

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2020-128089
(P2020-128089A)

(43) 公開日 令和2年8月27日(2020.8.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/18	B 4 F 1 0 0
H O 1 M 2/10 (2006.01)	H O 1 M 2/10	E 4 H O 2 8
H O 1 M 2/02 (2006.01)	H O 1 M 2/02	Z 5 H O 1 1
C O 9 K 21/02 (2006.01)	C O 9 K 21/02	5 H O 4 0
C O 9 K 21/04 (2006.01)	C O 9 K 21/04	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 55 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2020-80522 (P2020-80522)	(71) 出願人	000002174
(22) 出願日	令和2年4月30日 (2020.4.30)		積水化学工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2019-519339 (P2019-519339) の分割		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
原出願日	平成31年2月20日 (2019.2.20)	(74) 代理人	100207756
(31) 優先権主張番号	特願2018-28045 (P2018-28045)		弁理士 田口 昌浩
(32) 優先日	平成30年2月20日 (2018.2.20)	(74) 代理人	100129746
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 虎山 滋郎
(31) 優先権主張番号	特願2018-31131 (P2018-31131)	(72) 発明者	大月 健一
(32) 優先日	平成30年2月23日 (2018.2.23)		埼玉県蓮田市黒浜3535番地 積水化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	土肥 彰人
			埼玉県蓮田市黒浜3535番地 積水化学工業株式会社内
		最終頁に続く	

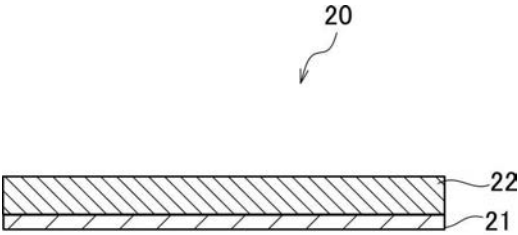
(54) 【発明の名称】 耐火積層体及びバッテリー

(57) 【要約】

【課題】 高い消火性能及び耐火性を有する耐火積層体、及び、耐火積層体を備えるバッテリーを提供する。

【解決手段】 耐火積層体20は、基材21と、基材21の少なくとも一方の面に設けられる耐火樹脂層22とを備え、耐火樹脂層22が、樹脂と、吸熱剤、難燃剤、及び熱膨張性層状無機物からなる群から選択される少なくとも1種の耐火性添加剤とを含む耐火樹脂組成物からなり、基材21の軟化点又は融点が300℃以上である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、前記基材の少なくとも一方の面に設けられる耐火樹脂層とを備え、
前記耐火樹脂層が、樹脂と、吸熱剤、難燃剤、及び熱膨張性層状無機物からなる群から
選択される少なくとも 1 種の耐火性添加剤とを含む耐火樹脂組成物からなり、
前記基材の軟化点又は融点が 300℃以上である耐火積層体。

【請求項 2】

前記基材は 1 又は 2 以上の孔を有し、前記基材の開口率が 5～60%である請求項 1 に
記載の耐火積層体。

【請求項 3】

前記基材の 200℃における引張り強度が 3GPa 以上である請求項 1 又は 2 に記載の
耐火積層体。

【請求項 4】

前記基材が、金属基材である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の耐火積層体。

【請求項 5】

前記吸熱剤が、熱分解開始温度 800℃以下、吸熱量 300J/g 以上である請求項 1
～4 のいずれか 1 項に記載の耐火積層体。

【請求項 6】

前記吸熱剤が、熱分解開始温度 500℃以下、吸熱量 500J/g 以上である請求項 1
～5 のいずれか 1 項に記載の耐火積層体。

【請求項 7】

前記吸熱剤が水和金属化合物である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の耐火積層体。

【請求項 8】

前記吸熱剤が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム 2 水和物、
及び硫酸マグネシウム 7 水和物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1～
7 のいずれか 1 項に記載の耐火積層体。

【請求項 9】

前記熱膨張性層状無機物が、熱膨張性黒鉛である請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の
耐火積層体。

【請求項 10】

前記難燃剤が、リン原子含有化合物である請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の耐火積
層体。

【請求項 11】

前記耐火性添加剤の含有量が、樹脂 100 質量部に対して、50～2500 質量部であ
る請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の耐火積層体。

【請求項 12】

前記樹脂が熱可塑性樹脂である請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の耐火積層体。

【請求項 13】

前記耐火樹脂層の厚さが、2～5000μm である請求項 1～12 のいずれか 1 項に記
載の耐火積層体。

【請求項 14】

前記基材に対する前記耐火樹脂層の厚さの比が 2/8～9/1 である請求項 1～13 の
いずれか 1 項に記載の耐火積層体。

【請求項 15】

バッテリーに使用される請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の耐火積層体。

【請求項 16】

請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の耐火積層体と、バッテリーセルとを備え、前記
耐火積層体が、バッテリーセルの表面上に設けられるバッテリー。

【請求項 17】

前記バッテリーセル側から、前記耐火樹脂層及び前記基材の順に配置されるように、前

10

20

30

40

50

記耐火積層体が、前記バッテリーセルの表面上に設けられる請求項 16 に記載のバッテリー。

【請求項 18】

前記バッテリーセルが前記耐火積層体で被覆されており、前記基材による前記バッテリーセルの被覆率が 40～95%である、請求項 16 又は 17 に記載のバッテリー。

【請求項 19】

基材と、前記基材の少なくとも一方の面に設けられる耐火樹脂層とを備え、

前記耐火樹脂層が、樹脂と、吸熱剤、難燃剤、及び熱膨張性層状無機物からなる群から選択される少なくとも 1 種の耐火性添加剤とを含む耐火樹脂組成物からなり、

前記基材は 1 又は 2 以上の孔を有し、前記基材の開口率が 5～60%である耐火積層体。

10

【請求項 20】

耐火積層体とバッテリーセルとを備え、前記バッテリーセルが前記耐火積層体で被覆されているバッテリーであって、

前記耐火積層体が、基材と、前記基材の少なくとも一方の面に設けられる耐火樹脂層とを備え、

前記耐火樹脂層が、樹脂と、吸熱剤、難燃剤、及び熱膨張性層状無機物からなる群から選択される少なくとも 1 種の耐火性添加剤とを含む耐火樹脂組成物からなり、

前記基材による前記バッテリーセルの被覆率が 40～95%である、バッテリー。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐火積層体、及び耐火積層体を備えるバッテリーに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池に代表される各種バッテリーは、内部短絡等が原因によりバッテリーが熱暴走し、発火や発煙等の不具合を生じることがある。このような不具合による被害を最小限に抑えるために、異常高温になったバッテリーの熱を周囲のバッテリー及びバッテリーを収容した筐体に伝え難くする方法が検討されており、例えば、バッテリーセルの周辺に耐火材や断熱層等の保護材を用いる方法が挙げられる。

30

【0003】

例えば、特許文献 1 には、外側の少なくとも一部が耐火性コーティングで覆われている電池セルが開示されており、耐火性コーティングがアブレーティブコーティング、膨張性コーティング又は吸熱性コーティングであること、ポリウレタン系コーティングが使用可能であることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特表 2013-528911 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、近年、携帯電話のバッテリーなどでは、電池容量が高く、急激な温度上昇により発火しやすくなっており、高い耐火性及び消火性能が求められている。しかし、特許文献 1 の耐火性コーティングは、発火が生じるとその形状を保持できずに、十分な耐火性及び消化性能を発揮することができない。

【0006】

また、携帯電話等の電子機器のバッテリーは熱暴走して発火することがあるが、バッテリーが熱暴走する際、電極材料の活物質が分解して生成する気体又は気化した電解液によりバッテリーが大きく膨らんだ後、火炎が非常に強い勢いで噴き出し、大きな被害が生じ

50

る。したがって、バッテリーの外周に設けられ、熱暴走したバッテリーから噴き出す火炎の勢いを効率的に分散させて火炎の勢いを低減し、高い消火性能及び耐火性を有する被覆材が求められている。しかし、特許文献1の耐火性コーティングは、発火が生じると火炎の勢いでその形状を保持できずに、十分な耐火性及び消火性能を発揮できない。

【0007】

そこで、本発明は、例えばバッテリーの温度上昇等に伴う発火に対して、高い耐火性及び消火性能を有する耐火積層体、及び、耐火積層体を備えるバッテリーを提供することを課題とする。

また、本発明は、例えばバッテリーの温度上昇等に伴う熱暴走による発火に対して、バッテリーから噴き出す火炎を効率的に分散させて火炎の勢いを低減し、高い消火性能及び耐火性を有する耐火積層体、及び、耐火積層体を備えるバッテリーを提供することも課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意検討の結果、高い軟化点又は融点を有する基材の上に、耐火性添加剤を有する耐火樹脂層を設けることで、発火が生じた後でも、基材が支持体として効果的に働き耐火性添加剤をその場に留めておくことで、高い耐火性及び消火性能を発揮できることを見出し、以下の本発明の第1の形態を完成させた。

すなわち、本発明の第1の形態は、下記〔1〕～〔18〕を要旨とする。

〔1〕基材と、前記基材の少なくとも一方の面に設けられる耐火樹脂層とを備え、
前記耐火樹脂層が、樹脂と、吸熱剤、難燃剤、及び熱膨張性層状無機物からなる群から選択される少なくとも1種の耐火性添加剤を含む耐火樹脂組成物からなり、
前記基材の軟化点又は融点が300℃以上である耐火積層体。

〔2〕前記基材は1又は2以上の孔を有し、前記基材の開口率が5～60%である上記〔1〕に記載の耐火積層体。

〔3〕前記基材の200℃における引張り強度が3GPa以上である上記〔1〕又は〔2〕に記載の耐火積層体。

〔4〕前記基材が、金属基材である上記〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔5〕前記吸熱剤が、熱分解開始温度800℃以下、吸熱量300J/g以上である上記〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔6〕前記吸熱剤が、熱分解開始温度500℃以下、吸熱量500J/g以上である上記〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔7〕前記吸熱剤が水和金属化合物である上記〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔8〕前記吸熱剤が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム2水和物、及び硫酸マグネシウム7水和物からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔9〕前記熱膨張性層状無機物が、熱膨張性黒鉛である上記〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔10〕前記難燃剤が、リン原子含有化合物である上記〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔11〕前記耐火性添加剤の含有量が、樹脂100質量部に対して、50～2500質量部である上記〔1〕～〔10〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔12〕前記樹脂が熱可塑性樹脂である上記〔1〕～〔11〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔13〕前記耐火樹脂層の厚さが、2～5000μmである上記〔1〕～〔12〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔14〕前記基材に対する前記耐火樹脂層の厚さの比が2/8～9/1である上記〔1〕～〔13〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔15〕バッテリーに使用される上記〔1〕～〔14〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔16〕上記〔1〕～〔15〕のいずれか1項に記載の耐火積層体と、バッテリーセルとを備え、前記耐火積層体が、バッテリーセルの表面上に設けられるバッテリー。

〔17〕前記バッテリーセル側から、前記耐火樹脂層及び前記基材の順に配置されるように、前記耐火積層体が、前記バッテリーセルの表面上に設けられる上記〔16〕に記載のバッテリー。

〔18〕前記バッテリーセルが前記耐火積層体で被覆されており、前記基材による前記バッテリーセルの被覆率が40～95%である、上記〔16〕又は上記〔17〕に記載のバッテリー。

【0009】

本発明者らは、また、鋭意検討の結果、特定の範囲の開口率を有する基材の上に、耐火樹脂層を設けることで、バッテリーから噴き出した火炎を効率的に分散でき、更に、基材が支持体として効果的に働き、その場に留め置かれた耐火性添加剤が高い耐火性及び消火性能を発揮できることを見出した。また、本発明者らは、耐火樹脂層が積層された基材によるバッテリーセルの被覆率を特定の範囲にすることでも、同様の効果を奏することを見出した。これらの知見に基づき、以下の本発明の第2の形態を完成させた。

すなわち、本発明の第2の形態は、下記〔19〕～〔35〕を提供する。

〔19〕基材と、前記基材の少なくとも一方の面に設けられる耐火樹脂層とを備え、前記耐火樹脂層が、樹脂と、吸熱剤、難燃剤、及び熱膨張性層状無機物からなる群から選択される少なくとも1種の耐火性添加剤とを含む耐火樹脂組成物からなり、前記基材は1又は2以上の孔を有し、前記基材の開口率が5～60%である耐火積層体。

〔20〕前記基材の200℃における引張強度が3GPa以上である、上記〔19〕に記載の耐火積層体。

〔21〕前記基材が金属基材である、〔19〕又は〔20〕に記載の耐火積層体。

〔22〕前記吸熱剤が、熱分解開始温度800℃以下、吸熱量300J/g以上である上記〔19〕～〔21〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔23〕前記吸熱剤の熱分解開始温度が500℃以下、吸熱量が500J/g以上である、上記〔19〕～〔22〕のいずれか1つに記載の耐火積層体。

〔24〕前記吸熱剤が水和金属化合物である、上記〔19〕～〔23〕のいずれか1つに記載の耐火積層体。

〔25〕前記吸熱剤が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム2水和物、及び硫酸マグネシウム7水和物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記〔19〕～〔24〕のいずれか1つに記載の耐火積層体。

〔26〕前記熱膨張性層状無機物が熱膨張性黒鉛である、上記〔19〕～〔25〕のいずれか1つに記載の耐火積層体。

〔27〕前記難燃剤がリン原子含有化合物である、上記〔19〕～〔26〕のいずれか1つに記載の耐火積層体。

〔28〕前記耐火性添加剤の含有量が、樹脂100質量部に対して、50～2500質量部である、上記〔19〕～〔27〕のいずれか1項に記載の耐火積層体。

〔29〕前記樹脂が熱可塑性樹脂である、上記〔19〕～〔28〕のいずれか1つに記載の耐火積層体。

〔30〕前記耐火樹脂層の厚さが2～5000μmである、上記〔19〕～〔29〕のいずれか1つに記載の耐火積層体。

〔31〕前記基材に対する前記耐火樹脂層の厚さの比が2/8～9/1である、上記〔19〕～〔30〕のいずれか1つに記載の耐火積層体。

〔32〕バッテリーに使用される、上記〔19〕～〔31〕のいずれか1つに記載の耐火積層体。

〔33〕上記〔19〕～〔32〕のいずれか1つに記載の耐火積層体とバッテリーセルとを備え、前記耐火積層体が前記バッテリーセルの表面上に設けられる、バッテリー。

10

20

30

40

50

〔３４〕前記バッテリーセル側から、前記耐火樹脂層及び前記基材の順に配置されるように、前記耐火積層体が前記バッテリーセルの表面上に設けられる、上記〔３３〕に記載のバッテリー。

〔３５〕耐火積層体とバッテリーセルとを備え、前記バッテリーセルが前記耐火積層体で被覆されているバッテリーであって、前記耐火積層体が、基材と、前記基材の少なくとも一方の面に設けられる耐火樹脂層とを備え、前記耐火樹脂層が、樹脂と、吸熱剤、難燃剤、及び熱膨張性層状無機物からなる群から選択される少なくとも１種の耐火性添加剤とを含む耐火樹脂組成物からなり、前記基材による前記バッテリーセルの被覆率が４０～９５％である、前記バッテリー。

【００１０】

さらに、本発明は、以下の〔３６〕～〔４６〕も提供する。

〔３６〕液状化開始温度が５０～７００℃の難燃剤（Ａ）、及び樹脂を含有する耐火樹脂組成物。

〔３７〕前記難燃剤（Ａ）が、赤リン、トリフェニルホスフェート、ポリリン酸アンモニウム、及びホウ酸亜鉛からなる群から選ばれる１種以上である、上記〔３６〕に記載の耐火樹脂組成物。

〔３８〕前記難燃剤（Ａ）の平均粒子径が１～６０μｍである、上記〔３６〕又は〔３７〕に記載の耐火樹脂組成物。

〔３９〕前記樹脂が熱可塑性樹脂である、上記〔３６〕～〔３８〕のいずれか１項に記載の耐火樹脂組成物。

〔４０〕前記樹脂のメルトフローレートが１．０ｇ／１０min以上である上記〔３６〕～〔３９〕のいずれか１項に記載の耐火樹脂組成物。

〔４１〕前記樹脂１００質量部に対する前記難燃剤（Ａ）の含有量が１５～２５００質量部である、上記〔３６〕～〔４０〕のいずれか１項に記載の耐火樹脂組成物。

〔４２〕バッテリーに使用される上記〔３６〕～〔４１〕のいずれか１項に記載の耐火樹脂組成物。

〔４３〕上記〔３６〕～〔４２〕のいずれか１項に記載の耐火樹脂組成物からなる耐火シート。

〔４４〕厚さが５～１００００μｍである、上記〔４３〕に記載の耐火シート。

〔４５〕上記〔４３〕又は〔４４〕に記載の耐火シートと、バッテリーセルとを備え、前記耐火シートが、バッテリーセルの表面に取り付けられるバッテリー。

〔４６〕前記バッテリーセルが安全弁を備え、前記耐火シートが前記安全弁を覆っている、上記〔４５〕に記載のバッテリー。

【発明の効果】

【００１１】

本発明の第１の形態によれば、高い耐火性を有し、かつ発火が起こった際に高い消火性能を発揮できる耐火積層体、及び、耐火積層体を備えるバッテリーを提供できる。

本発明の第２の形態によれば、バッテリーから噴き出す火炎を効率的に分散させて火炎の勢いを低減させ、かつ高い消火性能と耐火性を発揮できる耐火積層体、及び、耐火積層体を備え前記特性を有するバッテリーを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】耐火積層体の一実施形態を示す模式的な断面図である。

【図２】耐火積層体の別の実施形態を示す模式的な断面図である。

【図３】基材に設けられる孔の一実施形態を示す概略的な上面図である。

【図４】基材に設けられる孔と耐火樹脂層の一実施形態を示す模式的な断面図である。

【図５】角型バッテリーセルを有するバッテリーの一実施形態を示す概略的な断面図である。

【図６】角型バッテリーセルを有するバッテリーの別の実施形態を示す概略的な断面図である。

10

20

30

40

50

【図 7】ラミネート型のバッテリーセルを有するバッテリーの一実施形態を示す概略的な断面図である。

【図 8】円筒形バッテリーセルを有するバッテリーの一実施形態を示す概略的な断面図である。

【図 9】バッテリーセルが 2 つ設けられたバッテリーの一実施形態を示す概略的な断面図である。

【図 10】角型バッテリーセルを有するバッテリーの一実施形態を示す概略的な斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

10

以下、本発明を実施形態を用いて詳細に説明する。

〔耐火積層体〕

本発明の耐火積層体は、基材と、基材の少なくとも一方の面に設けられる耐火樹脂層とを備え、耐火樹脂層が、樹脂と、所定の耐火性添加剤とを含む耐火樹脂組成物からなる。

【0014】

本発明において、耐火積層体は、図 1 に示すように、基材 21 と、基材 21 の片面に耐火樹脂層 22 が設けられた耐火積層体 20 でもよいし、図 2 に示すように、基材 21 と、基材 11 の両面に耐火樹脂層 22、22 が設けられた耐火積層体 25 でもよい。これらの中では、図 1 に示すように、基材 21 の片面に耐火樹脂層 22 が設けられた耐火積層体 20 が好ましい。

20

また、耐火樹脂層 22 は、基材 21 に直接積層されてもよいし、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、基材 21 の表面上に形成されたプライマー層、接着層などを介して基材 21 に積層されてもよいが、直接積層されることが好ましい。

【0015】

（第 1 の形態）

本発明の第 1 の形態において、基材の軟化点又は融点が 300℃以上となるものである。

本発明では、耐火樹脂層が、所定の耐火性添加剤を有することで一定の耐火性及び消火性能を発現することができる。また、第 1 の形態において基材は、高軟化点又は高融点を有するので、発火が生じても支持体として効果的に機能して耐火性添加剤を所定の場所に留めることができるので、耐火性及び消火性能が向上する。

30

以下、耐火積層体を構成する各部材を詳細に説明する。

【0016】

〔耐火樹脂層〕

本発明において、耐火樹脂層は、樹脂と、耐火性添加剤とを含む。耐火樹脂層において使用される耐火性添加剤は、吸熱剤、難燃剤、及び熱膨張性層状無機物から選択される少なくとも 1 種である。耐火樹脂層は、耐火性添加剤を含有することで、耐火性を有し、かつ発火が生じた際に、鎮火させる消火性能を有する。

【0017】

（樹脂）

耐火樹脂層に使用される樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及びエラストマー樹脂が挙げられる。

40

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ（１－ブテン）樹脂、及びポリペンテン樹脂等のポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（ＡＢＳ）樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂（ＰＶＣ）、ノボラック樹脂、ポリウレタン樹脂、及びポリイソブチレン等の合成樹脂が挙げられる。

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド等の合成樹脂が挙げられる。

50

【0018】

エラストマー樹脂としては、アクリロニトリルブタジエンゴム、エチレンープロピレンージエンゴム（EPDM）、エチレンープロピレンゴム、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレングム、スチレンーブタジエンブロック共重合体、水素添加スチレンーブタジエンブロック共重合体、水素添加スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体、水素添加スチレンーイソプレブロック共重合体、水素添加スチレンーイソプレニスチレンブロック共重合体等が挙げられる。

本発明の第1の形態においては、これら樹脂のうち1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0019】

耐火樹脂層に含有される樹脂は、上記した中でも、熱可塑性樹脂が好ましい。耐火樹脂層に熱可塑性樹脂を使用すると、後述する押出成形やスラリーなどの塗布により、基材の上に耐火樹脂層を容易に形成できる。

また、熱可塑性樹脂の中でも、耐火性の観点からはポリ塩化ビニル樹脂が好ましく、基材との接着性、耐火樹脂層の成形性、耐火性添加剤の分散性などの観点からは、ポリビニルアセタール樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂などが好ましい。これらの中では、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂がより好ましく、ポリビニルアセタール樹脂が特に好ましい。

