과하지 않는 것이 바람직한 것으로 나타났다), 및
- g) 분리기의 간단한 제조가 가능하도록 선택되어야 한다.

박막용 캐리어- 또는 지지 재료로서의 전술한 적용예와 달리 각 특성들의 비중은 하기와 같다:

두께 >> 기공성 = 동질성 = 구조 = 기계적 강도

일반적으로는 다양한 유형의 제작 재료를 캘린더링 함으로써 < 30 μm 의 두께를 갖는 부직포를 얻는 것이 가능하다. 물론 유의해야 할 것은, 예를 들어 적용예에서 분리기 재료로서 표준적으로 사용되는 2 dtex의 섬유 섬도를 갖는 폴리올레핀 섬

유가 이미 약 17 μm 의 섬유 직경을 갖는다는 것, 다시 말해 50 μm 두께의 재료가 단지 상기와 같은 섬유의 최대 3개 층으로만 구성될 수 있다는 것이다. 단위 면적당 중량으로부터 비교적 무거운 재료를 캘린더링 하는 것은 얇은 재료를 야기할 수 있지만, 이 경우에는 결과적으로 얻어지는 재료가 조밀해서 높은 이온 통과 저항을 초래할 수 있다.

따라서, 낮은 두께 이외에 충분히 높은 기계적 강도 및 높은 동질성 그리고 좁은 기공 분배가 필수적이라면, 네트(재료는 지나치게 거친 섬유이고, 그렇기 때문에 기공은 지나치게 큼)의 사용 및 종이(재료는 지나치게 조밀함)의 사용은 덜 바람직하다.

Li-이온 축전지의 분리기는 일반적으로 미세 기공성 박막으로, 대부분은 폴리올레핀으로 이루어진다. 기공성은 비교적 낮아 25% 미만의 크기이다. 따라서, 결과적으로 나타나는 전기 저항은 높다. 상기 기공성은 명백한 이온 전도성을 갖지 않는다. 적어도 하나의 표면이 폴리올레핀 섬유로 이루어진 부직포로 적층된 미세 기공성 폴리올레핀-박막 및 분리기로서의 상기 박막의 사용은 EP-A-811,479호에서 기술된다. 상기 기술 내용에 따르면, 폴리올레핀-부직포는 적층 전에 30 내지 500 μm 의 두께를 갖는다.

US-A-5,500,167호는 여과 작용을 위해 지지된 미세 기공성 박막을 기술한다. 캐리어로서는 기공성 부직포가 사용된다. 사용된 부직포의 두께에 대해서는 지시가 전혀 없다: 하지만 상기 부직포의 제조를 위해서는 20-25 μm 의 직경을 갖는 섬유가 사용된다. 따라서, 결과적으로 얻어지는 부직포는 50 μm 보다 훨씬 높은 두께를 갖는다.

US-B-6,277,282호에는 가역적 삼투를 위해 다수의 층으로 이루어진 박막 소자가 공지되어 있다. 상기 층들 중에 하나의 층은 부직포로 구성될 수 있다. 상기 기술 내용에 따르면, 상기 층의 두께는 50 내지 200 μm 이다.

현재 Li-중합체-축전지를 위해서는 (예를 들어 DE-A-199 16 109호; DE-A-199 16 043호; DE-A-198 55 889호 및 EP-A-662,250호에서와 같이) 이온 전도성 중합체로 이루어진 박막이 사용된다. 상기 박막을 제조하는 경우에는 유기 용매 속에 용해된 또는 분산된 성분들이 박막 상에 제공되고, 용매는 규정된 대로 증발된다. 그 다음에 대부분 열적인 또는 UV-유도된 교차 결합 공정이 이루어진다. 이와 같은 방식으로 제조된 이온 전도성 박막은 전술한 미세 기공 박막보다 훨씬 더 적은 통과-저항을 갖는다. 일반적으로 이온 전도성 중합체로 이루어진 상기 박막들은 하나의 연속적인 단계에서 전극 상에 적층된다. 문제점은 특히 상기와 같이 얇은 박막들의 낮은 기계적 강도이다. 제조시에는 상기 균열들이 얻어지거나 또는 완전히 파열될 수 있다. 제 1의 경우에는 나중의 셀에서 복구 불가능한 손상이 나타나며, 제 2의 경우에는 제조 공정이 정지된다. 상기와 같은 박막이 우선 나중에서 재차 제거되는 박막 상에 올려짐으로써 실제적인 해결 방법이 만들어진 다. 상기 박막은 일반적으로 2회 이상 사용되지 않는다. 생성되는 폐기물 및 그와 연관된 비용 상승은 상기 박막으로부터 박막을 분리시킬 때 나타날 수 있다; 이 경우에도 박막의 파열은 예외일 수 없다.

