



(21)申請案號：105102589

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 28 日

(51)Int. Cl. : *B32B5/30 (2006.01)* *B32B27/32 (2006.01)*
B32B9/00 (2006.01) *C08J9/36 (2006.01)*
C09D1/00 (2006.01) *C09D7/12 (2006.01)*
C09D5/00 (2006.01) *H01M2/16 (2006.01)*

(30)優先權：2015/01/30 日本 2015-016348

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

日本

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

(JP)

日本

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

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

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

多層耐熱隔板材料及其製造方法

MULTILAYER HEAT-RESISTANT SEPARATOR MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種翹曲或卷邊產生受到抑制的多層耐熱隔板材料。本發明的多層耐熱隔板材料是於含有聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面積層無機耐熱層而成，其卷邊高度低於 10 mm，所述聚烯烴製微多孔膜於 100℃ 下以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率為 2% 以下。在所述多層耐熱隔板材料的製造中，於 80℃～120℃ 的溫度下、且 4 N/mm²～10 N/mm² 的拉伸力下將無機耐熱層乾燥、固化。

201634256

專利案號: 105102589



201634256

【發明摘要】

申請日: 105.1.28

IPC分類:

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

【中文發明名稱】多層耐熱隔板材料及其製造方法

【英文發明名稱】MULTILAYER HEAT-RESISTANT SEPARATOR

MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】

本發明的目的在於提供一種翹曲或卷邊產生受到抑制的多層耐熱隔板材料。本發明的多層耐熱隔板材料是於含有聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面積層無機耐熱層而成，其卷邊高度低於 10 mm，所述聚烯烴製微多孔膜於 100℃ 下以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率為 2% 以下。在所述多層耐熱隔板材料的製造中，於 80℃ ~ 120℃ 的溫度下、且 4 N/mm² ~ 10 N/mm² 的拉伸力下將無機耐熱層乾燥、固化。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】多層耐熱隔板材料及其製造方法

【英文發明名稱】MULTILAYER HEAT-RESISTANT SEPARATOR
MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種多層耐熱隔板材料及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 聚烯烴製的微多孔膜可用於分離膜、電池隔板、電容器等。其中，電池隔板用途隨著近年的鋰離子電池的大力開發而受到關注。電池隔板是作為電解質的隔壁而發揮功能的構件，同時，其離子透過性是與電池的充放電能力有直接關係的功能。

【0003】 近年來，謀求適於車輛或可攜式終端的鋰離子電池或鎳氫電池等小型且能量密度高、高輸出、耐久性或安全性高的電池。於此種電池中，介隔電解質層而含有聚烯烴製微多孔膜的電池隔板與片材狀電極是以積層或纏繞於電池本體內部的狀態配置於本體內部。

【0004】 若電池內部的溫度高至聚烯烴的熔融溫度以上，則構成隔板的聚烯烴熔融而阻塞隔板的孔，電極間的離子移動停止而喪失電池功能。該停機動作是防止電池起火或冒煙的重要功能，是與離子傳導性並列的隔板的重要功能。然而，報告有該停機功能不足，電池內部溫度超過 150℃ 而起火的故事例。

【0005】 因此，最近為了進一步提高電池的耐熱性，而開發有隔

板被覆有無機粒子層的多層耐熱隔板材料。多層耐熱隔板材料是藉由在聚烯烴製微多孔膜等基材膜塗佈含有無機粒子與黏合劑的耐熱層材料並加以乾燥而製造。

【0006】 然而，積層不同種材料獲得的隔板材料所特有的問題被指出。此種多層隔板材料存在日常因基材膜與耐熱材料層的收縮率的差而導致產生「翹曲」或「卷邊」之類的應變的問題。

