



(21)申請案號：105107275

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 10 日

(51)Int. Cl.：

B32B9/00 (2006.01)**B32B27/32 (2006.01)****B32B5/30 (2006.01)****C08J9/36 (2006.01)****C09D1/00 (2006.01)****C09D7/12 (2006.01)****C09D5/00 (2006.01)****H01M2/16 (2006.01)**

(30)優先權：2015/03/12 日本

2015-049811

(71)申請人：捷恩智股份有限公司 (日本) JNC CORPORATION (JP)

日本

捷恩智石油化學股份有限公司 (日本) JNC PETROCHEMICAL CORPORATION

(JP)

日本

(72)發明人：坂本和之 SAKAMOTO, KAZUYUKI (JP)；福田浩一 FUKUDA, HIROKAZU (JP)；

榎本信雄 ENOKI, NOBUO (JP)；伊藤慎吾 ITOU, SHINGO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

有機-無機複合膜、其製造方法及使用其的多層耐熱隔板材料

(57)摘要

本發明的課題在於提供一種作為隔板材料有用的兼具輕量性、基材膜與耐熱層的密合性、基材膜的微多孔特性的維持的任一性質的有機-無機複合膜。本發明的有機-無機複合膜的特徵在於：其是於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面設置含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層而成，且滿足以下的全部條件 (A)、(B)、(C)。條件 (A)： $a \leq 1.5$ (a ：耐熱層的密度 ($\text{g/m}^2 / \mu\text{m}$))、條件 (B)： $12.74 \leq b$ (b ：基材膜與耐熱層的剝離強度 (N))、條件 (C)： $c \leq 20$ (c ：表示藉由以下的式求出的通氣度變化率 (%))。通氣度變化率 (%) = $|(\text{有機-無機複合膜的通氣度}) - (\text{基材膜的通氣度})| \div (\text{基材膜的通氣度}) \times 100$)



申請日: 105. 3. 10

201634266

【發明摘要】

IPC分類:

【中文發明名稱】有機-無機複合膜及使用其的多層耐熱隔板材料

B32B9/00(2006.01)
B32B27/32(2006.01)
B32B5/30(2006.01)
C08J9/36(2006.01)
C09D1/00(2006.01)
C09D7/12(2006.01)
C09D5/00(2006.01)
H01M2/16(2006.01)

【中文】

本發明的課題在於提供一種作為隔板材料有用的兼具輕量性、基材膜與耐熱層的密合性、基材膜的微多孔特性的維持的任一性質的有機-無機複合膜。本發明的有機-無機複合膜的特徵在於：其是於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面設置含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層而成，且滿足以下的全部條件 (A)、(B)、(C)。條件 (A)： $a \leq 1.5$ (a：耐熱層的密度 ($\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$))、條件 (B)： $12.74 \leq b$ (b：基材膜與耐熱層的剝離強度 (N))、條件 (C)： $c \leq 20$ (c：表示藉由以下的式求出的通氣度變化率 (%))。通氣度變化率 (%) = $|(\text{有機-無機複合膜的通氣度}) - (\text{基材膜的通氣度})| \div (\text{基材膜的通氣度}) \times 100$

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】有機-無機複合膜及使用其的多層耐熱隔板材料

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種有機-無機複合膜、其製造方法、及使用該有機-無機複合膜的多層耐熱隔板材料。

【先前技術】

【0002】 一直以來將藉由被稱為濕式法或乾式法的方法來將含有聚乙烯、聚丙烯等樹脂的膜微多孔化而得者用作作為電池隔板的材料的微多孔膜。伴隨著近年來對電池的安全性、耐熱性的要求的提高，多層耐熱隔板材料逐漸利用在樹脂製微多孔膜中設置有含有無機耐熱性粒子的耐熱層的有機-無機複合膜。此種多層耐熱隔板材料因耐熱性增加，而對提高電池的安全性有所貢獻。然而，實際上存在有機-無機複合膜所特有的問題點。

【0003】 第一，隔板材料每單位長度的重量增加。由於耐熱層大量含有氧化鋁、二氧化矽等金屬氧化物類，因此其密度遠大於作為基材的樹脂製微多孔膜（以下稱為基材膜）的密度。雖然耐熱層的厚度很小，但隔板的每單位長度的重量會因設置耐熱層而確實地增加。該情況對於近年的電池的輕量化而言欠佳。

【0004】 第二，有基材膜的離子傳導性因耐熱層而受到影響的可能性。通常，耐熱層是將含有無機耐熱粒子、黏合劑、溶劑的耐熱層劑塗佈於基材膜並加以乾燥、固化而形成。因耐熱層附著於

基材膜的表面與接近表面的部分，貫通微多孔膜的空間的形態有變化的可能性。因此，於包含耐熱層與基材膜的多層耐熱隔板材料中，有無法維持基材膜本來具有的優異的離子傳導性的可能性。

【0005】 第三，難以使基材膜與耐熱層互相牢固地密合。用作無機耐熱粒子的填料與聚烯烴等基材膜的親和性低。因此，為了使金屬氧化物等填料與聚烯烴等基材膜密合，而於耐熱層中調配對無機耐熱粒子與基材膜的兩者具有適度的親和性的黏合劑。然而，無機耐熱粒子、黏合劑、基材膜的互相的結合力有限。另外，為了獲得高耐熱性，必須使無機耐熱粒子以充分的濃度分散於耐熱層中，但難以使大量無機耐熱粒子均勻地分散於黏合劑中。因此，使含有大量無機耐熱粒子的黏合劑與基材膜牢固地密合的情況存在極限。

【0006】 尚未獲得可克服全部所述的問題點的有機-無機複合膜，即尚未獲得輕量性、基材膜的微多孔特性的維持、基材與耐熱層的密合性均平衡性良好地優異的有機-無機複合膜。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]國際公開第 2014/030507 號手冊

[專利文獻 2]國際公開第 2012/124093 號手冊

[專利文獻 3]日本專利特開 2013-163806 號公報

[專利文獻 4]國際公開第 2012/029699 號手冊

[專利文獻 5]日本專利特開 2013-14017 號公報

【0008】 例如，專利文獻 1~5 中記載有電池隔板用的包含基材膜與耐熱層的多層膜。專利文獻 1、2 中對耐熱層的密合性有所記載，但未記載耐熱層的密度、多層膜的輕量化、基材膜的微多孔特性的維持。專利文獻 3、4 中關注耐熱層的剝離強度、基材膜的通氣性的變化，但未記載多層膜的輕量化。專利文獻 5 中對多層膜的輕量化有所記載，但未記載基材膜的微多孔特性的維持、基材與耐熱層的密合性。由此，目前為止尚未對兼具輕量性、基材膜的微多孔特性的維持、基材與耐熱層的密合性的所有特性的隔板材料進行充分研究。

【發明內容】

【0009】 [發明所欲解決之課題]

因此，本發明的發明者為了獲得平衡性良好地具備輕量性、基材膜的微多孔特性的維持、基材與耐熱層的密合性的多層耐熱隔板材料用的有機-無機複合膜而進行了銳意研究。

[解決課題之手段]

【0010】 其結果，藉由設置特定的條件，而成功地選擇性地製造所述平衡性優異的有機-無機複合膜。

【0011】 即，本發明為以下者。

[1]一種有機-無機複合膜，其特徵在於：其是於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面設置含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層而成，且滿足以下的全部條件 (A)、(B)、(C)。

條件 (A) : $a \leq 1.5$

(式中, a 為耐熱層的密度, 以面積 1 m^2 、厚度 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 的耐熱層的單位體積的重量 ($\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$) 表示)

條件 (B) : $12.74 \leq b$

(式中, b 為藉由以下的測定法獲得的基材膜與耐熱層的剝離強度 (N)。

剝離強度 b 的測定法: 按照以下的 (1)、(2)、(3)、(4) 的順序進行操作。

(1) 對有機-無機複合膜的耐熱層貼附雙面膠帶。

(2) 將牛皮紙貼附於雙面膠帶未密合於耐熱層的面。

(3) 藉由拉伸試驗機的夾頭分別夾持有機-無機複合膜與牛皮紙的一端。

(4) 藉由拉伸試驗機以拉伸速度 $500 \text{ mm}/\text{分鐘}$ 拉開夾頭, 將耐熱層與基材膜發生界面剝離的時點的最大應力 (N) 設為剝離強度 b)

條件 (C) : $c \leq 20$

(式中, c 表示藉由以下的式求出的通氣度變化率 (%))。

通氣度變化率 (%) = $\frac{|(\text{有機-無機複合膜的通氣度}) - (\text{基材膜的通氣度})|}{(\text{基材膜的通氣度})} \times 100$

[2]如所述[1]項所述的有機-無機複合膜，其中聚烯烴製微多孔膜含有使以烯烴作為主體的單體進行聚合而得的聚合物。

[3]如所述[2]項所述的有機-無機複合膜，其中使以烯烴作為主體的單體進行聚合而得的聚合物為丙烯均聚物、或使丙烯與選自乙烯及碳數 4~8 的 α -烯烴中的至少一種進行共聚合而得的以丙烯作為主成分的聚合物。

[4]如所述[1]至[3]中任一項所述的有機-無機複合膜，其中無機耐熱粒子為具有 0.2 μm 以下的平均粒徑的無機填料。

[5]如所述[4]項所述的有機-無機複合膜，其中無機填料為選自二氧化矽、水鋁石、氧化鋁中的至少一種。

[6]如所述[1]至[5]中任一項所述的有機-無機複合膜，其中黏合劑為含氟樹脂。

[7]一種有機-無機複合膜的製造方法，其製造如所述[1]至[6]中任一項所述的有機-無機複合膜，且所述製造方法包括：於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面塗敷含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層劑，繼而對該耐熱層加以乾燥、固化的步驟。

[8]一種多層耐熱隔板材料，其包含如所述[1]至[6]中任一項所述的有機-無機複合膜。

[發明的效果]

【0012】 本發明的有機-無機複合膜具有高耐熱性，同時比現有者更為輕量。並且基材膜與耐熱層的密合性良好。進而，即便在與耐熱層相接的狀態下，亦可良好地維持基材膜的微多孔特性。目前為止尚無欲選擇性地製造此種有機-無機複合膜的嘗試，亦未見此種有機-無機複合膜的使用例。因此，本發明的有機-無機複合膜於兼具耐熱性、輕量性、基材膜與耐熱層的密合性、基材膜的微多孔性的維持方面屬新穎，就具備現有者尚未視為目標的新的優勢方面屬進步。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0013】 本發明的有機-無機複合膜的特徵在於：其是於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面設置含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層而成，且滿足以下的全部條件（A）、（B）、（C）。