【0020】

（ポリビニルアセタール樹脂）

ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールをアルデヒドでアセタール化して得られるポリビニルアセタール樹脂であれば特に限定されないが、ポリビニルブチラール樹脂が好適である。

上記ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量は、好ましくは20～40モル%である。水酸基量を20モル%以上とすることで、極性が高くなり基材への接着性が良好になりやすい。また、水酸基量を40モル%以下とすることで、耐火樹脂層が硬くなり過ぎたりすることを防止する。上記水酸基量は、基材への接着性をより高くする観点から高いほうがよく、より好ましくは23モル%以上、さらに好ましくは26モル%以上である。また、上記水酸基量は、より好ましくは37モル%以下、さらに好ましくは33モル%以下である。

【0021】

上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、好ましくは40～80モル%である。アセタール化度を上記範囲内とすることで、上記する水酸基量を所望の範囲内として、基材への接着性を良好にしやすくなる。アセタール化度は、より好ましくは55モル%以上であり、さらに好ましくは60モル%以上であり、また、より好ましくは75モル%以下、さらに好ましくは72モル%以下である。

また、上記ポリビニルアセタール樹脂のアセチル基量は、好ましくは0.1～30モル%である。アセチル基量がこの範囲内であると、耐湿性に優れ、可塑剤との相溶性に優れ、高い柔軟性を発揮して取扱い性が向上する。また、アセチル基量をこれら範囲内とすることで、上記する水酸基量を所望の範囲内として、基材への接着性を良好にしやすくなる。これら観点から、アセチル基量は、0.2モル%以上がより好ましく、0.5モル%以上がさらに好ましく、また、15モル%以下がより好ましく、7モル%以下がさらに好ましい。

なお、アセタール化度、水酸基量、及びアセチル基量は、例えば、JIS K 6728「ポリビニルブチラール試験方法」に準拠した方法により測定し、また算出することができる。

【0022】

ポリビニルアセタール樹脂の重合度は、好ましくは300～4000である。重合度をこれら範囲内にすることで、耐火性添加剤を適切に耐火樹脂層中に分散させ、かつ成形性

なども良好になる。重合度は、より好ましくは400以上、さらに好ましくは600以上である。

ポリビニルアセタール樹脂の重合度を低くすると粘度も下がり、耐火樹脂層中に耐火性添加剤を分散しやすくなる。そのような観点から、ポリビニルアセタール樹脂の重合度は、好ましくは2000以下、より好ましくは1500以下、さらに好ましくは1000以下である。

なお、ポリビニルアセタール樹脂の重合度は、JIS K 6728に記載の方法に基づいて測定した粘度平均重合度をいう。

【0023】

上記アルデヒドは特に限定されないが、一般には、炭素数が1～10のアルデヒドが好適に用いられる。上記炭素数が1～10のアルデヒドは特に限定されず、例えば、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、n-バレルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド、n-ノニルアルデヒド、n-デシルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。なかでも、n-ブチルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、n-バレルアルデヒドが好ましく、n-ブチルアルデヒドがより好ましい。これらのアルデヒドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】

(ポリ塩化ビニル樹脂)

ポリ塩化ビニル樹脂は、塩化ビニル単独重合体であってもよいし、塩化ビニル系共重合体でよい。塩化ビニル系共重合体は、塩化ビニル及び塩化ビニルと共重合可能な不飽和結合を有する単量体の共重合体であって、塩化ビニル由来の構成単位を50質量%以上含有する。

塩化ビニルと共重合可能な不飽和結合を有する単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル、エチレン、プロピレン等のオレフィン、アクリロニトリル、スチレン等の芳香族ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。

また、ポリ塩化ビニル樹脂は、塩化ビニル単独重合体、塩化ビニル系共重合体などを塩素化したポリ塩素化塩化ビニル樹脂でもよい。

ポリ塩化ビニル樹脂は、上記したものの中から1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0025】

(エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂)

エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂としては、非架橋型のエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂であってもよいし、また、高温架橋型のエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂であってもよい。また、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物、エチレン-酢酸ビニルの加水分解物などのようなエチレン-酢酸ビニル変性体樹脂も用いることができる。

エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂は、JIS K 6730「エチレン・酢酸ビニル樹脂試験方法」に準拠して測定される酢酸ビニル含量が好ましく10～50質量%、より好ましくは25～45質量%である。酢酸ビニル含量をこれら下限値以上とすることで、基材への接着性が高くなる。また、酢酸ビニル含量をこれら上限値以下とすることで、耐火樹脂層の破断強度などの機械強度が良好となる。

【0026】

耐火樹脂組成物における樹脂の含有量は、耐火樹脂組成物全量基準で、例えば4質量%以上である。樹脂の含有量を4質量%以上とすると、耐火樹脂組成物の成形性や、樹脂による耐火性添加剤の保持性能、樹脂における耐火性添加剤の分散性などが良好となり、基材の上に耐火樹脂層を適切に形成しやすくなる。耐火樹脂層の成形性や、耐火性添加剤の保持性能や分散性などをより良好とする観点から、樹脂の含有量は、より好ましくは6質

10

20

30

40

50

量%以上、さらに好ましくは8質量%以上である。また、耐火樹脂層の基材との接着性を良好にする観点から、樹脂の含有量はさらに多いほうがよく、樹脂の含有量は、12質量%以上であることがよりさらに好ましい。

また、上記樹脂の含有量は、好ましくは85質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下、よりさらに好ましくは20質量%以下である。本発明の第1の形態では、これら上限値以下とすることで耐火性添加剤を多量に配合することが可能になる。

【0027】

(耐火性添加剤)

本発明において、耐火性添加剤は、吸熱剤、難燃剤、及び熱膨張性層状無機物から選択される1種又は2種以上である。耐火性添加剤は、耐火性を有し、発火が生じたときに、消火性能を発揮するものである。耐火性添加剤は、耐火積層体において樹脂中に分散され、かつ樹脂によって保持される。耐火性添加剤は、耐火性、消火性能、樹脂基材との接着性の観点から、吸熱剤を含むことが好ましい。また、後述するように開口を有する場合には、吸熱剤を含むことで、火炎の接触で発生する水蒸気が効率的に分散され、熱暴走したバッテリーから噴き出す火炎も効率的に分散されると考えられる。

【0028】

(吸熱剤)

耐火性添加剤に使用する吸熱剤の具体例としては、水和金属化合物が挙げられる。水和金属化合物としては、火炎の接触により分解して水蒸気を発生し、吸熱する効果を有する化合物である。水和金属化合物としては、金属水酸化物、金属塩の水和物が挙げられる。具体的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、カルシウム-マグネシウム系水酸化物、ハイドロタルサイト、ペーマイト、タルク、ドーソナイト、硫酸カルシウムの水和物、硫酸マグネシウムの水和物、ホウ酸亜鉛 $[2ZnO \cdot 3B_2O_5 \cdot 3 \cdot 5H_2O]$ などが挙げられる。

これらの中では、耐火性、消火性能などの観点から、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム2水和物、及び硫酸マグネシウム7水和物から選ばれる少なくとも1種が好ましく、特に水酸化アルミニウムが好ましい。

【0029】

本発明の第1の形態において、吸熱剤として、例えば、熱分解開始温度が800℃以下、吸熱量が300J/g以上であるものを用いる。熱分解開始温度、及び吸熱量のいずれかが上記範囲外となると、バッテリーなどが発火した場合に速やかに消火することが難しくなる。

吸熱剤としては、熱分解開始温度が500℃以下、吸熱量が500J/g以上であるものが好ましい。熱分解開始温度、及び吸熱量のいずれかが上記範囲内となると、バッテリーなどが発火した場合に速やかに消火することができる。

【0030】

吸熱剤の熱分解開始温度は、500℃以下が好ましく、400℃以下がより好ましく、300℃以下がさらに好ましく、250℃以下がよりさらに好ましい。吸熱剤の熱分解開始温度をこれら上限値以下とすることで発火時に速やかに吸熱剤が分解し、迅速に消火することが可能になる。また、吸熱剤の熱分解開始温度は、例えば50℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上、さらに好ましくは180℃以上である。

なお、熱分解開始温度は、熱重量示差熱分析装置(TG-DTA)により測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

【0031】

前記吸熱剤の吸熱量は、好ましくは500J/g以上、より好ましくは600J/g以上、さらに好ましくは900J/g以上である。吸熱剤の吸熱量が上記範囲内であると、熱の吸収性が向上するため、耐火性がより良好となる。前記吸熱剤の吸熱量は、通常、4000J/g以下、好ましくは3000J/g以下、さらに好ましくは2000J/g以下である。

なお、吸熱量は熱重量示差熱分析装置（T G - D T A）を用いて測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

【0032】

熱分解開始温度が800℃以下、吸熱量が300J/g以上である化合物としては、上記した水和金属化合物が挙げられるが、より具体的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム2水和物、硫酸マグネシウム7水和物、ハイドロタルサイト、ホウ酸亜鉛等が挙げられる。これら化合物は、熱分解開始温度が500℃以下、吸熱量が500J/g以上である吸熱剤でもある。

【0033】

また、吸熱剤は、平均粒子径が0.1～90μmであるものが好ましい。平均粒子径が上記範囲内とすることで、樹脂中に吸熱剤が分散しやすくなり、吸熱剤を多量に配合させやすくなる。

吸熱剤の平均粒子径は、0.5～60μmがより好ましく、0.8～40μmがさらに好ましく、0.8～30μmがよりさらに好ましく、0.8～10μmが特に好ましい。

吸熱剤の平均粒子径が上記範囲内であると、耐火樹脂組成物における吸熱剤の分散性が向上し、吸熱剤を樹脂中に均一に分散させたり、樹脂に対する吸熱剤の配合量を多くしたりすることができる。さらに、耐火性、消火性能も向上させやすくなる。

なお、吸熱剤及び後述する難燃剤の平均粒子径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置により測定したメディアン径（D50）の値である。

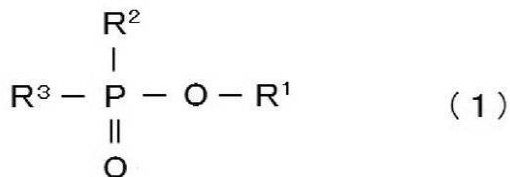
【0034】

（難燃剤）

本発明の第1の形態に使用する難燃剤としてはリン原子含有化合物が挙げられる。リン原子含有化合物としては、赤リン、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、及びキシレニルジフェニルホスフェート等の各種リン酸エステル、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、及びリン酸マグネシウム等のリン酸金属塩、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸アルミニウム等の亜リン酸金属塩、ポリリン酸アンモニウム、下記一般式（1）で表されるリン系化合物等が挙げられる。これらリン含有化合物を使用することで、耐火樹脂層に適切な耐火性、消火性能を付与できる。難燃剤は、これら1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0035】

【化1】



【0036】

前記一般式（1）中、R¹及びR³は、同一又は異なって、水素、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又は炭素数6～16のアリール基を示す。R²は、水酸基、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～16の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数6～16のアリール基、又は炭素数6～16のアリールオキシ基を示す。

【0037】

前記一般式（1）で表される化合物の具体例としては、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸、n-プロピルホスホン酸、n-ブチルホスホン酸、2-メチルプロピルホスホン酸、t-ブチルホスホン酸、2,3-ジメチル-2-ブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ジオクチルフェニルホスホネート、ジメチルホスフィン酸、メチルエチルホスフィン酸、メチルプロピルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジオクチルホスフィン酸、フェニルホス

フィン酸、ジエチルフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ビス（４－メトキシフェニル）ホスフィン酸等が挙げられる。

上記した難燃剤の中では、耐火シートの耐火性、消火性能を向上させる観点から、リン酸エステル、亜リン酸金属塩、及びポリリン酸アンモニウムから選択される１種又は２種以上が好ましい。なお、これら３成分は、全てを使用してもよいし、３成分のうち２成分を使用してもよい。複数種の難燃剤を使用することで、効果的に耐火性、消火性能を向上させやすくなる。

【００３８】

難燃剤は、好ましくは、常温（２３℃）及び常圧（１気圧）で固体状となるものである。難燃剤の平均粒子径は、１～２００μmが好ましく、１～６０μmがより好ましく、３～４０μmがさらに好ましく、５～２０μmがよりさらに好ましい。難燃剤の平均粒子径が上記範囲内であると、耐火樹脂組成物中における難燃剤の分散性が向上し、難燃剤を樹脂中に均一に分散させたり、樹脂に対する難燃剤の配合量を多くしたりすることができる。

10

【００３９】

（熱膨張性層状無機物）

熱膨張性層状無機物は、加熱時に膨張する従来公知の物質であり、例えば、バーミキュライト、熱膨張性黒鉛などが挙げられ、中でも熱膨張性黒鉛が好ましい。熱膨張性層状無機物としては、粒子状やりん片状のものをを用いてもよい。熱膨張性層状無機物は、加熱されることで膨張して大容量の空隙を形成するため、耐火積層体に着火した場合に延焼を抑制したり、消火したりする。

20

熱膨張性黒鉛は、天然鱗状グラファイト、熱分解グラファイト、キッシュグラファイト等の粉末を、無機酸と、強酸化剤とで処理してグラファイト層間化合物を生成させたものであり、炭素の層状構造を維持したままの結晶化合物の一種である。無機酸としては濃硫酸、硝酸、セレン酸等が挙げられる。強酸化剤としては濃硝酸、過硫酸塩、過塩素酸、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、重クロム酸塩、過酸化水素等が挙げられる。上記のように酸処理して得られた熱膨張性黒鉛は、更にアンモニア、脂肪族低級アミン、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物等でさらに中和処理してもよい。

【００４０】

熱膨張性黒鉛の粒度は、２０～２００メッシュが好ましい。膨張性黒鉛の粒度が前記範囲内であると、膨張して大容量の空隙を作りやすくなるため耐火性が向上する。また、樹脂への分散性も向上する。

30

熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比は、２以上が好ましく、５以上がより好ましく、１０以上が更に好ましい。熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比の上限は特に限定されないが、熱膨張性黒鉛の割れ防止の観点から、１，０００以下であることが好ましい。熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比が２以上であることにより、膨張して大容量の空隙を作りやすくなるため難燃性が向上する。

熱膨張性黒鉛の平均アスペクト比は、１０個の熱膨張性黒鉛について、それぞれ最大寸法（長径）及び最小寸法（短径）測定し、最大寸法（長径）を最小寸法（短径）で除した値の平均値を平均アスペクト比とする。熱膨張性黒鉛の長径及び短径は、例えば、電界放出型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）を用いて測定することができる。

40

【００４１】

（耐火性添加剤の含有量）

耐火樹脂組成物における耐火性添加剤の含有量は、樹脂１００質量部に対して、例えば５０～２５００質量部である。５０質量部以上とすることで、耐火積層体に適切な耐火性、消火性能を付与できる。また、２５００質量部以下とすると、耐火樹脂層に一定割合以上の樹脂を含有させることができるので、耐火樹脂層の樹脂中に耐火性添加剤を適切に分散させることが可能になる。そのため、成形性が良好となり、さらには、基材に対する接着性も良好となる。

耐火性添加剤の含有量は、樹脂１００質量部に対して、耐火性、消火性能を向上させる

50

観点から、好ましくは100質量部以上、より好ましくは250質量部以上であり、さらに好ましくは400質量部以上である。また、上記耐火性添加剤の含有量は、樹脂100質量部に対して、成形性、分散性の観点から、好ましくは2100質量部以下、より好ましくは1600質量部以下であり、さらに好ましくは1100質量部以下であり、基材との接着性の観点から、特に好ましくは750質量部以下である。

【0042】

耐火性添加剤は、吸熱剤、難燃剤、及び熱膨張性層状無機物の3成分うちの1成分を単独で使用してもよいし、これらのうち2成分を組み合わせて使用してもよい。すなわち、吸熱剤と難燃剤を併用してもよいし、難燃剤と熱膨張性層状無機物を併用してもよいし、吸熱剤と熱膨張性層状無機物を併用してもよい。さらには、吸熱剤、難燃剤、及び熱膨張性層状無機物の全てを使用してもよい。

10

【0043】

2成分以上を併用する場合には、中でも、難燃剤と、熱膨張性層状無機物及び吸熱剤の少なくとも1種とを併用することが好ましく、難燃剤と吸熱剤とを併用することがより好ましい。このように併用することで、耐火積層体の消火性能をより一層向上させやすくなる。併用する場合、耐火性添加剤の合計含有量が、上記範囲内となればよいが、熱膨張性層状無機物及び吸熱剤の少なくとも1種の含有量が、難燃剤の含有量より多くすることが好ましく、例えば、樹脂100質量部に対して、難燃剤の含有量を1～200質量部とする一方で、熱膨張性層状無機物及び吸熱剤の少なくとも1種の含有量を49～2400質量部とするとよい。

20

また、好ましくは難燃剤の含有量が2～100質量部であるとともに、熱膨張性層状無機物及び吸熱剤の少なくとも1種の含有量が98～2000質量部であり、より好ましくは難燃剤の含有量が5～100質量部であるとともに、熱膨張性層状無機物及び吸熱剤の少なくとも1種の含有量が240～1500質量部である。また、さらに好ましくは難燃剤の含有量が5～50質量部であるとともに、熱膨張性層状無機物及び吸熱剤の少なくとも1種の含有量が300～1000質量部であり、特に好ましくは難燃剤の含有量が5～30質量部であるとともに、熱膨張性層状無機物及び吸熱剤の少なくとも1種の含有量が380～720質量部である。

【0044】

(無機充填剤)

30

本発明の第1の形態の耐火樹脂組成物は、上記した耐火性添加剤である、吸熱剤、難燃剤、及び熱膨張性層状無機物以外の無機充填剤を更に含有してもよい。耐火性添加剤以外の無機充填剤としては特に制限されず、例えば、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化錫、酸化アンチモン、フェライト等の金属酸化物、炭酸カルシウムなどの水和金属化合物以外の金属化合物、ガラス繊維、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、木炭粉末、各種金属粉、炭化ケイ素、ステンレス繊維、各種磁性粉、スラグ繊維、フライアッシュ、及び脱水汚泥等が挙げられる。これらの無機充填剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0045】

40

無機充填剤の平均粒子径は、0.5～100 μ mが好ましく、1～50 μ mがより好ましい。無機充填剤は、含有量が少ないときは分散性を向上させる観点から粒子径が小さいものが好ましく、含有量が多いときは高充填が進むにつれて、耐火樹脂組成物の粘度が高くなり成形性が低下するため粒子径が大きいものが好ましい。

【0046】

本発明の第1の形態の耐火樹脂組成物が、耐火性添加剤以外の無機充填剤を含有する場合、その含有量は樹脂100質量部に対して、好ましくは10～300質量部、より好ましくは10～200質量部である。無機充填剤の含有量が前記範囲内であると、耐火樹脂層の機械的物性を向上させることができる。

【0047】

50

(可塑剤)

本発明の第1の形態の耐火樹脂組成物は、更に可塑剤を含有してもよい。特に樹脂成分がポリ塩化ビニル樹脂やポリビニルアセタール樹脂である場合、成形性などを向上させる観点から可塑剤を含むことが好ましい。

可塑剤は、一般にポリ塩化ビニル樹脂やポリビニルアセタール樹脂と併用される可塑剤であれば特に限定されない。具体的には、例えば、ジ-2-エチルヘキシルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジヘブチルフタレート(DHP)、ジイソデシルフタレート(DIDP)等のフタル酸エステル可塑剤、ジ-2-エチルヘキシルアジペート(DOA)、ジイソブチルアジペート(DIBA)、ジブチルアジペート(DBA)等の脂肪酸エステル可塑剤、エポキシ化大豆油等のエポキシ化エステル可塑剤、アジピン酸エステル、アジピン酸ポリエステル等のアジピン酸エステル可塑剤、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート(TOTM)、トリイソノニルトリメリテート(TINTM)等のトリメリット酸エステル可塑剤、鉱油等のプロセスオイル等が挙げられる。可塑剤は、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の第1の形態の耐火樹脂組成物が可塑剤を含有する場合、可塑剤の含有量は、樹脂100質量部に対して1~60質量部が好ましく、5~50質量部がより好ましく、10~40質量部がさらに好ましい。可塑剤の含有量が前記範囲内であると、成形性が向上する傾向にあり、また耐火樹脂層が柔らかくなり過ぎることを抑制できる。

【0048】

(その他成分)

本発明の第1の形態の耐火樹脂組成物は、本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じて上記以外の添加成分を含有させることができる。この添加成分の種類は特に限定されず、各種添加剤を用いることができる。このような添加剤として、例えば、滑剤、収縮防止剤、結晶核剤、着色剤(顔料、染料等)、紫外線吸収剤、酸化防止剤、老化防止剤、難燃助剤、帯電防止剤、界面活性剤、加硫剤、分散剤、及び表面処理剤等が挙げられる。添加剤の添加量は成形性等を損なわない範囲で適宜選択でき、添加剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0049】

耐火樹脂層は、後述する第2の形態のように基材に孔が空いている場合には、その基材の孔と連通する孔を有していてもよい。耐火樹脂層の厚さは、例えば、2~5000 μ m、好ましくは10~2000 μ m、より好ましくは20~500 μ m、さらに好ましくは35~150 μ mである。なお、本明細書における耐火樹脂層(耐火シート)の「厚さ」とは、耐火シートの幅方向3点の平均厚さを指す。