【0007】 專利文獻 1、專利文獻 2 記載有防止積層以無機物質為主成分的耐熱層與含有樹脂的基材的情形時的卷邊的方法。專利文獻 1 記載有藉由調節基材膜與耐熱層的厚度來防止卷邊。專利文獻 2 記載有藉由於多層耐熱隔板材料的特定部位設置低空位區域來防止卷邊。然而，由於專利文獻 1、專利文獻 2 所記載的多層隔板材料的基材實質上為聚乙烯製微多孔膜，因此可應用專利文獻 1、專利文獻 2 所記載的卷邊防止方法的多層隔板材料受到限制。

【0008】 如專利文獻 3 所記載般，本發明的申請人已成功地於聚烯烴製微多孔膜商品塗佈含有無機填料的塗敷液，形成耐熱層而製造多層耐熱隔板材料。然而，在專利文獻 3 所記載的多層耐熱隔板材料中，並未對卷邊防止進行研究。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0009】 [專利文獻 1]國際公開第 2012/176669 號說明書

[專利文獻 2]國際公開第 2013/031012 號說明書

[專利文獻 3]國際公開第 2014/030507 號說明書

【發明內容】

【0010】 [發明所欲解決之課題]

如上所述，尚未對抑制於聚烯烴製基材膜設置有耐熱層的多層耐熱隔板材料的卷邊的產生的方法進行充分研究。因此，本發明的發明者對使用聚烯烴製基材膜確實地抑制翹曲或卷邊產生的多層耐熱隔板材料進行了銳意研究。

[解決課題之手段]

【0011】 其結果，發現藉由選擇特定的聚烯烴製微多孔膜作為基材，且於特定的條件下形成耐熱層，而顯著地抑制多層耐熱隔板材料的翹曲或卷邊。

【0012】 即，本發明為以下者。

(發明 1) 一種多層耐熱隔板材料，其是於含有聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面積層無機耐熱層而成，所述聚烯烴製微多孔膜於 100℃ 下以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率為 2% 以下，所述基材膜的厚度為 10 μm～30 μm，所述無機耐熱層的 1 層的厚度為 1 μm～5 μm，且藉由以下的方法 (a) 測定的卷邊高度低於 10 mm。

卷邊高度的測定方法 (a)：將自多層耐熱隔板材料切下的長度方向 30 cm×寬度方向 20 cm 的長方形樣品於 25℃ 環境下靜置 24 小時後，以收縮的表面側成為上表面的方式置於水平台上，測定樣品的四角距台的高度 (mm)，以 4 個高度 (mm) 的平均值 (mm) 作為卷邊高度 (mm) 而算出。

(發明 2) 如發明 1 的多層耐熱隔板材料，其中聚烯烴製微多孔膜是藉由包括冷延伸步驟與熱延伸步驟的乾式法將聚烯烴微多孔化而得的聚烯烴製微多孔膜。

(發明 3) 如發明 1 或發明 2 的多層耐熱隔板材料，其中聚烯烴製微多孔膜是熔流速率 (melt mass-flow rate, MFR) (JIS K 6758, 230°C, 荷重 21.18 N) 為 0.1 g/10 分鐘~1.0 g/10 分鐘、熔點為 150°C~170°C 的可含有選自乙烯及碳數 4~8 的 α -烯烴中的至少一種的丙烯聚合物。

(發明 4) 如發明 1 至發明 3 中任一項的多層耐熱隔板材料，其中無機耐熱層含有氧化鋁與黏合劑。

(發明 5) 一種多層耐熱隔板材料的製造方法，其包括以下步驟。

(步驟 1) 製造於 100°C 下以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率為 2% 以下、厚度為 10 μ m~30 μ m 的聚烯烴製微多孔膜的步驟。

(步驟 2) 於含有步驟 1 中獲得的聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面塗敷含有無機耐熱粒子與黏合劑的無機耐熱層劑的步驟。