條件（A）： $a \leq 1.5$

（式中， a 為耐熱層的密度，以面積 1 m^2 、厚度 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 的耐熱層的單位體積的重量（ $\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$ ）表示）

條件（B）： $12.74 \leq b$

(式中，b 為藉由以下的測定法獲得的基材膜與耐熱層的剝離強度 (N)。

剝離強度 b 的測定法：按照以下的 (1)、(2)、(3)、(4) 的順序進行操作。

(1) 對有機-無機複合膜的耐熱層貼附雙面膠帶。

(2) 將牛皮紙貼附於雙面膠帶未密合於耐熱層的面。

(3) 藉由拉伸試驗機的夾頭分別夾持有機-無機複合膜與牛皮紙的一端。

(4) 以拉伸速度 500 mm/分鐘拉開拉伸試驗機的夾頭，將耐熱層與基材膜發生界面剝離的時點的最大應力 (N) 設為剝離強度 b)

條件 (C): $c \leq 20$

(式中，c 表示藉由以下的式求出的通氣度變化率 (%))。

通氣度變化率 (%) = $|(\text{有機-無機複合膜的通氣度}) - (\text{基材膜的通氣度})| \div (\text{基材膜的通氣度}) \times 100$

【0014】 [基材膜]

本發明所使用的基材膜為聚烯烴製微多孔膜。作為本發明所

使用的基材膜的原料的聚烯烴是使以烯烴作為主體的單體進行聚合而得的聚合物。聚烯烴可為僅由烯烴單體聚合而成的聚合物，若以烯烴單體作為主體、即作為主成分，則亦可為含有烯烴單體以外的其他單體聚合而成的聚合物。作為烯烴單體，可利用碳數 2～10 的直鏈狀烯烴單體、2-甲基丙烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等碳數 4～8 的支鏈狀烯烴單體。作為其他單體，可併用苯乙炔類、二烯類。代表性的聚烯烴為被稱為聚乙烯、聚丙烯的聚合物。聚乙烯是以乙烯作為主成分的聚合物，例如，可列舉乙烯均聚物、使乙烯與選自碳數 3～8 的 α -烯烴中的至少一種（共聚單體）進行共聚合而得的以乙烯作為主成分的聚合物。聚丙烯是以丙烯作為主成分的聚合物，例如，可列舉丙烯均聚物、使丙烯與選自乙烯及碳數 4～8 的 α -烯烴中的至少一種（共聚單體）進行共聚合而得的以丙烯作為主成分的聚合物。只要基材膜滿足特定的拉伸率條件，則所述共聚單體的含量可處於任意範圍。

【0015】 只要本發明的有機-無機複合膜滿足所述(A)、(B)、(C)的條件，則本發明所使用的基材膜可為任意者。本發明所使用的基材膜的原料較佳為高結晶性且高熔點的聚丙烯。尤佳的聚丙烯的熔流速率（MFR（melt mass-flow rate），於依照 JIS K6758（230℃，21.18 N）的條件下測定）為 0.1 g/10 分鐘～1.0 g/10 分鐘，熔點為 150℃～170℃。

【0016】 作為本發明所使用的基材膜的原料的聚烯烴較佳為高結晶性且高熔點的聚丙烯。尤佳的聚丙烯為如下聚合物，所述聚

合物以丙烯作為主成分，熔流速率（MFR，於依照 JIS K6758（230℃，21.18 N）的條件下測定）為 0.1 g/10 分鐘～1.0 g/10 分鐘，熔點為 150℃～170℃，且可任意含有選自乙烯及碳數 4～8 的 α -烯烴中的至少一種。

【0017】 可於所述聚烯烴中調配結晶成核劑、填充劑等添加劑。只要本發明的有機-無機複合膜滿足所述（A）、（B）、（C）的條件，則添加劑的種類及量並無限制。

【0018】 [基材膜的製造]

作為本發明的基材膜，較佳為因不使用有機溶劑而於成本方面有利的藉由所謂的乾式法所製造的聚烯烴製微多孔膜。作為此種聚烯烴製微多孔膜，尤佳為藉由包括以下的製膜步驟、熱處理步驟、冷延伸步驟、熱延伸步驟、鬆弛步驟的乾式法所製造的孔隙率為 45%以上的微多孔膜。

【0019】 （製膜步驟）

製膜步驟是將原料擠出成形而製作原片膜的步驟。將原料聚烯烴向擠出機供給，於原料聚烯烴的熔點以上的溫度下對其進行熔融混煉，自安裝於擠出機的前端的模頭將含有原料聚烯烴的膜擠出。所使用的擠出機並無限定。作為擠出機，例如，可使用單軸擠出機、雙軸擠出機、串列型擠出機中任一者。所使用的模頭只要為用於膜成形者，則可使用任一者。作為模頭，例如，可使用各種 T 型模頭。原片膜的厚度、形狀並無特別限定。較佳為模唇間距與原片膜厚度的比（牽伸比）為 100 以上，進而較佳為 150

以上。較佳為原片膜的厚度為 $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $15\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0020】（熱處理步驟）

熱處理步驟是對結束製膜步驟的原片膜進行熱處理的步驟。於較原料聚烯烴的熔點低 $5^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ 、較佳為低 $10^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 的溫度下，對原片膜施加長度方向的特定張力。較佳的張力為原片膜的長度成為超過 1.0 倍且為 1.1 倍以下的大小。

● 【0021】（冷延伸步驟）

冷延伸步驟是於相對較低的溫度下將結束熱處理步驟的原片膜延伸的步驟。延伸溫度為 $-5^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ ，較佳為 $5^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 。延伸倍率於長度方向上為 $1.0 \sim 1.1$ ，較佳為 $1.00 \sim 1.08$ ，進而較佳為 1.02 以上且小於 1.05。但延伸倍率大於 1.0 倍。延伸方法並無限制。可使用輥延伸法、拉幅機延伸法等公知的方法。延伸的階段數可任意設定。可為 1 段延伸，亦可經由多個輥進行 2 段以上的延伸。藉由冷延伸步驟，構成原片膜的聚丙烯系聚合物的分子進行配向。其結果，可獲得具有分子鏈密集的片層部、及片層間的分子鏈稀疏的區域（裂紋）的延伸膜。

● 【0022】（熱延伸步驟）

熱延伸步驟是於相對較高的溫度下將結束冷延伸步驟的延伸膜延伸的步驟。延伸溫度為較聚丙烯系聚合物的熔點低 $5^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ 的溫度，較佳為較原料聚烯烴系聚合物的熔點低 $10^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 的溫度。延伸倍率在長度方向上為 1.5 倍 $\sim$ 4.5 倍，較佳為 2.0 倍 $\sim$ 4.0

倍。延伸方法並無限制。可使用輥延伸法、拉幅機延伸法等公知的方法。延伸的階段數可任意設定。可為 1 段延伸，亦可經由多個輥進行 2 段以上的延伸。藉由熱延伸步驟，冷延伸步驟所產生的裂紋被拉伸而於延伸膜產生孔隙。

【0023】（鬆弛步驟）

鬆弛步驟是為了防止結束熱延伸步驟的延伸膜的收縮而使膜鬆弛的步驟。鬆弛溫度為較熱延伸步驟的延伸溫度略高的溫度，通常為 $0^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ 的高溫度。鬆弛的程度可以結束步驟 4 的延伸膜的長度最終成為 0.7 倍 $\sim$ 1.0 倍的方式進行調整。由此完成本發明所使用的基材膜。最終的基材膜的厚度為 $15\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ ，較佳為 $15\text{ }\mu\text{m} \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0024】[耐熱層]

於所述基材膜的至少單面形成無機耐熱層。無機耐熱層是藉由將含有無機耐熱粒子、黏合劑、溶劑的耐熱層劑塗佈於基材膜並將塗敷液乾燥、固化而形成。

【0025】（無機耐熱粒子）

作為無機耐熱粒子，可利用高熔點、絕緣性高、電化學穩定的無機物。此種無機耐熱粒子是具有 200°C 以上的熔點的通常被稱為無機填料的無機粒子。本發明所使用的無機耐熱粒子的平均粒徑為 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以下。於本發明中，作為無機耐熱粒子，可使用：氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、鈦酸鋇等金屬氧化物類；氫氧化鋁、氫氧化鎂等金屬氫氧

化物類；水鋁石、滑石、高嶺土、沸石、磷灰石、禾樂石、葉蠟石、蒙脫石、絹雲母、雲母、鎂鋁蛇紋石、膨潤土、矽酸鈣、矽酸鎂等黏土系礦物類。亦可使用含有多種無機耐熱粒子的混合物。較佳的無機耐熱粒子為選自氧化鋁、二氧化矽、水鋁石中的一種以上。

【0026】（黏合劑）

黏合劑作為基材與無機耐熱粒子的結著劑而發揮功能。作為黏合劑，可使用聚烯烴、含氟樹脂、橡膠、彈性體、纖維素類、水溶性樹脂等各種樹脂。其中，較佳的黏合劑為聚四氟乙烯類（Polytetrafluoroethylene，PTFE）、乙烯-四氟乙烯（Ethylene tetrafluoroethylene，ETFE）、聚氟乙烯（Polyvinyl fluoride，PVF）、聚氯三氟乙烯（Chlorotrifluoroethylene，CTFE）、及聚偏二氟乙烯（Polyvinylidene fluoride，PVDF）或該些的共聚物等含氟樹脂，更佳為聚偏二氟乙烯（PVDF）及其共聚物。

【0027】 無機耐熱粒子與黏合劑的量比例（無機耐熱粒子：黏合劑，重量比）通常處於 40：60～98：2 的範圍，較佳為 50：50～95：5 的範圍，更佳為 60：40～90：10 的範圍。通常於無機耐熱層劑中添加溶劑。作為溶劑，可使用水或丙酮、N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷等極性有機溶劑。除了無機耐熱粒子與黏合劑以外，亦可視需要於所述無機耐熱層劑中調配分散劑、抗菌劑、防鏽劑等添加劑。

【0028】（耐熱層劑的製備）

將如上所述的無機耐熱粒子、黏合劑、溶劑、添加劑等原料混合、攪拌而製備無機耐熱層劑。只要無機耐熱粒子均勻地分散於無機耐熱層劑中，則混合、攪拌的機構並無限制。通常使用均質器、珠磨機、及噴射磨機。