耐火樹脂層の厚さを下限値以上とすることで、耐火積層体に適切な耐火性、消化性能を容易に付与できる。また、上限値以下とすることで、耐火積層体の厚さが必要以上に厚くなることを防止し、携帯電話、スマートフォンなどの携帯機器に使用される小型のバッテリーにも適用しやすくなる。なお、上記した耐火樹脂層の厚さは、基材の両面に設けられる場合は、各耐火樹脂層の厚さである。

【0050】

[基材]

本発明の第1の形態では、基材として軟化点又は融点が300℃以上の基材を使用する。基材は、軟化点又は融点が300℃未満であると、発火が生じたときに支持体として効果的に機能できない。そのため、耐火性添加剤を所定の場所に留めることができず、耐火積層体の耐火性及び消火性能が低下する。

基材の軟化点又は融点は、耐火性、及び消火性能をより優れたものとする観点から、450℃以上が好ましく、600℃以上がより好ましく、850℃以上がさらに好ましく、1400℃以上が特に好ましい。

また、基材の軟化点又は融点は、高ければ高いほどよいが、例えば5000℃以下、実用的には3000℃以下である。

【0051】

基材としては、樹脂、金属、金属以外の無機材料、又はこれらの複合体などにより形成されるが、これらの中では金属が好ましい。また、基材の形態としては、フィルム、箔などでもよいし、クロス、メッシュなどでもよい。したがって、例えば、樹脂フィルム、金属箔、金属クロス、金属メッシュ、有機繊維クロス、金属以外の無機材料のクロス（無機繊維クロス）などが挙げられる。

【0052】

樹脂フィルムとしては、ポリアミドイミド樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム、ポリベンゾイミダゾール（PBI）樹脂フィルム、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂フィルム、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂フィルム、ポリフェニレンスルフィド樹脂フィルム、これら樹脂の2種以上を含む樹脂フィルムなどが挙げられ、これらの中では、ポリイミド樹脂フィルムが好ましい。ポリイミド樹脂フィルムを使用することで、耐火樹脂層との接着性が良好となりやすい。また、ポリイミド樹脂フィルムは、耐熱性が高いため発火時においても効果的に支持体として機能しやすくなる。

10

【0053】

金属としては、亜鉛、金、銀、クロム、チタン、鉄、アルミニウム、銅、ニッケル、タンタル又はこれらを含む合金が挙げられ、合金としてはSUSなどのステンレス、黄銅、ベリリウム銅、インコネルなどが挙げられる。これら金属は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これら金属は、金属クロスとしてもよいし、金属メッシュにしてもよいし、金属箔としてもよい。また、金属箔は、パンチングなどにより、複数の孔が開けられてよい。金属メッシュ又はパンチングされた金属箔は、軽量でありながらも、効果的に支持体としての機能を発揮できる。

20

【0054】

また、クロスとしては、金属クロス以外にも、ガラス繊維クロス、炭素繊維クロスなどの無機繊維クロス、アラミド繊維クロス、PBO（ポリパラフェニレンベンズオキサゾール）繊維クロス、ポリイミド繊維クロス、PEEK繊維クロス、PBI繊維クロスなどの有機繊維クロス、またはこれら無機繊維及び有機繊維から選択される2種以上を含むクロスであってもよい。なお、クロスは、織布であってもよいし、編布であってもよいし、不織布であってもよい。

【0055】

上記した中では、消火性能と、耐火樹脂層との接着性を両立する観点から、金属箔、金属メッシュ、金属クロスなど、金属から形成される金属基材、ガラス繊維クロスなどの金属以外の無機繊維クロス、樹脂フィルムなどが好ましく、中でも、金属基材、特に金属箔が好ましい。

30

また、金属としては、銅、アルミニウム、ステンレス、ニッケルから選択される1種以上が好ましく、中でも、引張り強度を高くして支持機能を効果的に向上させるために、ステンレス、ニッケルから選択される1種以上がより好ましい。また、無機繊維クロスとしては、ガラス繊維クロスが好ましく、樹脂フィルムとしては、ポリイミド樹脂フィルムが好ましい。

【0056】

基材の厚さに対する耐火樹脂層の厚さの比は、特に限定されないが、 $2/8 \sim 9/1$ であることが好ましく、 $3/7 \sim 7/1$ であることがより好ましく、 $4/6 \sim 6/1$ であることがさらに好ましい。厚さ比を上記範囲内とすると、耐火積層体と基材の厚さのバランスが良好となり、耐火積層体の厚さを必要以上に大きくすることなく、良好な耐火性、消火性能を得ることができる。

40

【0057】

基材の厚さは、特に限定されないが、 $2 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $8 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $12 \sim 90 \mu\text{m}$ である。

厚さをこれら下限値以上とすることで、発火したときでも耐火樹脂層を基材により支持しやすくなる。一方、上限値以下とすることで、基材を必要以上に厚くすることなく良好な性能を発揮しやすくなる。さらには、基材を薄くすることで耐火積層体に柔軟性を付与

50

し、例えばバッテリー表面が曲面を有していたり、凹凸を有したりしても、耐火積層体をバッテリー表面に追従させることが可能になる。

【0058】

基材は、200℃における引張り強度が3GPa以上であることが好ましい。200℃における引張り強度が3GPa以上であると、基材は、耐火積層体が発火し又は高温に加熱されたときに、十分に支持体としての機能を果たすことが可能である。上記引張り強度は、より好ましくは8GPa以上、さらに好ましくは40GPa以上、よりさらに好ましくは50GPa以上である。引張り強度の上限値は、特に限定されないが、例えば1000GPa、実用的には500GPaである。

なお、基材の200℃における引張り強度は、JIS7113に準拠してオートグラフを用い引張速度20mm/分により測定したものである。

【0059】

基材の軟化点又は融点は、その使用される材料によって測定方法が異なり、例えば、基材が樹脂などの有機材料から形成される場合には、熱機械分析装置(TMA)により測定される軟化点を意味する。具体的にはセイコーインスツルメンツ社製「TMA-6000」を用い、厚さ30μmのフィルムを作成し、3mm×15mmに切り出したサンプルを、装置にセットし、5℃/分の条件で加熱し、5gの荷重をかけながら下に変位し始める温度を軟化点とする。

また、基材が、金属などの無機材料により形成される場合には、示差走査熱分析(DSC)により測定される融点を意味する。具体的にはセタラムインスツルメンツ社製「LABSYS EVO」を用い、アルゴン雰囲気下、20℃/分の条件で加熱し、吸熱ピークが観測される温度を融点とする。

なお、基材が、有機材料と無機材料の複合材料で形成される場合には、上記DSCにより測定し、ピークが2つ観測される場合には、上記示差走査熱分析(DSC)により測定されるうち、高い方の融点を意味する。また、融点又は軟化点を有しない材料(すなわち、上記方法では、軟化点などが測定されない材料)についても、本明細書では、上記示差走査熱分析(DSC)により測定した際、基材が分解する分解温度を融点又は軟化点とする。

【0060】

(第2の形態)

次に、本発明の第2の形態について、第1の形態との相違点を説明する。第2の形態では、基材として1又は2以上の孔を有する基材を使用する。以下、第2の形態について、本発明の第2の形態の耐火積層体は、第1の形態と同様に、基材と、基材の少なくとも一方の面に設けられる耐火樹脂層とを備える。第2の形態においては、基材は1又は2以上の孔を有し、その際、基材の開孔率を5～60%の範囲に選択している。

本発明では、耐火樹脂層が、所定の耐火性添加剤を有することで一定の耐火性及び消火性能を発現できる。また、第2の形態において、本発明の耐火積層体が備える基材は孔を有する。本発明の耐火積層体では、基材に設けられた孔により、バッテリーから噴き出す火炎を効率的に分散させて火炎の勢いを低減させることができる。

【0061】

本発明の第2の形態において、基材の開孔率は5～60%であり、好ましい前記開孔率は7～58%であり、更に好ましい前記開孔率は8～55%である。前記開孔率が5%未満であると、吸熱剤と火炎の接触で発生する水蒸気を前記孔より効率的に分散できず、バッテリーから噴き出す火炎を効率的に分散させて火炎の勢いを低減できない。また、前記開孔率が60%より大きいと、火炎がバッテリーから噴き出した時、基材が耐火樹脂層を支持できなくなる。

なお、本発明の耐火積層体が備える基材の開孔率とは、基材を平面視したときに、孔を含む基材全体の面積に対する孔の面積の割合である。

【0062】

基材に設けられる孔の形状と配置は特定のものに限定されない。基材の開孔率が5～6

10

20

30

40

50

0 %である限り、任意の形状の孔が任意に配置される。例えば、図3 (a) に示されるように、基材21に円形の孔3が規則的に配置されていてよく、図3 (b) に示されるように、円形の孔3が不規則に配置されていてよい。また、図3 (c) に示されるように、四角の孔3が規則的に配置されていてよく、図3 (d) に示されるように、網目状の孔が配置されていてよい。

また、基材21に設けられる孔3は、基材を貫通するように形成されるものであれば特に限定されず、金属箔、クロスなどにパンチングなどで形成される孔でもよい。また、メッシュなどにおいては、メッシュを構成する線材と線材との間に形成される隙間によって構成される孔でもよいし、クロスにおいては、繊維と繊維の間に形成される隙間によって構成される孔でもよい。

10

【0063】

図4 (a) に示されるように、基材21に設けられる孔3の内部は、耐火樹脂層22で完全に塞がれていてよく、図示されていないが、前記孔の内部の一部が耐火樹脂層22で塞がれていてよい。また、図4 (b) に示されるように、基材21に設けられる孔3は、耐火樹脂層22によって覆われるが、内部が耐火樹脂層22によって塞がれていなくてもよい。さらに、図4 (c) に示されるように、基材21と耐火樹脂層22に連通する孔3' が設けられていてもよい。

なお、第2の形態において、基材は、上記した第1の形態と同様であるが、第2の形態においては、軟化点又は融点が300℃以上となるもの以外の基材であってもよい。

【0064】

20

<製造方法>

本発明の上記第1及び第2の形態の耐火積層体は、耐火樹脂組成物を押出成形などすることで、基材の一方の面又は両面上に耐火樹脂層を形成することで製造することができる。また、本発明の耐火積層体は、溶剤により希釈した耐火樹脂組成物の希釈液を、基材の一方の面又は両面に塗布し、乾燥することで、基材の一方の面又は両面上に耐火樹脂層を形成することで製造してもよい。

さらに、本発明の耐火積層体は、予めシート状にした耐火樹脂組成物を、耐火樹脂層として、基材の一方の面又は両面に圧着などすることで積層させて製造してもよい。シート状の耐火樹脂組成物（耐火樹脂層）は、例えば、離型シート上に、押出成形などにより成形してもよいし、耐火樹脂組成物の希釈液を離型シート上に塗布し乾燥することで成形してもよい。

30

なお、基材の両面に、耐火樹脂層を形成する場合には、両面に同時に耐火樹脂層を形成してもよいし、片面ずつ順次、耐火樹脂層を形成してもよい。

また、本発明では、溶剤により希釈した耐火樹脂組成物の希釈液を用いて耐火樹脂層を形成することが好ましい。希釈液を用いる場合、樹脂は、通常、熱可塑性樹脂であり、好ましくはポリビニルアセタール樹脂である。

【0065】

耐火樹脂組成物は、樹脂、耐火性添加剤、及び任意成分をビーズミル、ボールミル、パンバリーミキサー、ニーダーミキサー、混練ロール、ライカイ機、遊星式攪拌機等の公知の混合装置を用いて混合することにより得られる。また、耐火樹脂組成物は、溶剤により希釈する場合、耐火樹脂組成物の希釈液は、これらにさらに溶剤を加えて上記混合装置を用いて混合して得ればよい。

40

【0066】

耐火樹脂組成物を希釈する際に使用する溶剤としては、特に限定されないが、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）等のケトン系溶媒、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール系溶媒などが挙げられる。

耐火樹脂組成物の希釈液は、通常、樹脂が溶剤により溶解され、かつ耐火性添加剤が溶剤中に分散されスラリーとなる。スラリーとする場合、例えば、まず、溶媒、分散剤、吸

50

熱材を含む無機粉末をビーズミルなどの分散混合機により攪拌して無機分散液を作製する。その後、無機分散液に、予め溶剤に溶解した樹脂溶液を添加し、上記分散混合機によりさらに攪拌することで、耐火樹脂組成物の希釈液を作製するとよい。

耐火樹脂組成物の希釈液における固形分濃度は、例えば30～70質量%、好ましくは35～65質量%、より好ましく40～60質量%である。固形分濃度が下限値以上であると、効率的に樹脂組成物層を形成することができる。また、上記上限値以下とすることで、樹脂を溶媒に溶解させ、かつ耐火性添加剤を溶媒に分散させやすくなる。

【0067】

ただし、本発明の第2の形態の耐火積層体の製造方法では、耐火樹脂組成物と積層される基材に、開口率が5～60%となるように予め孔が設けられているとよい。その場合、基材に設けられた孔は、耐火樹脂組成物により完全に孔埋めされるか、又はその一部が耐火樹脂組成物により孔埋めされる。

また、本発明の第2の形態の耐火積層体の製造方法では、耐火樹脂組成物と孔を有さない基材が積層された後、パンチング等により基材及び耐火樹脂組成物に連通する孔を設けてもよい。その場合、基材に設けられた孔は、耐火樹脂組成物により孔埋めされていない。

【0068】

[粘着材]

本発明の各形態の耐火積層体は、粘着材を備えてもよい。粘着材は、耐火樹脂層が基材の一方の面のみに設けられる場合、基材の他方の面に設けられてもよいし、耐火樹脂層上に設けられてもよいが、耐火樹脂層上に設けられることが好ましい。耐火樹脂層上に粘着材が設けられると、耐火積層体は、粘着材を介してバッテリーに貼り合わせた場合、バッテリー側から、耐火樹脂層、基材の順で配置されることになる。このような配置により、後述するように消火性能が高めやすくなる。

また、耐火樹脂層が基材の両面に設けられる場合、粘着材は、一方の耐火樹脂層上に設けられてもよいし、両方の耐火樹脂層上に設けられてもよいが、両方の耐火樹脂層上に設けられることが好ましい。粘着材が両方の耐火樹脂層上に設けられることで、例えば、2つのバッテリーセルの間に耐火積層体が配置される場合、耐火積層体は両方のバッテリーセルに貼り合わせることができる。

【0069】

粘着材は、粘着剤層からなるものでもよいし、基材の両表面に粘着剤層が設けられた両面粘着テープでもよいが、粘着剤層からなることが好ましい。なお、両面粘着テープは、一方の粘着剤層が耐火積層体に貼り合わせられることで、耐火積層体上に積層されて粘着材を構成することになる。

粘着剤層を構成する粘着剤としては、特に制限はなく、例えば、アクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ゴム系粘着剤等が挙げられるが、これらに限定されない。粘着材の厚さは、特に限定されないが、例えば、3～500 μm 、好ましくは10～200 μm である。

また、両面粘着テープに使用する基材は、樹脂フィルム、不織布など、両面粘着テープに使用される公知の基材を使用するとよい。

【0070】

[バッテリー]

本発明の各形態の耐火積層体は、バッテリーに用いられることが好ましい。バッテリーは、通常、少なくとも1つのバッテリーセルを有し、そのバッテリーセルの表面上に耐火積層体が配置されるとよい。また、耐火積層体は、耐火樹脂層がバッテリーセル側に向けられることが好ましい。すなわち、耐火積層体は、バッテリーセル側から、耐火樹脂層、基材の順に配置されることが好ましい。耐火樹脂層がバッテリーセルに向けられることで、バッテリーセルで発火が生じたときに、その発火を耐火樹脂層により迅速に消火できるようになる。バッテリーは、バッテリーセルを1つ有してもよいし、2つ以上有してもよい。

【0071】

バッテリーセルは、正極材、負極材、セパレータ、正極端子、及び負極端子等が外装部材に収容されたバッテリーの構成単位を指す。また、バッテリーセルは、セルの形状により、円筒型、角型、ラミネート型に分類される。

バッテリーセルが円筒型の場合、正極材、負極材、セパレータ、正極端子、負極端子、絶縁材、安全弁、ガasket、及び正極キャップ等が外装缶に収容されているバッテリーの構成単位を指す。一方、バッテリーセルが角型の場合、正極材、負極材、セパレータ、正極端子、負極端子、絶縁材、及び安全弁等が外装缶に収容されているバッテリーの構成単位を指す。バッテリーセルがラミネート型の場合、正極材、負極材、セパレータ、正極端子、及び負極端子等が外装フィルムに収容されているバッテリーの構成単位を指す。ラミネート型のバッテリーでは、2枚の外装フィルムの間、或いは、1枚の外装フィルムが例えば2つ折りで折り畳まれ、その折り畳まれた外装フィルムの間に、正極材、負極材、セパレータ、正極端子、及び負極端子等が配置され、外装フィルムの外縁部がヒートシールによって圧着されている。外装フィルムとしては例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルムが積層されたアルミニウムフィルム等が挙げられる。

また、バッテリーセルは、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、ニッケル・水素電池、リチウム・硫黄電池、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル・鉄電池、ニッケル・亜鉛電池、ナトリウム・硫黄電池、鉛蓄電池、空気電池等の二次電池であり、これらの中でもリチウムイオン電池が好ましい。

バッテリーは、例えば、携帯電話及びスマートフォン等の小型電子機器、ノートパソコン、自動車等に使用されるが、これらに限定されない。

【0072】

耐火積層体は、バッテリーセルのいずれの表面上に設けられるとよいが、バッテリーセルの大部分（例えば、表面積の40%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上）の表面を覆うことが好ましい。耐火積層体が表面の大部分を覆うことでバッテリーセルの発火に対して、迅速に消火しやすくなる。

また、バッテリーセルは、安全弁を有することが多いが、安全弁を有する場合、耐火積層体によって安全弁を覆うように設けられることが好ましい。このとき、耐火積層体は、安全弁の機能を担保するために、安全弁を密封させないように覆うとよい。さらに、ラミネート型のバッテリーセルの場合には、ヒートシールによって圧着されるヒートシール部を耐火積層体によって覆うように設けられることが好ましい。

バッテリーセルは、安全弁又はヒートシール部から発火することが多いため、これらを耐火積層体で覆うことでバッテリーセルの発火より有効に消火しやすくなる。

さらに、耐火積層体は、バッテリーセルの大部分の表面を多い、かつ安全弁又はヒートシール部を有する場合、安全弁又はヒートシール部も覆うように配置されることがより好ましい。例えば、耐火積層体はバッテリーセルに巻くように配置されるとよい。

【0073】

例えば、図5に示すようにバッテリーセル11が角型の場合、耐火積層体20は、バッテリーセル11の外周面を巻き付けられるように配置され、例えば、バッテリーセル11の主面11A、11Bと、端面11C、11Dの上に配置されることが好ましい。なお、主面11A、11Bとは、角型のバッテリーセル11において、最も面積が大きくなる両面であり、端面11C、11Dは、主面11A、11Bを接続する端面である。角型セルでは、一般的に、端面11C、11Dのいずれかに安全弁（図示しない）が設けられるため、図5の構成においても、耐火積層体20がバッテリーセル11の安全弁を覆う。

また、例えば、図6に示すようにバッテリーセル11が角型の場合、耐火積層体20は、主面11A、11Bの両方のみに設けられてもよい。さらに、主面11A、11Bのうち、一方のみに設けられてもよい。

【0074】

バッテリーセル11がラミネート型の場合、図7に示すように、耐火積層体20は、例えば、バッテリーセル11の両面11X、11Yそれぞれを覆うように設けられるとよい

。このとき、耐火積層体 20 は、ヒートシール部 11 Z も覆うように配置されるとよい。

なお、ラミネート型においても、耐火積層体 20 は、一方の面 11 X のみを覆うように設けられてもよい。さらに、ラミネート型においても、耐火積層体 20 は、バッテリーセル 11 の外周面を巻くように配置されてもよい。

さらに、図 8 に示すように、バッテリーセル 11 が円筒型の場合、耐火積層体 20 は、バッテリーセル 11 の外周面に巻き付けられるように配置されればよい。

【0075】

図 5～8 に示すように、耐火積層体 20 は、耐火樹脂層 22 側がバッテリーセル 11 の表面に向けられて配置され、したがって、バッテリーセル 11 から耐火樹脂層 22、基材 21 がこの順に配置されることが好ましい。このように配置されることで、バッテリーセル 11 で発火が生じたときに、その発火を耐火樹脂層 22 により迅速に消火できるようになる。

また、耐火積層体 20 は、耐火積層体 20 の一方の面に設けられた粘着材を介してバッテリーセル 11 に接着されてもよい。すなわち、耐火樹脂層 22 の表面上に配置された粘着材を介してバッテリーセル 11 に取り付けられてもよい。

【0076】

また、図 9 に示すように、バッテリーにバッテリーセル 11 が複数設けられる場合には、基材 21 の両面に耐火樹脂層 22、22 が設けられた耐火積層体 25 が、バッテリーセル 11、11 の間に配置されることが好ましい。この場合、耐火積層体 25 の各耐火樹脂層 22 が各バッテリーセル 11 に向けて配置されるとよい。すなわち、バッテリーセル 11、耐火樹脂層 22、基材 21、耐火樹脂層 22、バッテリーセル 11 の順に並べられることになる。このような構成によれば、1 つのバッテリーセル 11 が熱暴走により発火しても、耐火積層体 25 によって有効に消火されることになるので、隣接するバッテリーセル 11 が連鎖的に発火したりすることを防止できる。

図 9 に示すバッテリーは、模式的にバッテリーセル 11 を 2 つのみ示すが、3 つ以上のバッテリーセルが設けられてもよい。その場合、バッテリーセル 11、11 の間それぞれには、耐火積層体 25 が上記した構成で配置されるとよい。