JP-A-2000-195,494호에는, 다른 무엇보다도 부직포-분리기도 사용될 수 있는 버튼 셀-배터리가 공지되어 있다. 상기 부직포는 온도에 안정적인 구조-재료 외에 전해질과의 접촉시 팽창되어 상기 전해질을 수용하는 중합체로 이루어진다. 상기 부직포의 두께에 대해서는 아무런 지시도 없다.

JP-A-11/176,419호는 다층 전극-분리기-배열로 구성된 2차 리튬 셀을 기술한다. 상기 20-200 μm 두께의 분리는 온도에 안정적인 구조-재료로 이루어지고, 본 경우에는 PVDF 또는 PVDF-HFP-혼합물로 이루어진다. 상기 문서는 부직포의 두께가 50 내지 100 μm 일 때의 우수한 특성을 기술한다. 20 μm 미만의 두께는 부직포의 적은 파열 강도로 인해 달성될 수 없었다.

WO-A-00/177,875호에서는 다층 전극-분리기-배열로 구성된 2차 리튬-중합체-셀의 제조-공정의 단순화가 기술된다. 상기 문서에 따라 얇은 전극-재료가 제조되고, 유기 용액으로 이루어진 상기 재료는 종이 또는 매우 강하게 캘린더링된 조밀한 폴리아미드-부직포 상의 폴리올레핀 또는 폴리에스테르로 이루어진 (비기공성) 박막 상에 내려진다. 이 경우 상기 "예비층"은 결합제를 이용한 전극의 후속적인 적층("스트립 캐스팅(strip casting)")을 위한 처리 조치로서 이용된다. 상기 예비층의 구조적인 치수에 대한 언급을 상기 문서에서는 얻어낼 수 없다.

WO-A-99/31,743호는 분리기 표면 상에 분산된 전극층을 증착시키는 것을 기술한다. 예비층의 구조적인 치수에 대한 언급을 상기 문서에서도 얻어낼 수 없다.

DE-A-25 47 958호에서는 얇은 섬유 부직포, 및 부피가 매우 크고 경화된 부직포를 얇은 층들로 쪼개서 상기 부직포를 제조하기 위한 방법이 기술된다. 단위 면적당 중량이 20 g/m^2 미만까지인 부직포가 기술된다. 상기 부직포의 두께 및 기계적인 특성에 대한 진술을 상기 문서에서는 얻어낼 수 없지만, 부피가 크고 개방된 출발 재료가 다루어진다. 따라서, 상기 출발 재료로부터 제조되는 부직포는 특히 우수한 기계적 특성을 갖지 않는다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 기공성이 높은 동시에 기계적으로 안정적인 초박 부직포를 제공하는 것이다.

본 발명의 추가의 목적은, 전술한 특성 및 규정된 기공 구조를 갖는 부직포를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 지지체 박편과 같은 보조 수단을 사용하지 않고서도 처리될 수 있을 정도로 충분히 기계적으로 안정적인 뿐만 아니라 분리기 재료로서 전기 화학적인 셀에 사용될 수도 있는 초박 부직포 재료를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은, 상기와 같은 새로운 부직포 재료를 위한 제조 방법을 제시하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 $30 \mu\text{m}$ 이하, 바람직하는 $20 \mu\text{m}$ 미만의 두께를 갖고, 화학적으로 및/또는 열적으로 결합된 부직포 재료에 관한 것으로, 적어도 한가지 방향으로의 상기 부직포의 최고 인장력은 적어도 15 N/5 cm , 바람직하게는 적어도 20 N/5 cm 이고, 상기 방향으로의 상기 부직포의 최고 인장력 팽창율은 최고 35%, 바람직하게는 최고 25%이며, 적어도 25%, 바람직하게는 적어도 40%의 기공성을 갖는다.

