



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I884975 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：109126684

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 06 日

(51)Int. Cl. : **B29C31/00 (2006.01)****B29C37/00 (2006.01)****B29C41/26 (2006.01)****B29C41/30 (2006.01)****B29C41/46 (2006.01)****B29C41/52 (2006.01)****H01M50/40 (2021.01)****B29K105/04 (2006.01)****B29L7/00 (2006.01)**

(30)優先權：2019/10/23 日本

2019-192435

(71)申請人：日商日本製鋼所股份有限公司(日本) THE JAPAN STEEL WORKS, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：石黑亮 ISHIGURO, RYO (JP)；中村諭 NAKAMURA, SATORU (JP)

(74)代理人：賴安國；王立成；余宗學

(56)參考文獻：

CN 106216197A

CN 108348957A

JP 2003-010753A

JP 2015-65110A

US 9616607B2

審查人員：林炯暉

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：17 共 44 頁

(54)名稱

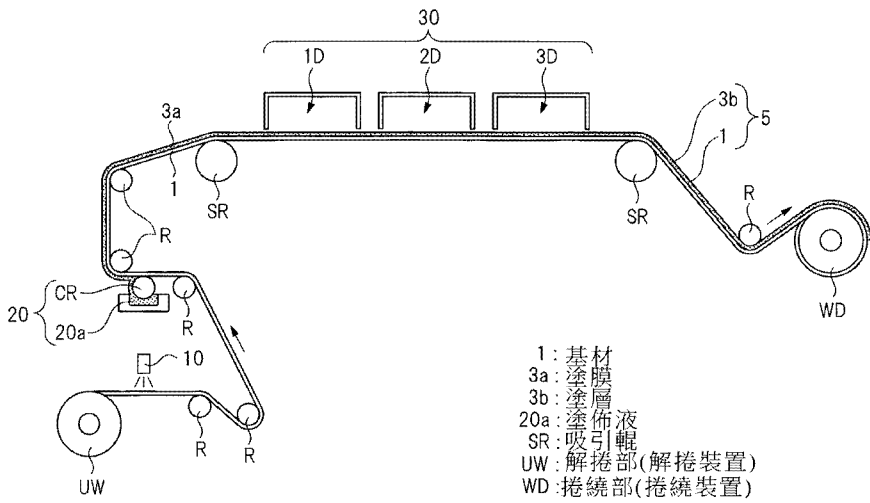
塗佈薄膜的製造方法以及塗佈薄膜的製造裝置

(57)摘要

[問題]製造特性良好的塗佈薄膜。[解決手段]塗佈薄膜的製造方法具有：(a)將塗佈液 20a 塗佈至自解捲部 UW 中取出的基材 1 之第一面上之步驟；(b)透過使基材 1 上的塗佈液(塗膜 3a)乾燥，以於基材之第一面上形成塗層 3b 之步驟；(c)於捲繞部中 WD 中捲繞形成有塗層 3b 的基材 1 之步驟。而且，基材 1 係由解捲部 UW 至捲繞部 WD 連續地配置，且在自解捲部 UW 被取出之後，(b)步驟之前，藉由第一吸引輥 SR 進行張力調整，形成有塗層 3b 的基材 1 之步驟在(c)步驟之前，藉由第二吸引輥 SR 進行張力調整。

無。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

- 1: 基材
- 1D, 2D, 3D: 乾燥室
- 3a: 塗膜
- 3b: 塗層
- 5: 隔膜
- 10: 電暈放電照射裝置
(表面處理部)
- 20: 凹版塗佈裝置
- 20a: 塗佈液
- 30: 乾燥爐(乾燥處理部)
- CR: 塗佈用輥
- R: 輥(引導輥)
- SR: 吸引輥
- UW: 解捲部(解捲裝置、搬出部)
- WD: 捲繞部(捲繞裝置、搬入部)



I884975

【發明摘要】

【中文發明名稱】 塗佈薄膜的製造方法以及塗佈薄膜的製造裝置

【中文】

[問題]製造特性良好的塗佈薄膜。[解決手段]塗佈薄膜的製造方法具有：(a)將塗佈液20a塗佈至自解捲部UW中取出的基材1之第一面上之步驟；(b)透過使基材1上的塗佈液(塗膜3a)乾燥，以於基材之第一面上形成塗層3b之步驟；(c)於捲繞部中WD中捲繞形成有塗層3b的基材1之步驟。而且，基材1係由解捲部UW至捲繞部WD連續地配置，且在自解捲部UW被取出之後，(b)步驟之前，藉由第一吸引輥SR進行張力調整，形成有塗層3b的基材1之步驟在(c)步驟之前，藉由第二吸引輥SR進行張力調整。

【英文】

無。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1	基材
1D,2D,3D	乾燥室
3a	塗膜
3b	塗層
5	隔膜
10	電暈放電照射裝置(表面處理部)

20	凹版塗佈裝置
20a	塗佈液
30	乾燥爐(乾燥處理部)
CR	塗佈用輥
R	輥(引導輥)
SR	吸引輥
UW	解捲部(解捲裝置、搬出部)
WD	捲繞部(捲繞裝置、搬入部)

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 塗佈薄膜的製造方法以及塗佈薄膜的製造裝置

【技術領域】

【0001】 本發明係關於塗佈薄膜的製造方法及塗佈薄膜的製造裝置，特別是關於用於電池的隔膜等的塗佈薄膜的製造方法及製造裝置。

【先前技術】

【0002】 近年來，諸如鋰離子電池等的電池已被積極地用於汽車或基礎設施。在諸如鋰離子電池的電池當中，其正極材料與負極材料之間被稱作隔膜的多孔膜分離。隔膜係具有例如複數個使鋰離子穿過之微細孔，且鋰離子透過此孔於正極材料與負極材料之間移動，藉此反覆進行充電及放電。如上所述，隔膜使正極材料與負極材料分離，具有防止短路的作用。

【0003】 此外，當電池的內部由於某種原因變成高溫時，隔膜的微細孔關閉，藉此使得鋰離子的移動停止，並停止電池功能(關閉功能)。

【0004】 如上所述的隔膜擔起電池的安全裝置的作用，使得隔膜的機械強度或耐熱性提升係為重要。

【0005】 例如，專利文獻1(特開2016-183209號公報)當中，揭示了一種在聚烯烴樹脂多孔膜的至少單面上形成無機粒子及黏合劑樹脂組合物的被覆層之技術。

【0006】 此外，專利文獻2(特開2017-068900號公報)當中，揭示了一種於聚烯烴系樹脂多孔膜上塗佈包含填料及樹脂黏合劑的塗佈液之後使其乾燥以形成被覆層之技術。

【0007】

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1] 日本特開2016-183209號公報

[專利文獻2] 日本特開2017-068900號公報

【發明內容】

【0008】

[發明所欲解決問題]

本案發明人為了提升電池的隔膜的基材(多孔膜)的機械強度及耐熱性，針對於基材之表面上形成塗層的塗佈技術進行了研究及開發。

【0009】 於其研究開發過程當中，於塗佈液之塗佈・乾燥步驟當中於基材上產生了皺紋及乾燥缺陷，並針對如何解決此情況致力進行研究，進而發現了良好的塗佈技術。

【0010】 根據本說明書的描述及附錄的圖式，將使得其他問題及新穎特徵變得顯而易見。

【0011】

[用於解決問題之手段]

本案當中所揭示的塗佈薄膜的製造方法具有：(a)將塗佈液塗佈至自搬出部中取出的基材之第一面上之步驟；(b)透過使所述基材上的塗佈液乾燥，以於所述基材之第一面上形成塗層之步驟；(c)於搬入部中收納形成有所述塗層的所述基材之步驟。而且，所述基材係由所述搬出部至所述搬入部連續地配置，且在自所述搬出部被取出之後，所述(b)步驟之前，藉由第一吸引輥進行張力調整，

在所述(c)步驟之前，形成有所述塗層的所述基材係藉由第二吸引輥進行張力調整。

【0012】 本案中所揭示的塗佈薄膜的製造裝置具有：搬出部，其將基材取出；塗佈部，其將塗佈液塗佈至所述基材之第一面上；乾燥部，其透過使所述基材上的塗佈液乾燥，以於所述基材之第一面上形成塗層；搬入部，其收納形成有所述塗層的所述基材。而且，於所述搬出部與所述乾燥部之間配置有第一吸引輥，於所述乾燥部與所述搬入部之間配置有第二吸引輥。

【0013】

[發明功效]

根據本案中所揭示的塗佈薄膜的製造方法，可製造特性良好的塗佈薄膜。

【0014】 根據本案中所揭示的塗佈薄膜的製造裝置，可製造特性良好的塗佈薄膜。

【圖式簡單說明】

【0015】

〔圖1〕係示意性表示實施型態1的塗佈薄膜的製造裝置之構成的圖。

〔圖2〕係示意性表示實施型態1的塗佈薄膜的製造步驟的剖面圖。

〔圖3〕係表示吸引輥之構成的圖。

〔圖4〕係表示輥之構成的立體圖。

〔圖5〕係示意性表示使用輥時基材的狀態的圖。

〔圖6〕係表示橫式的塗佈裝置的剖面圖。

〔圖7〕係表示直式的塗佈裝置的剖面圖。

〔圖8〕係表示實施型態1的乾燥室的狀態的剖面圖。

〔圖9〕係表示比較例的乾燥室的狀態的剖面圖。

〔圖10〕係表示比較例2的樣品的圖。

〔圖11〕係表示對乾燥室的溫度控制進行改善之前及改善之後，乾燥室當中的溫度變化的圖。

〔圖12〕係表示鋰離子電池之構成的剖面立體圖。

〔圖13〕係表示多孔膜的製造裝置之構成的示意圖。

〔圖14〕係表示實施型態1中的塗佈薄膜的製造裝置之構成的簡化示意圖。

〔圖15〕係表示應用例1中的塗佈薄膜的製造裝置之構成的簡化示意圖。

〔圖16〕係表示應用例2中的塗佈薄膜的製造裝置之構成的簡化示意圖。

〔圖17〕係表示使用狹縫模具進行塗佈的狀態的立體圖。

【實施方式】

【0016】

以下，根據實施例及圖式詳細地說明實施型態。另外，於用於說明實施型態的所有圖式當中，將具有相同功能的組件標示相同的元件符號，並且省略其重複說明。

【0017】

(實施型態1)

圖1係示意性表示本實施型態的塗佈薄膜的製造裝置之構成的圖。此外，圖2係示意性表示本實施型態的塗佈薄膜的製造步驟的剖面圖。

【0018】 首先參照圖2來針對塗佈薄膜的形成步驟進行說明。

【0019】 如圖2(A)所示，準備由多孔膜構成的基材1。作為基材1的多孔膜可由例如聚烯烴系樹脂形成。基材1的厚度為例如約 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ ；寬度為例如約 200mm ～ 3000mm 。微細孔1a的細孔孔徑分布為例如約 10nm ～ $10\mu\text{m}$ ，平均細孔孔徑為例如約 100nm ～ 900nm 。此外，基材1的格利值(Gurley value)為例如約 $100\sim 300\text{sec}/100\text{cc}$ 。