【0029】 [有機-無機複合膜的製造]

於基材膜的至少單面塗敷耐熱層劑。塗敷機構並無限定。例如，只要為將液狀物塗佈為平面膜狀的機構，則可使用凹版印刷塗佈機、微型凹版印刷塗佈機、模塗機、刮刀式塗佈機等的任一種。其後，將附有耐熱層劑的基材膜搬送至乾燥機，將耐熱層劑乾燥而形成耐熱層。乾燥溫度設為耐熱層劑中的溶劑會揮發但基材膜的熱劣化受到抑制的溫度。較佳的乾燥溫度為 70℃ 以上，進而較佳的乾燥溫度為 80℃ ~ 120℃。耐熱層劑伴隨乾燥發生固化，從而完成耐熱層。設置於基材膜的一面的耐熱層劑的厚度通常處於 1 μm ~ 10 μm 的範圍，較佳為 1.5 μm ~ 6.0 μm 的範圍，更佳為 2.5 μm ~ 5.0 μm 的範圍。

【0030】 [有機-無機複合膜]

本發明的有機-無機複合膜是使用在所述的條件下獲得的基材膜與耐熱層劑，藉由所述方法於基材膜的至少單面設置耐熱層者，並且滿足以下的條件 (A)、(B)、(C) 的有機-無機複合膜。因此，基材膜、耐熱層劑的組成、耐熱層的厚度、耐熱層與基材膜的組合是以最終獲得的有機-無機複合膜滿足條件 (A)、(B)、(C) 的方式而選擇。

【0031】 [條件 (A)]

本發明的耐熱層滿足以下的條件 (A)。

條件 (A) $a \leq 1.5$

(式中, a 為耐熱層的密度, 以面積 1 m^2 、厚度 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 的耐熱層的單位體積的重量 ($\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$) 表示)

較佳為 $a \leq 1.4$, 進而較佳為 $a \leq 1.3$ 。

【0032】 [條件 (B)]

本發明的耐熱層滿足以下的條件 (B)。

條件 (B) $12.74 \leq b$

(式中, b 為藉由以下的測定法測定而得的基材膜與耐熱層的剝離強度 (N)。

剝離強度 b 的測定法: 按照以下的 (1)、(2)、(3)、(4) 的順序進行操作。

- (1) 對有機-無機複合膜的耐熱層貼附雙面膠帶。
- (2) 將牛皮紙貼附於雙面膠帶未密合於耐熱層的面。
- (3) 藉由拉伸試驗機的夾頭分別夾持有機-無機複合膜與牛皮紙的一端。

- (4) 以拉伸速度 $500 \text{ mm}/\text{分鐘}$ 拉開拉伸試驗機的夾頭, 將耐

熱層與基材膜發生界面剝離的時點的最大應力 (N) 設為剝離強度

b)

較佳為 $14.7 \leq b$ ，更佳為 $24.5 \leq b$ ，最佳為 $29.4 \leq b$ 。

【0033】 [條件 (C)]

本發明的耐熱層滿足以下的條件 (C)。

條件 (C) $c \leq 20$

(式中，c 表示藉由以下的式求出的通氣度變化率 (%))。

通氣度變化率 (%) = $\frac{(\text{有機-無機複合膜的通氣度}) - (\text{基材膜的通氣度})}{(\text{基材膜的通氣度})} \times 100$

c 為 0% 是指單獨的基材膜表現出的通氣度不因耐熱層的形成而變化。其表示可期待即便為有機-無機複合膜亦可維持基材膜所具有的微多孔特性。較佳為 $c \leq 15$ ，進而較佳為 $c \leq 10$ 。

【0034】 所完成的有機-無機複合膜通常製作為將數十米至數千米的長度的膜捲繞於 1 根卷芯而成的原片輥。於將本發明的有機-無機複合膜加工為隔板的情形時，成為視需要將有機-無機複合膜裁斷為適合使用其的隔板的寬度後將其捲繞於新的卷芯而成的製品輥。其後，將有機-無機複合膜的輥包裝、保管、出貨，而加工為所需的製品。

【0035】 於將本發明的有機-無機複合膜用於耐熱性多層隔板的情形時，理想的是有機-無機複合膜的耐熱性更高。於以下文所述的實施例所使用的 150℃ 熱收縮率 (%) 評價隔板材料的耐熱性的情形時，本發明的有機-無機複合膜的該熱收縮率為 10% 以下。該程度的熱收縮率處於隔板材料所容許的範圍。

[實施例]

【0036】 [實施例 1]

(基材膜的製造)

(原料) 作為原料，使用依照 JIS K6758 (230℃，21.18 N) 測定而得的熔流速率 (MFR) 為 0.5 g/10 分鐘、熔點為 165℃ 的丙烯均聚物。(製膜) 將經單軸擠出機熔融混煉的原料以牽伸比 206 自 T 模頭擠出，而製造原片膜。(熱處理) 於 30℃ 下將原片膜沿長度方向冷延伸為 1.03 倍。(熱延伸) 於 230℃ 下將所得的延伸膜沿長度方向熱延伸為 2.8 倍。(鬆弛) 以所得的延伸膜的長度成為原長度的約 90% 的方式使其鬆弛。由此獲得厚度為 20 μm 的基材膜。所得的基材膜的通氣度為 240 sec/100 ml。

【0037】 (耐熱層劑的製備)

使用二氧化矽 (艾羅西爾 (AEROSIL) MOX80，平均粒徑 0.1 μm) 作為無機耐熱粒子。使用偏二氟乙烯共聚物 (簡稱「co-PVDF」) (阿科瑪 (Arkema) 股份有限公司製造的奇奈爾 (Kyner) 2801) 作為黏合劑。於作為溶劑的 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 中添加無機耐熱粒子 (重量濃度 8%) 與黏合劑 (重量濃度 4%)，

使用分散器以轉數 500 rpm 攪拌 1 小時。使用高壓處理裝置（吉田機械興業股份有限公司製造的奈米法特爾（Nanovater）），以 200 MPa 的處理壓將所得的漿料處理 5 次並加以混合。由此獲得無機耐熱粒子與黏合劑均勻分散的無機耐熱層劑。

【0038】（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 3.5 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $4.7 \mu\text{m}$ ，膜整體的厚度為 $24.7 \mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0039】（藉由條件（A）進行的評價）

所得的有機-無機複合體的耐熱層的密度為 $0.74 \text{ g/m}^2/\mu\text{m}$ ，滿足上述的條件（A）。

【0040】（藉由條件（B）進行的評價）

自所得的有機-無機複合膜切下 2 cm （寬度方向） $\times 7 \text{ cm}$ （長度方向）的小片。將雙面膠帶（住友 3M 公司製造的 PPS-10，寬度 1 cm ）的 2 cm 片貼附於所述小片的耐熱層。於雙面膠帶的未與耐熱層密合的一面貼附 2 cm （寬度） $\times 7 \text{ cm}$ （長度）的牛皮紙的小片。藉由拉伸試驗機的夾頭分別夾持有機-無機複合膜的一端與牛皮紙的一端。以拉伸速度 500 mm/分鐘 拉伸夾頭，獲得耐熱層與基材膜發生界面剝離時的最大應力作為基材膜與耐熱層的剝離強度 $b \text{ (N)}$ 。於所得的有機-無機複合膜中， b 為 14.7 N 。所得的有機-無機複合膜滿足上述的條件（B）。

【0041】（藉由條件（C）進行的評價）

所得的有機-無機複合體的通氣度為 240 sec/100 ml。該值與基材膜的通氣度一致。因此，上述的條件（C）中的通氣度變化率 c （%）為 0。該有機-無機複合膜滿足條件（C）。

【0042】（耐熱性的評價）

測定所得的有機-無機複合膜的熱收縮率。自所得的有機-無機複合膜切下 7 cm×7 cm 的正方形狀小片。於該小片的表面的任意位置確定 3 組基準點組，每組包括沿長度方向隔開 2.5 cm 的 2 點。沿寬度方向亦同樣地確定 3 組。將該小片於未懸掛荷重的狀態下於 150℃ 的恆溫槽中放置 2 小時後，測定各基準點組的 2 點間距離。於長度方向的基準點 3 組的各組中，由加熱前的 2 點間距離與加熱後的 2 點間距離的差算出熱收縮率（%）。將 3 組的平均值設為長度方向的熱收縮率（%）。對於寬度方向的基準點的 3 組，亦同樣地求出寬度方向的熱收縮率（%）。以長度方向的熱收縮率（%）與寬度方向的熱收縮率（%）中較大者作為有機-無機複合膜於 150℃ 下的熱收縮率（%）。於本樣品中，於 150℃ 下的熱收縮率為 9%。

【0043】 將實施例 1 中獲得的有機-無機複合膜的有機-無機複合體的條件（A）的耐熱層密度 a 、條件（B）的基材膜與耐熱層的剝離強度 b 、條件（C）的通氣度變化率 c 、耐熱性等示於表 1。

【0044】 [實施例 2]

（基材膜的製造）

以基材膜的厚度成為 21 μm 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

（耐熱層劑的製備）

使用水鋁石（大明化學 C01，平均粒徑 0.1 μm ）作為無機耐熱粒子，除此以外，於與實施例 1 相同的條件下製備耐熱層劑。

（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 4.1 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 3.2 μm ，膜整體的厚度為 24.2 μm 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0045】 [實施例 3]

（基材膜的製造）

以基材膜的厚度成為 21 μm 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

（耐熱層劑的製備）

使用氧化鋁（艾羅西得（AEROXIDE）AluC，平均粒徑 0.1 μm ）作為無機耐熱粒子，使用 PVDF（阿科瑪（Arkema）股份有限公司製造的奇奈爾（Kynar）HSV 500）作為黏合劑。於作為溶劑的 N-甲基吡咯啉酮（NMP）中添加無機耐熱粒子（重量濃度 9%）與黏合劑（重量濃度 3%），使用分散器以轉數 500 rpm 攪拌 1 小時後，使用與實施例 1 同樣的高壓處理裝置，以 200 MPa 的處理壓處理 1 次並加以混合。由此獲得無機耐熱粒子與黏合劑均勻分散的無機耐熱層劑。

（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 2.9 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $3.0 \text{ }\mu\text{m}$ ，膜整體的厚度為 $24.0 \text{ }\mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0046】 [實施例 4]