【0077】

なお、図 5～9 に示したバッテリーは、バッテリーの構成の一例に過ぎず、様々な態様を採用することが可能である。例えば、図 9 に示すように、複数のバッテリーセル 11 が設けられる場合でも、片面に耐火樹脂層 22 が設けられた耐火積層体 20 が使用されてもよい。また、図 9 に示す複数のバッテリーセル 11 は、角型のバッテリーセル 11 である構成を示したが、このような構成に限定されず、ラミネート型のバッテリーセルなどでもよい。

【0078】

本発明の一態様に係るバッテリーは、上記のように、基材と、基材の少なくとも一方の面に設けられる耐火樹脂層とを備える耐火積層体でバッテリーセルが被覆されたものである。

本発明の別の一態様として、上記バッテリーは、基材によるバッテリーセルの被覆率が 40～95% となるものである。被覆率とは、バッテリーセルの表面の部分が、基材によって被覆されている割合を意味する。基材に孔が設けられ、その孔によりバッテリーセルの表面が基材により被覆されていない部分は基材によって被覆されない部分とする。もちろん、バッテリーセルの表面上に耐火積層体が設けられない部分も、基材により被覆されていない部分となる。

【0079】

本発明の上記した別の一態様のバッテリーにおいて、好ましい前記被覆率は 45～90% であり、更に好ましい前記被覆率は 50～85% である。前記被覆率が 40% 未満であると、耐火樹脂層が基材に十分に支持されなくなるか、バッテリーセルが耐火積層体で十分に被覆されなくなり、高い耐火性及び消火性能を有する耐火積層体の機能が発揮されない。また、前記被覆率が 95% を超えると、吸熱剤と火炎の接触で発生する水蒸気等を効

率的に分散できず、バッテリーから噴き出す火炎を効率的に分散させて火炎の勢いを低減できない。

本発明の上記した被覆率が所定の範囲内であるバッテリーに使用する耐火積層体は、上記した本発明の第2の形態の耐火積層体であってよいし、開口率が0%より大きく5%未満である孔を有する基材を備える耐火積層体であってもよい。また、耐火積層体は、開口率が0%の基材を備える耐火積層体、すなわち、孔を有しない耐火積層体であってもよい。なお、開口率が0%より大きい基材は、開口率以外の構成は、上記した本発明の第2の形態の耐火積層体と同様であり、また、孔を有しない耐火積層体は、基材に孔が設けられない以外は、本発明の第2の形態の耐火積層体と同様であり、これらの説明を省略する。

【0080】

バッテリーは、被覆率が所定の範囲内である態様においても、図5～8で例示して示したように、各種のバッテリーセルの表面に配置されるとよい。その配置方法は、上記で説明したとおりであるので、その説明は省略する。

さらに、被覆率が所定の範囲内である態様のバッテリーにおいては、例えば、図10に示すようにバッテリーセル11が角型の場合、耐火積層体20は、バッテリーセル11の四隅以外の部分に設けられてもよい。図示されていないが、角形のバッテリーセルの耐火積層体20が設けられない隅の数は1つであっても、2つであっても、また3つであってもよい。吸熱剤と火炎の接触で発生する水蒸気等の効率的な分散の観点から、耐火積層体20がバッテリーセル11の四隅以外の部分に設けられることが好ましい。

【0081】

被覆率が所定の範囲内である態様のバッテリーでは、図5～8、10に示す各構成において、上記のとおり、基材21が孔を有していてもよいし、有していなくてもよい。ただし、被覆率が所定の範囲内であるバッテリーにおいては、可燃性のガスを効率的に外部に逃がし、耐火樹脂層22により発火を抑制できる観点から、基材21は孔を有することが好ましい。また、基材21が孔を有しない場合には、バッテリーセルを耐火樹脂層20（すなわち、基材21）により部分的に被覆するようにすればよい。

【0082】

被覆率が所定の範囲内である態様のバッテリーにおいても、耐火積層体20は、耐火樹脂層22側がバッテリーセル11の表面に向けられて配置され、したがって、バッテリーセル11から耐火樹脂層22、基材21がこの順に配置されることが好ましい。このように配置されることで、バッテリーセル11で発火が生じたときに、その発火を耐火樹脂層22により迅速に消火できるようになる。

また、被覆率が所定の範囲内である態様のバッテリーにおいても、耐火積層体20は、耐火積層体20の一方の面に設けられた粘着材を介してバッテリーセル11に接着されてもよい。すなわち、耐火樹脂層22の表面上に配置された粘着材を介してバッテリーセル11に取り付けられてもよい。

【0083】

なお、図5～8、10に示したバッテリーは、被覆率が所定の範囲内である態様においても、バッテリーの構成の一例に過ぎず、様々な態様を採用することが可能である。また、バッテリーセルが本発明の耐火積層体で被覆されている場合、図5～8、10において、基材に設けられる孔、基材と耐火樹脂層に連通して設けられる孔は図示されていない。

【0084】

本発明の各形態の耐火積層体をバッテリーに用いる例について上述したが、本発明では、本発明の各形態の耐火積層体を、バッテリーセルを構成する外装フィルムとして用いることもできる。

通常、外装フィルムは、基材層、バリア層及びシーラント層とが、必要に応じて接着層を介して、この順で積層され構成されている。基材層は外装フィルムの最外層を形成する層であり絶縁性が要求され、一般的には、ナイロン、ポリエステル等が用いられている。バリア層は外装フィルムの強度向上や、バッテリー内部に水蒸気、酸素、光などが浸入することを防止するために設けられ、一般的には、アルミニウム、ステンレス、チタン等の

10

20

30

40

50

金属箔や無機化合物を蒸着したフィルムなどが用いられている。シーラント層は外装フィルムの最内層に位置し、シーラント層同士が熱溶着することで、收容された各部材を密封するために設けられている。

本発明の各形態の耐火積層体を用いて外装フィルムを構成する場合、耐火樹脂層を基材層とバリア層との間、バリア層とシーラント層との間、或いはそれらを組み合わせた位置に配置することができる。この場合、バリア層を本発明の各形態の耐火積層体を構成する基材として使用してもよい。

より好ましい態様では、少なくとも、耐火樹脂層をバリア層とシーラント層との間に設けることが好ましい。バッテリーセルで発火が生じた際、その火を迅速に消火することができる。

また、本発明の各形態の耐火積層体を、基材層とバリア層との間、バリア層とシーラント層との間、基材層の外層側、又はこれらの組み合わせた位置に配置して外装フィルムを構成することもできる。この場合、本発明の各形態の耐火積層体の基材がバッテリーセルの外側に、耐火積層体の耐火樹脂層がバッテリーセルの内側に向かうように配置することが好ましい。バッテリーセルで発火が生じた際、その火を迅速に消火することができる。

【0085】

(第3の形態)

本発明の第3の形態に係る耐火樹脂組成物は、吸熱剤、及び樹脂を含む耐火樹脂組成物であって、前記吸熱剤の熱分解開始温度が800℃以下、吸熱量が300J/g以上であり、吸熱剤100質量部に対する樹脂の含有量が1～20質量部である耐火樹脂組成物である。

本発明の第3の形態に用いる吸熱剤は、上記した特定の熱分解開始温度を有するため、発火時に速やかに分解し、迅速に消火できる。また該吸熱剤は、上記した特定の吸熱量を有するため、熱の吸収性がよく、耐火性、消火性能が良好になる。さらに、このような特定の吸熱剤に対する樹脂の含有量を一定範囲とすることにより、機械強度と、耐火性及び消火性能のバランスに優れた耐火シート及び耐火樹脂層を提供できる耐火樹脂組成物を得ることができる。

【0086】

第3の形態において使用する樹脂は、上記第1の形態と同様であるが、本発明の第3の形態において、耐火樹脂組成物に含有される樹脂は、吸熱剤の樹脂中の分散性、耐火シート及び耐火樹脂層の機械的強度を向上させる観点から、上記した中でも、熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂の中でも、耐火シートの機械的強度をより向上させる観点から、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、中でも、ポリビニルアセタール樹脂がより好ましい。

【0087】

また、耐火樹脂組成物に含有される樹脂は、上記した中でも、溶解度パラメーター(S P値)が9以上の樹脂を用いることが好ましい。S P値が9以上の樹脂を用いた場合は、耐火樹脂組成物により形成される耐火シート又は耐火樹脂層の機械的強度が向上しやすくなる。さらに、S P値が9以上の樹脂を用い、かつ吸熱剤として水和金属化合物を用いた場合に耐火シート又は耐火樹脂層の機械的強度はより高まる。これは、水和金属化合物は比較的極性が高いため、S P値が9以上の樹脂との相溶性がよく、樹脂と水和金属化合物との分散性が高まり、その結果、耐火樹脂組成物により形成される耐火シート又は耐火樹脂層の機械的強度が向上するものと考えられる。

また、S P値が9以上の樹脂を用いると、水和金属化合物の分散性が高まり、これにより、耐火樹脂組成物中の吸熱剤の含有量を比較的多くすることができる。

本発明の第3の形態において、耐火樹脂組成物に含有される樹脂のS P値はより好ましくは10以上であり、そして、好ましくは15以下であり、より好ましくは13以下である。

S P値が9以上の樹脂として好適に用いられる樹脂は、熱可塑性樹脂であり、例えば、

ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂などを挙げることができる。

本発明においてSP値は、F e d o r s法により測定された値である。

本発明の第3の形態においては、樹脂のうち1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

以下、第3の形態で好適に使用される各樹脂についてより詳細に説明する。

【0088】

(ポリビニルアセタール樹脂)

ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールをアルデヒドでアセタール化して得られるポリビニルアセタール樹脂であれば特に限定されないが、ポリビニルブチラール樹脂が好適である。ポリビニルブチラールを用いることで、吸熱剤に対する樹脂の量が比較的少ない場合でも、機械的強度を高くすることが可能となる。そのため、耐火シート又は耐火樹脂層の厚さを薄くしても、一定の機械的強度を確保することができる。

上記ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量は、好ましくは20～40モル%である。水酸基量を20モル%以上とすることで、ポリビニルアセタール樹脂の極性が高くなり、吸熱剤との結着力が強くなり、耐火樹脂組成物により形成される耐火シート又は耐火樹脂層の機械的強度が向上しやすくなる。また、水酸基量を40モル%以下とすることで、耐火シート又は耐火樹脂層が硬くなり過ぎたりすることを防止する。上記水酸基量は、より好ましくは23モル%以上、さらに好ましくは26モル%以上である。また、上記水酸基量は、より好ましくは37モル%以下、さらに好ましくは35モル%以下である。

【0089】

上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、好ましくは40～80モル%である。アセタール化度を上記範囲内とすることで、上記する水酸基量を所望の範囲内として、耐火シート又は耐火樹脂層の機械的強度が向上しやすくなる。アセタール化度は、より好ましくは55モル%以上であり、さらに好ましくは65モル%以上であり、また、より好ましくは76モル%以下である。

また、上記ポリビニルアセタール樹脂のアセチル基量は、好ましくは0.1～30モル%である。アセチル基量がこの範囲内であると、耐湿性に優れ、可塑剤との相溶性に優れ、高い柔軟性を発揮して取扱い性が向上する。また、アセチル基量をこれら範囲内とすることで、上記する水酸基量を所望の範囲内として、耐火シート又は耐火樹脂層の機械的強度が向上しやすくなる。これら観点から、アセチル基量は、0.2モル%以上がより好ましく、0.5モル%以上がさらに好ましく、また、15モル%以下がより好ましく、7モル%以下がさらに好ましい。

なお、アセタール化度、水酸基量、及びアセチル基量は、例えば、J I S K 6 7 2 8「ポリビニルブチラール試験方法」に準拠した方法により測定し、また算出することができる。

【0090】

ポリビニルアセタール樹脂の重合度は、好ましくは200～3000である。重合度をこれら範囲内にすることで、吸熱剤を適切に耐火シート中に分散させることができる。重合度は、より好ましくは250以上、さらに好ましくは300以上である。

ポリビニルアセタール樹脂の重合度を低くすると粘度も下がり、耐火シート又は耐火樹脂層中に吸熱剤を分散しやすくなり、耐火シート又は耐火樹脂層の機械的強度が向上する。そのような観点から、ポリビニルアセタール樹脂の重合度は、好ましくは2000以下、より好ましくは1500以下、さらに好ましくは1000以下である。

なお、ポリビニルアセタール樹脂の重合度は、J I S K 6 7 2 8に記載の方法に基づいて測定した粘度平均重合度をいう。

【0091】

ポリビニルアセタール樹脂の10質量%エタノール／トルエン粘度は、好ましくは5 m P a ・ s 以上、より好ましくは10 m P a ・ s 以上であり、さらに好ましくは15 m P a ・ s 以上である。また、10質量%エタノール／トルエン粘度は、好ましくは500 m P

a・s 以下、より好ましくは 300 mPa・s 以下であり、更に好ましくは 200 mPa・s 以下である。ポリビニルアセタール樹脂の 10 質量%エタノール／トルエン粘度を上記のとおりにすることにより、耐火シート又は耐火樹脂層中に吸熱剤を分散しやすくなり、耐火シートの機械的強度が向上する。

なお、10 質量%エタノール／トルエン粘度は、次のように測定した値である。

エタノール／トルエン（重量比 1：1）混合溶剤 150 ml を三角フラスコにとり、これに秤量した試料を加え、樹脂濃度を 10 wt % とし、20℃の恒温室にて振とう溶解する。その溶液を 20℃に保持し BM 型粘度計を用いて粘度を測定して、10 質量%エタノール／トルエン粘度を求めることができる。

【0092】

上記アルデヒドは特に限定されないが、一般には、炭素数が 1～10 のアルデヒドが好適に用いられる。上記炭素数が 1～10 のアルデヒドは特に限定されず、例えば、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、n-パレルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド、n-ノニルアルデヒド、n-デシルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。なかでも、n-ブチルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、n-パレルアルデヒドが好ましく、n-ブチルアルデヒドがより好ましい。これらのアルデヒドは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0093】

（ポリビニルアルコール樹脂）

ポリビニルアルコール樹脂は、従来公知の方法に従って、ビニルエステルを重合してポリマーを得た後、ポリマーをケン化、すなわち加水分解することにより得られる。

上記ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル及び安息香酸ビニル等が挙げられる。

ポリビニルアルコール樹脂のケン化度は、好ましくは 80～99.9 モル%であり、より好ましくは 85～99 モル%である。ケン化度をこのような範囲とすると、ポリビニルアルコール樹脂の極性が高まることで吸熱剤との分散性が良好になり、耐火樹脂組成物により形成される耐火シート又は耐火樹脂層の機械的強度が向上しやすくなる。

上記ケン化度は、JIS K 6726 に準拠して測定される。ケン化度は、ケン化によるビニルアルコール単位に変換される単位のうち、実際にビニルアルコール単位にケン化されている単位の割合を示す。

【0094】

ポリビニルアルコール樹脂の重合度は特に限定されないが、好ましくは 400 以上、より好ましくは 500 以上、さらに好ましくは 700 以上である。また、好ましくは 2000 以下、より好ましくは 1500 以下、更に好ましくは 1000 以下である。重合度をこれら範囲内にすることで、吸熱剤を適切に耐火シート又は耐火樹脂層中に分散させることができ、耐火シート又は耐火樹脂層の機械的強度が向上する。上記重合度は、JIS K 6726 に準拠して測定される。

【0095】

ポリビニルアルコール樹脂の 4 質量%水溶液粘度は、好ましくは 8 mPa・s 以上、より好ましくは 10 mPa・s 以上であり、さらに好ましくは 12 mPa・s 以上である。

また、4 質量%水溶液粘度は、好ましくは 25 mPa・s 以下、より好ましくは 20 mPa・s 以下であり、更に好ましくは 16 mPa・s 以下である。

ポリビニルアルコール樹脂の 4 質量%水溶液粘度を上記のとおりすることにより、耐火シート中に吸熱剤を分散しやすくなり、耐火シートの機械的強度が向上する。

なお、4 質量%水溶液粘度は、20℃において、JIS K 6726 に準じて測定することができる。

【0096】

（エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂）

エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂としては、非架橋型のエチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂であってもよいし、また、高温架橋型のエチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂であってもよい。また、エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂としては、エチレンー酢酸ビニル共重合体のけん化物、エチレンー酢酸ビニルの加水分解物などのようなエチレンー酢酸ビニル変性体樹脂も用いることができる。

エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂は、J I S K 6 7 3 0「エチレン・酢酸ビニル樹脂試験方法」に準拠して測定される酢酸ビニル含量が好ましく10～50質量%、より好ましくは25～45質量%である。酢酸ビニル含量をこれら下限値以上とすることで、後述する基材への接着性が高くなる。また、酢酸ビニル含量をこれら上限値以下とすることで、耐火シート又は耐火樹脂層の機械的強度が良好となる。

エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂の重量平均分子量は5000～200000が好ましく、10000～150000がより好ましい。重量平均分子量をこのような範囲とすることにより、吸熱剤を適切に耐火シート中に分散させることができ、耐火シートの機械的強度が向上する。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。

【0097】

(アクリル樹脂)

アクリル樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系モノマーを含むモノマー成分を重合したものである。なお、本明細書において「(メタ)アクリル酸アルキルエステル」とは、「アクリル酸アルキルエステル、又はメタクリル酸アルキルエステル」を意味する。他の類似の用語も同様である。

本発明における(メタ)アクリル酸アルキルエステル系モノマーは、(メタ)アクリル酸と脂肪族アルコールとのエステルであって、前記脂肪族アルコールのアルキル基の炭素数は、好ましくは1～14、より好ましくは1～10である。

具体的な(メタ)アクリル酸アルキルエステル系モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、及びテトラデシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル系モノマーは、単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。

【0098】

また、アクリル樹脂を得るためのモノマー成分としては、上記した(メタ)アクリル酸アルキルエステル系モノマーの他に、極性基含有モノマーを含んでもよい。

極性基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、及びイタコン酸等のビニル基を含有するカルボン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、及びポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等の水酸基を有するビニルモノマー、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルラウロラクタム、(メタ)アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、及びジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート等の窒素含有ビニルモノマーが挙げられる。

【0099】

アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系モノマーの単独重合体

が好ましく、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレートの単独重合体である、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレートなどが好ましく、ポリメチル（メタ）アクリレートがより好ましく、ポリメチルメタクリレートが更に好ましい。

【0100】

アクリル樹脂の重量平均分子量は、吸熱剤を適切に耐火シート中に分散させることができ、耐火シートの機械的強度を向上させる観点から、1,000～100,000が好ましく、5,000～90,000がより好ましく、20,000～80,000が更に好ましい。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。

（メタ）アクリル酸アルキルエステル系モノマーは、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0101】

第3の形態の耐火樹脂組成物に含まれる樹脂の含有量は、吸熱剤100質量部に対して1～20質量部である。樹脂の含有量が、吸熱剤100質量部に対して1質量部未満であると、耐火樹脂組成物の成形性や、樹脂による吸熱剤の保持性能、樹脂における吸熱剤の分散性などが悪くなり、耐火シートの機械的強度が低下しやすい。樹脂の含有量が、吸熱剤100質量部に対して20質量部を超えると、耐火性、消火性能が悪くなる。樹脂の含有量は、耐火シートの耐火性、消火性能を良好にしつつ、機械的強度を向上させる観点から、吸熱剤100質量部に対して、好ましくは3～17質量部であり、より好ましくは5～15質量部である。

【0102】

第3の形態の耐火樹脂組成物における樹脂の含有量は、耐火樹脂組成物全量基準で、好ましくは0.5～50質量%であり、より好ましくは4～20質量%であり、より好ましくは6～15質量%である。下限値以上であると、吸熱剤の分散性が向上し、耐火シートの機械的強度が高くなりやすく、上限値以下であると、耐火シートの耐火性、消火性能が向上しやすくなる。

【0103】

（吸熱剤）

本発明の第3の形態において耐火樹脂組成物は、吸熱剤を含有する。吸熱剤は、耐火性を有し、発火が生じたときに、消火性能を発揮するものである。吸熱剤は、耐火シートにおいて樹脂中に分散され、かつ樹脂によって保持される。

第3の形態における吸熱剤の具体例としては、水和金属化合物などが挙げられる。水和金属化合物としては、火炎の接触により分解して水蒸気を発生し、吸熱する効果を有する化合物である。水和金属化合物としては、金属水酸化物、金属塩の水和物が挙げられる。具体的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、カルシウム－マグネシウム系水酸化物、ハイドロタルサイト、ペーマイト、タルク、ドーソナイト、硫酸カルシウムの水和物、硫酸マグネシウムの水和物、ホウ酸亜鉛 $[2ZnO \cdot 3B_2O_5 \cdot 3 \cdot 5H_2O]$ などが挙げられる。

これらの中では、耐火性、消火性能などの観点から、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム2水和物、及び硫酸マグネシウム7水和物から選ばれる少なくとも1種が好ましく、特に水酸化アルミニウムが好ましい。

【0104】

本発明の第3の形態で使用する吸熱剤は、熱分解開始温度が800℃以下である。吸熱剤の熱分解開始温度が800℃を超えると、発火時に吸熱剤が分解し難くなり、迅速に消火することができなくなる。

また、本発明の第3の形態で使用する吸熱剤は、吸熱量が300J/g以上である。吸熱剤の吸熱量が300J/g未満であると、熱の吸収性が低下し、耐火性、消火性能が悪くなる。

【0105】

吸熱剤の熱分解開始温度は、500℃以下が好ましく、400℃以下がより好ましく、300℃以下がさらに好ましく、250℃以下がより更に好ましい。吸熱剤の熱分解開始温度をこれら上限値以下とすることで発火時に速やかに吸熱剤が分解し、迅速に消火することが可能になる。また、吸熱剤の熱分解開始温度は、通常30℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上、さらに好ましくは180℃以上である。吸熱剤の熱分解開始温度をこれら下限値以上とすることで、非発火時の吸熱剤の分解を抑制できる。