【0020】 接著，如圖2(B)所示，對基材1之表面(第一面)施加表面處理。例如，使用電暈放電照射裝置10，對基材1之表面進行電暈放電照射。藉此使得基材1之表面被改性。具體地說，提升了塗佈液於基材1之表面的潤濕性。另外，如上所述的表面處理步驟並非必需，且可根據基材1的種類而省略。

【0021】 接著，如圖2(C)所示般，將塗佈液塗佈至基材1之表面上，以形成塗膜3a。塗佈液具有填料及分散介質。作為填料，可使用氧化鋁、二氧化矽、氫氧化鋁、水鋁石(boehmite)等無機物或纖維素等。作為分散介質，可使用水性溶劑或有機系溶劑。此外亦可添加黏合劑。作為黏合劑，可使用側鏈或環狀聚合物樹脂、丙烯酸系樹脂、熱塑性氟聚合物等。作為塗佈裝置，可使用例如凹版塗佈裝置。另外，除了填料及黏合劑之外，亦可在添加了苯乙烯·丁二烯橡膠(SBR)或高離子電導率的聚合物的狀態下來使用。

【0022】 接著，如圖2(D)所示，透過使基材1上的塗膜3a乾燥，而形成塗層3b。藉由以上步驟可形成由基材(多孔質膜)1及塗層3b所形成的隔膜(塗佈薄膜)5。於基材(多孔膜)1當中設置有大量的微細孔1a，於其表面上設置有塗層3b。於此塗層3b當中具有例如纖維素及氧化鋁。當中可為例如放大圖中所示般，塗層3b並未形成為覆蓋所有的基材1之微細孔1a，且塗層3b本身具有透氣

性。例如，於其上形成有塗層3b的基材1(隔膜)的格利值(透氣度，[sec/100cc])係為10以上，3000以下，確保了透氣度。

【0023】 下文中將針對如圖1所示的裝置(系統)來說明所述塗層之成膜的情況。

【0024】 如圖1所示，塗佈薄膜的製造裝置具有：解捲部UW，其係用於解捲基材1；捲繞部WD，其係用於捲繞基材1。基材1由解捲部UW至捲繞部WD連續地配置，且於解捲部UW、捲繞部WD之間，於基材1之表面(第一面)上形成塗層3b，完成隔膜(塗佈薄膜)5。根據此塗佈薄膜的製造裝置，可連續地處理輥狀(捲繞起的條帶狀)的基材1，以有效地形成隔膜。另外，於本說明書當中或將解捲部UW側稱為上游，捲繞部WD稱為下游。

【0025】 具體地說，於解捲部UW與捲繞部WD之間配置有表面處理部(10)、塗佈處理部(20)、乾燥處理部(30)。基材1被複數個輥(引導輥)R引導的同時，於各個處理部中受到處理，於其表面上形成塗層3b。於下文中進行詳細說明。

【0026】 自解捲部UW解捲出的基材1被搬運至表面處理部(10)。於此表面處理部(10)中，配置有電暈放電照射裝置10，對基材1之表面進行電暈放電照射(電暈處理)。藉此使得基材1之表面被改性，並使得在後述的塗佈處理中，塗佈液的潤濕性提升。

【0027】 經表面處理(於此為電暈處理)的基材1被輥R引導並搬運至塗佈處理部20。於此，經表面處理的第一面(於表面處理部(10)中為上側)係被輥R反轉，於塗佈處理部(20)中成為下側。

【0028】 於塗佈處理部(20)當中，配置有凹版塗佈裝置20，於基材1之第一面上塗佈(coat)了塗佈液20a。以3a表示塗膜。

【0029】 形成有塗膜3a的基材1被輥R引導而被搬運至乾燥處理部(30)。於此，形成有塗膜3a的第一面(於塗佈處理部(20)中為下側)被輥R反轉，於乾燥處理部(30)中成為上側。

【0030】 於乾燥處理部(30)當中配置有乾燥爐(輸送式乾燥爐)30，被輥R搬運的基材1之塗膜3a的液體成分被氣化而形成塗層3b。例如，乾燥爐30具有3個乾燥室(蓋體)1D, 2D, 3D，於各個乾燥室當中，自未示出的噴嘴導入加熱空氣。加熱空氣的溫度係由未示出的加熱部(加熱器等)進行溫度控制。

【0031】 如上所述般，條帶狀的基材1被複數個輥(引導輥)R引導，且於各個處理部中受到處理。

【0032】 於此，於本實施型態中，如圖1所示般，於乾燥處理部(30)的前後處設置有吸引輥SR。由此吸引輥SR進行基材1的張力調整。藉由張力調整，可在以吸引輥SR為起點的上游及下游處調整成不同的張力。例如，於裝置內，於具有複數個處理部的裝置中，基材(膜)1的狀態根據各個處理而變化。例如，於塗佈處理部(20)當中，基材1的厚度變化。此外，於乾燥處理部(30)當中，基材1伸縮。像這樣不管基材1的狀態如何變化都一律地於裝置中控制為相同張力時，可能導致基材1的不均勻、鬆弛或是破裂。

【0033】 於此，例如，在乾燥處理部(30)的前後處進行張力調整。藉此可於解捲部UW～乾燥處理部(30)的入口、乾燥處理部(30)的入口～乾燥處理部(30)的出口、乾燥處理部(30)的出口～捲繞部WD等三個區域中調整張力。

【0034】 如此的張力調整可使用後述的軋輥來進行，當使用軋輥，也就是物理性地夾住基材1的輥時，即使是驅動式的軋輥，由於其成為基材1的搬運阻抗，因而使得捲繞張力變大。相對於此，當使用吸引輥SR時，可降低基材1的搬運阻抗。於此，例如，當去除裝置內的吸引輥SR時，捲繞張力變大。

【0035】 如上所述般，條帶狀的基材1被複數個輥(引導輥)R引導的同時，於各個處理部中受到處理。此時，當基於各個處理而使得基材(膜)1的狀態產生變化時，可能導致基材1的鬆弛或破裂。因此，透過進行基材1的張力調整，可降低基材1的鬆弛或破裂，並且毫無問題地進行基材1之處理。此外，不需要為了防止基材1的鬆弛或破裂而抑制基材1的處理速度(線速度、搬運速度)，可對基材1進行高速處理。

【0036】 圖3係表示吸引輥SR之構成的圖。圖3(A)係為立體圖，圖3(B)為剖面圖。

【0037】 如圖3(A)所示般，吸引輥SR具有軸部、圓筒部。於圓筒部之側面上設置有複數個孔P。其次，圓筒部與吸引部(減壓泵等)連接，且吸引輥SR運作時，圓筒部之內部中有部分的區域變成吸引狀態。此部分的區域係指與基材1接觸的剖面為扇形的區域BA。因此，如圖3(B)所示，基材1被吸引至圓筒部之側面，並藉由圓筒部的旋轉而被搬運。吸引壓力(圓筒部之內部中的部分的區域BA的壓力)係以3MPa以下為較佳。當大於3MPa時，基材1可能被吸入吸引輥SR之孔P當中。特別是當使用薄的基材(10 μ m以下)來作為基材1時，以將吸引壓力設定為2.5MPa以下為較佳，以設定為1.5MPa以下為更佳。另外，可適當地變更設置於吸引輥SR當中的孔P的尺寸、形狀、數量。

【0038】 作為如上所述的張力調整用的輥(張力控制用的輥)，可列舉輥輥。圖4係表示輥輥之構成的立體圖。如圖4所示，輥輥具有輥R1及輥R2，例如輥R1當中，於輥R2側上施加壓力。換句話說，將輥R1壓靠於輥R2上。藉由使基材1通過輥R1與輥R2之間，來進行張力調整。

【0039】 根據本案發明人的研究，發現到當使用輥輥(R1, R2)作為張力調整用的輥時，容易於基材1上產生皺紋。圖5係示意性表示使用輥輥時基材的狀態的圖。如圖5(A)所示般，於通過輥R1與輥R2之間的瞬間，藉由輥R1與輥R2之間的壓力(載重、夾持壓)使得基材1薄膜化、平坦化。然而，據研判，於通過輥R1與輥R2間之後，壓力得到釋放，恢復成本來的形狀(厚度)，可能在此同時產生皺紋。

【0040】 本案發明人先對後述的比較例，使用輥輥(R1, R2)變更了各種條件(壓力、捲繞壓力、處理速度等)，並針對不會產生皺紋的條件進行了致力研究，惟難以消除皺紋的產生。特別是當基材1的厚度小時，由於其剖面積小，因此使得所施加的壓力相對變大，使得顯著地產生皺紋。

【0041】 相對於此，於本實施型態中，藉由使用吸引輥來取代輥輥(R1, R2)，可抑制皺紋之產生。特別是即使是在產生了基材1的薄膜化時，仍可有效地抑制皺紋之產生。

【0042】

(採用橫式的塗佈裝置)

於如上所述的本實施型態中，由於張力調整有效地作用，因此比起使用輥輥(R1, R2)時還要能夠抑制捲繞張力。

【0043】 當為了要提高生產率而以高速進行塗佈時，如上所述般，於設置了軋輥(R1, R2)的構成裝置中，各輥之間的基材1的張力變大。此外，由於基材(膜)1於厚度方向上被壓縮，因此經彈性變形的基材1通過軋輥(R1、R2)之後恢復為原本的寬度，進而使得容易於基材1上產生皺紋。

【0044】 另一方面，當為了要改善膜厚小的基材的皺紋，而降低輥R之間的張力時，空氣進入輥R與基材1之間，因此使得基材1浮起並且蛇行。由於基材1浮起的原因，也就是空氣，其量係與基材1的搬運速度成比例地上升，因此特別是在進行高速塗佈時，會使得基材1容易浮起。

【0045】 然而，當使用吸引輥SR時，由於張力調整有效地發揮作用，因此抑制了造成輥R之間張力的過大或不足的原因，即蛇行，也抑制了造成如使用軋輥情況時的物理性接觸的原因，即皺紋之產生。因此，當使用吸引輥SR時，相較於使用軋輥(R1, R2)的情況，可以更高速度來搬運基材1。

【0046】 此外，由於可高速搬運基材1，因此在凹版塗佈裝置中不需要使用直式的塗佈裝置，可使用橫式的塗佈裝置來對應處理。圖6係表示橫式的塗佈裝置的剖面圖。此外，圖7係為表示直式的塗佈裝置的剖面圖。

【0047】 圖6所示的橫式的塗佈裝置(20)具有：腔室(槽)20b，其係用於容置塗佈液20a；塗佈用輥CR，其一部分係浸入腔室(槽)20b中；刀片20c，其係用於防止塗佈液20a飛散。刀片20c係配置於塗佈用輥CR當中的旋轉方向側上(於圖6為左側)，以便按壓附著於塗佈用輥CR之表面上的塗佈液20a。

【0048】 相對於此，圖7所示的直式的塗佈裝置(20)當中，腔室(槽)20b係沿著垂直方向(相對於重力方向平行的方向)配置。於此情況下，必須藉由配置在腔室(槽)20b上下方的兩個刀片20c來保持塗佈液20a。而且，當腔室(槽)20b的