본 발명에 따른 부직포 재료는 극도로 얇다. 선별된 습식 부직포-재료 또는 건식 부직포-재료를 사용함으로써, 두께가 적은 경우에도 부직포 재료의 요구되는 균일성뿐만 아니라 충분한 기계적 안정성이 성취될 수 있다. 이와 같이 제조된 부직포 재료는 다수의 적용에, 특히 전자 방식의 적용에 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 부직포 재료를 구성하는 섬유는 상이한 섬유 형성 재료, 특히 섬유 형성 중합체로부터 구성될 수 있다. 상기 섬유 재료는 계획된 적용에서 안정적이어야 한다.

모든 섬유 형성 재료들이 사용될 수 있다. 그에 대한 예로서는 폴리아크릴리트릴, 탄소, 유리, 폴리아미드, 특히 폴리아미드 6 및 폴리아미드 6.6, 바람직하게는 폴리에틸렌 및 매우 특별히 바람직하게는 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트가 있다.

통상적으로 폴리에틸렌으로서 폴리아-알파-올레핀이 다루어진다. 상기 폴리아-알파-올레핀은 폴리에틸렌 또는 특히 폴리프로필렌과 같은 동종 중합체로서, 또는 프로필렌 및 부틸렌으로부터 유도된 공중합체와 같은 공중합체로서 존재할 수 있다.

폴리에틸렌에 대한 예로서는, 예를 들어 치글러(Zigler)-나타(Natta)-촉매제에 의해서 또는 메탈로센-촉매제에 의해서 제조된 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 올레핀 공중합체가 있다.

본 발명에 따른 부직포 재료를 구성하는 섬유는 절단된 스택 섬유로서, 짧게 절단된-섬유로서 또는 무한 필라멘트사(絲)로서 존재할 수 있다. 상기 섬유는 경우에 따라 주름진 부분을 가질 수 있다. 매우 다양한 타입의 섬유의 조합도 가능하다.

본 발명에 따른 부직포 재료는 임의의 타입의 섬유로 이루어질 수 있다. 상기 부직포 재료의 직경은 통상적으로 $20 \mu\text{m}$ 미만, 바람직하게는 0.5 내지 $18 \mu\text{m}$, 그리고 매우 특별히 바람직하게는 1 내지 $15 \mu\text{m}$ 이다. 특히 열가소성 중합체로 이루어진 동종 필라멘트 섬유 외에 이종 필라멘트 섬유, 바람직하게는 예를 들어 2성분 섬유와 같이 적어도 하나의 폴리에틸렌 성분을 함유하는 이종 필라멘트 섬유도 사용될 수 있다.

동종 필라멘트 섬유가 존재하는지 아니면 이종 필라멘트 섬유가 존재하는지와 무관하게, 섬유의 횡단면은 원형으로, 타원형으로, 표면에 주름이 형성된 형태로, 작은 스트립 형태로, 3각형 또는 다각형으로 형성될 수 있다.

본 발명에 따른 부직포 재료는 상이한 증착 방법으로 형성될 수 있다. 층으로서의 습식 부직포 재료, 카아딩 처리된 스택 섬유 부직포 재료, 멜트블로운-부직포 재료, 및 스펀 본디드 부직포 재료가 다성분 섬유의 사용시에 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 부직포 재료는 통상적으로 3 내지 25 g/m²의 단위 면적당 중량을 갖는다.

습식 부직포 재료 또는 스택 섬유 부직포 재료가 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 부직포 재료를 구성하는 섬유들은 기계적으로 또는 공기 역학적으로 연신 또는 드래프팅 되었다. 그러나, 다만 부분적으로만 드래프팅 되었거나 또는 완전히 드래프팅 되지 않은 동일한 또는 상이한 중합체 구성의 섬유를 상기 드래프팅 된 섬유에 혼합하는 것도 생각할 수 있다.

스펀 본디드 부직포 기술을 이용하여 제조되고 적어도 하나의, 바람직하게는 전적으로 2성분 또는 다성분-섬유만을 함유하는 부직포 재료가 특히 바람직하다.

멜트블로운-기술을 이용하여 제조된 부직포 재료도 마찬가지로 바람직하다.

또한 부직포 재료가 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아크릴니트릴, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리술폰, 탄소, 유리 및 그들의 혼합물로 구성된 부류로부터 선택되는 섬유를 함유하는 것도 바람직하다.