【0106】

吸熱剤の吸熱量は、好ましくは500J/g以上、より好ましくは600J/g以上、更に好ましくは900J/g以上である。吸熱剤の吸熱量が上記範囲内であると、熱の吸収性が向上するため、耐火性、消火性能がより良好となる。吸熱剤の吸熱量は、通常、4000J/g以下、好ましくは3000J/g以下、さらに好ましくは2000J/g以下である。

すなわち、吸熱剤としては、熱分解開始温度が500℃以下、吸熱量が500J/g以上であるものが好ましい。熱分解開始温度、及び吸熱量のいずれかが上記範囲内となると、バッテリーなどが発火した場合に速やかに消火することができる。

【0107】

例えば、熱分解開始温度が800℃以下、吸熱量が300J/g以上である化合物としては、上記した水和金属化合物が挙げられるが、より具体的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム2水和物、硫酸マグネシウム7水和物、ハイドロタルサイト、ホウ酸亜鉛等が挙げられる。これら化合物は、熱分解開始温度が500℃以下、吸熱量が500J/g以上である吸熱剤でもある。

【0108】

また、第3の形態における吸熱剤は、平均粒子径が0.1~90μmであるものが好ましい。平均粒子径が上記範囲内とすることで、樹脂中に吸熱剤が分散しやすくなり、吸熱剤を多量に配合させやすくなる。

吸熱剤の平均粒子径は、0.1~40μmがより好ましく、0.2~30μmがさらに好ましく、0.5~10μmがよりさらに好ましい。吸熱剤の平均粒子径が上記範囲内であると、吸熱剤の分散性が向上して、耐火シートの機械的強度が高まり、また吸熱剤に対する樹脂の配合量を少なくしたりすることができる。さらに、耐火性、消火性能も向上させやすくなる。

【0109】

第3の形態の耐火樹脂組成物における吸熱剤の含有量は、耐火樹脂組成物全量基準で、好ましくは50~99.5質量%であり、より好ましくは70~98質量%であり、さらに好ましくは80~95質量%である。吸熱剤の含有量が上記下限値以上であると、耐火シートの耐火性、消火性能が向上し、上記上限値以下であると、機械的強度が高くなる。

【0110】

本発明の第3の形態の耐火樹脂組成物は、難燃剤を含有してもよい。難燃剤を含有することで、耐火性、消火性能がより向上する。

第3の形態において、難燃剤の含有量は、吸熱剤100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部であり、より好ましくは0.3~10質量部であり、さらに好ましくは0.5~5質量部である。難燃剤の含有量をこれら下限値以上とすることで、耐火シートの耐火性、消火性能を向上させ易くなり、上限値以下とすることで、樹脂の量を一定割合以上とすることができ、吸熱剤、難燃剤の分散性が高まり、機械的強度が向上しやすくなる。

【0111】

本発明の第3の形態の耐火樹脂組成物は、熱膨張性層状無機物を含有してもよい。熱膨張性層状無機物を含有することで、耐火性、消火性能がより向上する。熱膨張性層状無機物を使用する場合の含有量は、特に限定されないが、耐火シートの耐火性、消火性能、機械的強度などを考慮し、例えば、吸熱剤100質量部に対して、1~300質量部の範囲

10

20

30

40

50

で適宜調整すればよい。

また、本発明の耐火樹脂組成物は、上記した吸熱剤、難燃剤、熱膨張性層状無機物以外の無機充填剤を更に含有してもよい。無機充填剤を含有する場合、その含有量は、耐火シートの耐火性、消火性能、機械的強度などを考慮し、例えば、吸熱剤100質量部に対して1～300質量部の範囲で適宜調整すればよい。

なお、第3の形態において難燃剤、熱膨張性層状無機物、無機充填剤については、含有量以外の詳細は、第1の形態と同様であるので、その説明は省略する。

【0112】

本発明の第3の形態の耐火樹脂組成物は、更に可塑剤を含有してもよい。特に樹脂成分がポリビニルアルコール樹脂やポリビニルアセタール樹脂である場合、成形性などを向上させる観点から可塑剤を含むことが好ましい。

可塑剤は、一般にポリビニルアルコール樹脂やポリビニルアセタール樹脂と併用される可塑剤であれば特に限定されない。可塑剤の種類、及び含有量の詳細は、第1の形態において説明したとおりであるので、その説明は省略する。

【0113】

また、第3の形態の耐火樹脂組成物は、本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じて上記以外の添加成分を含有させることができる。この添加成分の種類は特に限定されず、第1の形態で説明したとおりである。

【0114】

本発明の第3の形態において、耐火シートは、耐火樹脂組成物からなる。耐火シートは、耐火シート単体で使用されてもよいし、耐火シート（耐火樹脂層）以外の層が積層された耐火積層シート（耐火積層体）として使用されてもよい。具体的には、耐火樹脂組成物からなる耐火シートは、上記したとおり、基材と、基材の少なくとも一方の面に設けられる耐火樹脂層とを有する耐火積層体において、耐火樹脂層を構成するとよい。より具体的には、第3の形態の耐火樹脂組成物からなる耐火シートは、上記第1及び第2の形態において説明した耐火積層体の耐火樹脂層として使用できる。なお、基材の構成は、上記第1及び第2の形態で説明したとおりである。

【0115】

第3の形態の耐火樹脂組成物からなる耐火シートは、本発明では、耐火シートをバッテリーなどの周囲に使用することで、バッテリーなどが発火した場合でも、吸熱して迅速に消火することができ、かつ機械的強度にも優れる。

第3の形態において、耐火シート（耐火樹脂層）の厚さは、例えば、2～1000 μm 、好ましくは5～500 μm 、より好ましくは10～100 μm 、さらに好ましくは20～50 μm である。耐火シートの厚さを下限値以上とすることで、適切な耐火性、消火性能を有する。また、上限値以下とすることで、耐火シートの厚さが必要以上に厚くなることを防止し、携帯電話、スマートフォンなどの携帯機器に使用される小型のバッテリーにも適用しやすくなる。なお、耐火シート（耐火樹脂層）の厚さは、基材の両面に設けられる場合は、各耐火シートの厚さである。

【0116】

（耐火シートの製造方法）

第3の形態において耐火シートは、耐火樹脂組成物を調製し、該耐火樹脂組成物を成形することにより製造することができる。耐火樹脂組成物は、樹脂、吸熱剤、及び必要に応じて配合される難燃剤、可塑剤等の任意成分をバンバリーミキサー、ニーダーミキサー、混練ロール、ライカイ機、遊星式攪拌機等の公知の混合装置を用いて混合することにより得られる。耐火樹脂組成物を耐火シートに成形する方法としては、具体的には、押出成形、プレス成形、及び射出成形が挙げられ、中でも押出成形が好ましく、単軸押出機、二軸押出機、射出成型機等を用いて成形することができる。

【0117】

耐火シートは、耐火樹脂組成物の希釈液を離型シート上に塗布し乾燥することで成形してもよい。希釈液を用いる場合、樹脂は、通常、熱可塑性樹脂であり、好ましくはポリビ

10

20

30

40

50

ニルアセタール樹脂である。

耐火樹脂組成物に吸熱剤が比較的多く配合されている場合（例えば、耐火樹脂組成物全量基準で吸熱剤の含有量が50質量%以上の場合）は、吸熱剤の分散性がよい耐火シートを得る観点から、希釈液を用いて、耐火シートを得ることが好ましい。

【0118】

耐火樹脂組成物を希釈する際に使用する溶剤としては、特に限定されないが、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチルなどのエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）等のケトン系溶媒、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール系溶媒などが挙げられる。

耐火樹脂組成物の希釈液は、通常、樹脂が溶剤により溶解され、かつ耐火性添加剤が溶剤中に分散されスラリーとなる。スラリーとする場合、例えば、まず、溶媒、分散剤、吸熱材を含む無機粉末をビーズミルなどの分散混合機により攪拌して無機分散液を作製する。その後、無機分散液に、予め溶剤に溶解した樹脂溶液を添加し、上記分散混合機によりさらに攪拌することで、耐火樹脂組成物の希釈液を作製するとよい。

耐火樹脂組成物の希釈液における固形分濃度は、例えば30～70質量%、好ましくは35～65質量%、より好ましくは40～60質量%である。固形分濃度が下限値以上であると、効率的に耐火シートを形成することができる。また、上記上限値以下とすることで、樹脂を溶媒に溶解させ、かつ吸熱剤を溶媒に分散させやすくなる。

【0119】

なお、第3の形態において、耐火積層体は、上記で説明したとおり、耐火樹脂組成物を押出成形などすることで、基材の一方の面又は両面上に耐火樹脂層を形成することで製造してもよい。また、溶剤により希釈した耐火樹脂組成物の希釈液を、基材の一方の面又は両面に塗布し、乾燥することで、基材の一方の面又は両面上に耐火樹脂層を形成することで製造してもよい。

さらに、第3の形態において、耐火積層体は、予め成形した耐火シートを、基材の一方の面又は両面に圧着などすることで積層させて製造してもよい。

なお、基材の両面に、耐火シートを形成する場合には、両面に同時に耐火シートを形成してもよいし、片面ずつ順次、耐火シートを形成してもよい。

本発明では、溶剤により希釈した耐火樹脂組成物の希釈液を用いて耐火シートを形成することが好ましい。希釈液を用いる場合、樹脂は、通常、熱可塑性樹脂であり、好ましくはポリビニルアセタール樹脂である。

希釈する際に使用する溶剤の種類、希釈液における固形分濃度などは上記したとおりである。

【0120】

（第4の形態）

〔耐火樹脂組成物〕

本発明の第4の形態の耐火樹脂組成物は、熱分解開始温度が800℃以下、吸熱量が300J/g以上である吸熱剤、及び樹脂を含有し、樹脂100質量部に対する吸熱剤の含有量が10～1600質量部である。

本発明の耐火樹脂組成物は、特定の熱分解開始温度及び吸熱量を有する吸熱剤と、樹脂とを特定の割合で有するため、例えばこの耐火樹脂組成物からなる耐火材を周囲に配置したバッテリーセルが発火した場合であっても、速やかに消火することが可能になる。

【0121】

また、本発明の第4の形態の耐火樹脂組成物は、吸熱剤の平均粒子径が0.1～90μmであることが好ましく、また、樹脂のメルトフローレートが1.0g/10min以上であることが好ましい。本発明では、吸熱剤の平均粒子径と、樹脂のメルトフローレートを一定の範囲にすることで、シートなどにするときの成形性が良好となる。成形性が良好となると、例えば、耐火シートとしたときにロール状に巻き取ることが可能になる。

【0122】

<樹脂>

第4の形態で使用する樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂、及びエラストマー樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ(1-ブテン)樹脂、及びポリペンテン樹脂等のポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン(ABS)樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂(PVC)、ノボラック樹脂、ポリウレタン樹脂、及びポリイソブチレン等の合成樹脂が挙げられる。

【0123】

エラストマー樹脂としては、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、液状アクリロニトリル-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、液状エチレン-プロピレン-ジエンゴム(液状EPDM)、エチレン-プロピレンゴム、液状エチレン-プロピレンゴム、天然ゴム、液状天然ゴム、ポリブタジエンゴム、液状ポリブタジエンゴム、ポリイソプレングム、液状ポリイソプレングム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、液状スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体、液状水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素添加スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体、液状水素添加スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体、液状水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体、水素添加スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体、及び液状水素添加スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体等が挙げられる。

本発明においては、これら樹脂のうち1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0124】

上記樹脂の中でも、成形性を向上させる観点から、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリカーボネート樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、及びポリ塩化ビニル樹脂(PVC)等の熱可塑性樹脂が好ましく、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)が更に好ましい。

【0125】

本発明の第4の形態において、上記したように樹脂のメルトフローレートは、 $1.0\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であることが好ましい。樹脂のメルトフローレートを $1.0\text{ g}/10\text{ min}$ 以上とすると、吸熱剤の分散性が良好となり、吸熱剤が均一に分散し、吸熱剤を多量に配合してもシート成形性が良好に維持される。メルトフローレートは、 $2.4\text{ g}/10\text{ min}$ 以上がより好ましく、 $10\text{ g}/10\text{ min}$ 以上がさらに好ましく、 $20\text{ g}/10\text{ min}$ 以上がよりさらに好ましい。メルトフローレートをこれら下限値以上とすることで、吸熱剤の分散性を向上させて吸熱剤をより多量に配合しやすくなる。

また、樹脂のメルトフローレートは、 $40\text{ g}/10\text{ min}$ 以下が好ましく、 $35\text{ g}/10\text{ min}$ 以下がより好ましい。

なお、メルトフローレートは、JIS K 7210-2:1999に従って 190°C 、 2.16 kg 荷重の条件によって測定されたものである。

【0126】

第4の形態における耐火樹脂組成物中の樹脂の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは6質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上である。耐火樹脂組成物中の樹脂の含有量をこれら下限値以上とすると、耐火樹脂組成物を耐火シートに成形する際の成形性が向上する。また、上記含有量は、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下、よりさらに好ましくは15質量%以下である。また、本発明では、これら上限値以下とすることで吸熱剤を多量に配合することが可能になる。また、15質量%以下などの少ない樹脂量においても、樹脂のメルトフローレートや吸熱剤の平均粒径を調整することで、成形性が良好となる。

【0127】

<吸熱剤>

本発明の第4の形態において使用する吸熱剤として、熱分解開始温度が800℃以下、吸熱量が300 J/g以上であるものを用いる。熱分解開始温度、及び吸熱量のいずれかが上記範囲外となると、バッテリーなどが発火した場合に速やかに消火することが難しくなる。

また、吸熱剤は、平均粒子径が0.1～90 μmであるものが好ましい。平均粒子径が上記範囲内とすることで、樹脂中に吸熱剤が分散しやすくなり、樹脂中に吸熱剤を均一に分散でき、多量に配合させることも可能になる。

なお、以下の第4の形態の説明においては、熱分解開始温度が800℃以下、吸熱量が300 J/g以上である吸熱剤は、単に吸熱剤というが、第1の吸熱剤ということもある。

【0128】

吸熱剤の熱分解開始温度は、500℃以下が好ましく、400℃以下がより好ましく、300℃以下がさらに好ましく、250℃以下がよりさらに好ましい。吸熱剤の熱分解開始温度がこれら上限値以下とすることで発火時に速やかに吸熱剤が分解し、迅速に消火することが可能になる。また、吸熱剤の熱分解開始温度は、例えば50℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上、さらに好ましくは180℃以上である。

【0129】

前記吸熱剤の吸熱量は、好ましくは500 J/g以上、より好ましくは600 J/g以上、さらに好ましくは900 J/g以上である。吸熱剤の吸熱量が上記範囲内であると、熱の吸収性が向上するため、耐火性がより良好となる。前記吸熱剤の吸熱量は、通常、4000 J/g以下、好ましくは3000 J/g以下、さらに好ましくは2000 J/g以下である。

【0130】

吸熱剤の平均粒子径は、0.5～60 μmがより好ましく、0.8～40 μmがさらに好ましく、0.8～10 μmがよりさらに好ましい。吸熱剤の平均粒子径が上記範囲内であると、耐火樹脂組成物中における吸熱剤の分散性が向上し、吸熱剤を樹脂中に均一に分散させたり、樹脂に対する吸熱剤の配合量を多くしたりすることができる。

【0131】

吸熱剤としては、上記した熱分解開始温度、吸熱量、及び平均粒子径を満たせば特に制限はないが、例えば、金属水酸化物、ホウ素系化合物、金属塩の水和物などが挙げられ、中でも金属水酸化物が好ましい。金属水酸化物を用いた場合、発火により生じた熱によって水が生成し、速やかに消火することができるため好ましい。また、金属水酸化物と金属塩の水和物との組み合わせも好ましい。

金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、ハイドロタルサイト等が挙げられ、中でも、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化カルシウムが好ましい。ホウ素系化合物としては、ホウ酸亜鉛等が挙げられる。ホウ酸亜鉛は例えば $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ などの水和物であるとよい。また、金属塩の水和物としては、硫酸カルシウムの水和物（例えば、2水和物）、硫酸マグネシウムの水和物（例えば、7水和物）、カオリンクレー、ドーソナイト、ベーマイトなどが挙げられる。また、吸熱剤としては、アルミン酸カルシウム、タルクなどであってもよい。

これらの中でも、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及びホウ酸亜鉛が好ましく、水酸化アルミニウム、及び水酸化マグネシウムがより好ましい。

【0132】

第4の形態における耐火樹脂組成物中の吸熱剤の含有量は、樹脂100質量部に対して、10～1600質量部である。10質量部未満とすると、バッテリーなどが発火した場合に速やかに消火することができなくなる。また、1600質量部より多くなると、吸熱剤が樹脂中に均一に分散することが難しくなり、成形性などが悪化する。

上記吸熱剤の含有量は、好ましくは100質量部以上、さらに好ましくは500質量部以上、より更に好ましくは900質量部以上である。また、好ましくは1550質量部以下、更に好ましくは1300質量部以下、より更に好ましくは1150質量部以下である。吸熱剤の含有量をこれら下限値以上とすることで、急激な温度上昇を緩和でき、かつ発火した場合でも速やかに消火することができる。また、これら上限値以下とすることで、樹脂中に均一に分散しやすくなり、成形性などが優れたものとなる。

【0133】

第4の形態における耐火樹脂組成物は、好ましい一態様として、上記吸熱剤として、熱分解開始温度が500℃以下、吸熱量が500J/g以上である吸熱剤を使用する。このような吸熱剤を使用すると、バッテリーセルが発火した場合であっても、より速やかに消火することが可能になる。

10

【0134】

また、第4の形態における耐火樹脂組成物は、好ましい一態様として、上記吸熱剤として、熱分解開始温度が互いに異なる2種以上の吸熱剤を含有する。熱分解開始温度が互いに異なる2種以上の吸熱剤を使用すると、温度上昇する過程で吸熱反応を連続的に生じさせ、効果的に消火できるようになる。また、バッテリーは例えば電解液が燃焼することが多いが、2種以上の吸熱剤を含有させると、電解液の引火点及び発火点それぞれに対応した熱分解開始温度を有する吸熱剤を使用することで、より効果的に消火できるようになる。

上記観点から、吸熱剤は、熱分解開始温度が互いに異なる2種以上を含む場合には、熱分解開始温度が50℃以上互いに異なることが好ましく、より好ましくは70℃以上互いに異なる。

20

吸熱剤としては、例えば異なる金属水酸化物を2種以上併用してもよいし、金属水酸化物と金属塩の水和物とを併用してもよいし、その他の組み合わせであってもよい。

【0135】

熱分解開始温度が互いに異なる2種以上を含む場合、例えば一態様として、熱分解開始温度が250℃以上の吸熱剤（高温側吸熱剤）と、熱分解開始温度が250℃未満の吸熱剤（低温側吸熱剤）とを併用するとよい。この場合、高温側吸熱剤の熱分解開始温度は、275℃以上が好ましく、低温側吸熱剤の熱分解開始温度は225℃以下が好ましい。また、高温側吸熱剤の熱分解開始温度は800℃以下であるが、500℃以下が好ましく、400℃以下がより好ましく、低温側吸熱剤の熱分解開始温度は110℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。このような実施形態における高温側吸熱剤としては、例えば水酸化マグネシウムが挙げられ、低温側吸熱剤としては、例えば、水酸化アルミニウムが挙げられる。

30

【0136】

また、別の一態様として、例えば、熱分解開始温度が150℃以上の吸熱剤（高温側吸熱剤）と、熱分解開始温度が150℃未満の吸熱剤（低温側吸熱剤）とを併用するとよい。この場合、高温側吸熱剤の熱分解開始温度は、175℃以上が好ましく、低温側吸熱剤の熱分解開始温度は130℃以下が好ましい。また、高温側吸熱剤の熱分解開始温度は800℃以下であるが、500℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、低温側吸熱剤の熱分解開始温度は50℃以上が好ましい。本実施形態における高温側吸熱剤としては、例えば水酸化アルミニウムが挙げられ、低温側吸熱剤としては、例えば、硫酸カルシウムの水和物、硫酸マグネシウムの水和物などが挙げられる。

40

【0137】

上記のように各態様において、2種以上を併用する場合、高温側吸熱剤の含有量に対する低温側吸熱剤金属塩の水和物は、特に限定されないが、1/9以上9/1以下が好ましく、2/8以上8/2以下がより好ましく、3/7以上7/3以下がさらに好ましい。

【0138】

<任意成分>

〔上記以外の吸熱剤〕

50

本発明の第４の実施形態における耐火性樹脂組成物は、上記吸熱剤（第１の吸熱剤）に加えて、熱分解開始温度が 800°C より高い吸熱剤（以下、「第２の吸熱剤」ともいう）を含有していてもよい。この場合、第２の吸熱剤としては、熱分解開始温度が 800°C より高く、かつ吸熱量が 300 J/g 以上の吸熱剤が好ましい。熱分解開始温度が高く、かつ吸熱量も高い第２の吸熱剤を、上記した第１の吸熱剤と併用することで、例えば、一定量の燃焼が継続した後で、第２の吸熱剤により燃焼が抑制されるので、例えばバッテリーが燃え広がることなどが防止できる。

第２の吸熱剤の熱分解開始温度は、好ましくは 1200°C 以下、より好ましくは 1000°C 以下である。これら上限値以下とすることで、第２の吸熱剤により効果的に燃焼を抑制できる。

また、第２の吸熱剤の吸熱量は、燃焼の抑制効果を高める観点から、好ましくは 500 J/g 以上、より好ましくは 600 J/g 以上、さらに好ましくは 900 J/g 以上、よりさらに好ましくは 1500 J/g 以上である。また、第２の吸熱剤の吸熱量は、通常、 4000 J/g 以下、好ましくは 3000 J/g 以下、さらに好ましくは 2000 J/g 以下である。