（基材膜的製造）

以基材膜的厚度成為 $20.5 \text{ }\mu\text{m}$ 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

（耐熱層劑的製備）

使用氧化鋁(艾羅西得(AEROXIDE)AluC, 平均粒徑 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$)作為無機耐熱粒子，使用 PVDF (阿科瑪 (Arkema) 股份有限公司製造的奇奈爾 (Kynar) HSV 500) 作為黏合劑，除此以外，以與實施例 3 同樣的方式製備耐熱層劑。

（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 3.2 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $3.2 \text{ }\mu\text{m}$ ，膜整體的厚度為 $23.7 \text{ }\mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0047】 [實施例 5]

（基材膜的製造）

以基材膜的厚度成為 $21 \text{ }\mu\text{m}$ 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

（耐熱層劑的製備）

使用氧化鋁(艾羅西得(AEROXIDE)Alu65, 平均粒徑 $0.1\ \mu\text{m}$) 作為無機耐熱粒子, 使用 PVDF (阿科瑪 (Arkema) 股份有限公司製造的奇奈爾 (Kynar) HSV 500) 作為黏合劑, 使用高壓處理裝置以 $170\ \text{MPa}$ 的處理壓處理 1 次並加以混合, 除此以外, 於與實施例 3 相同的條件下製備耐熱層劑。

(有機-無機複合膜的製造)

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 $3.0\ \text{g/m}^2$ 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中, 將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $3.0\ \mu\text{m}$, 膜整體的厚度為 $24.0\ \mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0048】 [比較例 1]

(基材膜的製造)

以基材膜的厚度成為 $16\ \mu\text{m}$ 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

(耐熱層劑的製備)

使用水鋁石 (大明化學公司製造的 C06, 平均粒徑 $0.8\ \mu\text{m}$) 作為無機耐熱粒子, 使用偏二氟乙烯均聚物商品 (阿科瑪 (Arkema) 股份有限公司製造的奇奈爾 (Kynar) HSV 500) 作為黏合劑。於作為溶劑的 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 中添加無機耐熱粒子 (重量濃度 9.6%) 與黏合劑 (重量濃度 2.4%), 使用分散器以轉數 $500\ \text{rpm}$ 攪拌 1 小時後, 使用高壓處理裝置以 $200\ \text{MPa}$ 的處理壓處理 3 次並加以混合, 除此以外, 於與實施例 1 同樣的條件下製備耐熱層劑。

(有機-無機複合膜的製造)

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 3.8 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ ，膜整體的厚度為 $18.5 \text{ }\mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0049】 [比較例 2]

(基材膜的製造)

以基材膜的厚度成為 $21 \text{ }\mu\text{m}$ 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

(耐熱層劑的製備)

使用氧化鋁 (AKP-3000，平均粒徑 $0.3 \text{ }\mu\text{m}$) 作為無機耐熱粒子，使用 PDVF (阿科瑪 (Arkema) 股份有限公司製造的奇奈爾 (Kyner) HSV 500) 作為黏合劑。將無機耐熱粒子的重量濃度設為 9%，將黏合劑的重量濃度設為 3%，將高壓處理裝置的條件設為以 200 MPa 的處理壓處理 1 次，除此以外，於與實施例 1 相同的條件下製備耐熱層劑。

(有機-無機複合膜的製造)

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 5.5 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $3.7 \text{ }\mu\text{m}$ ，膜整體的厚度為 $24.7 \text{ }\mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0050】 [比較例 3]

(基材膜的製造)

以基材膜的厚度成為 21 μm 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

（耐熱層劑的製備）

使用氧化鋁（AKP-3000，平均粒徑 0.3 μm ）作為無機耐熱粒子，使用市售的 PVDF（商品名「S6-226」）作為黏合劑，除此以外，於與比較例 2 相同的條件下製備耐熱層劑。

（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 3.3 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 1.6 μm ，膜整體的厚度為 22.6 μm 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0051】 [比較例 4]

（基材膜的製造）

以基材膜的厚度成為 21 μm 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

（耐熱層劑的製備）

使用氧化鋁（最小粒徑 0.3 μm ，最大粒徑 0.5 μm ）作為無機耐熱粒子，使用丙烯酸系市售品作為黏合劑，除此以外，於與實施例 1 相同的條件下製備耐熱層劑。

（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 6.7 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 2.8 μm ，膜整體的厚度為 23.8 μm 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0052】 [比較例 5]

(基材膜的製造)

以基材膜的厚度成為 21 μm 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

(耐熱層劑的製備)

使用氧化鋁 (最小粒徑 0.3 μm , 最大粒徑 0.6 μm) 作為無機耐熱粒子 , 使用丙烯酸系市售品作為黏合劑 , 除此以外 , 於與實施例 1 相同的條件下製備耐熱層劑。

(有機-無機複合膜的製造)

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 5.7 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中 , 將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 2.8 μm , 膜整體的厚度為 23.8 μm 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0053】 於與實施例 1 相同的條件下測定實施例 2~實施例 5、比較例 1~比較例 5 中獲得的有機-無機複合體的條件 (A) 的耐熱層密度 a、條件 (B) 的基材膜與耐熱層的剝離強度 b、條件 (C) 的通氣度變化率 c 及耐熱性等。將其結果示於表 1。

【0054】 [表 1]

	耐熱層劑				耐熱層		基材		有機-無機複合膜				條件 (C) 通氣度變化率 (%) X-Y /X*100
	無機耐熱粒子			黏合劑	厚度 (μm)	條件 (A) 密度 (g/m ² /μm)	聚丙烯製		厚度 (μm)	通氣度 (sec/100 ml) Y	耐熱性 (150℃熱收 縮率) (%)	條件 (B) 剝離強度 (N)	
	種類	品名	粒徑 (μm)				膜厚 (μm)	通氣度 (sec/100 ml) X					
實施例 1	二氧化矽	艾羅西得 (AEROSIL) MOX80	平均 0.1	co-PVDF	4.7	0.74	20.0	240	24.7	240	9	14.7	0
實施例 2	水鋁石	大明化學 C01	平均 0.1	co-PVDF	3.2	1.28	21.0	150	24.2	180	7	34.3	20
實施例 3	氮化鋁	艾羅西得 (AEROXIDE) AluC	平均 0.1	PVDF	3.0	0.97	21.0	150	24.0	140	7	37.24	7
實施例 4	氮化鋁	艾羅西得 (AEROXIDE) AluC	平均 0.1	PVDF	3.2	1.00	20.5	220	23.7	220	9	30.38	0
實施例 5	氮化鋁	艾羅西得 (AEROXIDE) Alu6S	平均 0.1	PVDF	3.0	1.00	21.0	150	24.0	140	7	35.28	7
比較例 1	水鋁石	大明化學 C06	平均 0.8	PVDF	2.5	1.52	16.0	140	18.5	200	18	12.74	43
比較例 2	氮化鋁	AKP-3000	平均 0.3	PVDF	3.7	1.49	21.0	150	24.7	130	19	0.98	13
比較例 3	氮化鋁	AKP-3000	平均 0.3	PVDF	1.6	2.06	21.0	150	22.6	130	12	9.8	13
比較例 4	氮化鋁	-	0.3~0.5	丙烯酸系樹脂	2.8	2.39	21.0	150	23.8	170	2	16.66	13
比較例 5	氮化鋁	-	0.3~0.6	丙烯酸系樹脂	2.8	2.04	21.0	150	23.8	150	7	20.58	0

【0055】 實施例 1～實施例 5 中獲得的有機-無機複合膜滿足以下 3 個條件：條件（A）：輕量性、條件（B）：基材膜與耐熱層的密合性高、條件（C）：基材膜的通氣度變化小。並且實施例 1～實施例 5 中獲得的有機-無機複合膜亦具有隔板材料所要求的耐熱性。與此相對，比較例 1～比較例 5 中獲得的有機-無機複合膜的所述條件（A）、（B）、（C）的平衡性差。比較例 1、2、3 的隔板材料所要求的基本性能、即耐熱性差。

● [產業上之可利用性]

【0056】 可知藉由本發明而成功地選擇性製造的有機-無機複合膜最終於亦維持隔板材料所要求的耐熱性的情況下兼具近年的隔板材料所要求的輕量性、基材膜與耐熱層的密合性、基材膜的微多孔特性的維持的任一性質。此種本發明的有機-無機複合膜尤其作為隔板材料而有用。

● 【符號說明】

● 【0057】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種有機-無機複合膜，其特徵在於：其是於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面設置含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層而成，且滿足以下的全部條件 (A)、(B)、(C)，

條件 (A)： $a \leq 1.5$

(式中， a 為耐熱層的密度，以面積 1 m^2 、厚度 $1 \mu\text{m}$ 的耐熱層的單位體積的重量 ($\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$) 表示)

條件 (B)： $12.74 \leq b$

(式中， b 為藉由以下的測定法獲得的基材膜與耐熱層的剝離強度 (N)，

剝離強度 b 的測定法：按照以下的 (1)、(2)、(3)、(4) 的順序進行操作，

- (1) 對有機-無機複合膜的耐熱層貼附雙面膠帶；
- (2) 將牛皮紙貼附於雙面膠帶未密合於耐熱層的面；
- (3) 藉由拉伸試驗機的夾頭分別夾持有機-無機複合膜與牛皮紙的一端；

(4) 藉由拉伸試驗機以拉伸速度 $500 \text{ mm}/\text{分鐘}$ 拉開夾頭，將耐熱層與基材膜發生界面剝離的時點的最大應力 (N) 設為剝離強

度 b)

條件 (C): $c \leq 20$

(式中, c 表示藉由以下的式求出的通氣度變化率 (%),

通氣度變化率 (%) = $\left| \left(\text{有機-無機複合膜的通氣度} \right) - \left(\text{基材膜的通氣度} \right) \right| \div \left(\text{基材膜的通氣度} \right) \times 100$)。

● 【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的有機-無機複合膜, 其中聚烯烴製微多孔膜含有使以烯烴作為主體的單體進行聚合而得的聚合物。

【第 3 項】如申請專利範圍第 2 項所述的有機-無機複合膜, 其中使以烯烴作為主體的單體進行聚合而得的聚合物為丙烯均聚物、或使丙烯與選自乙烯及碳數 4~8 的 α -烯烴中的至少一種進行共聚合而得的以丙烯作為主成分的聚合物。