상기와 같은 재료로 이루어진 섬유, 특히 폴리올레핀 섬유 또는 폴리에스테르 섬유를 사용하는 경우에는, 전해질과의 접촉 시 분리기의 팽창이 전혀 이루어지지 않는다. 기계적인 압력 하에 있지 않은 셀 또는 유연한 하우징을 구비한 셀의 경우, 상기와 같은 팽창은 분리기-두께의 원치 않는 증가와 관련이 있다.

본 발명에 따른 부직포 재료는 열적 및/또는 화학적 결합에 의해 경화된다. 다시 말해, 상기 부직포 재료는 결합 섬유, 용융 접착제 및/또는 화학 결합제에 의해 결합되고/결합되거나, 섬유는 부직포 제조 방법 또는 부직포 처리 방법에 의해 부분적으로 용융됨으로써 상호 결합을 형성한다.

본 발명에 따른 부직포 재료는 높은 기공성(P)을 갖는다. 본 명세서의 틀 안에서는 하기의 식이 얻어진다:

$$P = (1 - FG / (d \cdot \rho)) \cdot 100$$

상기 식에서 FG는 kg/m²로 나타낸 단위 면적당 중량이고, d는 m로 나타낸 두께이며, ρ는 kg/m³로 나타낸 밀도이다.

본 발명에 따른 부직포 재료의 최대 기공 직경은 통상적으로 500 μm, 특히 최대 300 μm이다.

최대 기공 직경이 평균 기공 직경의 최고 2.5배인 부직포 재료가 바람직하다.

최소 평균 기공 직경이 0.5 μm보다 큰, 특히 1.0 μm보다 큰 부직포 재료가 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 부직포 재료는 통상적으로 최고 인장력에서 적어도 한가지 방향으로 최고 35%의 팽창율을 갖는다.

본 발명은 또한 전술한 부직포 재료를 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, 상기 방법은

- i) 공지된 습식- 또는 건식 부직포 형성 방법에 의해 25 g/m²까지의, 바람직하게는 3 내지 25 g/m²의 단위 면적당 중량을 갖는 부직포 재료를 제조하는 단계, 및
- ii) 부직포 재료를 경화시키고 두께를 감소시키기 위해, 상기 부직포 재료를 캘린더링 하는 단계를 포함한다.

상기 단계 i)에서 얻어진 섬유층은 캘린더링 전에 열 및 압력에 의해, 이미 공지된 부직포 재료 경화 방법에 의해서 예비 결합되며, 이 경우 상기 결합은 부분적인 표면에 걸쳐서 이루어지거나 또는 전 표면에 걸쳐서 이루어질 수 있다.

본 발명에 따른 방법은 부직포 재료의 캘린더링을 기초로 한다. 극도로 얇은 부직포 재료를 만들기 위한 캘린더링은 선행-부직포 재료의 압축 및 경우에 따라서는 경화 조건하에서 용융 활성화되는 섬유 또는 섬유 구성 성분의 산소 용접을 야기한다.

캘린더링은 열 및 압력에 의해서 이루어진다.

폴리올레핀 섬유를 사용하는 경우에는 각각 사용된 올레핀 섬유 또는 섬유 성분들에 따라 통상적으로 100 내지 160°C의 캘린더링 온도가 사용된다. 캘린더링 조건들은 개별적인 경우에 사용된 중합체의 용융 특성 및 연화 특성에 매우 특별하게 매칭될 수 있다. 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트에서와 같이 폴리에스테르를 사용하는 경우에는 캘린더링 온도가 통상적으로 170 내지 230°C이다.

캘린더는 기본적으로 2개의 매끄러운 롤러로 이루어진다. 구조화된 표면이 요구되는 개별 경우에는 하나의 롤러가 엠보싱 패턴을 가질 수도 있다.

산소 용접이란, 관련 섬유 또는 상기 섬유의 일부분의 용접이 부직포 재료 내에서, 즉 추가 접착제의 첨가 없이 이루어지는 것이다.

열적 경화 및 보정이 부직포 결합 장치 내에서 (인-라인) 이루어지거나 또는 별도의 한 단계에서 동일한 재료, 바람직하게는 강 또는 그에 필적할만한 고합금 제작 재료로 이루어진 2개 롤러의 조합으로 구성된 캘린더에 의해 이루어지는 방법이 바람직하다.

추가적 한 바람직한 방법에서는, 열적 경화 및 보정이 부직포 형성 장치 내에서 (인-라인) 이루어지거나 또는 별도의 한 단계에서 상이한 정도의 재료, 바람직하게는 강 또는 그에 필적할만한 고합금 제작 재료 및 열적으로 안정적인 플라스틱으로 이루어진 2개 롤러의 조합으로 구성된 캘린더에 의해 이루어진다.