第２の吸熱剤としては、例えば、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸ストロンチウム、及び炭酸バリウムなどの炭酸金属塩が挙げられる。

第２の吸熱剤の含有量は、特に限定されないが、第１の吸熱剤の含有量に対する質量比（第２の吸熱剤／第１の吸熱剤）として、 $1/9$ 以上 $7/3$ 以下が好ましく、 $2/8$ 以上 $6/4$ 以下がより好ましく、 $2/8$ 以上 $4/6$ 以下がさらに好ましい。含有量の質量比を上記範囲内とすることで、第２の吸熱剤を使用する効果を発揮しやすくなる。

第２の吸熱剤の平均粒子径は、特に限定されないが、 $0.1\sim90\mu\text{m}$ が好ましい。平均粒子径を上記範囲内とすることで、成形性が良好となる。第２の吸熱剤の平均粒子径は、 $0.5\sim60\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.8\sim40\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.8\sim10\mu\text{m}$ がよりさらに好ましい。なお、第２の吸熱剤の平均粒子径の測定方法は、上記したとおりである。

【０１３９】

〔難燃剤〕

本発明の第４の形態の耐火樹脂組成物は、更に難燃剤を含有することが好ましい。本発明の耐火樹脂組成物が難燃剤を含有する場合、これを用いた耐火シートに着火した場合であっても延焼を抑制することができる。第４の形態において使用できる難燃剤は、上記した第１の形態において難燃剤として列挙したものと同様である。

第４の形態における好ましい難燃剤は、耐火シートの難燃性を向上させる観点から、赤リン、ポリリン酸アンモニウム、及び前記一般式（１）で表される化合物が好ましく、難燃性能、安全性、及びコスト等の観点からポリリン酸アンモニウムがより好ましい。

本発明の第４の形態における耐火樹脂組成物が難燃剤を含有する場合、その含有量は樹脂成分 100 質量部に対して、 $1\sim200$ 質量部が好ましく、 $5\sim100$ 質量部がより好ましく、 $5\sim50$ 質量部が更に好ましい。難燃剤の含有量が前記範囲内であると、耐火樹脂組成物を用いた耐火シート、耐火樹脂層が着火した場合に延焼を抑制することができる。

【０１４０】

本発明の第４の形態における耐火樹脂組成物は、熱膨張性黒鉛を含有してもよい。耐火樹脂組成物が熱膨張性黒鉛を含有する場合、熱膨張性黒鉛は加熱されることで膨張して大容量の空隙を形成し、難燃剤として機能するため、耐火樹脂組成物を用いた耐火シートに着火した場合に延焼を抑制することができる。第４の形態で使用する熱膨張性黒鉛の詳細は、上記した第１の形態で説明したとおりである。

第４の形態の耐火樹脂組成物が熱膨張性黒鉛を含有する場合、その含有量は樹脂 100 質量部に対して、 $10\sim200$ 質量部が好ましく、 $20\sim150$ 質量部がより好ましく、 $30\sim100$ 質量部が更に好ましい。熱膨張性黒鉛の含有量が前記範囲内であると、耐火

10

20

30

40

50

樹脂組成物中に大容量の空隙を作りやすくなるため難燃性が向上する。

【0141】

本発明の第4の形態の耐火樹脂組成物は、吸熱剤、難燃剤及び膨張性黒鉛以外の無機充填剤を更に含有してもよい。

吸熱剤及び膨張性黒鉛以外の無機充填剤としては特に制限されず、例えば、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化錫、酸化アンチモン、フェライト等の金属酸化物、シリカ、珪藻土、硫酸バリウム、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、シリカ系バルーン、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素バルーン、木炭粉末、各種金属粉、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、アルミニウムボレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ステンレス繊維、各種磁性粉、スラグ繊維、フライアッシュ、及び脱水汚泥等が挙げられる。これらの無機充填剤は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0142】

無機充填剤の平均粒子径は、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。無機充填剤は、含有量が少ないときは分散性を向上させる観点から粒子径が小さいものが好ましく、含有量が多いときは高充填が進むにつれて、耐火樹脂組成物の粘度が高くなり成形性が低下するため粒子径が大きいものが好ましい。

本発明の第4の形態の耐火樹脂組成物が、吸熱剤及び膨張性黒鉛以外の無機充填剤を含有する場合、その含有量は樹脂100質量部に対して、好ましくは10～300質量部、より好ましくは10～200質量部である。無機充填剤の含有量が前記範囲内であると、これを用いた耐火シートの機械的物性を向上させることができる。

20

【0143】

本発明の第4の形態における耐火樹脂組成物は、更に可塑剤を含有してもよい。特に樹脂成分がポリ塩化ビニル樹脂である場合、成形性を向上させる観点から可塑剤を含むことが好ましい。可塑剤は、一般にポリ塩化ビニル樹脂成形体を製造する際に使用されている可塑剤であれば特に限定されず、可塑剤の具体例としては、第1の形態で列挙したとおりである。可塑剤は、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の第4の形態の耐火樹脂組成物が可塑剤を含有する場合、その含有量は、樹脂100質量部に対して5～40質量部が好ましく、5～35質量部がより好ましい。可塑剤の含有量が前記範囲内であると、押出成形性が向上する傾向があり、また成形体が柔らかくなり過ぎることを抑制することができる。

30

【0144】

本発明の第4の形態の耐火樹脂組成物は、本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じて各種の添加成分を含有させることができる。この添加成分の種類は特に限定されず、上記した各種添加剤を用いることができる。添加剤の添加量は成形性等を損なわない範囲で適宜選択できる。添加剤は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0145】

<製造方法>

第4の形態の耐火樹脂組成物は、前記樹脂、吸熱剤、及び任意成分をバンバリーミキサー、ニーダーミキサー、混練ロール、ライカイ機、及び遊星式攪拌機等の公知の装置を用いて混合することにより得ることができる。

40

【0146】

本発明の第4の形態の耐火樹脂組成物は、耐火シート単体で用いられてもよいし、耐火シート（耐火樹脂層）以外の層が積層されて耐火積層シート（耐火積層体）となってもよい。

【0147】

第4の形態における耐火シートは、上記した耐火樹脂組成物からなるものである。本発明の第4の形態では、耐火シートをバッテリーなどの周囲に使用することで、バッテリー

50

などが発火した場合でも、吸熱して迅速に消火することができる。

耐火シートの厚さは特に限定はないが、 $5 \sim 10000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 4000 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $100 \sim 1800 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $500 \sim 1500 \mu\text{m}$ がより更に好ましい。耐火シートの厚さが上記範囲内であると、機械強度を維持しつつ小型のバッテリーセルにも使用することができる。

【0148】

本発明の第4の形態において、耐火シートは、耐火シート単体で用いられてもよいし、耐火シート（耐火樹脂層）以外の層が積層されて耐火積層シート（耐火積層体）とされて使用されてもよい。具体的には、第4の形態の耐火樹脂組成物からなる耐火シートは、上記したとおり、基材と、基材の少なくとも一方の面に設けられる耐火シート（耐火樹脂層）とを有する耐火積層体において、耐火樹脂層として使用するとよい。より具体的には、第4の形態の耐火樹脂組成物からなる耐火シートは、上記第1及び第2の形態の耐火積層体の耐火樹脂層として使用できる。なお、基材の構成は、上記第1及び第2の形態で説明したとおりである。

【0149】

第4の形態の別の側面において、耐火シートは、吸熱剤と樹脂を含有する耐火性樹脂組成物からなるものであって、耐火シートの吸熱量が 120 J/g 以上となるものである。なお、本明細書において、「耐火シートの吸熱量」とは、 23°C から 1000°C まで加熱した際に発生する吸熱量のことを意味する。

耐火シートの吸熱量が、 120 J/g 未満となると、バッテリーなどが発火した場合に速やかに消火することが難しくなる。バッテリーの発火を速やかに消火する観点からは、耐火シートの吸熱量は、 120 J/g 以上であることが好ましく、 400 J/g 以上であることがより好ましく、 700 J/g 以上であることがさらに好ましい。

また、耐火シートに一定の樹脂を含有させて、成形性などを良好とする観点から、耐火シートの吸熱量は、 2500 J/g 以下であることが好ましく、 2000 J/g 以下であることがより好ましく、 1500 J/g 以下であることがさらに好ましい。

【0150】

また、上記別の側面において、耐火シートの吸熱開始温度は、 800°C 以下である。吸熱開始温度が 800°C を超えると、発火したときに短時間で適切に消火できなくなる。また、耐火シートの吸熱開始温度は、 500°C 以下が好ましく、 400°C 以下がより好ましく、 300°C 以下がさらに好ましく、 250°C 以下がよりさらに好ましい。耐火シートの吸熱開始温度がこれら上限値以下とすることで発火時に速やかに耐火シートが分解して吸熱して、迅速に消火することが可能になる。

また、耐火シートの吸熱開始温度は、例えば 50°C 以上、好ましくは 100°C 以上、より好ましくは 150°C 以上、さらに好ましくは 180°C 以上である。

本発明の別の側面における耐火シートは、上記で示したように、耐火シートに樹脂と、吸熱剤を含有させ、吸熱剤の量、種類などを上記したとおりに適宜調整することで、耐火シートの吸熱量や吸熱開始温度を上記範囲内に調整できる。本発明の別の側面における耐火シートは、上記した第4の形態の耐火樹脂組成物からなるとよく、耐火シートのその他の構成も上記したとおりである。

【0151】

耐火シートの吸熱量の測定方法は以下のとおりである。

熱重量示差熱分析装置（TG-DTA）を用いて測定し、測定条件は、室温（ 23°C ）から 1000°C まで、昇温速度 4°C/min 、耐火シート重量 10 mg である。得られたDTA曲線から吸熱量（凹部の面積）を算出する。

また、耐火シートの吸熱開始温度の測定方法は、以下のとおりである。

熱重量示差熱分析装置（TG-DTA）を用いて測定し、測定条件は、室温（ 23°C ）から 1000°C まで、昇温速度 4°C/min 、耐火シート重量 10 mg であった。得られたDTA曲線から耐火シートの吸熱量の20%に達する温度を算出し、その値を吸熱シートの吸熱開始温度とした。

【0152】

<耐火シートの製造方法>

本発明の第4の形態の耐火シートは、上記した耐火樹脂組成物を成形することにより製造することができる。具体的には、押出成形、プレス成形、及び射出成形が挙げられ、中でも押出成形が好ましく、単軸押出機、二軸押出機、射出成型機等を用いて成形することができる。

【0153】

(第5の形態)

[耐火樹脂組成物]

本発明の第5の形態に係る耐火樹脂組成物は、液状化開始温度が50～700℃の難燃剤、及び樹脂を含有する耐火樹脂組成物である。なお、以下の説明では、液状化開始温度が50～700℃の難燃剤を難燃剤(A)として説明する。

本発明の耐火樹脂組成物は、特定の液状化開始温度を有する難燃剤(A)と、樹脂とを含有するため、例えばこの耐火樹脂組成物からなる耐火材を周囲に配置したバッテリーセルが発火した場合であっても、速やかに消火することが可能になる。

【0154】

<樹脂>

樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂、及びエラストマー樹脂が挙げられる。第5の形態にて使用される樹脂は、第4の形態にて列挙した樹脂を適宜選択して使用できる。本発明においては、樹脂は、1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

上記した樹脂の中でも、第5の形態では、成形性を向上させる観点から、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリカーボネート樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、及びポリ塩化ビニル樹脂(PVC)等の熱可塑性樹脂が好ましく、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)が更に好ましい。

【0155】

本発明の第5の形態において、樹脂のメルトフローレートは1.0g/10min以上であることが好ましい。樹脂のメルトフローレートが1.0g/10min以上となると、難燃剤(A)の分散性が向上して、難燃剤(A)が均一に分散し易くなり、難燃剤(A)を多量に配合したときなどでもシート成形性が良好となる。メルトフローレートは、2.0g/10min以上が好ましく、2.3g/10min以上がより好ましく、2.4g/10min以上がさらに好ましい。メルトフローレートをこれら下限値以上とすることで、難燃剤(A)の分散性を向上させて難燃剤をより多量に配合しやすくなる。

【0156】

第5の形態における耐火樹脂組成物中の樹脂の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは6質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上である。耐火樹脂組成物中の樹脂の含有量をこれら下限値以上とすると、耐火樹脂組成物を耐火シートに成形する際の成形性が向上する。また、上記含有量は、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下である。また、本発明では、これら上限値以下とすることで難燃剤(A)を多量に配合することが可能になる。また、15質量%以下などの少ない樹脂量においても、樹脂のメルトフローレートや難燃剤(A)の平均粒径を調整することで、成形性が良好となる。

【0157】

<難燃剤(A)>

本発明の第5の形態における耐火樹脂組成物は、液状化開始温度が50～700℃の難燃剤(A)を含有するものである。前記液状化開始温度が前記範囲内であると、発火した際に液状化しやすいため速やかに消火することが可能になる。

【0158】

前記難燃剤(A)の液状化開始温度は、好ましくは55℃以上、より好ましくは150℃以上、更に好ましくは300℃以上である。液状化開始温度がこれら下限値以上であると、バッテリーの通常使用時に発生する熱により液状化せず、発火時の熱でのみ液状化す

るため好ましい。また、前記液状化開始温度は、好ましくは 650°C 以下、より好ましくは 600°C 以下、更に好ましくは 550°C 以下である。液状化開始温度がこれら上限値以下であると、発火した際の熱により難燃剤(A)が瞬時に液状化又はガラス状化し、発火部分を覆うようになるため速やかに消火することが可能になる。

なお、液状化開始温度は、示差走査熱量計(DSC)により測定することができる。具体的には以下の方法により測定することができる。

示差走査熱量計(DSC)を用いて、サンプル重量 10mg 、昇温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定し、液状化開始温度を測定した。液状化開始温度とは、JIS-K-7121で規定される、示差走査熱量計(DSC)測定法により測定される、補外融解開始温度である。なお、補外融解開始温度とは、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、融解ピークの低温側の曲線にこう配が最大になる点で引いた接線の交点の温度である。

【0159】

難燃剤(A)としては、前記液状化開始温度を満たせば特に制限はない。例えば、第1の形態において難燃剤として列挙されたリン原子含有化合物が使用でき、また、ホウ素系化合物及び金属水酸化物も使用することもできる。

ホウ素系化合物としては、ホウ酸亜鉛等が挙げられる。金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、及びハイドロタルサイト等が挙げられる。金属水酸化物を用いた場合、発火により生じた熱によって水が生成し、速やかに消火することができる。

【0160】

前記難燃剤(A)の中でも、発火時に速やかな消火を実現する観点、及び、安全性やコスト等の観点から、赤リン、トリフェニルホスフェート(リン酸トリフェニル)等のリン酸エステル、亜リン酸アルミニウム、ポリリン酸アンモニウム、及びホウ酸亜鉛が好ましい。中でも、ポリリン酸アンモニウム、(リン酸トリフェニル)、及びホウ酸亜鉛がより好ましい。なお、ポリリン酸アンモニウムは、液状開始温度が 510°C であり、市販品としてはクラリアント社製の「AP422」が挙げられる。トリフェニルホスフェートは、液状開始温度が 60°C であり、市販品としては東京化成工業株式会社製の「Triphenyl Phosphate EP」が挙げられる。また、ホウ酸亜鉛としては液状開始温度が 370°C のボラックス社製の「Firebreak ZB」が挙げられる。

また、難燃剤(A)の平均粒子径は、第1の形態で述べたとおり、 $1\sim 200\mu\text{m}$ が好ましく、 $1\sim 60\mu\text{m}$ がより好ましく、 $3\sim 40\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $5\sim 20\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0161】

本発明の第5の形態における耐火樹脂組成物中の難燃剤(A)の含有量は、樹脂 100 質量部に対して、 $15\sim 2500$ 質量部であることが好ましく、 $50\sim 2000$ 質量部がより好ましく、 $200\sim 1600$ 質量部が更に好ましく、 $600\sim 1200$ 質量部が更に好ましい。難燃剤(A)の含有量がこれら下限値以上であると、耐火樹脂組成物を用いたシートが発火した場合であってもより短時間で消火することが可能になる。また、難燃剤(A)の含有量がこれら上限値以下であると、樹脂中に均一に分散しやすくなり、成形性などが優れたものとなる。

【0162】

本発明の第5の形態における耐火樹脂組成物は、熱膨張性黒鉛を含有してもよい。耐火樹脂組成物が熱膨張性黒鉛を含有する場合、熱膨張性黒鉛は加熱されることで膨張して大容量の空隙を形成し、難燃剤として機能するため、耐火樹脂組成物を用いた耐火シートに着火した場合に延焼を抑制することができる。第5の形態で使用する熱膨張性黒鉛の詳細は、上記した第1の形態で説明したとおりである。

第5の形態の耐火樹脂組成物が熱膨張性黒鉛を含有する場合、その含有量は樹脂 100 質量部に対して、 $10\sim 200$ 質量部が好ましく、 $20\sim 150$ 質量部がより好ましく、 $30\sim 100$ 質量部が更に好ましい。熱膨張性黒鉛の含有量が前記範囲内であると、耐火樹脂組成物中に大容量の空隙を作りやすくなるため難燃性が向上する。

本発明の耐火樹脂組成物は、難燃剤（Ａ）及び膨張性黒鉛以外の無機充填剤を更に含有してもよい。

難燃剤（Ａ）及び膨張性黒鉛以外の無機充填剤としては特に制限されず、例えば、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化錫、酸化アンチモン、フェライト等の金属酸化物、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸ストロンチウム、及び炭酸バリウム等の金属炭酸塩、シリカ、珪藻土、ドーソナイト、硫酸バリウム、タルク、クレー、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、シリカ系バルーン、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素バルーン、木炭粉末、各種金属粉、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、アルミニウムボレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ステンレス繊維、各種磁性粉、スラグ繊維、フライアッシュ、及び脱水汚泥等が挙げられる。これらの無機充填剤は、単独でも、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【０１６３】

無機充填剤の平均粒子径は、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。無機充填剤は、含有量が少ないときは分散性を向上させる観点から粒子径が小さいものが好ましく、含有量が多いときは高充填が進むにつれて、耐火樹脂組成物の粘度が高くなり成形性が低下するため粒子径が大きいものが好ましい。

【０１６４】

本発明の第５の形態における耐火樹脂組成物が、難燃剤及び膨張性黒鉛以外の無機充填剤を含有する場合、その含有量は樹脂１００質量部に対して、好ましくは１０～３００質量部、より好ましくは１０～２００質量部である。無機充填剤の含有量が前記範囲内であると、これを用いた耐火シートの機械的物性を向上させることができる。

【０１６５】

本発明の第５の形態の耐火樹脂組成物は、更に可塑剤を含有してもよい。特に樹脂成分がポリ塩化ビニル樹脂である場合、成形性を向上させる観点から可塑剤を含むことが好ましい。可塑剤は、一般にポリ塩化ビニル樹脂成形体を製造する際に使用されている可塑剤であれば特に限定されず、可塑剤の具体例としては、第１の形態で列挙したとおりである。可塑剤は、１種単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の第５の形態の耐火樹脂組成物が可塑剤を含有する場合、その含有量は、樹脂１００質量部に対して $5 \sim 40$ 質量部が好ましく、 $5 \sim 35$ 質量部がより好ましい。可塑剤の含有量が前記範囲内であると、押出成形性が向上する傾向があり、また成形体が柔らかくなり過ぎることを抑制することができる。

【０１６６】

本発明の第５の形態の耐火樹脂組成物は、本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じて各種の添加成分を含有させることができる。この添加成分の種類は特に限定されず、上記した各種添加剤を用いることができる。添加剤の添加量は成形性等を損なわない範囲で適宜選択できる。添加剤は、単独でも、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【０１６７】

<製造方法>

本発明の第５の形態における耐火樹脂組成物は、前記樹脂、難燃剤、及び任意成分をバンバリーミキサー、ニーダーミキサー、混練ロール、ライカイ機、及び遊星式攪拌機等の公知の装置を用いて混合することにより得ることができる。

【０１６８】

本発明の第５の形態における耐火シートは、上記耐火樹脂組成物からなるものである。本発明では、耐火シートをバッテリーなどの周囲に使用することで、バッテリーなどが発火した場合でも、吸熱して迅速に消火することができる。

耐火シートの厚さは特に限定はないが、 $5 \sim 10000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 4000 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $100 \sim 1800 \mu\text{m}$ が更

に好ましく、 $500 \sim 1500 \mu\text{m}$ が更に好ましい。耐火シートの厚さが上記範囲内であると、機械強度を維持しつつ小型のバッテリーセルにも使用することができる。

【0169】

本発明の耐火シートは、耐火シート単体で用いられてもよいし、耐火シート以外の層が積層されて耐火多層シート（耐火積層体）を構成してもよい。耐火多層シート（耐火積層体）は、例えば、基材と、基材の少なくとも一方の面に設けられる耐火シート（耐火樹脂層）とを有する。すなわち、第5の形態の耐火シートは、上記第1及び第2の形態の耐火積層体の耐火樹脂層として使用できる。なお、基材の構成は、上記第1及び第2の形態で説明したとおりである。

【0170】

本発明の第3～第5の形態の耐火樹脂組成物は、上記のように耐火シート単体を形成するために使用されてもよいが、第1及び第2の形態の耐火積層体の耐火樹脂層に使用されるとよい。耐火積層体は、バッテリーの表面に配置されて使用されるが、その詳細は上記したとおりである。また、各形態の耐火積層体は、上記のとおり粘着材を備えるものでもよい。