容量過大時，用於保持塗佈液20a的刀片彎曲，無法完全保持塗佈液20a。如上所述，於直式的塗佈裝置(20)當中，無法增加腔室(槽)20b的容量，此外，刀片20c本身的磨損、透過塗佈液20a而與刀片20c接觸的塗佈用輥CR的磨損也變大。如上所述般，塗佈液當中包含氧化鋁等硬質填料。因此，透過塗佈液而彼此接觸的刀片20c及塗佈用輥CR受到刮擦而磨損。相對於此，於本實施型態當中，可併入橫式的塗佈裝置(20)，因此可降低刀片20c及塗佈用輥CR的磨損。此外，可增加腔室(槽)20b的容量，即使進行高速處理也不易耗盡塗佈液20a。

【0049】

(改善乾燥爐的溫度控制)

如上所述的本實施型態當中，張力調整有效地發揮作用，使得相較於使用輥輥(R1, R2)的情況下，可抑制捲繞張力。因此可進行高速處理。也就是說，可在高速搬運基材1的同時進行各個處理。

【0050】 於此，較佳地，在乾燥處理部(30)當中，各個蓋體(各個乾燥室)的內部溫度呈均勻狀態。然而，隨著基材1的高速搬運，可能使得伴隨氣流自蓋體之下部(蓋體之側壁與基材1之間的空隙)流入，進而導致降低蓋體內的溫度。因此，較佳地，進行考量到伴隨氣流的溫度控制。

【0051】 圖8係表示本實施型態的乾燥室的狀態的剖面圖。圖9係表示比較例的乾燥室的狀態的剖面圖。於此，針對設置於圖1所示的乾燥處理部(30)中的3個乾燥室當中，配置於最上游的乾燥室1D進行說明。

【0052】 如圖8所示，於乾燥室1D之內部中設置有噴嘴31a。自噴嘴31a之前端釋放出加熱乾燥空氣(加熱流體)DA。換句話說，自噴嘴31a之前端對基材1吹噴加熱乾燥空氣DA。

【0053】 噴嘴31a係設置於例如乾燥室之中央。噴嘴31a的平面形狀可為點狀(圓形)亦可為線狀(矩形)。於此，以熱電偶31b來測量乾燥室1D的內部溫度。熱電偶係為使用2種類以上的金屬，根據金屬之間接合處的熱電動勢來測量溫度(溫度差)的溫度傳感器。當藉由此熱電偶(溫度傳感器)來測量乾燥室1D內的溫度，且乾燥室1D內的溫度偏離設定溫度時，藉由未示出的加熱器來調整加熱乾燥空氣DA的溫度，並將乾燥室1D內的溫度維持在設定溫度。

【0054】 於本實施型態當中，熱電偶31b係設置於上游的乾燥室(蓋體)之側壁、噴嘴31a之間(區域1A)。藉由以此方式配置熱電偶31b，可適當地修正伴隨氣流AF所導致的乾燥室1D內的溫度降低情況，並且精確地使形成於基材1之表面上的塗膜3a乾燥。於此，上游側的乾燥室(蓋體)之側壁係指基材1最早橫越的側壁，換句話說，其係為乾燥室之側壁當中，沿著與搬運方向相交的方向的兩個側壁當中的位於上游側的側壁。

【0055】 相對於此，例如，於圖9所示的比較例當中，由於熱電偶31b係配置成與噴嘴31a接觸，因此無法適當地修正伴隨氣流AF所導致乾燥室1D內的溫度降低情況，且在形成於基材1之表面上的塗膜3a中容易產生乾燥不均情況。

【0056】 如上所述，根據本實施型態，透過採用吸引輥、採用橫式的塗佈裝置及改善乾燥室內的溫度控制，可有效地製造特性良好的塗佈薄膜(塗層)。

【0057】
(實施例)

以下為了更具體進行說明本實施型態而示出實施例，惟本發明並不限於以下實施例。

【0058】 使用本實施型態之塗佈薄膜的製造裝置，以於基材(聚乙烯製的多孔膜)之表面上形成塗層，進而形成隔膜(塗佈薄膜)。也就是說，在乾燥處理部的前後處，一邊使用吸引輥來對基材進行張力調整，一邊形成塗佈薄膜(隔膜)。另外，使用橫式的塗佈裝置，將熱電偶配置於所述領域1A中並進行乾燥室內的溫度控制。

【0059】
(比較例)

使用比較例之塗佈薄膜的製造裝置，以於基材之表面上形成塗層，進而形成隔膜。也就是說，於乾燥處理部的前後處，一邊使用軋輥來對基材進行張力調整，一邊形成塗佈薄膜(隔膜)。另外，使用直式的塗佈裝置，將熱電偶配置於噴嘴並進行乾燥室內的溫度控制。

【0060】 針對所獲得的樣品(隔膜)，以目視判別皺紋，並且以觸手來判別乾燥狀態。

【0061】 將各個實施例及各個比較例的處理條件及判別結果表示於以下表1中。

【0062】
[表1]

	基材膜厚[μm]	塗膜厚度[μm]	線速度[m/min]	捲繞張力[N]	乾燥溫度[℃]	張力控制輥	乾燥溫度控制方式	乾燥方式	有無皺紋
比較例 1	9	7	50	12	75	軋輥	噴嘴	OK	OK
比較例 2	7	7	50	12	75	軋輥	噴嘴	×	×
比較例 3	9	7	50	12	80	軋輥	噴嘴	×	×
實施例 1	7	4	50	4	65	吸引輥	爐內溫度	OK	OK

實施例 2	5	4	30	4	50	吸引輥	爐內溫度	OK	OK
實施例 3	7	4	100	4	65	吸引輥	爐內溫度	OK	OK

【0063】

(比較例1)

使用膜厚9μm的基材，以形成7μm膜厚的塗層。當設定線速度為50m/min時，捲繞張力為12N。此外，乾燥溫度為75℃。於此情況下沒有皺紋(OK)且乾燥狀態亦為良好(OK)。

【0064】

(比較例2)

使用膜厚7μm的基材，以形成7μm膜厚的塗層。當設定線速度為50m/min時，捲繞張力為12N。此外，乾燥溫度為75℃。於此情況下產生了皺紋，且乾燥狀態也不良。圖10係為表示比較例2的樣品的圖。如圖10(A)所示般，於樣品(隔膜)上產生皺紋。於圖10(B)當中，以黑線明示出皺紋部分。

【0065】

(比較例3)

使用膜厚9μm的基材，以形成7μm膜厚的塗層。當設定線速度為50m/min時，捲繞張力為12N。此外，設定乾燥溫度為80℃，以尋求改善乾燥狀態，然而卻反而產生皺紋且乾燥狀態惡化。

【0066】

(實施例1)

使用膜厚7 μ m的基材，以形成4 μ m膜厚的塗層。當設定線速度為50m/min時，捲繞張力為4N。此外，乾燥溫度為65°C。於此情況下，沒有皺紋(OK)且乾燥狀態亦為良好(OK)。

【0067】

(實施例2)

使用膜厚5 μ m的基材，以形成4 μ m膜厚的塗層。當設定線速度為30m/min時，捲繞張力為4N。此外，乾燥溫度為50°C。於此情況下，沒有皺紋(OK)且乾燥狀態亦為良好(OK)。

【0068】

(實施例3)

使用膜厚7 μ m的基材，以形成4 μ m膜厚的塗層。當設定線速度為100m/min時，捲繞張力為4N。此外，乾燥溫度為65°C。於此情況下，沒有皺紋(OK)且乾燥狀態亦為良好(OK)。

【0069】

(格利值惡化率)

於比較例1及實施例3的樣品中求格利值惡化率。將製作好的樣品切下來，並使用格列式自動測量機來進行測量。於此，測量100cc的空氣通過樣品(片材)為止之時間，以作為格利值。此外，針對形成塗層之前的機材也同樣地測量格利值，並將其設定為基準格利值，計算格利值惡化率 $[(\text{格利值}-\text{基準格列值})/\text{基準格列值}]\times 100\%$ 。

【0070】 比較例1的樣品的格利值惡化率為9.1%。另一方面，實施例3的樣品的格利值惡化率為8.5%。實施例3的樣品的格利值惡化率達到了所設目標10%以下，而且還優於比較例1。

【0071】
(整理1)

根據比較例1，當基材膜厚係厚達9 μm 時，於比較例之裝置中雖可獲得沒有皺紋，乾燥狀態良好的塗佈薄膜(隔膜)，但當基材膜厚係薄至7 μm 時，於比較例之裝置中產生了皺紋，且乾燥狀態不良。此外，根據比較例3，即使基材膜厚係厚達9 μm 時，於圖9所示乾燥方式的情況中，卻反而產生了皺紋，乾燥狀態惡化。

【0072】 相對於此，於實施例1當中，儘管基材膜厚係薄至7 μm ，仍可獲得沒有皺紋且乾燥狀態良好的塗佈薄膜(隔膜)。

【0073】 於實施例2當中，即使在基材膜厚薄至5 μm 的情況下，仍可獲得沒有皺紋且乾燥狀態良好的塗佈薄膜(隔膜)。

【0074】 於實施例3當中，即使線速度為100m/min，仍可獲得沒有皺紋且乾燥狀態良好的塗佈薄膜(隔膜)。

【0075】 另外，於實施例1～3當中，確認到了捲繞張力小至4N，即使採用上述的橫置型塗佈機也沒有問題。此外，確認到了藉著捲繞張力小至4N，可將線速度設定為100m/min以上。

【0076】 此外，乾燥爐的溫度調整係功能良好，於實施例1～3當中，即使乾燥溫度(設定溫度)低於比較例1～3，乾燥狀態仍為良好。

【0077】 圖11係表示對乾燥室的溫度控制進行改善之前及改善之後，乾燥室當中的溫度變化的圖。縱軸係表示溫度，橫軸係表示時間。1號機(菱形標記)係表示改善之後，也就是將熱點偶31b配置於乾燥室當中的上游側的側壁、噴嘴31a之間(區域1A)而控制乾燥溫度的情況；0號機(圓圈標記)係表示改善之前，也就是配置成與噴嘴31a接觸而控制乾燥溫度的情況。

【0078】 如圖所示，於改善之前的圖表當中，伴隨氣流的影響所導致的溫度降低情況急遽，而又基於此降溫情況來進行了溫度控制，因此出現過度升溫。相對於此，當將噴嘴31a配置於所述區域1A時，伴隨氣流的影響所導致溫度降低的情況很輕微，於65°C附近的設定溫度下進行乾燥處理。

【0079】 藉由上述的溫度控制，可如實施例3中所示般地即使在100m/min的線速度中仍可進行沒有皺紋的良好乾燥。

【0080】

(整理2)

由所述實施例及比較例可知，透過使用本實施型態的塗佈薄膜的製造方法及製造裝置，即使是基材膜厚為9 μm 以下、較佳的小於9 μm 、更佳的7 μm 以下的薄膜，都可良好地形成塗佈薄膜。特別是在隔膜當中，為了要提升電池特性(尤其是電池容量)，在追求隔膜的薄膜化的同時，也冀望其提升其強度及耐久性。因此可知，使用本實施型態的塗佈薄膜的製造方法及製造裝置來作為高強度的隔膜的製造方法及製造裝置係為有效。

【0081】 由所述實施例及比較例可知，可將捲繞張力設定為12N以下，較佳為小於12N，更佳為4N以下。由此可知，可採用橫置型塗佈裝置，並可有效率地製造特性良好的隔膜。