● 【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的有機-無機複合膜, 其中無機耐熱粒子為具有 0.2 μm 以下的平均粒徑的無機填料。

【第 5 項】如申請專利範圍第 4 項所述的有機-無機複合膜, 其中無機填料為選自二氧化矽、水鋁石、氧化鋁中的至少一種。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的有機-無機複合膜, 其中黏合劑為含氟樹脂。

【第 7 項】一種有機-無機複合膜的製造方法, 其製造如申請專利

範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的有機-無機複合膜，且所述製造方法包括：於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面塗敷含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層劑，繼而對該耐熱層加以乾燥、固化的步驟。

【第 8 項】一種多層耐熱隔板材料，其包含如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的有機-無機複合膜。



申請日:

IPC分類:

105-5-20

【發明摘要】

【中文發明名稱】有機-無機複合膜、其製造方法及使用其的多層

耐熱隔板材料

B32B9/00(2006.01)
B32B27/32(2006.01)
B32B5/30(2006.01)
C08J9/36(2006.01)
C09D1/00(2006.01)
C09D7/12(2006.01)
C09D5/00(2006.01)
H01M2/16(2006.01)

【中文】

本發明的課題在於提供一種作為隔板材料有複數個性質的有機-無機複合膜。本發明的有機-無機複合膜的特徵在於：其是於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面設置含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層而成，且滿足以下的全部條件(A)、(B)、(C)。

條件(A)： $a \leq 1.5$ (a：耐熱層的密度 ($\text{g/m}^2/\mu\text{m}$))、條件(B)： $12.74 \leq b$ (b：基材膜與耐熱層的剝離強度 (N))、條件(C)： $c \leq 20$ (c：表示藉由以下的式求出的通氣度變化率 (%))。通氣度變化率 (%) = $|(\text{有機-無機複合膜的通氣度}) - (\text{基材膜的通氣度})| \div (\text{基材膜的通氣度}) \times 100$

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】有機-無機複合膜、其製造方法及使用其的多層耐熱隔板材料

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種有機-無機複合膜、其製造方法、及使用該有機-無機複合膜的多層耐熱隔板材料。

【先前技術】

【0002】 一直以來將藉由被稱為濕式法或乾式法的方法來將含有聚乙烯、聚丙烯等樹脂的膜微多孔化而得者用作作為電池隔板的材料的微多孔膜。伴隨著近年來對電池的安全性、耐熱性的要求的提高，多層耐熱隔板材料逐漸利用在樹脂製微多孔膜中設置有含有無機耐熱性粒子的耐熱層的有機-無機複合膜。此種多層耐熱隔板材料因耐熱性增加，而對提高電池的安全性有所貢獻。然而，實際上存在有機-無機複合膜所特有的問題點。

【0003】 第一，隔板材料每單位長度的重量增加。由於耐熱層大量含有氧化鋁、二氧化矽等金屬氧化物類，因此其密度遠大於作為基材的樹脂製微多孔膜（以下稱為基材膜）的密度。雖然耐熱層的厚度很小，但隔板的每單位長度的重量會因設置耐熱層而確實地增加。該情況對於近年的電池的輕量化而言欠佳。

【0004】 第二，有基材膜的離子傳導性因耐熱層而受到影響的可能性。通常，耐熱層是將含有無機耐熱粒子、黏合劑、溶劑的耐

熱層劑塗佈於基材膜並加以乾燥、固化而形成。因耐熱層附著於基材膜的表面與接近表面的部分，貫通微多孔膜的空間的形態有變化的可能性。因此，於包含耐熱層與基材膜的多層耐熱隔板材料中，有無法維持基材膜本來具有的優異的離子傳導性的可能性。

【0005】 第三，難以使基材膜與耐熱層互相牢固地密合。用作無機耐熱粒子的填料與聚烯烴等基材膜的親和性低。因此，為了使金屬氧化物等填料與聚烯烴等基材膜密合，而於耐熱層中調配對無機耐熱粒子與基材膜的兩者具有適度的親和性的黏合劑。然而，無機耐熱粒子、黏合劑、基材膜的互相的結合力有限。另外，為了獲得高耐熱性，必須使無機耐熱粒子以充分的濃度分散於耐熱層中，但難以使大量無機耐熱粒子均勻地分散於黏合劑中。因此，使含有大量無機耐熱粒子的黏合劑與基材膜牢固地密合的情況存在極限。

【0006】 尚未獲得可克服全部所述的問題點的有機-無機複合膜，即尚未獲得輕量性、基材膜的微多孔特性的維持、基材與耐熱層的密合性均平衡性良好地優異的有機-無機複合膜。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]國際公開第 2014/030507 號手冊

[專利文獻 2]國際公開第 2012/124093 號手冊

[專利文獻 3]日本專利特開 2013-163806 號公報

[專利文獻 4]國際公開第 2012/029699 號手冊

[專利文獻 5]日本專利特開 2013-14017 號公報

【0008】 例如，專利文獻 1～5 中記載有電池隔板用的包含基材膜與耐熱層的多層膜。專利文獻 1、2 中對耐熱層的密合性有所記載，但未記載耐熱層的密度、多層膜的輕量化、基材膜的微多孔特性的維持。專利文獻 3、4 中關注耐熱層的剝離強度、基材膜的通氣性的變化，但未記載多層膜的輕量化。專利文獻 5 中對多層膜的輕量化有所記載，但未記載基材膜的微多孔特性的維持、基材與耐熱層的密合性。由此，目前為止尚未對兼具輕量性、基材膜的微多孔特性的維持、基材與耐熱層的密合性的所有特性的隔板材料進行充分研究。

【發明內容】

【0009】 [發明所欲解決之課題]

因此，本發明的發明者為了獲得平衡性良好地具備輕量性、基材膜的微多孔特性的維持、基材與耐熱層的密合性的多層耐熱隔板材料用的有機-無機複合膜而進行了銳意研究。

[解決課題之手段]

【0010】 其結果，藉由設置特定的條件，而成功地選擇性地製造所述平衡性優異的有機-無機複合膜。

【0011】 即，本發明為以下者。

[1]一種有機-無機複合膜，其特徵在於：其是於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面設置含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層而成，且滿足以下的全部條件 (A)、(B)、(C)。

條件 (A) : $a \leq 1.5$

(式中, a 為耐熱層的密度, 以面積 1 m^2 、厚度 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 的耐熱層的單位體積的重量 ($\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$) 表示)

條件 (B) : $12.74 \leq b$

(式中, b 為藉由以下的測定法獲得的基材膜與耐熱層的剝離強度 (N))。

剝離強度 b 的測定法: 按照以下的 (1)、(2)、(3)、(4) 的順序進行操作。

- (1) 對有機-無機複合膜的耐熱層貼附雙面膠帶。
- (2) 將牛皮紙貼附於雙面膠帶未密合於耐熱層的面。
- (3) 藉由拉伸試驗機的夾頭分別夾持有機-無機複合膜與牛皮紙的一端。
- (4) 藉由拉伸試驗機以拉伸速度 $500 \text{ mm}/\text{分鐘}$ 拉開夾頭, 將耐熱層與基材膜發生界面剝離的時點的最大應力 (N) 設為剝離強度 b)

條件 (C) : $c \leq 20$

(式中，c 表示藉由以下的式求出的通氣度變化率(%)。

$$\text{通氣度變化率}(\%) = \frac{(\text{有機-無機複合膜的通氣度}) - (\text{基材膜的通氣度})}{(\text{基材膜的通氣度})} \times 100$$

[2]如所述[1]項所述的有機-無機複合膜，其中聚烯烴製微多孔膜含有使以烯烴作為主體的單體進行聚合而得的聚合物。

[3]如所述[2]項所述的有機-無機複合膜，其中使以烯烴作為主體的單體進行聚合而得的聚合物為丙烯均聚物、或使丙烯與選自乙烯及碳數4~8的 α -烯烴中的至少一種進行共聚合而得的以丙烯作為主成分的聚合物。

[4]如所述[1]至[3]中任一項所述的有機-無機複合膜，其中無機耐熱粒子為具有0.2 μm 以下的平均粒徑的無機填料。

[5]如所述[4]項所述的有機-無機複合膜，其中無機填料為選自二氧化矽、水鋁石、氧化鋁中的至少一種。

[6]如所述[1]至[5]中任一項所述的有機-無機複合膜，其中黏合劑為含氟樹脂。

[7]一種有機-無機複合膜的製造方法，其製造如所述[1]至[6]中任一項所述的有機-無機複合膜，且所述製造方法包括：於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面塗敷含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層劑，繼而對該耐熱層加以乾燥、固化的步驟。

[8]一種多層耐熱隔板材料，其包含如所述[1]至[6]中任一項

所述的有機-無機複合膜。

[發明的效果]

【0012】 本發明的有機-無機複合膜具有高耐熱性，同時比現有者更為輕量。並且基材膜與耐熱層的密合性良好。進而，即便在與耐熱層相接的狀態下，亦可良好地維持基材膜的微多孔特性。目前為止尚無欲選擇性地製造此種有機-無機複合膜的嘗試，亦未見此種有機-無機複合膜的使用例。因此，本發明的有機-無機複合膜於兼具耐熱性、輕量性、基材膜與耐熱層的密合性、基材膜的微多孔性的維持方面屬新穎，就具備現有者尚未視為目標的新的優勢方面屬進步。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0013】 本發明的有機-無機複合膜的特徵在於：其是於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面設置含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層而成，且滿足以下的全部條件（A）、（B）、（C）。

條件（A）： $a \leq 1.5$

（式中， a 為耐熱層的密度，以面積 1 m^2 、厚度 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 的耐熱層的單位體積的重量（ $\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$ ）表示）

條件 (B): $12.74 \leq b$

(式中, b 為藉由以下的測定法獲得的基材膜與耐熱層的剝離強度 (N))。

剝離強度 b 的測定法: 按照以下的 (1)、(2)、(3)、(4) 的順序進行操作。

(1) 對有機-無機複合膜的耐熱層貼附雙面膠帶。

(2) 將牛皮紙貼附於雙面膠帶未密合於耐熱層的面。

(3) 藉由拉伸試驗機的夾頭分別夾持有機-無機複合膜與牛皮紙的一端。

(4) 以拉伸速度 500 mm/分鐘拉開拉伸試驗機的夾頭, 將耐熱層與基材膜發生界面剝離的時點的最大應力 (N) 設為剝離強度 b)