본 발명에 따른 방법의 추가적 한 바람직한 변형예에서는, 바람직하게 기상-불화, 플라즈마 처리에 의해서, 술폰화에 극성 유기 그룹을 접목함으로써 또는 중합체 용융물에 친수성 용융 첨가물을 첨가함으로써 부직포 재료의 표면이 영구-친수성으로 제공된다.

본 발명에 따른 부직포 재료는 분리기-재료로서 또는 분리기-지지체-재료로서 전기 화학적 셀 또는 에너지 저장기, 특히 배터리, 축전지, 콘덴서 및/또는 연료 전지에 사용될 수 있다.

추가적 사용예는 본 발명에 따른 부직포 재료를 필터에 적용하기 위한 박막용 캐리어-재료로서 사용하는 것과 관련이 있다.

상기 사용예도 또한 본 발명의 대상이다.

하기의 실시예들은 본 발명을 제한하지 않으면서 본 발명을 설명한다.

적용예:

하기의 부직포 재료/네트가 제조 또는 사용되었다(표 1 참조):

실시예 1: 단위 면적당 중량이 15 g/m²이고 두께가 20 μm이며, 열적으로 경화된 다음에 120°C 및 50 N/mm의 선형 압력에서 캘린더링 된 폴리올레핀-습식 부직포 재료(PP-섬유 및 PP/PE - 코어-재킷-섬유; 2개 섬유의 섬도 < 1.0 dtex)).

실시예 2-4: 다양한 단위 면적당 중량 및 두께를 갖는 열적으로 경화된 다양한 폴리에스테르-습식 부직포 재료(드래프팅 된 및 드래프팅 되지 않은 폴리에스테르-섬유; (섬유-섬도 각각 < 1.0 dtex 또는 < 1.5 dtex) (표 2 참조). 이 경우 두께-보정은 부직포 배치 후에 인-라인으로 또는 하나의 별도 작업 단계에서 이루어진다. 이 경우 인-라인 경화는 강-강, 강-Scappa 또는 강-실리콘과 같이 롤러 조합된 캘린더에 의해 170-225°C의 온도에서 이루어졌다. 재료들은 표 2에 열거되

어 있다. 상기 재료들의 일부분은 인-라인으로 캘린더링 되지 않았다. 다시 말해, "개방된" 상태로 진행되었고, 그 후에 비로소 추가의 제조 단계에서 170-220°C의 온도에서 열적으로 재고정되었다. 상기 재료들은 표 3에 열거되어 있다. 모든 재료들의 선형 압력은 60-70 N/mm의 범위에 있었다.

실시예 5-6: 아크릴레이트-결합제에 의해 열적으로 고정된 다음에 180°C의 온도 및 80 N/mm의 선형 압력에서 캘린더링 된, 폴리아크릴니트릴-섬유(섬유-섬도 < 1.0 dtex)로 이루어진 습식 부직포 재료. 단위 면적당 중량 및 두께는 표 1을 참조.

실시예 7: 단위 면적당 중량이 15 g/m²이고 두께가 19 μm인, 열적으로 경화된 다음에 캘린더링 된 폴리에스테르-건식 부직포 재료(드래프팅 된 및 드래프팅 되지 않은 폴리에스테르-섬유(섬유 섬도는 각각 < 1.5 dtex); 225°C의 온도 및 80 N/mm의 선형 압력에서 캘린더링 됨)

실시예 8: 단위 면적당 중량이 15 g/m²이고 두께가 18 μm인, 열적으로 경화된 다음에 캘린더링 된 폴리아미드-건식 부직포 재료(PA66- 및 PA66/PA6-2성분-섬유; 섬유 섬도는 1.0 또는 1.7 dtex); 230°C의 온도 및 80 N/mm의 선형 압력에서 캘린더링 됨)

비교 실시예 1: 그 다음에 215°C의 온도 및 80 N/mm의 선형 압력에서 캘린더링 된(단위 면적당 중량은 14 g/m²이고 두께는 20 μm임), 폴리에스테르로 이루어진 스펀 본디드 부직포 재료(섬유 직경은 대략 8 μm)