(步驟 3) 於 80°C~120°C 的溫度下、且 4 N/mm²~10 N/mm² 的拉伸力下乾燥步驟 2 中獲得的膜而乾燥無機耐熱層劑的步驟。

(發明 6) 如發明 5 的多層耐熱隔板材料的製造方法，其中於步驟 1 中，藉由包括冷延伸步驟與熱延伸步驟的乾式法將聚烯烴製微多孔膜化。

(發明 7) 如發明 5 或發明 6 的多層耐熱隔板材料的製造方法，其中於步驟 1 中，藉由包括冷延伸步驟與熱延伸步驟的乾式法將 MFR (JIS K 6758, 230°C, 荷重 21.18 N) 為 0.1 g/10 分鐘～1.0 g/10 分鐘、熔點為 150°C～170°C 的可任意含有選自乙烯及碳數 4～8 的 α -烯烴中的至少一種的丙烯聚合物微多孔膜化。

(發明 8) 如發明 5 至發明 7 中任一項的多層耐熱隔板材料的製造方法，其中於步驟 2 中使用含有氧化鋁與黏合劑的無機耐熱層劑。

[發明的效果]

【0013】 本發明的多層耐熱隔板的卷邊被抑制為實用上無問題的範圍。於將結束所述步驟 3 後的多層耐熱隔板材料在平台上於 25°C 下在平台上保管 24 小時的情形時，即便所述隔板材料的端部因產生卷邊而自台的表面隆起，在長度方向 30 cm×寬度方向 20 cm 的長方形樣品中，亦可將隆起量（自台表面至端部為止的高度）抑制為 10 mm 以下。此種卷邊產生受到抑制的多層耐熱隔板材料在加工成電池隔板材料時實質上並無問題，不會妨礙電池性能。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0014】 [多層耐熱隔板材料]

本發明的多層耐熱隔板材料是於含有聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面積層無機耐熱層而成，所述聚烯烴製微多孔膜於

100°C 下以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率為 2% 以下，所述基材膜的厚度為 10 μm～30 μm，所述無機耐熱層的 1 層的厚度為 1 μm～5 μm，且藉由以下的方法 (a) 測定的卷邊高度低於 10 mm。

卷邊高度的測定方法 (a)：將自多層耐熱隔板材料切下的長度方向 30 cm×寬度方向 20 cm 的長方形樣品於 25°C 環境下靜置 24 小時後，以收縮的表面側成為上表面的方式置於水平台上，測定樣品的四角距台的高度 (mm)，以 4 個高度 (mm) 的平均值 (mm) 作為卷邊高度 (mm) 而算出。

【0015】 [基材膜]

本發明所使用的基材膜是聚烯烴製微多孔膜。聚烯烴是將以烯烴類作為主體的單體聚合而得的聚合物。作為烯烴類，具代表性者為碳數 2～10 的直鏈狀烯烴類。可將該些與 2-甲基丙烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等碳數 4～8 的支鏈狀烯烴類、苯乙烯類、二烯類併用。具代表性的聚烯烴是被稱為聚乙烯、聚丙烯的聚合物。聚乙烯是乙烯均聚物或將乙烯與含有選自碳數 3～8 的 α-烯烴中的至少一種的共聚物共聚合而得的聚合物。聚丙烯是丙烯均聚物、或將丙烯與含有選自乙烯及碳數 4～8 的 α-烯烴中的至少一種的共聚物共聚合而得的聚合物。

【0016】 作為本發明所使用的基材膜的原料，較佳為高結晶性且高熔點的聚丙烯。尤佳的聚丙烯是熔流速率 (MFR (melt mass-flow rate))，於依照 JIS K 6758 (230°C，21.18 N) 的條件下測定) 為 0.1 g/10 分鐘～1.0 g/10 分鐘、熔點為 150°C～170°C 的可含有選自

乙烯及碳數 4~8 的 α -烯烴中的至少一種的丙烯的聚合物。所述共聚物的含量只要基材膜滿足規定的伸長率條件，則可為任意範圍。

【0017】 本發明所使用的基材膜滿足特定的伸長率條件。即，含有基材膜的試片於 100℃ 下使用拉伸試驗機以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率處於 2% 以下的範圍。伸長率 (%) 是藉由以下的式求出。