條件 (C): $c \leq 20$

(式中, c 表示藉由以下的式求出的通氣度變化率 (%))。

通氣度變化率 (%) = $\left| \left(\text{有機-無機複合膜的通氣度} \right) - \left(\text{基材膜的通氣度} \right) \right| \div \left(\text{基材膜的通氣度} \right) \times 100$

【0014】 [基材膜]

本發明所使用的基材膜為聚烯烴製微多孔膜。作為本發明所使用的基材膜的原料的聚烯烴是使以烯烴作為主體的單體進行聚合而得的聚合物。聚烯烴可為僅由烯烴單體聚合而成的聚合物，若以烯烴單體作為主體、即作為主成分，則亦可為含有烯烴單體以外的其他單體聚合而成的聚合物。作為烯烴單體，可利用碳數 2～10 的直鏈狀烯烴單體、2-甲基丙烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等碳數 4～8 的支鏈狀烯烴單體。作為其他單體，可併用苯乙烯類、二烯類。代表性的聚烯烴為被稱為聚乙烯、聚丙烯的聚合物。聚乙烯是以乙烯作為主成分的聚合物，例如，可列舉乙烯均聚物、使乙烯與選自碳數 3～8 的 α -烯烴中的至少一種（共聚單體）進行共聚合而得的以乙烯作為主成分的聚合物。聚丙烯是以丙烯作為主成分的聚合物，例如，可列舉丙烯均聚物、使丙烯與選自乙烯及碳數 4～8 的 α -烯烴中的至少一種（共聚單體）進行共聚合而得的以丙烯作為主成分的聚合物。只要基材膜滿足特定的拉伸率條件，則所述共聚單體的含量可處於任意範圍。

【0015】 只要本發明的有機-無機複合膜滿足所述(A)、(B)、(C)的條件，則本發明所使用的基材膜可為任意者。本發明所使用的基材膜的原料較佳為高結晶性且高熔點的聚丙烯。尤佳的聚丙烯的熔流速率（MFR（melt mass-flow rate），於依照 JIS K6758（230℃，21.18 N）的條件下測定）為 0.1 g/10 分鐘～1.0 g/10 分鐘，熔點為 150℃～170℃。

【0016】 作為本發明所使用的基材膜的原料的聚烯烴較佳為高

結晶性且高熔點的聚丙烯。尤佳的聚丙烯為如下聚合物，所述聚合物以丙烯作為主成分，熔流速率（MFR，於依照 JIS K6758（230℃，21.18 N）的條件下測定）為 0.1 g/10 分鐘～1.0 g/10 分鐘，熔點為 150℃～170℃，且可任意含有選自乙烯及碳數 4～8 的 α -烯烴中的至少一種。

【0017】 可於所述聚烯烴中調配結晶成核劑、填充劑等添加劑。只要本發明的有機-無機複合膜滿足所述（A）、（B）、（C）的條件，則添加劑的種類及量並無限制。

【0018】 [基材膜的製造]

作為本發明的基材膜，較佳為因不使用有機溶劑而於成本方面有利的藉由所謂的乾式法所製造的聚烯烴製微多孔膜。作為此種聚烯烴製微多孔膜，尤佳為藉由包括以下的製膜步驟、熱處理步驟、冷延伸步驟、熱延伸步驟、鬆弛步驟的乾式法所製造的孔隙率為 45%以上的微多孔膜。

【0019】 （製膜步驟）

製膜步驟是將原料擠出成形而製作原片膜的步驟。將原料聚烯烴向擠出機供給，於原料聚烯烴的熔點以上的溫度下對其進行熔融混煉，自安裝於擠出機的前端的模頭將含有原料聚烯烴的膜擠出。所使用的擠出機並無限定。作為擠出機，例如，可使用單軸擠出機、雙軸擠出機、串列型擠出機中任一者。所使用的模頭只要為用於膜成形者，則可使用任一者。作為模頭，例如，可使用各種 T 型模頭。原片膜的厚度、形狀並無特別限定。較佳為模

唇間距與原片膜厚度的比（牽伸比）為 100 以上，進而較佳為 150 以上。較佳為原片膜的厚度為 $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $15\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0020】（熱處理步驟）

熱處理步驟是對結束製膜步驟的原片膜進行熱處理的步驟。於較原料聚烯烴的熔點低 $5^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ 、較佳為低 $10^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 的溫度下，對原片膜施加長度方向的特定張力。較佳的張力為原片膜的長度成為超過 1.0 倍且為 1.1 倍以下的大小。

【0021】（冷延伸步驟）

冷延伸步驟是於相對較低的溫度下將結束熱處理步驟的原片膜延伸的步驟。延伸溫度為 $-5^{\circ}\text{C} \sim 45^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。延伸倍率於長度方向上為 $1.0 \sim 1.1$ ，較佳為 $1.00 \sim 1.08$ ，進而較佳為 1.02 以上且小於 1.05。但延伸倍率大於 1.0 倍。延伸方法並無限制。可使用輥延伸法、拉幅機延伸法等公知的方法。延伸的階段數可任意設定。可為 1 段延伸，亦可經由多個輥進行 2 段以上的延伸。藉由冷延伸步驟，構成原片膜的聚丙烯系聚合物的分子進行配向。其結果，可獲得具有分子鏈密集的片層部、及片層間的分子鏈稀疏的區域（裂紋）的延伸膜。

【0022】（熱延伸步驟）

熱延伸步驟是於相對較高的溫度下將結束冷延伸步驟的延伸膜延伸的步驟。延伸溫度為較聚丙烯系聚合物的熔點低 $5^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ 的溫度，較佳為較原料聚烯烴系聚合物的熔點低 $10^{\circ}\text{C} \sim 45^{\circ}\text{C}$ 的溫

度。延伸倍率在長度方向上為 1.5 倍～4.5 倍，較佳為 2.0 倍～4.0 倍。延伸方法並無限制。可使用輥延伸法、拉幅機延伸法等公知的方法。延伸的階段數可任意設定。可為 1 段延伸，亦可經由多個輥進行 2 段以上的延伸。藉由熱延伸步驟，冷延伸步驟所產生的裂紋被拉伸而於延伸膜產生孔隙。

【0023】（鬆弛步驟）

鬆弛步驟是為了防止結束熱延伸步驟的延伸膜的收縮而使膜鬆弛的步驟。鬆弛溫度為較熱延伸步驟的延伸溫度略高的溫度，通常為 0°C ～ 20°C 的高溫度。鬆弛的程度可以結束步驟 4 的延伸膜的長度最終成為 0.7 倍～1.0 倍的方式進行調整。由此完成本發明所使用的基材膜。最終的基材膜的厚度為 $15\text{ }\mu\text{m}$ ～ $30\text{ }\mu\text{m}$ ，較佳為 $15\text{ }\mu\text{m}$ ～ $25\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0024】[耐熱層]

於所述基材膜的至少單面形成無機耐熱層。無機耐熱層是藉由將含有無機耐熱粒子、黏合劑、溶劑的耐熱層劑塗佈於基材膜並將塗敷液乾燥、固化而形成。

【0025】（無機耐熱粒子）

作為無機耐熱粒子，可利用高熔點、絕緣性高、電化學穩定的無機物。此種無機耐熱粒子是具有 200°C 以上的熔點的通常被稱為無機填料的無機粒子。本發明所使用的無機耐熱粒子的平均粒徑為 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以下。於本發明中，作為無機耐熱粒子，可使用：氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋯、氧

化鎂、鈦酸鋇等金屬氧化物類；氫氧化鋁、氫氧化鎂等金屬氫氧化物類；水鋁石、滑石、高嶺土、沸石、磷灰石、禾樂石、葉蠟石、蒙脫石、絹雲母、雲母、鎂鋁蛇紋石、膨潤土、矽酸鈣、矽酸鎂等黏土系礦物類。亦可使用含有多種無機耐熱粒子的混合物。較佳的無機耐熱粒子為選自氧化鋁、二氧化矽、水鋁石中的一種以上。

【0026】（黏合劑）

黏合劑作為基材與無機耐熱粒子的結著劑而發揮功能。作為黏合劑，可使用聚烯烴、含氟樹脂、橡膠、彈性體、纖維素類、水溶性樹脂等各種樹脂。其中，較佳的黏合劑為聚四氟乙烯類（Polytetrafluoroethylene，PTFE）、乙烯-四氟乙烯（Ethylene tetrafluoroethylene，ETFE）、聚氟乙烯（Polyvinyl fluoride，PVF）、聚氯三氟乙烯（Chlorotrifluoroethylene，CTFE）、及聚偏二氟乙烯（Polyvinylidene fluoride，PVDF）或該些的共聚物等含氟樹脂，更佳為聚偏二氟乙烯（PVDF）及其共聚物。

【0027】無機耐熱粒子與黏合劑的量比例（無機耐熱粒子：黏合劑，重量比）通常處於 40：60～98：2 的範圍，較佳為 50：50～95：5 的範圍，更佳為 60：40～90：10 的範圍。通常於無機耐熱層劑中添加溶劑。作為溶劑，可使用水或丙酮、N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基亞碲等極性有機溶劑。除了無機耐熱粒子與黏合劑以外，亦可視需要於所述無機耐熱層劑中調配分散劑、抗菌劑、防鏽劑等添加劑。

【0028】 (耐熱層劑的製備)

將如上所述的無機耐熱粒子、黏合劑、溶劑、添加劑等原料混合、攪拌而製備無機耐熱層劑。只要無機耐熱粒子均勻地分散於無機耐熱層劑中，則混合、攪拌的機構並無限制。通常使用均質器、珠磨機、及噴射磨機。

【0029】 [有機-無機複合膜的製造]

於基材膜的至少單面塗敷耐熱層劑。塗敷機構並無限定。例如，只要為將液狀物塗佈為平面膜狀的機構，則可使用凹版印刷塗佈機、微型凹版印刷塗佈機、模塗機、刮刀式塗佈機等的任一種。其後，將附有耐熱層劑的基材膜搬送至乾燥機，將耐熱層劑乾燥而形成耐熱層。乾燥溫度設為耐熱層劑中的溶劑會揮發但基材膜的熱劣化受到抑制的溫度。較佳的乾燥溫度為 70℃ 以上，進而較佳的乾燥溫度為 80℃ ~ 120℃。耐熱層劑伴隨乾燥發生固化，從而完成耐熱層。設置於基材膜的一面的耐熱層劑的厚度通常處於 1 μm ~ 10 μm 的範圍，較佳為 1.5 μm ~ 6.0 μm 的範圍，更佳為 2.5 μm ~ 5.0 μm 的範圍。