【0082】 由所述實施例及比較例可知，可達到30m/min以上，較佳為50m/min以上，更佳為100m/min以上的基材處理速度(線速度)，並有效率地製造特性良好的隔膜。

【0083】 由所述實施例及比較例可知，即使是乾燥溫度為相對較低溫，例如小於75℃、較佳為65℃以下、更佳為50℃以下，仍可進行良好的乾燥處理。特別是透過改善溫度控制及採用吸引輥的加乘效果，可進行良好的乾燥處理。另外，即使是在以30m/min以上，較佳為50m/min以上，更佳為100m/min以上的處理速度來進行處理時，仍可降低伴隨氣流的影響，並可進行良好的乾燥處理。

【0084】
(實施型態2)

於本實施型態當中，針對在實施型態1中所說明過的隔膜之應用例進行說明。隔膜係可應用於例如鋰離子電池。

【0085】 圖12係表示鋰離子電池之構成的剖面立體圖。圖12所示的鋰離子電池具有圓筒狀的罐體106，此罐體106當中容置電極組，該電極組係為條帶狀的正極材料101及負極材料103隔著隔膜5而捲繞。電極組之上端面的正極集電片係與正極蓋接合。電極組之下端面的負極集電片與罐體106之底部接合。另外，於罐體106之外周面上設置有絕緣塗層(未示出)。此外，於罐體106當中注入了電解液(未示出)。另外，於此雖然以圓筒狀的電池為例進行了說明，但電池之構成並不限於此，亦可為方形或是層壓型的電池。

【0086】 如上所述，鋰離子電池具有正極材料101、負極材料103、隔膜105及電解液，其中隔膜5係配置於正極材料101與負極材料103之間。隔膜5具

有大量的微細孔。例如，當充電時，也就是當將充電器連接至正極(正極蓋)與負極(罐體106之底部)之間時，嵌入至正極活性物質當中的鋰離子脫離，並被釋放至電解液中。被釋放到電解液中的鋰離子於電解液中移動，穿過隔膜的微細孔，抵達負極。抵達了該負極的鋰離子被嵌入構成負極的負極活性物質中。

【0087】 如上所述，鋰離子透過設置於隔膜5中的微細孔(未示出)而於正極材料與負極材料之間來回，可反覆進行充電及放電。作為此隔膜，可使用利用實施型態1中所說明的塗佈薄膜的製造方法、塗佈薄膜的製造裝置而形成的隔膜，來提升鋰離子電池的特性。此外，可有效率地形成鋰離子電池。

【0088】

(實施型態3)

於本實施型態當中，針對實施型態1中所說明的基材(多孔膜)的製造方法進行說明。於實施型態1中所說明的基材(多孔膜)可藉由例如以下步驟來製造。

【0089】 圖13係表示多孔膜的製造裝置(系統)之構成的示意圖。舉例來說，將增塑劑(液體石蠟)及聚烯烴(例如聚乙烯)加入至圖13的雙螺桿捏合擠出機(S1)之原料供給部當中，並於捏合部中捏合所述增塑劑及聚烯烴。捏合條件為例如180℃，12分鐘，軸的轉速為100rpm。

【0090】 自吐出部將捏合物(熔融樹脂)往T型模頭S2搬運，將熔融樹脂自T型模頭S2的狹縫中擠出的同時，藉著使其於料捲冷卻裝置S3當中冷卻，以形成薄膜狀的樹脂成型體。

【0091】 接著，透過第一拉伸裝置S4將所述薄膜狀的樹脂成型體沿著縱向拉伸，並且將其透過第二拉伸裝置S5沿著橫向拉伸。

【0092】 接著，於提取槽當中，將經拉伸的薄膜浸入有機溶劑(例如二氯甲烷)當中。於經拉伸的薄膜當中，聚烯烴(例如聚乙烯)及增塑劑(石蠟)係處於相分離的狀態。具體地說，增塑劑(石蠟)係為奈米尺寸的島狀。藉由提取槽S6中的有機溶劑(例如二氯甲烷)來去除此奈米尺寸的增塑劑(石蠟)。藉此可形成多孔膜。

【0093】 其後進一步地以第三拉伸裝置S7沿著橫向拉伸，同時使薄膜乾燥，進行熱定型，以緩和拉伸時的內部應力。接著，藉由捲繞裝置S8捲繞從第三拉伸裝置S7搬運過來的多孔膜。

【0094】 以此方式可製造多孔膜(實施型態1的基材)。

【0095】 例如，可將由捲繞裝置S8捲繞起的捲狀的多孔膜設置於實施型態1(圖1)的解捲裝置UW，並於其表面上形成塗層3b。

【0096】 此外，例如，亦可將實施型態1(圖1)的裝置併入至第三拉伸裝置S7及捲繞裝置S8之間。也就是說，亦可透過於從第三拉伸裝置S7搬運過來的多孔膜之表面進行電暈處理，並塗佈塗佈液之後，透過乾燥處理來形成塗層3b。於此情況下，捲繞裝置S8係對應圖1中的捲繞裝置WD。

【0097】 如上所述的由多孔膜之形成至塗層之形成，可藉由連續裝置(系統)來形成隔膜。

【0098】

(實施型態4)

於本實施型態當中，針對各種應用例進行說明。

【0099】

(應用例1)

圖14係表示實施型態1中的塗佈薄膜的製造裝置之構成的簡化示意圖。圖15係表示應用例1中的塗佈薄膜的製造裝置之構成的簡化示意圖。

【0100】 於實施型態1當中，於基材1之表面上(第一面)施加了塗佈處理(參照圖14)，惟亦可如圖15般，於基材1之兩面上都施加塗佈處理。於此情況下，由於在基材1之背面也形成有塗膜，因此吸引輥SR係以於設置於比塗佈處理部(20)還要上游處為較佳。此外，於表面處理部(10)中，以於基材1之兩面上都進行電暈處理為較佳。

【0101】 另外，亦於實施型態1(圖1、圖14)當中，可將吸引輥SR設置於比塗佈處理部(20)還要上游(元件20、UW之間)處。

【0102】
(應用例)

圖16係表示本應用例中的塗佈薄膜的製造裝置之構成的簡化示意圖。於應用例1當中，在1個塗佈處理部(20)中進行雙面塗佈，並且於1個乾燥處理部(30)中對其雙面同時進行乾燥，惟亦可如圖16所示般逐一進行單面塗佈・乾燥。具體地說，首先，將塗膜設置於基材1之表面(第一面)上，並且以乾燥處理部(30-1)乾燥之後，於基材1之背面(第二面)設置塗膜，以乾燥處理部(30-2)進行乾燥。於此情況下，較佳地，於2個乾燥處理部(30-1、30-2)之間、乾燥處理部(30-1)之前、乾燥處理部(30-2)之後配置吸引輥。另外，亦可連接乾燥處理部(30-1)及乾燥處理部(30-2)。

【0103】
(應用例3)

於實施型態1(圖1、圖6)當中，使用凹版塗佈機以作為塗佈裝置，惟亦可使用其他的塗佈機。圖17係表示使用狹縫模具(slot die)進行塗佈的狀態的立體圖。

【0104】 例如，於圖17(A)的狹縫模具當中，自模具D之内部的歧管經由模具前端的狹縫(吐出部)將塗佈液20a塗佈至基材1上，以形成塗膜3a。

【0105】 此外，於圖17(B)的狹縫模具當中，設置有第一塗佈液用的第一模具D1及第二塗佈液用的第二模具D2，並於基材1上依序塗佈第一塗佈液20a1及第二塗佈液20a2，以形成第一塗膜3a1與第二塗膜3a2的層疊膜。

【0106】 此外，於圖17(C)的狹縫模具當中，將用於第一塗佈液的第一模具D1配置於基材1之表面側上，並將用於第二塗佈液的第二模具D2配置於基材1之背面側上，以於基材1之表面(第一面)上形成第一塗膜3a1，並於基材1之背面(第二面)上形成第二塗膜3a2。也就是說，可對基材1之兩面都進行塗佈。

【0107】 另外，可準備2台實施型態1的凹版塗佈裝置，以形成第一塗膜3a1與第二塗膜3a2的層疊膜。此外，亦可將實施型態1中的凹版塗佈裝置配置於基材1的表面側、背面側，以進行雙面塗佈。

【0108】

(應用例4)

於實施型態1(圖1)當中，使用吸引輥以作為張力調整用的輥(張力控制用的輥)，惟亦可使用其他可藉單面接觸來進行張力調整的輥。

【0109】 作為上述的輥，除了吸引輥之外，可使用靜電吸附輥或吹氣輥。於靜電吸附輥當中，透過靜電吸附來吸附基材1，於吹氣輥當中，透過對輥吹噴氣體，以使基材1與輥緊密接觸。

【0110】

(應用例5)

於實施型態1(圖1、圖8)當中，於乾燥處理當中使用了用於釋放加熱空氣的噴嘴，惟亦可使用紅外線(IR)加熱器，透過加熱器加熱來進行乾燥處理。

【0111】

(應用例6)

於實施型態1(圖2)當中，於基材1上塗佈了1種的塗佈液20a，惟亦可進一步地塗佈其他的塗佈液。也就是說，亦可將塗層形成為多層結構(參照圖7(b)等)。當形成多層結構的塗層時，可依各層來施加乾燥處理，或是亦可一併地施加乾燥處理。

【0112】

(應用例7)

於實施型態1(圖1)當中係使用捲狀(捲繞起的條帶狀)的基材1，將其自解捲部中取出，往處理部搬運，惟亦可適當變更基材1的形狀，且只要是將其自搬出部(搬運部)往處理部搬運之構成即可。此外，於對基材1進行處理之後也不一定要捲繞基材1，亦可將其搬運至例如電池組裝裝置。

【0113】

(應用例8)

於實施型態1(圖8)當中，針對改善溫度控制，已經以位於最上游側的乾燥室1D為例進行了說明，惟亦可於其他乾燥室2D、3D中施加同樣的改善。惟位於最上游側的乾燥室1D受伴隨氣流的影響大，對其應用改善溫度控制係有效。

【0114】 此外，於實施型態1(圖8)當中，將噴嘴設置於乾燥室的中央，惟噴嘴的位置並不受限制，亦可配置於其他位置。此外，亦可使用複數個噴嘴，於此情形下，可於位於最上游側的噴嘴、上游側的乾燥室(蓋體)之側壁之間(區域1A)配置熱電偶(溫度傳感器)。

【0115】
(應用例9)

可適當變更實施型態1(圖1)當中的輥(引導輥)R的位置或數量。

以上已根據實施型態及實施例來具體地說明了由本案發明人所完成發明，惟本發明並不限於所述實施型態或實施例，顯而易見地，於不脫離其主旨範圍內可進行各種的變更。

【符號說明】

【0116】	
1	基材
1a	微細孔
1A	區域
1D,2D,3D	乾燥室
3a	塗膜
3a1	第一塗膜
3a2	第二塗膜
3b	塗層
3D	乾燥室

5	隔膜(塗佈薄膜)
10	電暈放電照射裝置(表面處理部)
20	凹版塗佈裝置
20a	塗佈液
20a1	第一塗佈液
20a2	第二塗佈液
20b	腔室(槽)
20c	刀片
30	乾燥爐(乾燥處理部)
30-1	乾燥處理部
30-2	乾燥處理部
31a	噴嘴
31b	熱電偶
101	正極材料
103	負極材料
106	罐體
AF	伴隨氣流
BA	區域(剖面為扇形的區域)
CR	塗佈用輥
D	模具
D1	第一模具
D2	第一模具