【0018】 伸長率 (%) = [(拉伸後的試片的長度 (mm)) - (初期的試片的長度 (mm))] / (初期的試片的長度 (mm)) × 100

【0019】 可於本發明的微多孔膜的原料中調配結晶成核劑或填充劑等添加劑。添加劑的種類或量只要滿足所述伸長率的條件，且為不損及隔板材料的基材所需的多孔性的範圍，則並無限制。

【0020】 [基材膜的製造]

本發明所使用的基材膜只要為滿足上述的伸長率條件的聚烯烴製微多孔膜，則可為任意者。作為此種基材膜，較佳為因不使用有機溶媒而於成本方面有利的藉由所謂的乾式法所製造的聚烯烴製微多孔膜。作為此種聚烯烴製微多孔膜，尤佳為藉由包括以下的製膜步驟、熱處理步驟、冷延伸步驟、熱延伸步驟、鬆弛步驟的乾式法所製造的空位率為 45% 以上的微多孔膜。

【0021】 (製膜步驟)

製膜步驟是將原料擠出成形而製造原片膜的步驟。將原料聚烯烴供於擠出機，於原料聚烯烴的熔點以上的溫度下將其熔融混煉，自安裝於擠出機前端的模頭將含有原料的聚烯烴的膜擠出。所使用的擠出機並無限定。作為擠出機，例如可使用單軸擠出機、

雙軸擠出機、串列型擠出機的任一種。所使用的模頭只要為用於膜成形者，則可使用任一種。作為模頭，例如可使用各種 T 型模頭。原片膜的厚度或形狀並無特別限定。較佳為模唇間隙與原片膜厚度的比（牽伸比）為 100 以上，進而較佳為 150 以上。較佳為原片膜的厚度為 $10\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $15\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0022】（熱處理步驟）

熱處理步驟是對結束製膜步驟後的原片膜進行熱處理的步驟。於較原料聚烯烴的熔點低 $5^{\circ}\text{C}\sim 65^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $10^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ 的溫度下對原片膜施加長度方向的一定的張力。較佳的張力為原片膜的長度成為超過 1.0 倍且為 1.1 倍以下的大小。

【0023】（冷延伸步驟）

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

【0024】（熱延伸步驟）

熱延伸步驟是於相對較高的溫度下將結束冷延伸步驟後的延

伸膜延伸的步驟。延伸溫度為較聚丙烯系聚合物的熔點低 $5^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ 的溫度，較佳為較原料聚烯烴的熔點低 $10^{\circ}\text{C} \sim 45^{\circ}\text{C}$ 的溫度。延伸倍率在長度方向上為 1.5 倍 $\sim$ 4.5 倍，較佳為 2.0 倍 $\sim$ 4.0 倍。延伸手段並無限制。可使用輥延伸法、拉幅機延伸法等公知的手段。延伸的階段數可任意設定。可為 1 段延伸，亦可經由多個輥進行 2 段以上的延伸。在熱延伸步驟中，冷延伸步驟所產生的裂紋被延展而產生空位。

【0025】（鬆弛步驟）

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

【0026】[基材膜的伸長率]

本發明所使用的基材膜滿足特定的伸長率條件。即，將含有基材膜的試片於 100°C 下使用拉伸試驗機以 $10\ \text{N}/\text{mm}^2$ 拉伸時的伸長率處於 2% 以下的範圍。伸長率 (%) 是藉由以下的式求出。

【0027】 伸長率 (%) = $\frac{(\text{拉伸後的試片的長度 (mm)}) - (\text{初期的試片的長度 (mm)})}{(\text{初期的試片的長度 (mm)})} \times 100$

【0028】[無機耐熱層]