耐火シートも同様にバッテリーの表面に配置して使用されるとよい。その場合、耐火シートの配置方法は、上記した耐火積層体と同様であるので省略する。

なお、耐火シートは、耐火シートの少なくとも一方の面に粘着材が設けられてもよい。粘着材が設けられた耐火シート（耐火テープともいう）は、粘着材を介してバッテリーに貼り合わせることができる。粘着材は、一方の耐火シート上に設けられてもよいし、両方の耐火シート上に設けられてもよいが、両方の耐火シート上に設けられることが好ましい。粘着材が両方の耐火シート上に設けられることで、例えば、2つのバッテリーセルの間に耐火シートが配置される場合、耐火シートは両方のバッテリーセルに貼り合わせることができる。粘着材の構成は、上記したとおりであるので、その説明は省略する。

【0171】

さらに、本発明の第3～第5の形態の耐火樹脂組成物を用いて、バッテリーセルを構成する外装フィルムとすることもできる。外装フィルムの構成は上述したとおりであり、本発明の第3～第5の形態の耐火樹脂組成物を、例えば、外装フィルムの外層側、基材層とバリア層との間、或いはバリア層とシーラント層との間等に配置することで外装フィルムを構成することができる。

より好ましい態様では、少なくとも、耐火樹脂層をバリア層とシーラント層との間に設けることが好ましい。バッテリーセルで発火が生じた際、その火を迅速に消火することができる。

【実施例】

【0172】

（第1の形態）

以下、実施例を挙げて、本発明の第1の形態の耐火積層体を、より具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0173】

各物性の測定方法及び評価方法は以下のとおりである。

<吸熱剤の熱分解開始温度の測定方法>

熱重量示差熱分析装置（TG-DTA）を用いて測定した。測定条件は、室温から1000℃まで、昇温速度4℃/min、吸熱剤重量10mgであった。得られたTG曲線から重量が減少し始める温度を吸熱剤の熱分解開始温度とした。

<吸熱剤の吸熱量の測定方法>

熱重量示差熱分析装置（TG-DTA）を用いて測定した。測定条件は、室温から1000℃まで、昇温速度4℃/min、吸熱剤重量10mgであった。得られたDTA曲線から吸熱量（凹部の面積）を算出した。

<平均粒子径の測定方法>

各成分の平均粒子径はレーザー回折法で測定した。具体的には、レーザー回折散乱方式

10

20

30

40

50

粒度分布計等の粒度分布計によって求めた粒度分布における積算値 50 % での粒子径を平均粒子径とした。

< 基材の引張り強度 >

引張り強度は、J I S 7 1 1 3 に準拠して A U T O G R A P H (島津製作所製、A G S - J) を用い、引張速度 20 mm / 分により測定した。

< 基材の融点又は軟化点 >

明細書記載の方法により測定した。

【0174】

< バッテリー発火テスト >

スマートフォンに使用されるラミネート型のリチウムイオン電池の周囲に、実施例及び比較例で作成した耐火積層体を巻くように配置し、300℃に設定したホットプレート上に試験体を載せて火の放出から火が消されるまでの時間を評価した。消火時間が5秒以内であった場合を「A」、消火時間が5秒超10秒以内であった場合を「B」、消火時間が10秒超30秒以下であった場合を「C」、消火時間が30秒超であった場合を「D」として評価し、消火時間が短い方が消火性能に優れていることを表す。結果を表1に示す。

【0175】

< 短冊燃焼試験 >

実施例及び比較例で作成した耐火積層体を2cm×5cmの試験片に切り出し、その切り出したサンプルの下端に炎の先端が接触するようにガスライター(商品名「チャッカマン」、株式会社東海製)であぶり、下記の評価基準で判定した。

A: 1分以上変化なし。

B: 30秒以内に燃焼して変形した。

C: 15秒以内に燃焼して変形した。

D: 5秒以内に燃焼して変形した。

【0176】

< 高温引張り強度 >

実施例及び比較例で得られた耐火積層体の常温(23℃)及び200℃における引張り強度を測定して、200℃における引張り強度の常温時からの悪化率(強度の低下率)をもとに下記で判定した。

A: 悪化率10%以下

B: 悪化率10%超40%以下

C: 悪化率40%超80%未満

D: 悪化率80%以上、もしくは形状保持できず

【0177】

< 基盤目試験残存率 >

J I S D 0 2 0 2 - 1 9 8 8 に準拠して基盤目テープ剥離試験を行った。セロハンテープ(商品名「CT24」、ニチバン株式会社製)を用い、実施例及び比較例で得られた耐火樹脂層に指の腹で密着させた後剥離した。判定は100マスの内、基材から剥離しないマス目のパーセントで表し、下記で判定した。

A: 80%以上

B: 40%以上80%未満

C: 10%以上40%未満

D: 10%未満

【0178】

第1の形態における実施例、比較例で使用了各成分は以下のとおりである。

< 樹脂 >

P V B 1: ポリビニルブチラール樹脂、重合度800、アセタール化度69mol%、アセチル基量1mol%、水酸基量30mol%

P V B 2: ポリビニルブチラール樹脂、重合度1700、アセタール化度75mol%、アセチル基量3mol%、水酸基量22mol%

PVC：ポリ塩化ビニル樹脂、商品名「TKシリーズ」、信越化学社製

EVA：エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、商品名「エバフレックス」、三井デュポンケミカル社製、酢酸ビニル含量40質量%

<可塑剤>

DIDP：ジイソデシルフタレート

<熱膨張性黒鉛>

ADT501：商品名「ADT-501」、ADT社製、平均アスペクト比25.2

<吸熱剤>

水酸化アルミニウム1：BF013、日本軽金属株式会社製、平均粒子径1 μ m、熱分解開始温度201 $^{\circ}$ C、吸熱量1000J/g

水酸化アルミニウム2：SB303、日本軽金属株式会社製、平均粒子径27 μ m、熱分解開始温度201 $^{\circ}$ C、吸熱量1000J/g

硫酸カルシウム：硫酸カルシウム2水和物、ナカライテスク社製、平均粒子径42 μ m、熱分解開始温度120 $^{\circ}$ C、吸熱量750J/g

<難燃剤>

ポリリン酸アンモニウム：AP422、クラリアント社、平均粒子径15 μ m

亜リン酸アルミニウム：APA100、太平化学産業社製、平均粒子径42 μ m

トリフェニルホスフェート：Triphenyl Phosphate EP、東京化成工業株式会社製、平均粒子径100 μ m

<分散剤>

楠本化成社製：ED400

【0179】

[実施例1A～6A、11A、13A、14A、16A～18A]

表1-1に示した配合に従って、吸熱剤、難燃剤、分散剤をエタノールに加えて、ビーズミル（アイメックス社製「レディーミル」）にて、30分間攪拌することにより、無機分散液を作製した。次に、この無機分散液に、予め樹脂、可塑剤をエタノールに溶解した樹脂溶液を添加し、ビーズミルにてさらに60分間攪拌することで固形分濃度52質量%のスラリー液を用意した。そのスラリー液を厚さ15 μ mのSUS箔に塗布して、80 $^{\circ}$ C、30分間で乾燥させて、厚さ40 μ mの耐火樹脂層を形成して、基材の片面に耐火樹脂層を設けた耐火積層体を得た。

【0180】

[実施例7A、8A]

実施例7A、8Aはそれぞれ固形分濃度を40質量%、65質量%に変更してシートを作製した以外は実施例1Aと同様に実施した。

【0181】

[実施例9A、10A、12A、15A、19A、20A]

表1-1に示した配合を有する耐火樹脂組成物を、一軸押出機に供給し、150 $^{\circ}$ Cで押出成形して基材上に積層することで、厚さ40 μ mの耐火樹脂層を形成して、基材の片面に耐火樹脂層を設けた耐火積層体を得た。

【0182】

[実施例21A、22A、24A～29A]

基材を表1-2に示す種類のものに変更した以外は、実施例1Aと同様に実施した。なお、ガラスクロスとしては、日東紡社製の「NCRガラス」を使用した。ポリイミドとしては、東レデュポン社製のポリイミド樹脂フィルム（商品名「カプトン」）を使用した。パンチングSUS箔及びパンチング銅箔は、厚さ20 μ mのSUS箔、又は銅箔に直径1mmの孔を3mm間隔で碁盤目状に設けたものであった。SUSメッシュは、阪倉金網社製のものであって、厚さ70 μ m、目開き250メッシュ、平織タイプのものを使用した。

[実施例23A]

基材を表1-2に示す種類のものに変更した以外は、実施例12Aと同様に実施した。

【0183】

[実施例30A、31A]

基材を表1-2に示す種類のものを使用し、かつ耐火樹脂層を基材の両面に設けた以外は、実施例1Aと同様に実施した。なお、耐火樹脂層は、実施例1Aと同様に基材の一方の面に耐火樹脂層を形成した後、同様の方法によって基材の他方の面にも耐火樹脂層を形成した。

【0184】

[比較例1A]

スラリー液をSUS箔に塗布する代わりに、離型フィルム（リンテック社製のPETフィルム）に塗布して乾燥させて、厚さ40μmの耐火樹脂層を形成し、離型フィルムを耐火樹脂層から剥離して、厚さ40μmの耐火樹脂層単層からなる耐火シートを得た。

10

【0185】

[比較例2A]

表1-2に示した配合を有する耐火樹脂組成物を、一軸押出機に供給し、150℃で押出成形して、厚さ40μmの耐火樹脂層単層からなる耐火シートを得た。

【0186】

[比較例3A～5A]

基材を表1-2に示す種類のものに変更した以外は、実施例1Aと同様に実施した。なお、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムは、東洋紡社製の「エスベットフィルム」を使用し、PP（ポリプロピレン）フィルムは、フタムラ化学社製の2軸延伸ポリプロピレンフィルムを使用した。紙としては一般的なコピー用紙を使用した。

20

【0187】

【表 1】

表1-1		実施例																			
		1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	11A	12A	13A	14A	15A	16A	17A	18A	19A	20A
樹脂	PVB1	100	100	100	100	100	100	100	100					100	100		100	100			
	PVB2													100							
	PVC									100						100				100	100
	EVA										100										
	DIDP	20	20	20	20	20	20	20	20	40	0	20	40	20	20	40	20	20	20	40	40
配合 (質量部)	熱膨張性黒鉛													490							
	ADT501													490							
	水酸化アルミニウム1(1μm)	490	1000	100	300	1500	2000	490	490	490	490	490								100	1000
	水酸化アルミニウム2(27μm)													490							
難燃剤	硫酸カルシウム(42μm)																				
	ホリン酸アモニウム	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	500	500		200	10	10
	亜リン酸アルミニウム																500		200		
	トリフェニルホスフェート																	500	100		
分散剤	ED400	5	10	1	3	15	20	5	5			5		5	5		5	5	5		
	合計	625	1140	231	433	1645	2150	625	625	640	600	625	640	625	625	640	625	625	625	250	1150
	耐火性樹脂組成物における樹脂の割合(質量%)	16.0%	8.8%	43.3%	23.1%	6.1%	4.7%	16.0%	16.0%	15.6%	16.7%	16.0%	15.6%	16.0%	16.0%	15.6%	16.0%	16.0%	16.0%	40.0%	8.7%
	耐火樹脂層の厚さ(μm)	40	40	40	40	40	40	40	25	75	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
基材種類	SUS箔(厚さ15μm)	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面
	200℃における引張り強度(GPa)	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193
基材物性	融点(℃)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
	軟化点(℃)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
評価	厚み比率 (耐火樹脂組成物/基材)	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	5/3	5/1	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3
	ハンチーリ着火テスト	A	A	C	B	B	A	C	A	B	B	A	B	B	B	C	C	C	C	C	A
	短冊燃焼試験	A	A	B	B	B	A	C	A	A	A	A	C	B	B	C	C	C	C	B	C
	高温引った張り強度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評価	高濃引った張り強度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	其の引った張り強度	A	C	A	A	C	C	A	A	C	C	B	C	A	A	C	A	A	B	B	C

【 0 1 8 8 】

10

20

30

40

【表 2】

表1-2		配合(質量部)	実施例												比較例				
			21A	22A	23A	24A	25A	26A	27A	28A	29A	30A	31A	1A	2A	3A	4A	5A	
バインダー	PVB1	100	100																
	PVB2																		
	PVC			100															
	EVA																		
	DIDP	20	20	40	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	40	20	20	20	
熱膨張性黒鉛	ADT501																		
	水酸化アルミニウム(1μm)	490	490																
	水酸化アルミニウム(27μm)				490														
吸熱剤	硫酸カルシウム(42μm)																		
	ホリン酸アモニウム	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
難燃剤		5	5		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	ED400	625	625	640	625	625	625	625	625	625	625	625	625	625	640	625	625	625	
分散剤	合計	16%	16%	16%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	15.6%	16.0%	16.0%	16.0%	
	耐火性樹脂組成物における樹脂の割合(質量%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
耐火性樹脂組成物における樹脂の割合(質量%) 耐火樹脂層の厚さ(μm)	SUS箔(厚さ:15μm)	片面																	
	SUS箔(厚さ:50μm)		片面																
	アルミ箔(厚さ:10μm)			片面															
	銅箔(厚さ:20μm)				片面														
	ニッケル箔(厚さ:20μm)																		
	ガラスクロス(厚さ:50μm)																		
	ポリイミド(厚さ:20μm)																		
	バンチングSUS箔(厚さ:20μm)																		
	バンチング銅箔(厚さ:20μm)																		
	SUSメッシュ(厚さ:50μm)																		
	PETフィルム(厚さ:20μm)																		
	PPフィルム(厚さ:20μm)																		
	紙(厚さ:30μm)																		
	200℃における引張り強度(GPa)	193	70	130	200	10	5	60	50	120	193	120	-	-	1	0.6	0.1		
	基材物性	融点(℃)	1500	660	1080	1450	900	-	1500	1080	1500	1500	1500	-	-	-	-	なし	
軟化点(℃)		-	-	-	-	-	500	-	-	-	-	-	-	-	180	120			
厚み比率 (耐火樹脂層/基材)	バンチリー着火テスト	4/5	4/1	2/1	2/1	4/5	2/1	2/1	2/1	4/5	8/3	4/5	-	-	2/1	2/1	4/3		
	短冊燃焼試験	A	B	B	A	B	C	A	B	A	A	B	D	D	D	D	D		
	高温引張り強度	A	C	B	A	B	C	A	B	A	A	A	D	D	D	D	D		
	引張り強度	A	C	B	A	C	C	A	B	A	A	A	D	D	D	D	D		
	引張り強度	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	-	-	C	C	C		
評価	短冊燃焼試験																		
	高温引張り強度																		
基材種類	バンチングSUS箔(厚さ:20μm)																		
	バンチング銅箔(厚さ:20μm)																		
基材種類	SUSメッシュ(厚さ:50μm)																		
	PETフィルム(厚さ:20μm)																		
基材種類	PPフィルム(厚さ:20μm)																		
	紙(厚さ:30μm)																		
基材種類	200℃における引張り強度(GPa)	193	70	130	200	10	5	60	50	120	193	120	-	-	1	0.6	0.1		
	融点(℃)	1500	660	1080	1450	900	-	1500	1080	1500	1500	1500	-	-	-	-	なし		
基材種類	軟化点(℃)	-	-	-	-	-	500	-	-	-	-	-	-	-	180	120			
	バンチリー着火テスト	4/5	4/1	2/1	2/1	4/5	2/1	2/1	2/1	4/5	8/3	4/5	-	-	2/1	2/1	4/3		
厚み比率 (耐火樹脂層/基材)	短冊燃焼試験	A	B	B	A	B	C	A	B	A	A	B	D	D	D	D	D		
	高温引張り強度	A	C	B	A	B	C	A	B	A	A	A	D	D	D	D	D		
評価	引張り強度	A	C	B	A	C	C	A	B	A	A	A	D	D	D	D	D		
	引張り強度	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	-	-	C	C	C		

【0189】

以上の各実施例に示すように、基材の少なくとも一方の面に耐火樹脂層を設けた耐火積層体において、耐火樹脂層に所定の耐火性添加剤を配合し、かつ基材の軟化点又は融点を300℃以上とすることで、耐火性、及び消火特性が良好となった。それに対して、比較例1A～5Aでは基材が設けられず、また、基材が設けられても軟化点又は融点が所定値以上でないため、耐火性、及び消火特性が良好とならなかった。

【0190】

(第2の形態)

以下、実施例を挙げて、本発明の第2の形態の耐火積層体を、より具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

各物性の測定方法は第1の形態と同様である。また、評価方法は以下のとおりである。

【0191】

<バッテリー釘刺しテスト>

スマートフォンに使用されるラミネート型のリチウムイオン電池からなるバッテリーセルの周囲に、実施例及び比較例で作製した耐火積層体を巻くように配置し、直径5mmの釘を用い、突刺速度10mm/sの条件でバッテリーへの釘刺しテストを行った。釘刺しテストにおけるバッテリーセルが、基材により被覆される面積は、表2-1~2-3に示されるとおりである。前記釘を突き刺しても火が出なかった場合を「A」と評価した。前記釘を突き刺して火が確認されてから消火されるまでの時間が30秒以内であった場合を「B」と評価した。前記釘を突き刺して火が確認されてから消火されるまでの時間が30秒を超え60秒未満であった場合を「C」と評価した。前記釘を突き刺して火が確認されてから消火されるまでの時間が60秒以上であった場合を「D」と評価した。消火時間が短いほど、消火性能が優れていることを表す。結果を表2-1~2-3に示す。

なお、短冊燃焼試験及び高温引張強度は、第1の形態の実施例と同様に実施した。

【0192】

実施例、比較例で使用了各成分は、第1の形態の実施例で示した通りである。

【0193】

[実施例1B~5B、7B~10B、15B、17B、18B、20B~22B]

表2-1及び2-2に示した配合に従って、吸熱剤、難燃剤、分散剤をエタノールに加えて、ビーズミル(アイメックス社製「レディーミル」)にて、30分間攪拌することにより、無機分散液を作製した。次に、この無機分散液に、予め樹脂、可塑剤をエタノールに溶解した樹脂溶液を添加し、ビーズミルにてさらに60分間攪拌することで固形分濃度52質量%のスラリー液を用意した。そのスラリー液を、厚さ15μmのSUS箔に塗布して、80℃、30分間で乾燥させて、厚さ40μmの耐火樹脂層を形成して、基材の片面に耐火樹脂層を設けた耐火積層体を得た。つぎに、耐火積層体をパンチングし、表2-1及び2-2に記載される形状、大きさ及び配置で孔が設けられた。なお、これらの基材に設けられた孔は、耐火樹脂層により孔埋めされていない。

【0194】

[実施例6B]

表2-1に記載される形状、大きさ及び配置で孔が設けられた基材にスラリー液を塗布して耐火樹脂層を形成する以外は実施例1Bと同様に実施した。なお、基材に設けられた孔は、耐火樹脂層により孔埋めされている。

【0195】

[実施例11B、12B]

実施例11B、12Bはそれぞれ固形分濃度を40質量%、65質量%に変更してシートを作製した以外は実施例1Bと同様に実施した。なお、これらの基材に設けられた孔は、耐火樹脂層により孔埋めされていない。

【0196】

[実施例13B、14B、16B、19B、23B、24B]

表2-1及び2-2に示した配合を有する耐火樹脂組成物を、一軸押出機に供給し、150℃で押出成形して基材上に積層することで、厚さ40μmの耐火樹脂層を形成して、基材の片面に耐火樹脂層を設けた耐火積層体を得た。なお、これらの基材に設けられた孔は、耐火樹脂層により孔埋めされていない。

【0197】

[実施例25B、26B]

耐火積層体をパンチングせず(基材の開口率0%)、基材によるバッテリーセルの被覆

10

20

30

40

50

率を表2に示すように変更する以外は実施例1Bと同様に実施した。

【0198】

[実施例27B]

基材によるバッテリーセルの被覆率を表2に示すように変更する以外は実施例1Bと同様に実施した。なお、基材に設けられた孔は、耐火樹脂層により孔埋めされていない。

【0199】

[実施例28B]

表2-2に記載される形状、大きさ及び配置で孔が設けられた基材を使用し、かつ基材によるバッテリーセルの被覆率を表2に示すように変更する以外は実施例1Bと同様に実施した。なお、基材に設けられた孔は、耐火樹脂層により孔埋めされていない。

10

【0200】

[実施例29B、30B、32B～37B]

基材を表2-3に示す種類のものに変更した以外は、実施例1Bと同様に実施した。なお、ガラスクロスとしては、日東紡社製の「NCRガラス」を使用した。ポリイミドとしては、東レデュポン社製のポリイミドフィルム（商品名「カプトン」）を使用した。なお、これらの基材に設けられた孔は、耐火樹脂層により孔埋めされていない。

【0201】

[実施例31B]

基材を表2-3に示す種類のものに変更した以外は、実施例13Bと同様に実施した。なお、基材に設けられた孔は、耐火樹脂層により孔埋めされていない。

20

【0202】

[実施例38B、39B]

基材を表2-3に示す種類のものを使用し、かつ耐火樹脂層を基材の両面に設けた以外は、実施例1Bと同様に実施した。なお、耐火樹脂層は、実施例1Bと同様に基材の一方の面に耐火樹脂層を形成した後、同様の方法によって基材の他方の面にも耐火樹脂層を形成した。また、これらの基材に設けられた孔は、耐火樹脂層により孔埋めされていない。

【0203】

[比較例1B]

スラリー液をSUS箔に塗布する代わりに、離型フィルム（リンテック社製のPETフィルム）に塗布して乾燥させて、厚さ40 μ mの耐火樹脂層を形成し、離型フィルムを耐火樹脂層から剥離して、厚さ40 μ mの耐火樹脂層単層を得た。つぎに、耐火樹脂層単層をパンチングして、表2-3に記載される形状、大きさ及び配置で孔を設け、耐火シートを得た。