DA	加熱乾燥空氣
P	孔
R	輥(弓 導輥)
R1	軋輥(輥)
R2	軋輥(輥)
S1	雙螺桿捏合擠出機
S2	模具
S3	料捲冷卻裝置
S4	第一拉伸裝置
S5	第二拉伸裝置
S6	提取槽
S7	第三拉伸裝置
S8	捲繞裝置
SR	吸引輥
UW	解捲部(解捲裝置、搬出部)
WD	捲繞部(捲繞裝置、搬入部)

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種塗佈薄膜的製造方法，其特徵為具有：

(a)將塗佈液塗佈至自搬出部中取出的基材之第一面上之步驟；

(b)透過使所述基材上的塗佈液乾燥，以於所述基材之第一面上形成塗層之步驟；

(c)於搬入部中收納形成有所述塗層的所述基材之步驟，

其中，所述基材係由所述搬出部至所述搬入部連續地配置，且在自所述搬出部被取出之後，所述(b)步驟之前，藉由第一吸引輥進行張力調整，

形成有所述塗層的所述基材在所述(c)步驟之前，藉由第二吸引輥進行張力調整，

其中，所述(b)步驟係於乾燥處理部當中進行，所述乾燥處理部係自配置於乾燥室的至少一個噴嘴導入加熱流體，

藉由溫度傳感器來控制所述乾燥室的溫度，所述溫度傳感器係配置於最上游側的所述噴嘴、所述乾燥室中於所述基材的搬運方向的上游側的側壁之間。

【請求項2】 如請求項1所述之塗佈薄膜的製造方法，其中，所述第一吸引輥及所述第二吸引輥的吸引壓力係分別為3MPa以下。

【請求項3】 如請求項1所述之塗佈薄膜的製造方法，其中，所述基材係為多孔膜。

【請求項4】 如請求項1所述之塗佈薄膜的製造方法，其中，形成有所述塗層的所述基材係為電池用的隔膜。

【請求項5】 如請求項1所述之塗佈薄膜的製造方法，其中，所述基材的膜厚係小於 $9\mu\text{m}$ 。

【請求項6】 如請求項1所述之塗佈薄膜的製造方法，其中，所述基材的膜厚係為 $7\mu\text{m}$ 以下，且於所述搬入部中的搬入張力係小於 12N 。

【請求項7】 如請求項1所述之塗佈薄膜的製造方法，其中，於所述搬入部中的所述基材的搬入速度係為 30m/min 以上。

【請求項8】 如請求項1所述之塗佈薄膜的製造方法，其中，所述乾燥溫度係小於 75°C 。

【請求項9】 如請求項1所述之塗佈薄膜的製造方法，其中，所述(a)步驟係使用凹版塗佈機進行，且所述凹版塗佈機具有：用以容置所述塗佈液的腔室、以及塗佈輥，且
所述腔室係配置為橫向。

【請求項10】 一種塗佈薄膜的製造裝置，其特徵為具有：

搬出部，其將基材取出；

塗佈部，其將塗佈液塗佈至所述基材之第一面上；

乾燥部，其透過使所述基材上的塗佈液乾燥，以於所述基材之第一面上形成塗層；及

搬入部，其收納形成有所述塗層所述基材，

其中，於所述搬出部與所述乾燥部之間配置有第一吸引輥，

於所述乾燥部與所述搬入部之間配置有第二吸引輥，

其中，所述乾燥部具有乾燥室，所述乾燥室係自至少一個噴嘴導入加熱流體，

藉由溫度傳感器來控制所述乾燥室的溫度，且所述溫度傳感器係配置於最上游側的所述噴嘴、所述乾燥室中於所述基材的搬運方向的上游側的側壁之間。

【請求項11】 如請求項10所述之塗佈薄膜的製造裝置，其中，所述第一吸引輥及所述第二吸引輥的吸引壓力分別為3MPa以下。

【請求項12】 如請求項10所述之塗佈薄膜的製造裝置，其中，所述基材係為多孔膜。

【請求項13】 如請求項10所述之塗佈薄膜的製造裝置，其中，形成有所述塗層的所述基材係為電池用的隔膜。

【請求項14】 如請求項10所述之塗佈薄膜的製造裝置，其中，所述基材的膜厚係小於9 μm 。

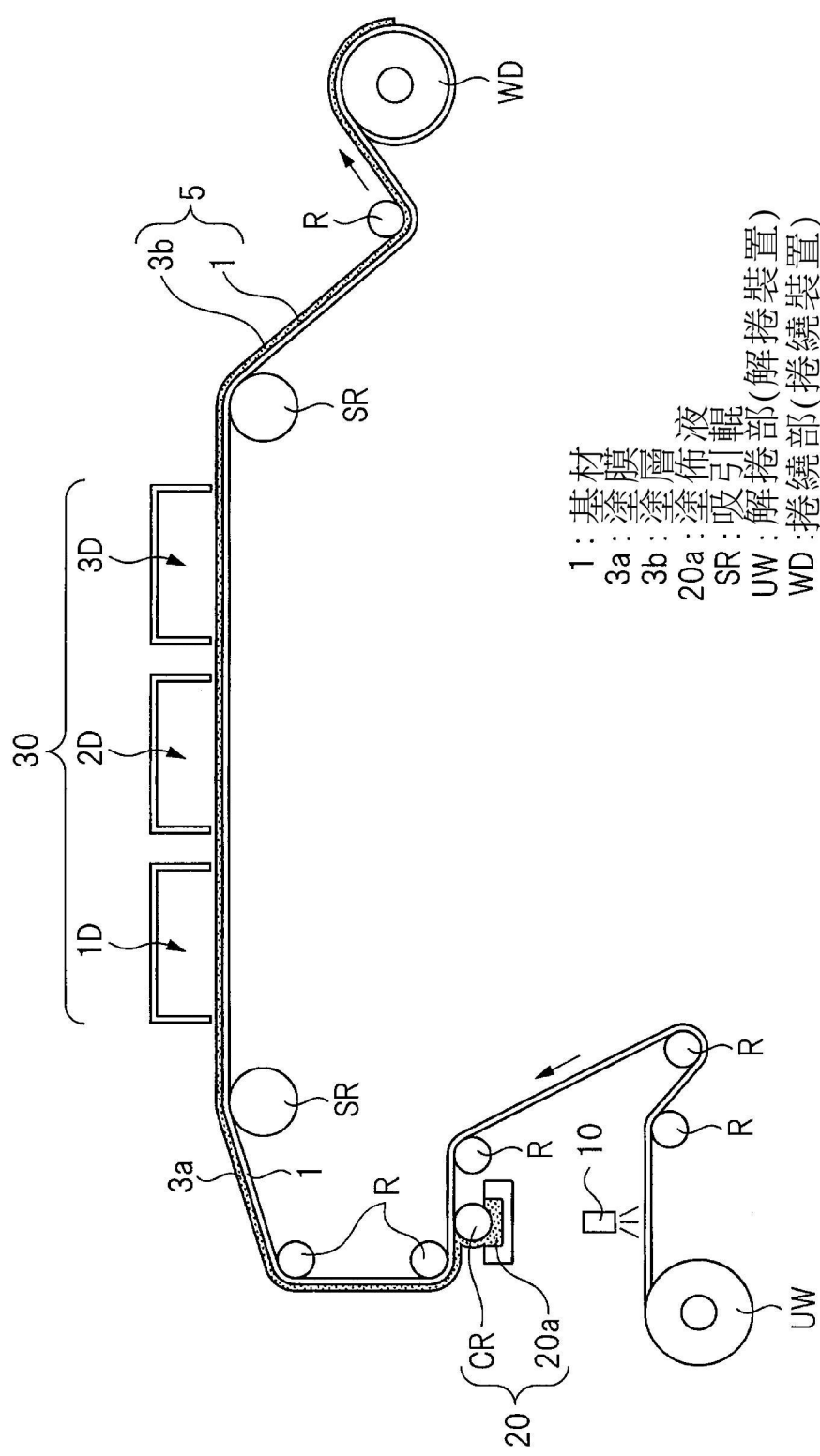
【請求項15】 如請求項10所述之塗佈薄膜的製造裝置，其中，所述基材的膜厚係為7 μm 以下，且於所述搬入部中的搬入張力係小於12N。

【請求項16】 如請求項10所述之塗佈薄膜的製造裝置，其中，於所述搬入部中的所述基材的搬入速度係為30m/min以上。

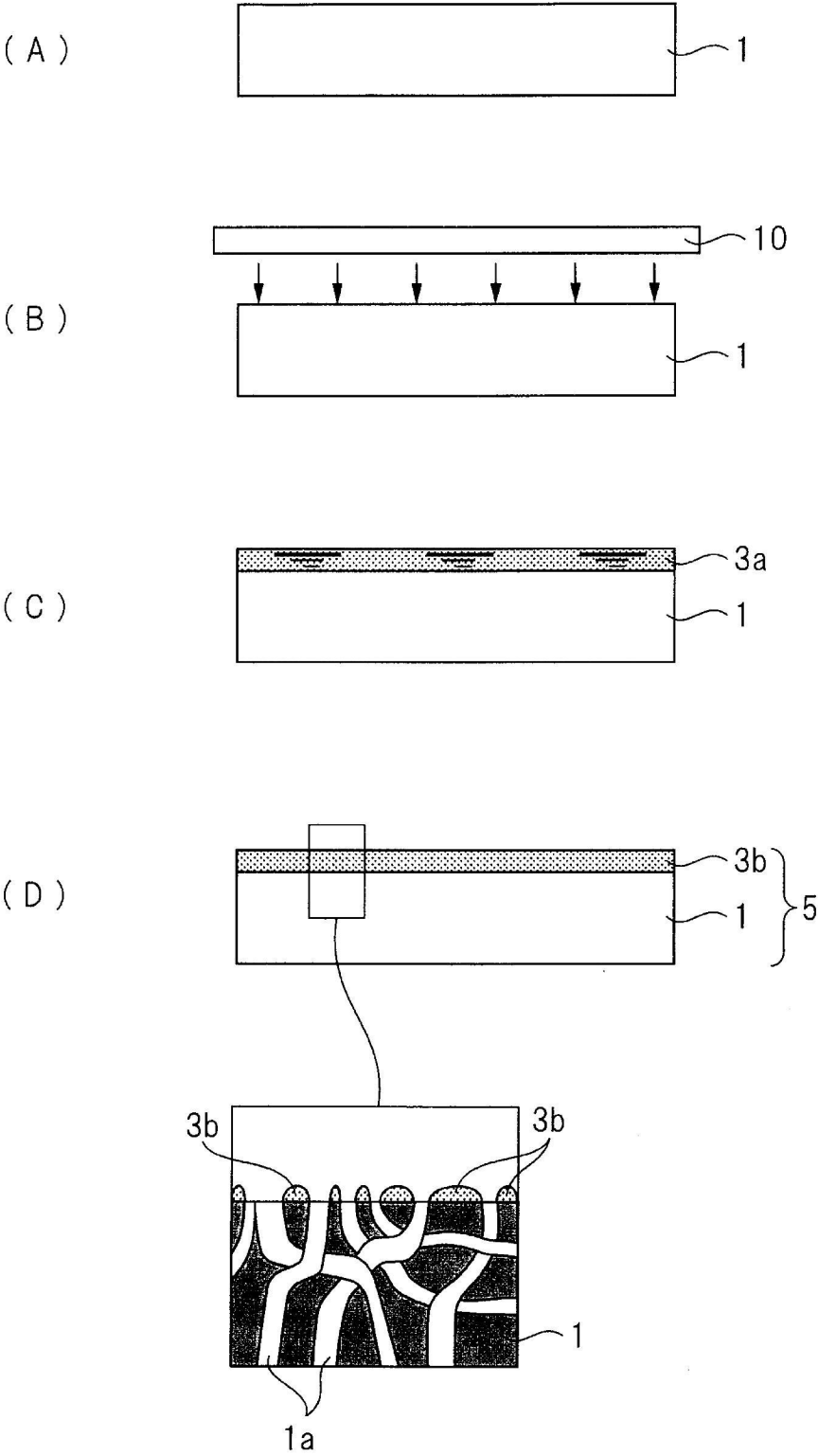
【請求項17】 如請求項10所述之塗佈薄膜的製造裝置，其中，所述乾燥部的溫度係小於75°C。