於所述基材膜的至少單面形成無機耐熱層。無機耐熱層是藉

由將含有無機耐熱粒子、黏合劑、溶媒的無機耐熱層劑塗佈於基材膜並將塗敷液乾燥、固化而形成。

【0029】 作為無機耐熱粒子，使用一次粒子徑為 5 nm～100 nm、熔點為 200℃ 以上、絕緣性高、電化學穩定的無機物。例如可使用：氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、鈦酸鋇等金屬氧化物類；氫氧化鋁、氫氧化鎂等金屬氫氧化物類；勃姆石、滑石、高嶺土、沸石、磷灰石、禾樂石（halloysite）、葉蠟石、蒙脫石、絹雲母、雲母、鎂鋁蛇紋石（amesite）、膨潤石、矽酸鈣、矽酸鎂等黏土系礦物類。亦可使用含有多種無機耐熱粒子的混合物。較佳的無機耐熱粒子為氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、勃姆石。

【0030】 黏合劑是作為基材與無機耐熱粒子的結著劑而發揮功能。作為黏合劑，可使用聚烯烴、含氟樹脂、橡膠或彈性體、纖維素類、水溶性樹脂等各種樹脂。較佳的黏合劑為聚四氟乙烯類（Polytetrafluoroethylene，PTFE）、聚氟乙烯類（聚偏二氟乙烯（polyvinylidene fluoride，PVDF））。

【0031】 無機耐熱粒子與黏合劑的量比例（無機耐熱粒子：黏合劑，重量比）通常處於 40：60～98：2 的範圍，較佳為處於 50：50～95：5 的範圍，更佳為處於 60：40～90：10 的範圍。

【0032】 通常於無機耐熱層劑中添加溶媒。作為溶媒，可使用水或丙酮、N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷等極性有機溶媒。

【0033】 除了無機耐熱粒子與黏合劑以外，亦可視需要於所述無機耐熱層劑中調配分散劑、抗菌劑、殺菌劑等添加劑。

【0034】 將如上所述的無機耐熱粒子、黏合劑、溶劑、添加劑等原料混合、攪拌而製備無機耐熱層劑。只要無機耐熱粒子均勻地分散於無機耐熱層劑中，則混合、攪拌的手段並無限制。通常使用均質器或珠磨機、及噴射磨機。

【0035】 [多層耐熱隔板材料的製造方法]

本發明的多層耐熱隔板材料的製造方法包括以下步驟 1～步驟 3。

(步驟 1)

步驟 1 為製造於 100°C 下以 10 N/mm^2 拉伸時的伸長率為 2% 以下、厚度為 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 的聚烯烴製微多孔膜的步驟。聚烯烴製微多孔膜的原料及其製造方法如上所述。

【0036】 (步驟 2)

步驟 2 為於含有步驟 1 中獲得的聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面塗敷含有無機耐熱粒子與黏合劑的無機耐熱層劑的步驟。塗敷手段並無限定。例如，只要為將液狀物塗佈為平面膜狀的手段，則可使用凹版印刷塗佈機、微型凹版印刷塗佈機、模塗機、刮刀式塗佈機等的任一種。在步驟 2 中，以設置於基材膜的其中一面的無機耐熱層劑的厚度成為 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、較佳為 $1.5\text{ }\mu\text{m}\sim 4.0\text{ }\mu\text{m}$ 的方式塗敷無機耐熱層劑。

【0037】 (步驟 3)

步驟 3 為於 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的溫度下、且 $4 \text{ N/mm}^2 \sim 10 \text{ N/mm}^2$ 的拉伸力下乾燥步驟 2 中獲得的膜而乾燥無機耐熱層劑的步驟。伴隨著乾燥，無機耐熱層劑固化而形成無機耐熱層。結束步驟 3 後，形成 1 層的厚度為 $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 、較佳為 $1.5 \mu\text{m} \sim 4 \mu\text{m}$ 的無機耐熱層。由此完成本發明的多層耐熱隔板材料。

【0038】（步驟 4）

步驟 4 是所完成的多層耐熱隔板材料的捲繞步驟。通常在步驟 3 後進行。將步驟 3 中獲得的本發明的多層耐熱隔板材料捲繞於輥上，包裝並於出貨前保管。通常將數十米至數百米長度的膜捲繞於 1 根輥芯上。