30

【0204】

[比較例2B]

表2-3に示した配合を有する耐火樹脂組成物を、一軸押出機に供給し、150℃で押出成形して、厚さ40 μ mの耐火樹脂層単層を得た。つぎに、耐火樹脂層単層をパンチングして、表2-3に記載される形状、大きさ及び配置で孔を設け、耐火シートを得た。

【0205】

[比較例3B～5B]

基材を表2-3に示す種類のものに変更した以外は、実施例1Bと同様に実施した。なお、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムは、東洋紡社製の「エスベットフィルム」を使用し、PP（ポリプロピレン）フィルムは、フタムラ化学社製の2軸延伸ポリプロピレンフィルムを使用した。紙としては一般的なコピー用紙を使用した。

40

【0206】

[参考例1B]

耐火積層体をパンチングしない（基材の開口率0%）以外は実施例1Bと同様に実施した。

【0207】

[参考例2B]

50

耐火積層体をパンチングせず（基材の開口率 0 %）、基材によるバッテリーセルの被覆率を表 2－3 に示すように変更する以外は実施例 1 B と同様に実施した。

【0208】

[参考例 3 B]

表 2－3 に記載される形状、大きさ及び配置で孔が設けられた基材を使用し、かつ基材によるバッテリーセルの被覆率を表 2－3 に示すように変更する以外は実施例 1 B と同様に実施した。なお、基材に設けられた孔は、耐火樹脂層により孔埋めされていない。

【0209】

【表 3】

表2-1

		実施例											
		1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B	11B	12B
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂	PVB1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PVB2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PVC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	EVA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DIDP	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
配合 (質量部)	熱膨張性黒鉛	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ADT501	490	490	490	490	1000	490	100	300	1500	2000	490	490
	水酸化アルミニウム1 (1 μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	水酸化アルミニウム2 (27 μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	硫酸カルシウム (42 μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃剤	ホリリン酸アンモニウム	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	亜リン酸アルミニウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	トリフェニルホスフェート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ED400	5	5	5	5	10	5	1	3	15	20	5	5
	合計	620	620	620	620	1130	620	230	430	1630	2130	620	620
耐火性樹脂組成物における樹脂の割合 (質量%)	耐火性樹脂組成物における樹脂の割合 (質量%)	16.1%	16.1%	16.1%	16.1%	8.8%	16.1%	43.5%	23.3%	6.1%	4.7%	16.1%	16.1%
	耐火性樹脂層の厚さ (μm)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	25	75
	基材種類	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面
	SUS箔 (厚さ: 15 μm)	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193
	200°Cにおける引張強度 (GPa)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
基材物性	融点 (°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	軟化点 (°C)	円	四角	円	-	-	円	円	円	円	円	円	円
	孔の形状	1mm	1cm角	ランダム	250メッシュ	30メッシュ	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm
	孔の大きさ (直径、目開き)	1mm	1cm	ランダム	250メッシュ	30メッシュ	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm
	孔の配置 (並び、メッシュ)	1mm	1cm	ランダム	250メッシュ	30メッシュ	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm
耐火性樹脂組成物による孔埋め	基材の開孔率	10%	25%	25%	37%	50%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
	耐火性樹脂組成物による孔埋め	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	厚み比率 (耐火性樹脂組成物/基材)	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	5/3	5/1
	基材によるバッテリーセルの被覆率	90%	75%	75%	63%	50%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%
	バッテリー針差しテスト	A	A	A	B	B	A	B	B	B	B	C	A
評価	短冊燃焼試験	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	C	A
	高温引張り強度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【 0 2 1 0 】

【表 4】

表2-2	実施例	実施例															
		13B	14B	15B	16B	17B	18B	19B	20B	21B	22B	23B	24B	25B	26B	27B	28B
樹脂	PVB1	-	-	-	-	100	100	-	100	100	100	-	-	100	100	100	100
	PVB2	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PVC	100	-	-	100	-	-	100	-	-	-	100	100	-	-	-	-
	EVA	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DIDP	40	0	20	40	20	20	40	20	20	20	40	40	20	20	20	20
配合 (質量部)	熱膨張性黒鉛	-	-	-	490	-	-	-	-	-	-	100	1000	-	-	-	-
	ADT501	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	水酸化アルミニウム1(1μm)	490	490	490	-	-	-	-	-	-	-	-	-	490	490	490	490
	水酸化アルミニウム2(27μm)	-	-	-	-	490	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	硫酸カルシウム(42μm)	-	-	-	-	-	490	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃剤	ホリソ酸アモニウム	10	10	10	10	10	10	500	-	-	200	10	10	10	10	10	10
	垂リン酸アルミニウム	-	-	-	-	-	-	-	500	-	200	-	-	-	-	-	-
	トリフェニルホスフェート	-	-	-	-	-	-	-	-	500	100	-	-	-	-	-	-
	ED400	-	-	5	-	5	5	-	5	5	5	-	-	5	5	5	5
	合計	640	600	620	640	620	620	640	620	620	620	250	1150	620	620	620	620
基材物性	耐火性樹脂組成物における樹脂の割合(質量%)	15.6%	16.7%	16.1%	15.6%	16.1%	16.1%	15.6%	16.1%	16.1%	16.1%	40.0%	8.7%	16.1%	16.1%	16.1%	16.1%
	耐火樹脂層の厚さ(μm)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	SUS箔(厚さ:15μm)	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面	片面
	200℃における引張強度(GPa)	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193	193
	融点(℃)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
孔の形状	軟化点(℃)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	孔の形状	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円
	孔の大きさ(直径、目開き)	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	円
	孔の配置(並び、メッシュ)	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	ランダム
	基材の開孔率	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	0%	10%	30%
厚み比率 (耐火樹脂組成物による孔埋め)	厚み比率 (耐火樹脂組成物/基材)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	基材によるバツテリーセルの被覆率	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3	8/3
	基材によるバツテリーセルの被覆率	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	83%	93%	75%	45%
	バツテリー釘差しテスト	B	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A
	短冊燃焼試験	A	A	A	C	B	B	C	C	C	B	C	B	A	A	A	A
評価	高温引っ張り強度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	高温引っ張り強度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0 2 1 1】

10

20

30

40

【表 5】

		実施例										比較例					参考例			
		29B	30B	31B	32B	33B	34B	35B	36B	37B	38B	39B	1B	2B	3B	4B	5B	1B	2B	3B
バインダー	PVB1	100	100	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	100	100	100	100	100	100
	PVB2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PVC	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	EVA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DIDP	20	20	40	20	20	20	20	20	20	20	20	20	40	20	20	20	20	20	20
配合 (質量部)	熱膨張性黒鉛	-	-	490	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ADT501	490	490	-	-	490	490	490	490	490	490	490	490	490	490	490	490	490	490	490
吸熱剤	水酸化アルミニウム(1μm)	-	-	-	490	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	水酸化アルミニウム(27μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃剤	硫酸カルシウム(42μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ホリン酸アモニウム	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
分散剤	ED400	5	5	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	5	5	5	5	5	5
	合計	625	625	640	625	625	625	625	625	625	625	625	625	640	625	625	625	625	625	625
耐火性樹脂組成物における樹脂の割合(質量%)	耐火性樹脂層の厚さ(μm)	16.0%	16.0%	15.6%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	15.6%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%	16.0%
	SUS箔(厚さ:15μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SUS箔(厚さ:50μm)	片面	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	アルミ箔(厚さ:10μm)	-	片面	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	銅箔(厚さ:20μm)	-	-	片面	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ニッケル箔(厚さ:20μm)	-	-	-	片面	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ガラス繊維クロス(厚さ:50μm)	-	-	-	-	片面	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ポリイミド(厚さ:20μm)	-	-	-	-	-	片面	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	バンチングSUS箔(厚さ:20μm)	-	-	-	-	-	-	片面	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	バンチング銅箔(厚さ:20μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SUSメッシュ(厚さ:50μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	片面	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PETフィルム(厚さ:20μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PPフィルム(厚さ:20μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	片面	-	-	-
	紙(厚さ:30μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	片面	-	-	-
	基材物性	200℃における引張強度(GPa)	193	70	130	200	10	5	60	50	120	193	120	-	-	1	0.6	0.1	193	193
融点(℃)		1500	660	1080	1450	900	-	1500	1080	1500	1500	1500	-	-	-	-	なし	1500	1500	1500
軟化点(℃)		-	-	-	-	-	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-	なし	-	-	-
耐火樹脂組成物による孔埋め	孔の形状	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	円	なし	なし	四角
	孔の大きさ(直径、目開き)	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	1mm	-	-	-	-	-	ランダム
	孔の配置(並び、メッシュ)	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	1mm間隔	-	-	-	-	-	ランダム
	基材の開口率	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	0%	0%	0%	0%	0%	65%
	厚み比率 (耐火樹脂層/基材)	4/5	4/1	2/1	2/1	4/5	2/1	2/1	2/1	2/1	4/5	8/3	4/5	-	-	2/1	2/1	4/3	8/3	8/3
評価	基材によるバッテリーセルの被覆率	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	0%	0%	100%	100%	100%	100%	35%	35%
	バッテリー釘刺しテスト	A	B	B	A	B	C	A	B	A	A	B	D	D	D	D	D	D	D	D
	短冊燃焼試験	A	C	B	A	B	C	A	B	A	A	A	D	D	D	D	D	A	A	A
		高温引っぱり強度		A	C	B	A	C	C	A	B	A	A	D	D	D	D	A	A	A

表2-3

【0212】

以上の各実施例に示すように、本発明の第2の形態においては、基材の少なくとも一方の面に耐火樹脂層を設けた耐火積層体で被覆されたバッテリーにおいて、耐火樹脂層に所定の耐火性添加剤を配合し、かつ基材の開口率を5～60%とすることを特徴とする。そ

10

20

30

40

50

の結果、バッテリーが熱暴走しても、バッテリーから噴き出す火炎を効率的に分散させて火炎の勢いが低減され、高い消火性能及び耐火性を有する耐火積層体により、バッテリーが効率的に消火された。また、本発明の第2の形態においては、基材の少なくとも一方の面に耐火樹脂層を設けた耐火積層体で被覆されたバッテリーにおいて、耐火樹脂層に所定の耐火性添加剤を配合し、かつバッテリーセルの被覆率を40～90%とすることを特徴とする。その結果、同様の効果が奏された。それに対して、比較例1B及び2Bでは基材が設けられず、また、比較例3B、参考例1B～3Bでは基材が設けられても、その開口率と基材によるバッテリーセルの被覆率が所定値の範囲でないため、バッテリーが熱暴走すると火炎が噴き出し、耐火積層体の耐火性及び消火特性が活用されなかった。

【0213】

10

(第3の形態)

以下、実施例を挙げて、本発明の第3の形態で使用される耐火樹脂組成物をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

各物性の測定方法は第1の形態と同様である。また、バッテリー発火テスト及び基盤目試験残存率を第1の形態と同様の方法で行い、耐火シートの引張り強度を以下のとおり行った。

【0214】

<耐火シートの引張り強度>

実施例および比較例で得られた耐火シートの常温(23℃)における引張り強度をJIS7113に準拠してAUTOGRAPH(島津製作所製、AGS-J)により測定して、下記で判定した。なお実施例1C～5Cは基材を有している耐火積層体であるが、基材に積層されない耐火シート単体の状態で引張り強度を測定した。

20

A：弾性率1500MPa以上

B：弾性率1200MPa以上1500MPa未満

C：弾性率900MPa以上1200MPa未満

D：弾性率900MPa未満

【0215】

第3の形態における実施例、比較例で使用した各成分は以下のとおりである。

<樹脂>

PVB1：ポリビニルブチラル樹脂、重合度800、アセタール化度69mol%、アセチル基量1mol%、水酸基量30mol%、10質量%エタノール/トルエン粘度142mPa・s、SP値10.6

30

<可塑剤>

DIDP：ジイソデシルフタレート

<吸熱剤>

水酸化アルミニウム1：C301-N、住友化学社製、平均粒子径1μm、熱分解開始温度201℃、吸熱量1000J/g

<難燃剤>

ポリリン酸アンモニウム：AP422、クラリアント社、平均粒子径15μm

【0216】

40

<実施例1C>

表3に示した配合を有する耐火樹脂組成物を、エタノール/トルエンを重量比で50：50にてブレンドした混合溶剤で固形分濃度50質量%に希釈したスラリー液を用意した。そのスラリー液を厚さ20μmのステンレス箔の片面に塗布して、80℃、30分間で乾燥させて、厚さ40μmの耐火シート(耐火樹脂層)を形成して、基材の片面に耐火シートを設けた耐火積層体を得た。

【0217】

<実施例2C～4C>

基材の種類を表3に示すものに変更した以外は、実施例1Cと同様にして、基材の片面に耐火シートを設けた耐火積層体を得た。

50

【0218】

<実施例5C>

表3に示した配合を有する耐火樹脂組成物を、エタノール／トルエンを重量比で50：50にてブレンドした混合溶剤で固形分濃度50質量％に希釈したスラリー液を用意した。そのスラリー液を厚さ20 μ mのステンレス箔の両面に塗布して、80℃、30分間で乾燥させて、各面に厚さ40 μ mの耐火シートを形成して、基材の両面に耐火シートを設けた耐火積層体を得た。

【0219】

【表6】

表3

			実施例				
			1C	2C	3C	4C	5C
耐火樹脂組成物 (質量部)	樹脂	PVB1	10	10	10	10	10
	可塑剤	DIDP	2	2	2	2	2
	吸熱剤	水酸化アルミニウム1 (1 μm)	100	100	100	100	100
	難燃剤	ホリル酸アンモニウム	1	1	1	1	1
樹脂特性		SP値	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
吸熱剤特性		吸熱量(J/g)	1000	1000	1000	1000	1000
		分解開始温度(℃)	200	200	200	200	200
耐火シートの厚さ(μm)			40	40	40	40	40
基材	種類	ステンレス箔(20 μm)	片面				両面
		銅箔(10 μm)		片面			
		ポリイミドフィルム(15 μm)			片面		
		アルミ箔(20 μm)				片面	
	物性	引っ張り強度(Gpa)	193	130	5	70	193
		融点(℃)	1500	1080	－	660	1500
		軟化点	－	－	500	－	－
評価	バッテリー発火テスト		A	A	A	A	A
	引っ張り強度		A	A	A	A	A
	基盤目試験残存率		A	A	B	A	A

【0220】

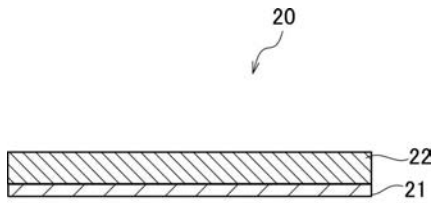
以上の実施例に示すように、特定の吸熱剤を用い、かつ吸熱剤に対する樹脂の含有量を特定範囲とした、本発明の第3の形態の耐火樹脂組成物を使用した耐火シート（耐火樹脂層）は、消火性能が良好であり、かつ引っ張り強度が高いことより、優れた機械的強度を有することが分かった。

【符号の説明】

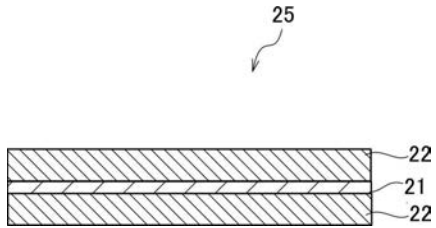
【0221】

- 10 バッテリー
- 11 バッテリーセル
- 20、25 耐火積層体
- 21 基材
- 22 耐火樹脂層
- 3、3' 孔

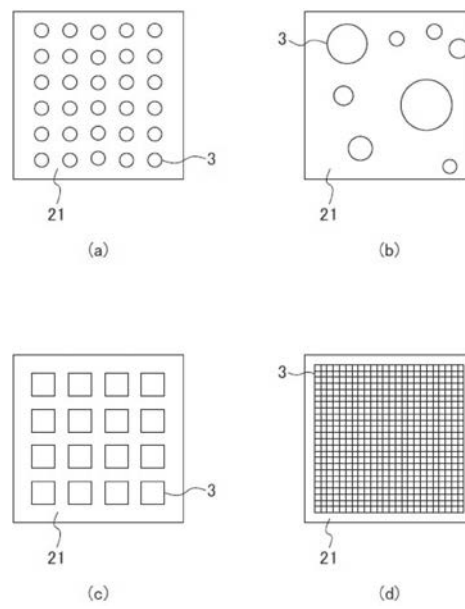
【図 1】



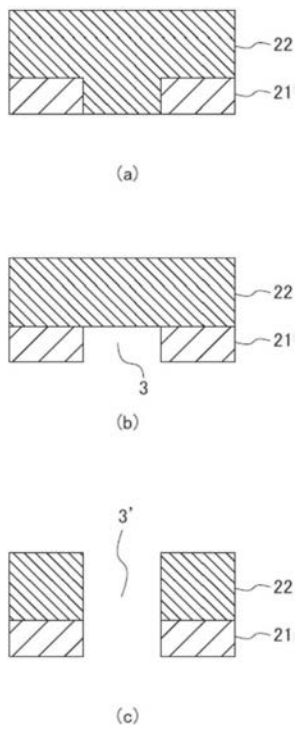
【図 2】



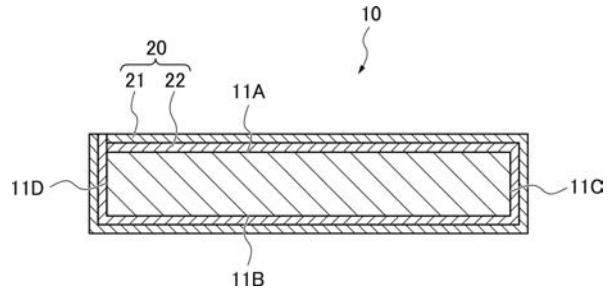
【図 3】



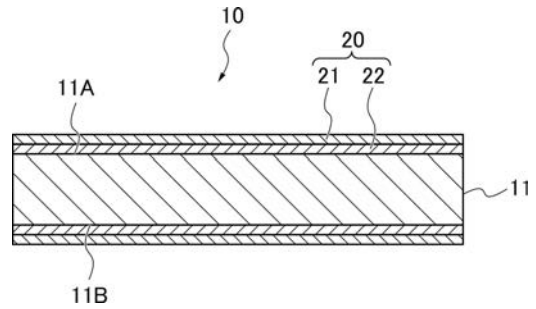
【図 4】



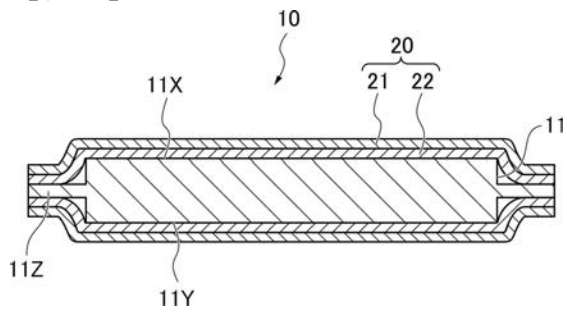
【図 5】



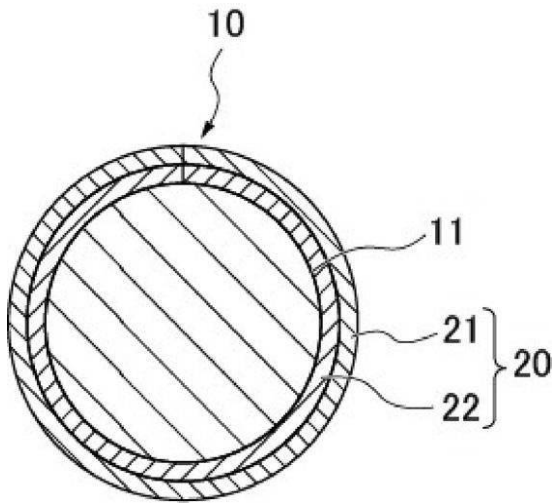
【図 6】



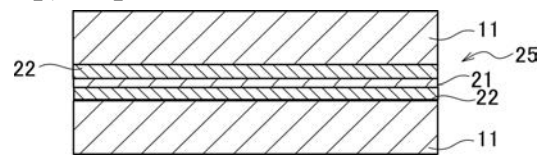
【図 7】



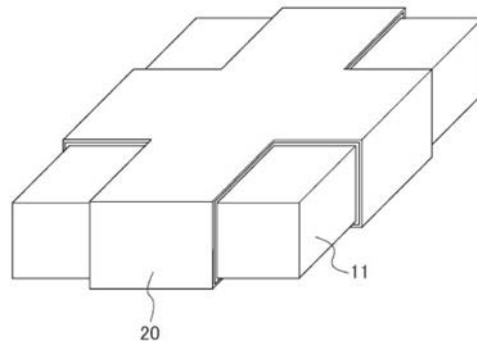
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/08 (2006.01) B 3 2 B 15/08 D

(31)優先権主張番号 特願2018-167983(P2018-167983)

(32)優先日 平成30年9月7日(2018.9.7)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2018-167994(P2018-167994)

(32)優先日 平成30年9月7日(2018.9.7)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2018-208305(P2018-208305)

(32)優先日 平成30年11月5日(2018.11.5)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(72)発明者 島本 倫男

埼玉県蓮田市黒浜3 5 3 5 番地 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA01B AA04B AA07B AA19B AA37B AB01A AB04A AB33A AK01B AT00A

BA02 DC11B EH46B GB41 JA02B JA04A JB16B JJ05B JJ07 JJ07B

JK02B YY00A YY00B

4H028 AA03 AA07 AA10 AA12 AB03 BA06

5H011 AA13 CC02 CC05 CC10

5H040 AA37 AT01 AT02 AT04 AY05