【請求項18】 如請求項10所述之塗佈薄膜的製造裝置，其中，所述塗佈部係具有：用以容置所述塗佈液的腔室、以及塗佈輥，且所述腔室係配置為橫向。

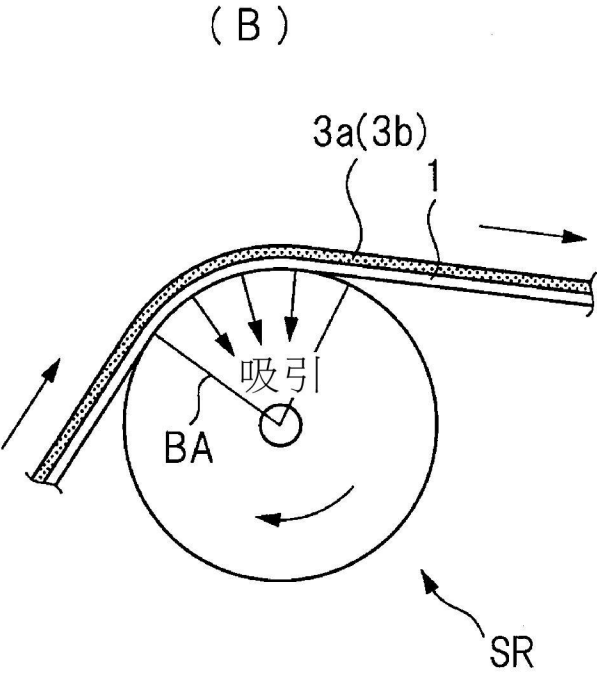
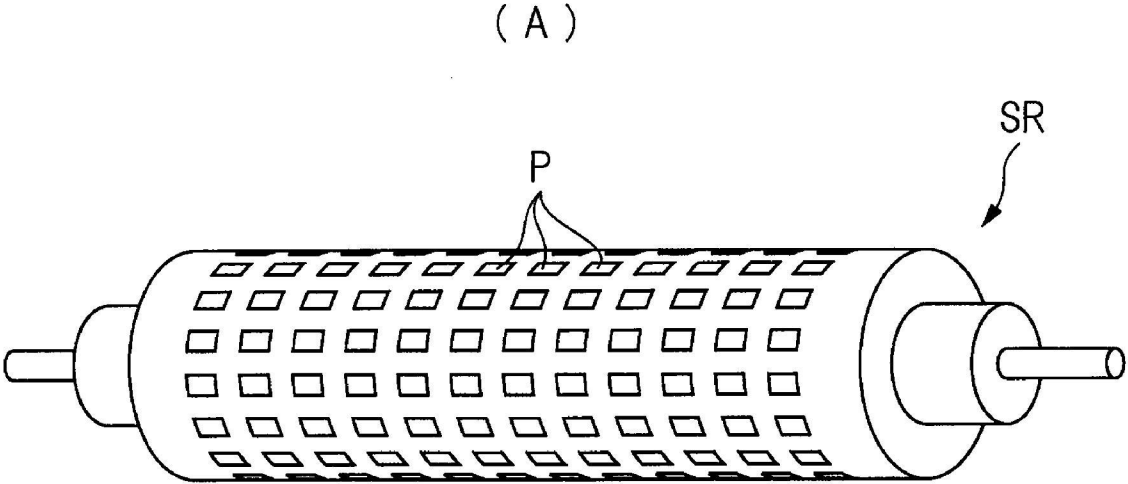
【發明圖式】



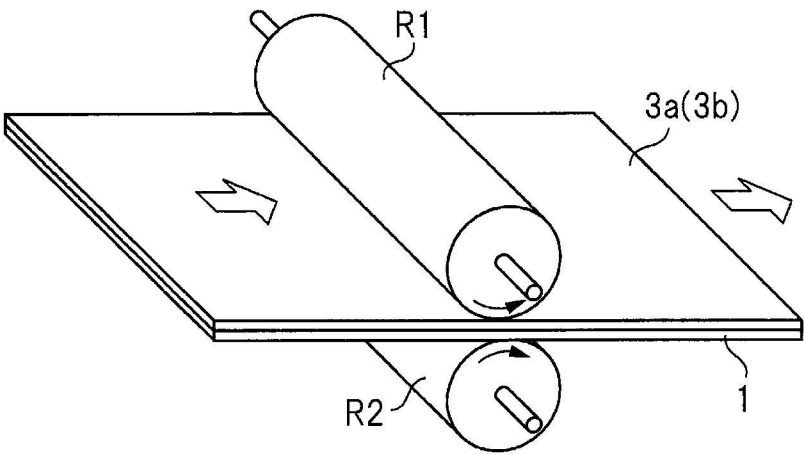
【圖1】



【圖2】

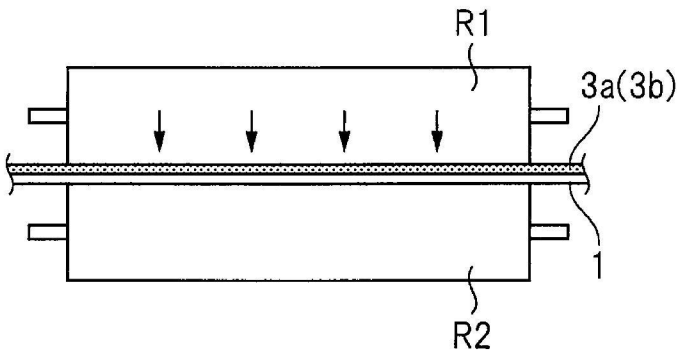


【圖3】

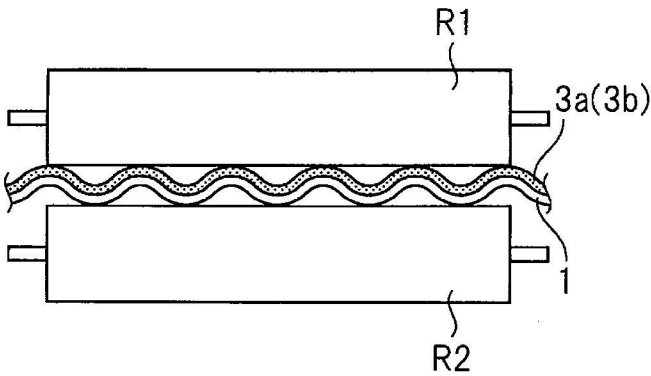


【圖4】

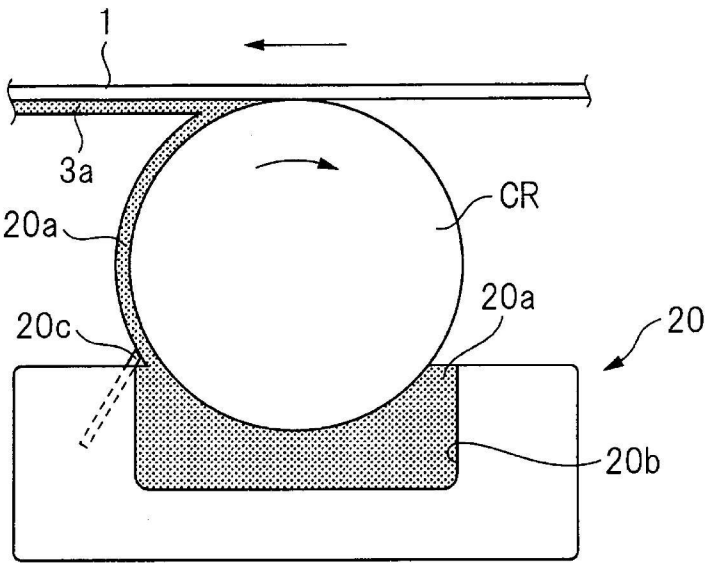
(A)



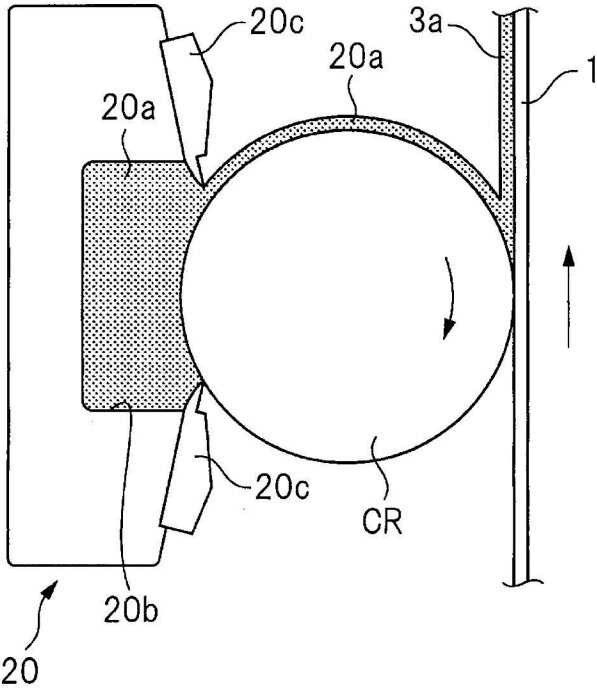
(B)