[實施例]

【0039】（基材膜 A 的製造）

作為原料，使用依照 JIS K 6758 (230°C ， 21.18 N) 所測定的熔流速率 (MFR) 為 0.5 g/10 分鐘 、熔點為 165°C 的丙烯聚合物。

(1) 將在單軸擠出機中熔融混煉的原料以牽伸比 206 自 T 模頭擠出，製造厚度 $17 \mu\text{m}$ 的原片膜。

(2) 繼而，於 150°C 下對原片膜進行熱處理。

(3) 於 30°C 下將原片膜沿長度方向冷延伸為 1.03 倍。

(4) 將延伸加熱器溫度維持為 230°C ，將步驟 3 獲得的延伸膜沿長度方向熱延伸為 2.8 倍。

(5) 以所得的延伸膜的長度成為 0.88 倍的方式使其鬆弛。由此獲得空位率超過 45% 的微多孔膜。將所得的微多孔膜作為基

材膜 A 而用於下文所述的實施例、比較例。

【0040】 （基材膜 A 的伸長率）

自所得的微多孔膜切下 5 片（膜長度（MD）方向 120 mm）×（膜寬度（TD）方向 10 mm）的帶狀試片。在 100℃ 恆溫槽中，使用島津製作所製造的拉伸試驗機（自動立體測圖儀 AGS-X），對 1 片試片施加拉伸力。拉伸條件設為初期夾頭間距離：50 mm、拉伸速度：50 mm/分、拉伸方向：試片 MD 方向、最大拉伸力：10 N/mm²（每膜截面面積的拉伸力）。使用拉伸力達到 10 N/mm² 的時點時的試片的 MD 方向的長度（MD-max）（mm）與拉伸前的試片的 MD 方向的長度（120 mm），藉由以下的式算出試片的伸長率（%）。

$$\text{伸長率（\%）} = ((\text{MD-max}) - 120) \div 120 \times 100$$

藉由與以上相同的順序求出 5 片試片的伸長率（%）。將 5 片試片的伸長率（%）的平均值作為基材膜 A 的伸長率（%）而算出。基材膜 A 的伸長率為 1.7%。

【0041】 （基材膜 B 的製造）

作為原料，使用依照 JIS K 6758（230℃，21.18 N）測定的熔流速率（MFR）為 1.5 g/10 分鐘、熔點為 158℃ 的丙烯聚合物。

（1）將在單軸擠出機中熔融混煉的原料以牽伸比 205 自 T 模頭擠出，製造厚度 22 μm 的原片膜。

(2) 繼而，於 150℃ 下對原片膜進行熱處理。

(3) 於 30℃ 下，將原片膜沿長度方向冷延伸為 1.07 倍。

(4) 將延伸加熱器溫度維持為 175℃，將所得的延伸膜沿長度方向熱延伸為 3.2 倍。

(5) 以所得的延伸膜的長度成為 0.88 倍的方式使其鬆弛。由此獲得空位率超過 45% 的微多孔膜。將所得的微多孔膜作為比較用基材膜 B 而用於下文所述的比較例。

● **【0042】** (基材膜 B 的伸長率)

按照與基材膜 A 相同的順序求出基材膜 B 的伸長率，結果為 2.4%。

【0043】 (無機耐熱層劑 C 的製造)

● 使用 Al_2O_3 (日本艾羅西爾 (AEROSIL) 股份有限公司製造的 AEROXIDE AluC) 作為無機耐熱粒子，使用聚偏二氟乙烯 (阿科瑪 (Arkema) 股份有限公司製造的 Kyner HSV 500) 作為黏合劑。首先，在作為溶媒的 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 中添加無機耐熱粒子 (重量濃度 9%) 與黏合劑 (重量濃度 3%)，使用分散器以轉數 500 rpm 攪拌 1 小時。進而，使用高壓處理裝置 (吉田機械興業股份有限公司製造的 Nanovater)，以 200 MPa 的處理壓將所得的漿料處理 1 次並加以混合，而獲得無機耐熱粒子與黏合劑均勻分散的無機耐熱層劑 C。