【0030】 [有機-無機複合膜]

本發明的有機-無機複合膜是使用在所述的條件下獲得的基材膜與耐熱層劑，藉由所述方法於基材膜的至少單面設置耐熱層者，並且滿足以下的條件 (A)、(B)、(C) 的有機-無機複合膜。因此，基材膜、耐熱層劑的組成、耐熱層的厚度、耐熱層與基材膜的組合是以最終獲得的有機-無機複合膜滿足條件(A)、(B)、(C)

的方式而選擇。

【0031】 [條件 (A)]

本發明的耐熱層滿足以下的條件 (A)。

條件 (A) $a \leq 1.5$

(式中, a 為耐熱層的密度, 以面積 1 m^2 、厚度 $1 \mu\text{m}$ 的耐熱層的單位體積的重量 ($\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$) 表示)

較佳為 $a \leq 1.4$, 進而較佳為 $a \leq 1.3$ 。

【0032】 [條件 (B)]

本發明的耐熱層滿足以下的條件 (B)。

條件 (B) $12.74 \leq b$

(式中, b 為藉由以下的測定法測定而得的基材膜與耐熱層的剝離強度 (N)。

剝離強度 b 的測定法: 按照以下的 (1)、(2)、(3)、(4) 的順序進行操作。

(1) 對有機-無機複合膜的耐熱層貼附雙面膠帶。

(2) 將牛皮紙貼附於雙面膠帶未密合於耐熱層的面。

(3) 藉由拉伸試驗機的夾頭分別夾持有機-無機複合膜與牛皮紙的一端。

(4) 以拉伸速度 500 mm/分鐘拉開拉伸試驗機的夾頭，將耐熱層與基材膜發生界面剝離的時點的最大應力 (N) 設為剝離強度 b)

較佳為 $14.7 \leq b$ ，更佳為 $24.5 \leq b$ ，最佳為 $29.4 \leq b$ 。

【0033】 [條件 (C)]

本發明的耐熱層滿足以下的條件 (C)。

條件 (C) $c \leq 20$

(式中，c 表示藉由以下的式求出的通氣度變化率 (%))。

通氣度變化率 (%) = $\frac{|(\text{有機-無機複合膜的通氣度}) - (\text{基材膜的通氣度})|}{(\text{基材膜的通氣度})} \times 100$

c 為 0% 是指單獨的基材膜表現出的通氣度不因耐熱層的形成而變化。其表示可期待即便為有機-無機複合膜亦可維持基材膜所具有的微多孔特性。較佳為 $c \leq 15$ ，進而較佳為 $c \leq 10$ 。

【0034】 所完成的有機-無機複合膜通常製作為將數十米至數千米的長度的膜捲繞於 1 根卷芯而成的原片輥。於將本發明的有機-無機複合膜加工為隔板的情形時，成為視需要將有機-無機複合膜裁斷為適合使用其的隔板的寬度後將其捲繞於新的卷芯而成的製品輥。其後，將有機-無機複合膜的輥包裝、保管、出貨，而加工

為所需的製品。

【0035】 於將本發明的有機-無機複合膜用於耐熱性多層隔板的情形時，理想的是有機-無機複合膜的耐熱性更高。於以下文所述的實施例所使用的 150℃ 熱收縮率 (%) 評價隔板材料的耐熱性的情形時，本發明的有機-無機複合膜的該熱收縮率為 10% 以下。該程度的熱收縮率處於隔板材料所容許的範圍。

[實施例]

● 【0036】 [實施例 1]

(基材膜的製造)

(原料) 作為原料，使用依照 JIS K6758 (230℃，21.18 N) 測定而得的熔流速率 (MFR) 為 0.5 g/10 分鐘、熔點為 165℃ 的丙烯均聚物。(製膜) 將經單軸擠出機熔融混煉的原料以牽伸比 206 自 T 模頭擠出，而製造原片膜。(熱處理) 於 30℃ 下將原片膜沿長度方向冷延伸為 1.03 倍。(熱延伸) 於 230℃ 下將所得的延伸膜沿長度方向熱延伸為 2.8 倍。(鬆弛) 以所得的延伸膜的長度成為原長度的約 90% 的方式使其鬆弛。由此獲得厚度為 20 μm 的基材膜。所得的基材膜的通氣度為 240 sec/100 ml。

● 【0037】 (耐熱層劑的製備)

使用二氧化矽 (艾羅西爾 (AEROSIL) MOX80，平均粒徑 0.1 μm) 作為無機耐熱粒子。使用偏二氟乙烯共聚物 (簡稱「co-PVDF」) (阿科瑪 (Arkema) 股份有限公司製造的奇奈爾 (Kyner) 2801) 作為黏合劑。於作為溶劑的 N-甲基吡咯啉酮 (NMP)

中添加無機耐熱粒子（重量濃度 8%）與黏合劑（重量濃度 4%），使用分散器以轉數 500 rpm 攪拌 1 小時。使用高壓處理裝置（吉田機械興業股份有限公司製造的奈米法特爾（Nanovater）），以 200 MPa 的處理壓將所得的漿料處理 5 次並加以混合。由此獲得無機耐熱粒子與黏合劑均勻分散的無機耐熱層劑。

【0038】（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 3.5 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $4.7 \mu\text{m}$ ，膜整體的厚度為 $24.7 \mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0039】（藉由條件（A）進行的評價）

所得的有機-無機複合體的耐熱層的密度為 $0.74 \text{ g/m}^2/\mu\text{m}$ ，滿足上述的條件（A）。

【0040】（藉由條件（B）進行的評價）

自所得的有機-無機複合膜切下 2 cm （寬度方向） $\times 7 \text{ cm}$ （長度方向）的小片。將雙面膠帶（住友 3M 公司製造的 PPS-10，寬度 1 cm ）的 2 cm 片貼附於所述小片的耐熱層。於雙面膠帶的未與耐熱層密合的一面貼附 2 cm （寬度） $\times 7 \text{ cm}$ （長度）的牛皮紙的小片。藉由拉伸試驗機的夾頭分別夾持有機-無機複合膜的一端與牛皮紙的一端。以拉伸速度 500 mm/分鐘 拉伸夾頭，獲得耐熱層與基材膜發生界面剝離時的最大應力作為基材膜與耐熱層的剝離強度 $b \text{ (N)}$ 。於所得的有機-無機複合膜中， b 為 14.7 N 。所得的有機-

無機複合膜滿足上述的條件 (B)。

【0041】 (藉由條件 (C) 進行的評價)

所得的有機-無機複合體的通氣度為 240 sec/100 ml。該值與基材膜的通氣度一致。因此，上述的條件 (C) 中的通氣度變化率 c (%) 為 0。該有機-無機複合膜滿足條件 (C)。

【0042】 (耐熱性的評價)

測定所得的有機-無機複合膜的熱收縮率。自所得的有機-無機複合膜切下 7 cm×7 cm 的正方形狀小片。於該小片的表面的任意位置確定 3 組基準點組，每組包括沿長度方向隔開 2.5 cm 的 2 點。沿寬度方向亦同樣地確定 3 組。將該小片於未懸掛荷重的狀態下於 150℃ 的恆溫槽中放置 2 小時後，測定各基準點組的 2 點間距離。於長度方向的基準點 3 組的各組中，由加熱前的 2 點間距離與加熱後的 2 點間距離的差算出熱收縮率 (%)。將 3 組的平均值設為長度方向的熱收縮率 (%)。對於寬度方向的基準點的 3 組，亦同樣地求出寬度方向的熱收縮率 (%)。以長度方向的熱收縮率 (%) 與寬度方向的熱收縮率 (%) 中較大者作為有機-無機複合膜於 150℃ 下的熱收縮率 (%)。於本樣品中，於 150℃ 下的熱收縮率為 9%。

【0043】 將實施例 1 中獲得的有機-無機複合膜的有機-無機複合體的條件 (A) 的耐熱層密度 a 、條件 (B) 的基材膜與耐熱層的剝離強度 b 、條件 (C) 的通氣度變化率 c 、耐熱性等示於表 1。

【0044】 [實施例 2]

(基材膜的製造)

以基材膜的厚度成為 21 μm 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

(耐熱層劑的製備)

使用水鋁石 (大明化學 C01, 平均粒徑 0.1 μm) 作為無機耐熱粒子, 除此以外, 於與實施例 1 相同的條件下製備耐熱層劑。

(有機-無機複合膜的製造)

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 4.1 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中, 將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 3.2 μm , 膜整體的厚度為 24.2 μm 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0045】 [實施例 3]

(基材膜的製造)

以基材膜的厚度成為 21 μm 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

(耐熱層劑的製備)

使用氧化鋁 (艾羅西得 (AEROXIDE) AluC, 平均粒徑 0.1 μm) 作為無機耐熱粒子, 使用 PVDF (阿科瑪 (Arkema) 股份有限公司製造的奇奈爾 (Kynar) HSV 500) 作為黏合劑。於作為溶劑的 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 中添加無機耐熱粒子 (重量濃度 9%) 與黏合劑 (重量濃度 3%), 使用分散器以轉數 500 rpm 攪拌 1 小時後, 使用與實施例 1 同樣的高壓處理裝置, 以 200 MPa 的處理壓處理 1 次並加以混合。由此獲得無機耐熱粒子與黏合劑均勻分散的無機耐熱層劑。

（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 2.9 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $3.0 \mu\text{m}$ ，膜整體的厚度為 $24.0 \mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0046】 [實施例 4]

（基材膜的製造）

以基材膜的厚度成為 $20.5 \mu\text{m}$ 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

（耐熱層劑的製備）

使用氧化鋁（艾羅西得（AEROXIDE）AluC，平均粒徑 $0.1 \mu\text{m}$ ）作為無機耐熱粒子，使用 PVDF（阿科瑪（Arkema）股份有限公司製造的奇奈爾（Kyner）HSV 500）作為黏合劑，除此以外，以與實施例 3 同樣的方式製備耐熱層劑。

（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 3.2 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $3.2 \mu\text{m}$ ，膜整體的厚度為 $23.7 \mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0047】 [實施例 5]

（基材膜的製造）

以基材膜的厚度成為 $21 \mu\text{m}$ 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

(耐熱層劑的製備)