실시예 9: 그 다음에 135°C의 온도 및 70 N/mm의 선형 압력에서 캘린더링 된(단위 면적당 중량은 8 g/m²이고 두께는 18 μm임), 2성분-폴리올레핀-섬유로 이루어진 스펀 본디드 부직포 재료(PP 및 Co-PP; 섬유 직경은 대략 10 μm; 그에 상응하게 섬도는 대략 1.0)

실시예 10: 그 다음에 20 N/mm의 선형 압력 및 130°C의 온도에서 캘린더링 되고(단위 면적당 중량: 12 g/m²; 두께: 20 μm), 섬유 직경이 2 내지 3 μm이며, 펠트블로운-기술로 제조된, PP로 이루어진 스펀 본디드 부직포 재료

비교 실시예 2: 그 다음에 235°C의 온도 및 80 N/mm의 선형 압력에서 캘린더링 된(단위 면적당 중량은 14 g/m²이고 두께는 28 μm임), 150 μm 두께의 폴리에스테르-네트

비교 실시예 3: 그 다음에 135°C의 온도 및 50 N/mm의 선형 압력에서 캘린더링 되고(단위 면적당 중량은 16 g/m²이고 두께는 30 μm임), 약 50 μm의 실 두께를 갖는 180 μm 두께의 폴리프로필렌-네트

비교 실시예 4: 그 다음에 138°C의 온도 및 50 N/mm의 선형 압력에서 캘린더링 되고(단위 면적당 중량은 10 g/m²이고 두께는 20 μm임), 약 20 μm의 실 두께를 갖는, 120 μm 두께의 그물코(mesh)가 미세한 폴리프로필렌-네트

단위 면적당 중량의 결정:

재료들의 단위 면적당 중량은 EN 29073 T1에 따라 결정되었다.

두께의 결정:

재료들의 두께는 EN 20534를 모범으로 하여 결정되었다(테스트 스탬프의 측정 압력은 10 kPa이고, 2 cm²의 테스트 면상에 제공됨).

기계적인 강도의 결정:

제작 재료들의 최고 인장력(HZK)은 EN 29073 T3에 따라 결정되었다.

기공 직경의 결정:

평균 기공 직경 및 최대 기공 직경("버블 포인트(bubble point)")은 규정 ASTM E 1294(Coulter Porometer)에 따라 결정되었다.

표 1: 다양한 제조 기술의 초박 부직포 재료의 데이터 비교

| 실시에 번호 | 제조 방식 | 중합체 | 단위 면적당 중량 (g/m ²) | 두께 (μm) | 최고 인장력 (N/5 cm) | 최고 인장력-팽창율 (%) | 평균 기공 직경 | 최대 기공 직경 | 기공성 (%) |
|--------|--------|--------------|-------------------------------|---------|-----------------|----------------|----------|----------|---------|
| 1 | 습식 | PO | 13 | 20 | 45 | 25 | 70 | 90 | 45 |
| 2 | 습식 | PES | 12 | 20 | 30 | 12 | 50 | 65 | 57 |
| 3 | 습식 | PES | 10 | 16 | 28 | 10 | 38 | 61 | 55 |
| 4 | 습식 | PES | 8 | 12 | 25 | 10 | 42 | 67 | 52 |
| 5 | 습식 | PAN + 아크릴레이트 | 12 | 20 | 27 | 12 | 13 | 20 | 48 |
| 6 | 습식 | PAN + 아크릴레이트 | 10 | 18 | 20 | 14 | 43 | 65 | 52 |
| 7 | 건식 | PES | 15 | 19 | 50 | 24 | 90 | 180 | 44 |
| 8 | 건식 | PA | 15 | 18 | 26 | 27 | 160 | 260 | 27 |
| VG1 | 스펀 본디드 | PES | 14 | 20 | 12 | 78 | 200 | 400 | 50 |
| 9 | 스펀 본디드 | PP + CoPP | 8 | 18 | 22 | 27 | 190 | 350 | 51 |
| 10 | 멜트 블로운 | PP | 12 | 20 | 22 | 15 | 10 | 15 | 34 |
| VG2 | 네트 | PES | 14 | 28 | 45 | 38 | 1600 | 2000 | 64 |
| VG3 | 네트 | PP | 16 | 30 | 75 | 85 | 1200 | 1400 | 41 |
| VG4 | 네트 | PP | 10 | 20 | 24 | 150 | 650 | 900 | 45 |