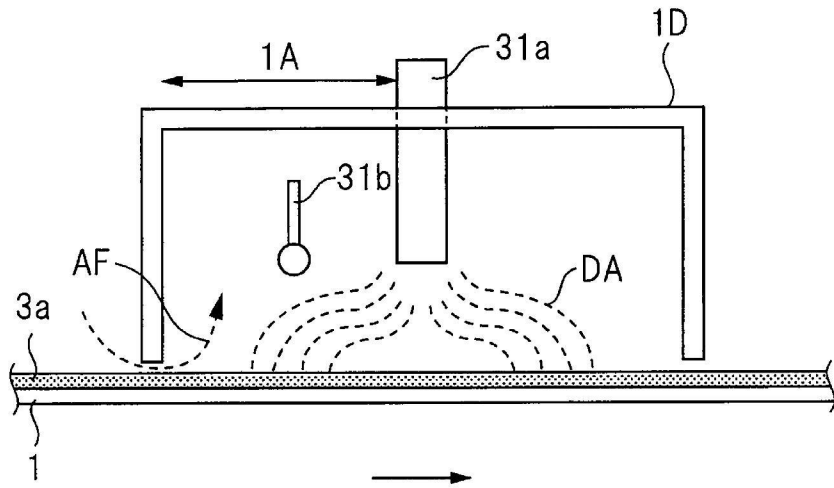
【圖5】



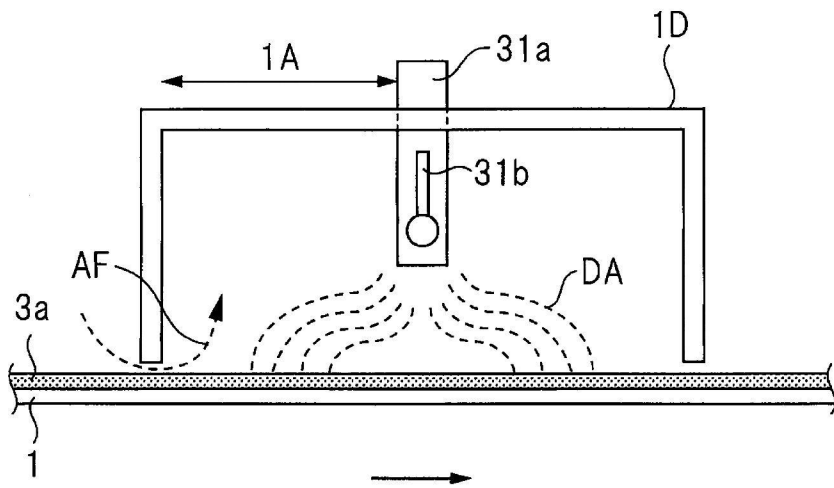
【圖6】



【圖7】

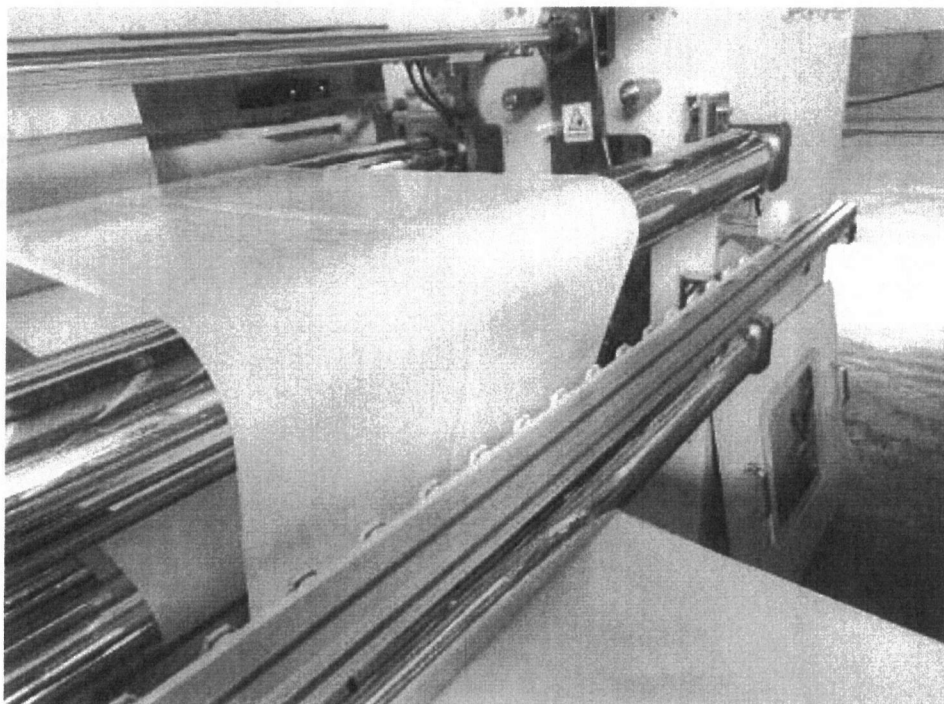


【圖8】

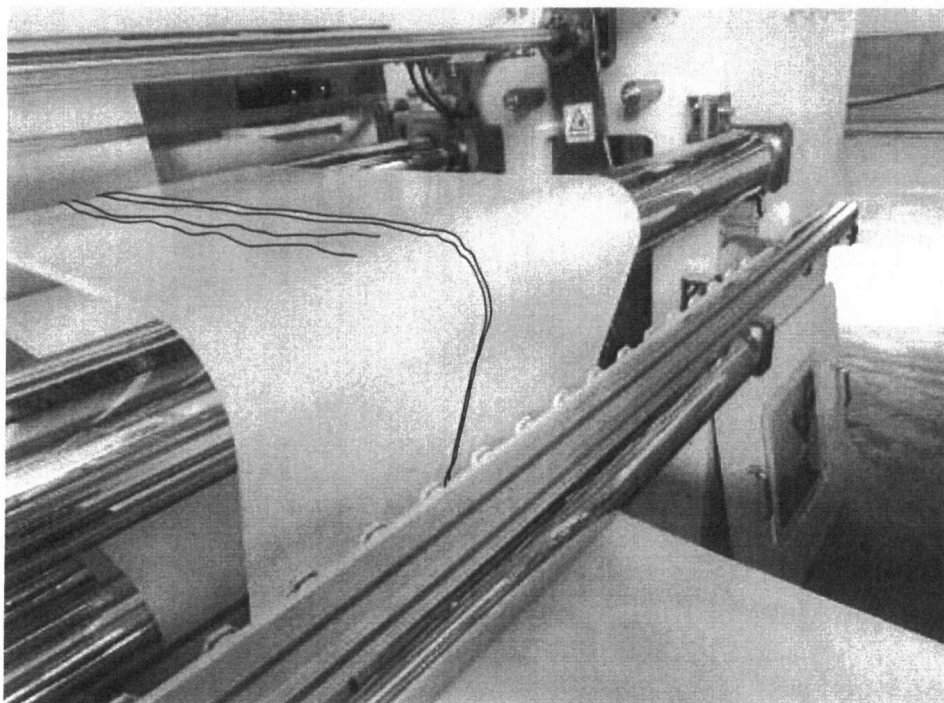


【圖9】

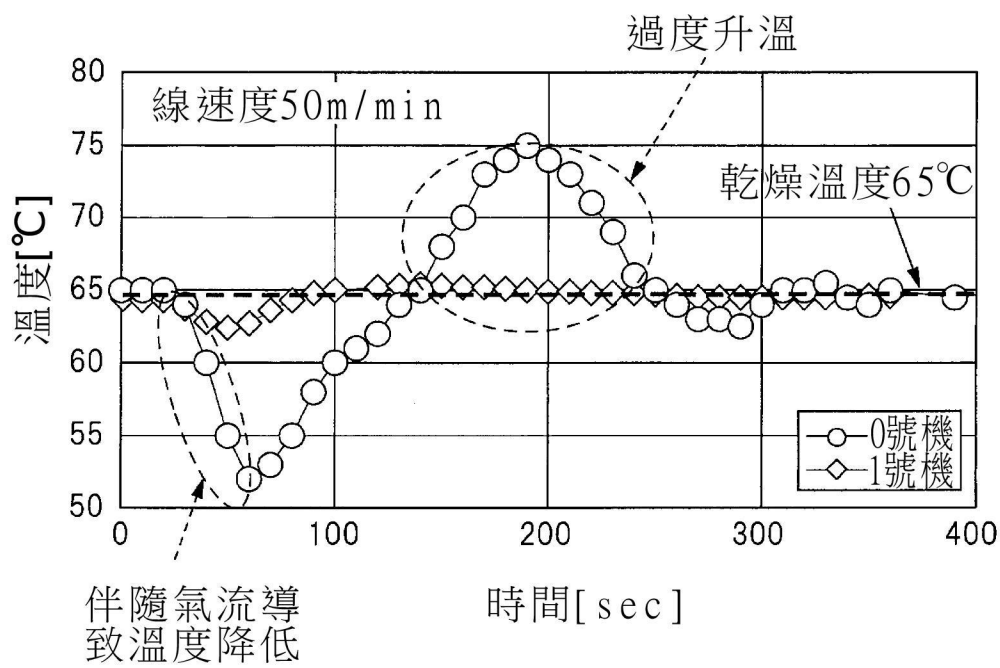
(A)



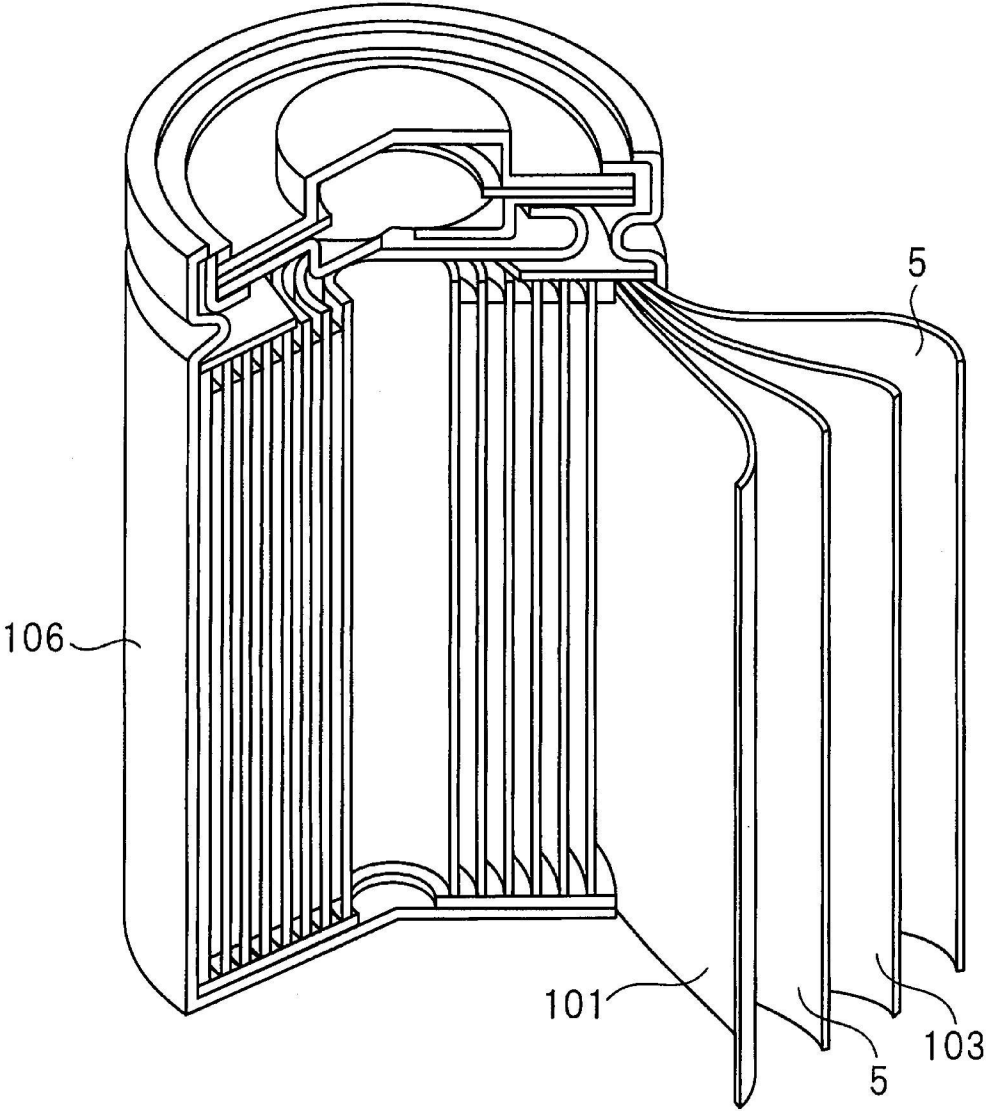
(B)