使用氧化鋁(艾羅西得(AEROXIDE)Alu65, 平均粒徑 $0.1\ \mu\text{m}$)作為無機耐熱粒子, 使用 PVDF (阿科瑪 (Arkema) 股份有限公司製造的奇奈爾 (Kynar) HSV 500) 作為黏合劑, 使用高壓處理裝置以 170 MPa 的處理壓處理 1 次並加以混合, 除此以外, 於與實施例 3 相同的條件下製備耐熱層劑。

(有機-無機複合膜的製造)

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 $3.0\ \text{g/m}^2$ 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中, 將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $3.0\ \mu\text{m}$, 膜整體的厚度為 $24.0\ \mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0048】 [比較例 1]

(基材膜的製造)

以基材膜的厚度成為 $16\ \mu\text{m}$ 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

(耐熱層劑的製備)

使用水鋁石 (大明化學公司製造的 C06, 平均粒徑 $0.8\ \mu\text{m}$) 作為無機耐熱粒子, 使用偏二氟乙烯均聚物商品 (阿科瑪 (Arkema) 股份有限公司製造的奇奈爾 (Kynar) HSV 500) 作為黏合劑。於作為溶劑的 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 中添加無機耐熱粒子 (重量濃度 9.6%) 與黏合劑 (重量濃度 2.4%), 使用分散器以轉數 500 rpm 攪拌 1 小時後, 使用高壓處理裝置以 200 MPa 的處理壓處理 3 次並加以混合, 除此以外, 於與實施例 1 同樣的條件下製備耐熱層

劑。

（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 3.8 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $2.5 \mu\text{m}$ ，膜整體的厚度為 $18.5 \mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0049】 [比較例 2]

（基材膜的製造）

以基材膜的厚度成為 $21 \mu\text{m}$ 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

（耐熱層劑的製備）

使用氧化鋁（AKP-3000，平均粒徑 $0.3 \mu\text{m}$ ）作為無機耐熱粒子，使用 PDVF（阿科瑪（Arkema）股份有限公司製造的奇奈爾（Kyner）HSV 500）作為黏合劑。將無機耐熱粒子的重量濃度設為 9%，將黏合劑的重量濃度設為 3%，將高壓處理裝置的條件設為以 200 MPa 的處理壓處理 1 次，除此以外，於與實施例 1 相同的條件下製備耐熱層劑。

（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 5.5 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $3.7 \mu\text{m}$ ，膜整體的厚度為 $24.7 \mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0050】 [比較例 3]

（基材膜的製造）

以基材膜的厚度成為 21 μm 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

（耐熱層劑的製備）

使用氧化鋁（AKP-3000，平均粒徑 0.3 μm ）作為無機耐熱粒子，使用市售的 PVDF（商品名「S6-226」）作為黏合劑，除此以外，於與比較例 2 相同的條件下製備耐熱層劑。

（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 3.3 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 1.6 μm ，膜整體的厚度為 22.6 μm 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0051】 [比較例 4]

（基材膜的製造）

以基材膜的厚度成為 21 μm 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

（耐熱層劑的製備）

使用氧化鋁（最小粒徑 0.3 μm ，最大粒徑 0.5 μm ）作為無機耐熱粒子，使用丙烯酸系市售品作為黏合劑，除此以外，於與實施例 1 相同的條件下製備耐熱層劑。

（有機-無機複合膜的製造）

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 6.7 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 2.8

μm ，膜整體的厚度為 $23.8 \mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0052】 [比較例 5]

(基材膜的製造)

以基材膜的厚度成為 $21 \mu\text{m}$ 的方式調整實施例 1 的延伸條件。

(耐熱層劑的製備)

使用氧化鋁 (最小粒徑 $0.3 \mu\text{m}$ ，最大粒徑 $0.6 \mu\text{m}$) 作為無機耐熱粒子，使用丙烯酸系市售品作為黏合劑，除此以外，於與實施例 1 相同的條件下製備耐熱層劑。

(有機-無機複合膜的製造)

藉由凹版印刷塗佈機於基材膜的單面塗敷耐熱層劑。耐熱層的單位面積重量為 5.7 g/m^2 。將附有耐熱層劑的基材膜搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將耐熱層劑乾燥、固化。耐熱層的厚度為 $2.8 \mu\text{m}$ ，膜整體的厚度為 $23.8 \mu\text{m}$ 。由此獲得有機-無機複合膜。

【0053】 於與實施例 1 相同的條件下測定實施例 2～實施例 5、比較例 1～比較例 5 中獲得的有機-無機複合體的條件 (A) 的耐熱層密度 a、條件 (B) 的基材膜與耐熱層的剝離強度 b、條件 (C) 的通氣度變化率 c 及耐熱性等。將其結果示於表 1。

【0054】 [表 1]

	耐熱阻劑				耐熱層		基材		有機-無機複合膜				條件 (C) 通氣度變化率 (%) X-Y /X*100
	無機耐熱粒子			黏合劑	厚度 (μm)	條件 (A) 密度 (g/m²/μm)	聚丙烯製		厚度 (μm)	通氣度 (sec/100 ml) Y	耐熱性 (150℃熱收 縮率) (%)	條件 (B) 剝離強度 (N)	
	種類	品名	粒徑 (μm)				膜厚 (μm)	通氣度 (sec/100 ml) X					
實施例 1	二氧化矽	艾羅西得 (AEROSIL) MOX80	平均 0.1	co-PVDF	4.7	0.74	20.0	240	24.7	240	9	14.7	0
實施例 2	水鋁石	大明化學 C01	平均 0.1	co-PVDF	3.2	1.28	21.0	150	24.2	180	7	34.3	20
實施例 3	氯化鋁	艾羅西得 (AEROXIDE) AluC	平均 0.1	PVDF	3.0	0.97	21.0	150	24.0	140	7	37.24	7
實施例 4	氯化鋁	艾羅西得 (AEROXIDE) AluC	平均 0.1	PVDF	3.2	1.00	20.5	220	23.7	220	9	30.38	0
實施例 5	氯化鋁	艾羅西得 (AEROXIDE) Alu65	平均 0.1	PVDF	3.0	1.00	21.0	150	24.0	140	7	35.28	7
比較例 1	水鋁石	大明化學 C06	平均 0.8	PVDF	2.5	1.52	16.0	140	18.5	200	18	12.74	43
比較例 2	氯化鋁	AKP-3000	平均 0.3	PVDF	3.7	1.49	21.0	150	24.7	130	19	0.98	13
比較例 3	氯化鋁	AKP-3000	平均 0.3	PVDF	1.6	2.06	21.0	150	22.6	130	12	9.8	13
比較例 4	氯化鋁	-	0.3~0.5	丙烯酸系樹脂	2.8	2.39	21.0	150	23.8	170	2	16.66	13
比較例 5	氯化鋁	-	0.3~0.6	丙烯酸系樹脂	2.8	2.04	21.0	150	23.8	150	7	20.58	0

【0055】 實施例 1～實施例 5 中獲得的有機-無機複合膜滿足以下 3 個條件：條件（A）：輕量性、條件（B）：基材膜與耐熱層的密合性高、條件（C）：基材膜的通氣度變化小。並且實施例 1～實施例 5 中獲得的有機-無機複合膜亦具有隔板材料所要求的耐熱性。與此相對，比較例 1～比較例 5 中獲得的有機-無機複合膜的所述條件（A）、（B）、（C）的平衡性差。比較例 1、2、3 的隔板材料所要求的基本性能、即耐熱性差。

● [產業上之可利用性]

【0056】 可知藉由本發明而成功地選擇性製造的有機-無機複合膜最終於亦維持隔板材料所要求的耐熱性的情況下兼具近年的隔板材料所要求的輕量性、基材膜與耐熱層的密合性、基材膜的微多孔特性的維持的任一性質。此種本發明的有機-無機複合膜尤其作為隔板材料而有用。

● 【符號說明】

● 【0057】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種有機-無機複合膜，其特徵在於：其是於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面設置含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層而成，且滿足以下的全部條件 (A)、(B)、(C)，

條件 (A)： $a \leq 1.5$

(式中， a 為耐熱層的密度，以面積 1 m^2 、厚度 $1 \mu\text{m}$ 的耐熱層的單位體積的重量 ($\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$) 表示)

條件 (B)： $12.74 \leq b$

(式中， b 為藉由以下的測定法獲得的基材膜與耐熱層的剝離強度 (N)，

剝離強度 b 的測定法：按照以下的 (1)、(2)、(3)、(4) 的順序進行操作，

- (1) 對有機-無機複合膜的耐熱層貼附雙面膠帶；
- (2) 將牛皮紙貼附於雙面膠帶未密合於耐熱層的面；
- (3) 藉由拉伸試驗機的夾頭分別夾持有機-無機複合膜與牛皮紙的一端；

(4) 藉由拉伸試驗機以拉伸速度 $500 \text{ mm}/\text{分鐘}$ 拉開夾頭，將耐熱層與基材膜發生界面剝離的時點的最大應力 (N) 設為剝離強

度 b)

條件 (C): $c \leq 20$

(式中, c 表示藉由以下的式求出的通氣度變化率 (%),

通氣度變化率 (%) = $\left| \left(\text{有機-無機複合膜的通氣度} \right) - \left(\text{基材膜的通氣度} \right) \right| \div \left(\text{基材膜的通氣度} \right) \times 100$)。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的有機-無機複合膜, 其中聚烯烴製微多孔膜含有使以烯烴作為主體的單體進行聚合而得的聚合物。

【第 3 項】如申請專利範圍第 2 項所述的有機-無機複合膜, 其中使以烯烴作為主體的單體進行聚合而得的聚合物為丙烯均聚物、或使丙烯與選自乙烯及碳數 4~8 的 α -烯烴中的至少一種進行共聚合而得的以丙烯作為主成分的聚合物。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的有機-無機複合膜, 其中無機耐熱粒子為具有 0.2 μm 以下的平均粒徑的無機填料。

【第 5 項】如申請專利範圍第 4 項所述的有機-無機複合膜, 其中無機填料為選自二氧化矽、水鋁石、氧化鋁中的至少一種。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的有機-無機複合膜, 其中黏合劑為含氟樹脂。

105-5-20

【第 7 項】一種有機-無機複合膜的製造方法，其製造如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的有機-無機複合膜，且所述製造方法包括：於包含聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面塗敷含有無機耐熱粒子與黏合劑的耐熱層劑，繼而對該耐熱層加以乾燥、固化的步驟。

【第 8 項】一種多層耐熱隔板材料，其包含如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述的有機-無機複合膜。