앞의 실시예들은 하기의 제조 공정들이 한 가지 재료의 제조를 위해 우수하게 적합하다는 것을 보여주며, 이와 같은 내용은 전술한 요구 조건들에 상응한다:

- 인-라인 또는 추후 캘린더링 된 습식 부직포
- 인-라인 또는 추후 캘린더링 된 건식 부직포
- 2성분-섬유로 제조된 다음에 열적으로 경화되는 스펀 본디드 부직포
- 그 다음에 캘린더링 되는 멜트블로운 부직포 재료

발명의 효과

본 발명에 의해서는, 지지체 박편과 같은 보조 수단을 사용하지 않고서도 처리될 수 있을 정도로 충분히 기계적으로 안정적일 뿐만 아니라 분리기 재료로서 전기 화학적인 셀에 사용될 수도 있는 초박 부직포 재료를 제공할 수 있는 제조 방법이 제시되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학적 및/또는 열적으로 결합되고, 적어도 한 가지 방향으로의 최고 인장력이 적어도 15 N/5 cm이며, 상기 방향으로의 최고 인장력 팽창율이 최고 35%이고, 기공성이 적어도 25 %이며, 두께가 30 μm 이하인, 부직포 재료.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

두께가 최고 20 μm 인, 부직포 재료.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

제조시 2성분 섬유가 사용된 습식 부직포 재료, 카아딩 된 스택 섬유 부직포 재료, 멜트블로운-부직포 재료, 그리고 스펀 본디드 부직포 재료가 다루어지는 것을 특징으로 하는, 부직포 재료.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아크릴니트릴, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리술폰, 탄소, 유리 및 그들의 혼합물로 구성된 부류로부터 선택되는 섬유를 함유하는 것을 특징으로 하는, 부직포 재료.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

결합 섬유, 용융 접착제 및/또는 화학적 결합제를 사용하여 결합되는 것을 특징으로 하는, 부직포 재료.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

기공성이 적어도 40%인 것을 특징으로 하는, 부직포 재료.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

최대 기공 직경이 500 μm 이고, 특별히는 300 μm 미만인 것을 특징으로 하는, 부직포 재료.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

최대 기공 직경이 평균 기공 직경의 최고 2.5배인 것을 특징으로 하는, 부직포 재료.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

최소 평균 기공 직경이 0.5 μm 보다 크고, 특별히는 1.0 μm 보다 큰 것을 특징으로 하는, 부직포 재료.

청구항 10.

i) 공지된 습식- 또는 건식 부직포 형성 방법 또는 제 5 항에 따른 스핀 본디드 방법에 의해 3 내지 25 g/m^2 까지의 단위 면적당 중량을 갖는 부직포 재료를 제조하는 단계, 및

ii) 부직포 재료를 경화시키고 두께를 감소시키기 위해, 상기 부직포 재료를 캘린더링 하는 단계를 포함하는, 제 1 항에 따른 부직포 재료의 제조 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

열적 경화 및 보정이 부직포 결합 장치 내에서 (인-라인) 이루어지거나 또는 별도의 한 단계에서 동일한 재료, 바람직하게는 강 또는 그에 필적할만한 고합금 제작 재료로 이루어진 2개 롤러의 조합으로 구성된 캘린더에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 12.

제 10 항에 있어서,

열적 경화 및 보정이 부직포 형성 장치 내에서 (인-라인) 이루어지거나 또는 별도의 한 단계에서 상이한 경도의 재료, 바람직하게는 강 또는 그에 필적할만한 고합금 제작 재료 및 열적으로 안정적인 플라스틱으로 이루어진 2개 롤러의 조합으로 구성된 캘린더에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 13.

제 10 항에 있어서,

바람직하게 기상-불화, 플라즈마 처리에 의해서, 술폰화에 극성 유기 그룹을 접목함으로써 또는 중합체 용융물에 친수성 용융 첨가물을 첨가함으로써 부직포 재료의 표면이 영구-친수성으로 제공되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 14.

제 1 항에 따른 부직포 재료를 전기 화학적 셀 또는 에너지 저장기, 특히 배터리, 축전지, 콘덴서 및/또는 연료 전지에 분리기-재료 또는 분리기-캐리어-재료로서 사용하는, 부직포 재료의 용도.

청구항 15.

제 1 항에 따른 부직포 재료를 필터에 적용하기 위한 박막용 캐리어-재료로서 사용하는, 부직포 재료의 용도.