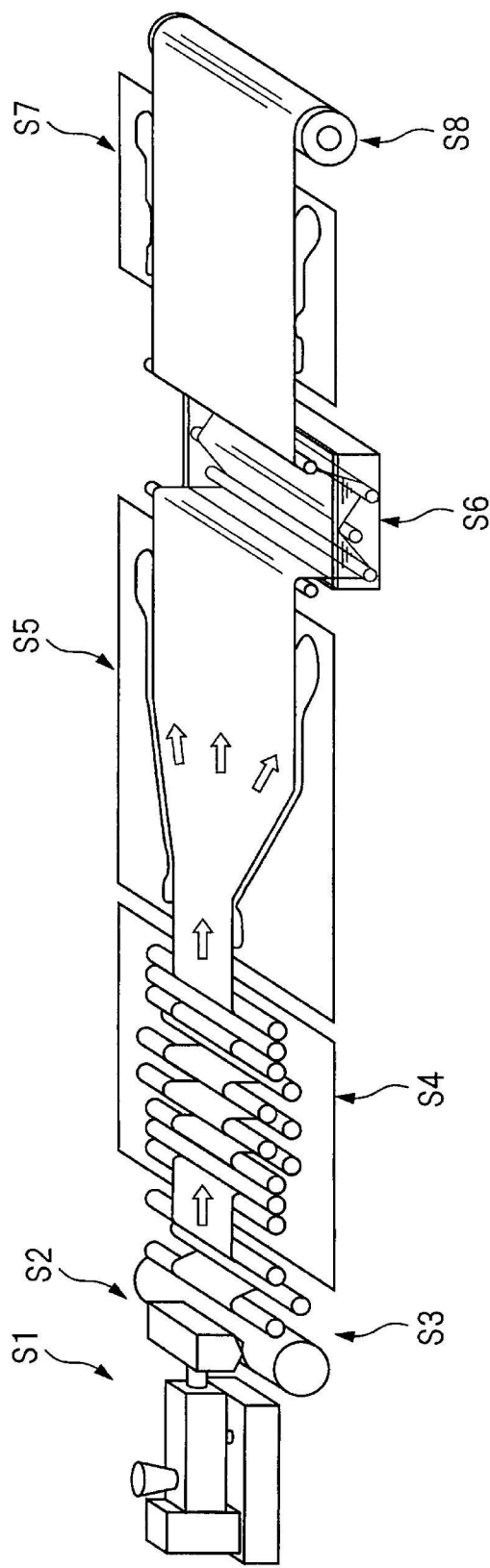
【圖10】



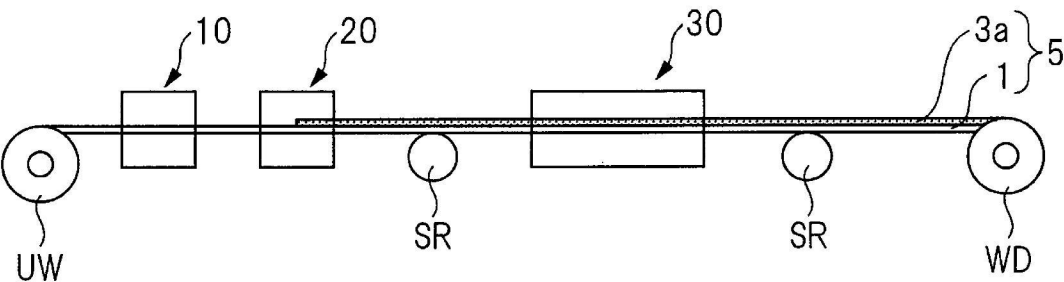
【圖11】



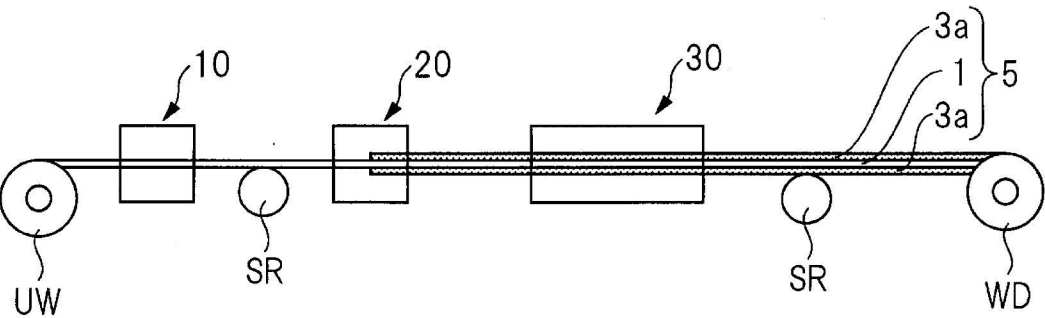
【圖12】



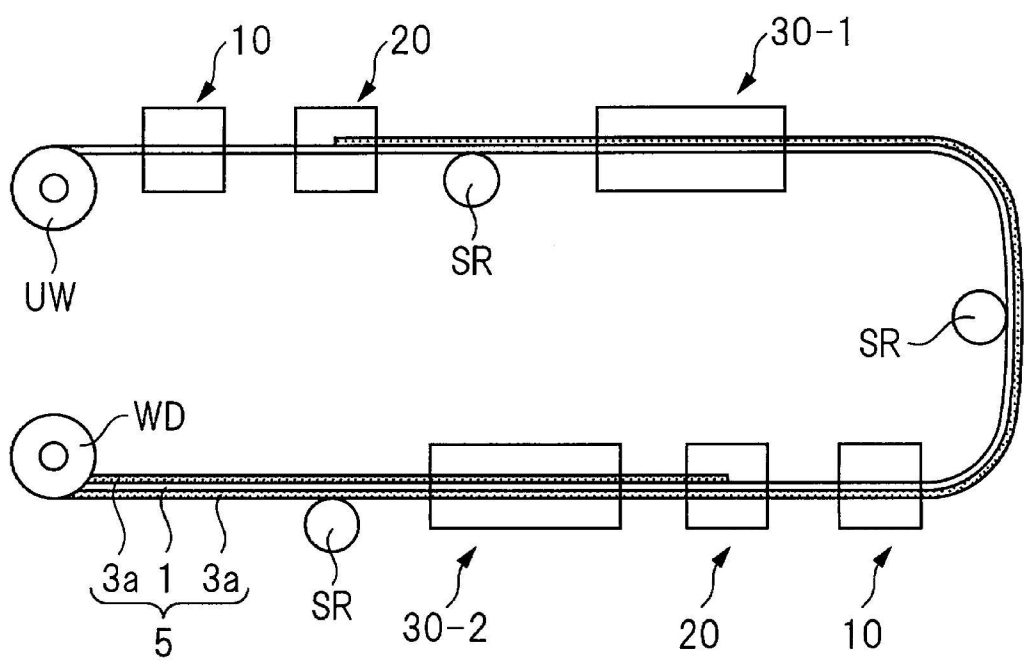
【圖13】



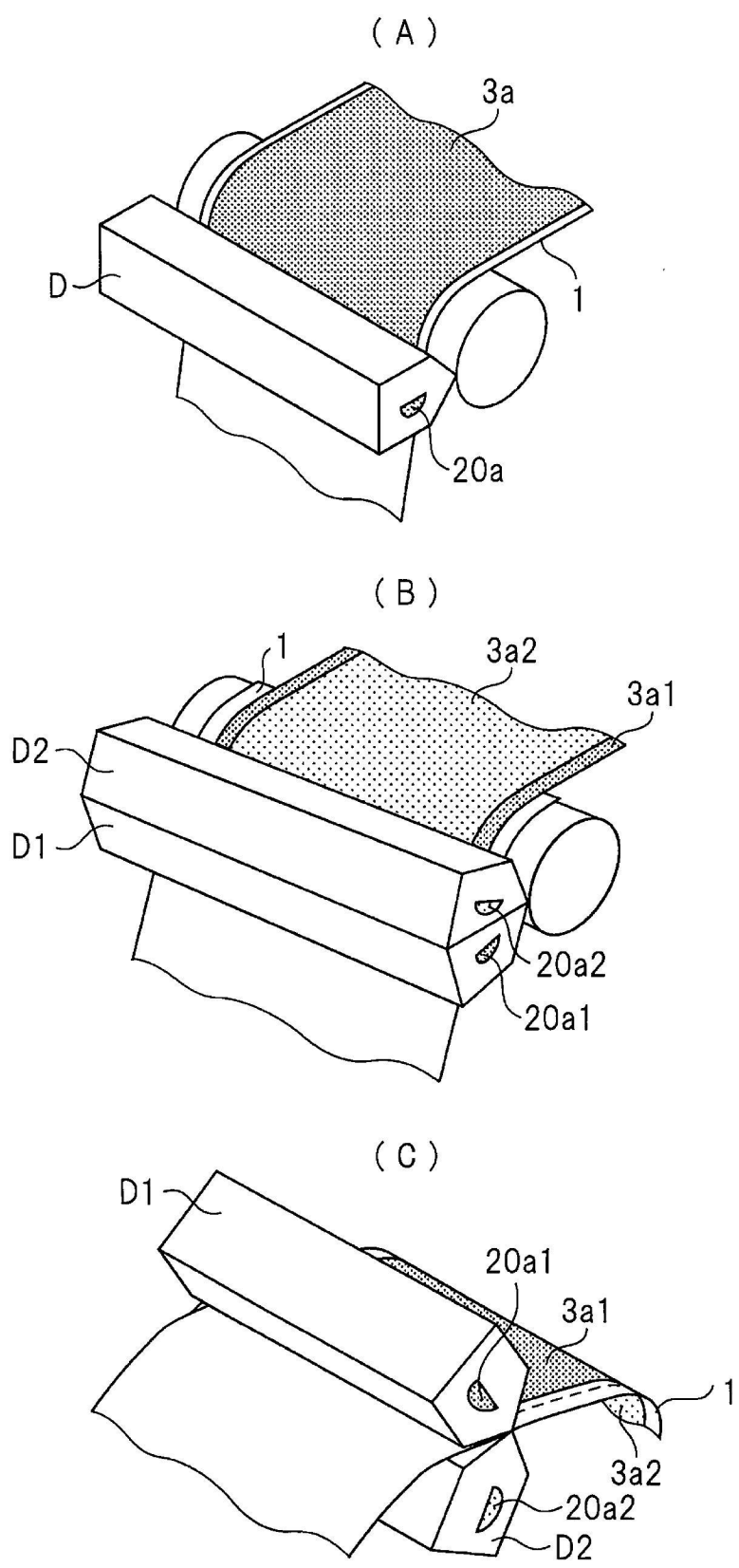
【圖14】



【圖15】



【圖16】



【圖17】