【0044】 (實施例 1)

(步驟 1) 如上述般製造基材膜 A。

(步驟 2) 藉由凹版印刷塗佈機於基材膜 A 的單面塗敷無機耐熱層劑 C。所塗敷的無機耐熱層劑的厚度為 $4\ \mu\text{m}$ 。

(步驟 3) 對塗敷有無機耐熱層劑的基材膜施加張力 $4.4\ \text{N/mm}^2$ ，搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將無機耐熱層劑乾燥、固化。由此獲得本發明的方法的多層耐熱隔板材料。藉由以下方法評價該多層耐熱隔板材料的卷邊產生。

將步驟 1～步驟 3 的條件、卷邊產生的評價結果示於表 1。

【0045】 (卷邊產生的評價方法)

自多層耐熱隔板材料切下(長度(MD)方向 $30\ \text{cm}$) $\times$ (寬度(TD)方向 $20\ \text{cm}$)的長方形試片。將試片於 25°C 環境下靜置 24 小時。其後，目視判定試片的哪個面收縮而產生卷邊。以收縮的面成為上表面的方式將試片置於水平台上，使樣品的四角與台分離。即，設為橫向觀察時試片於台上以谷型卷邊的狀態。測定四角各自距台的高度(mm)。高度(mm)取將小數點以下四捨五入而得的整數值(例如，於一角距台的高度為 $0.1\ \text{mm}$ 的情形時，取 $0\ \text{mm}$ 作為高度的值)。最後，以 4 個高度(mm)的平均值(mm)作為卷邊高度(mm)而算出。於卷邊高度為 $10\ \text{mm}$ 以上的情形時判定為不合格品。

【0046】 (實施例 2～實施例 9)

變更實施例 1 的步驟 1～步驟 3 的條件而製造本發明的多層耐熱隔板材料。將各自的步驟 1～步驟 3 的條件、卷邊產生的評價結果示於表 1。

【0047】（比較例 1～比較例 9）

變更實施例 1 的步驟 1～步驟 3 的條件而製造比較用的多層耐熱隔板材料。將各自的步驟 1～步驟 3 的條件、卷邊產生的評價結果示於表 1。

【0048】 [表 1]

		步驟 1		步驟 2		步驟 3		卷邊高度 (mm)
		基材 膜	基材膜厚度 (μm)	無機 耐熱層劑	無機耐熱層劑厚度 (μm)	乾燥溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	張力 (N/mm^2)	
實施例	1	A	16.0	C	4.0	95	4.4	2
實施例	2	A	16.0	C	2.7	95	7.3	2
實施例	3	A	20.6	C	3.4	90	5.3	4
實施例	4	A	20.0	C	2.8	90	6.0	9
實施例	5	A	20.0	C	2.5	90	7.3	9
實施例	6	A	20.0	C	3.5	95	5.0	2
實施例	7	A	21.0	C	2.8	95	5.4	0
實施例	8	A	20.0	C	3.0	100	5.5	9
實施例	9	A	20.0	C	3.0	100	6.5	4
比較例	1	A	15.0	C	2.5	80	14.8	不合格
比較例	2	A	20.0	C	4.0	90	12.7	不合格
比較例	3	B	18.0	C	2.6	80	8.3	不合格
比較例	4	B	18.0	C	2.7	80	13.9	不合格
比較例	5	B	18.0	C	5.0	90	6.1	不合格
比較例	6	B	18.0	C	4.8	90	6.7	不合格
比較例	7	B	18.0	C	2.8	100	4.4	不合格
比較例	8	B	18.0	C	2.5	100	5.6	不合格
比較例	9	B	18.0	C	2.6	100	6.4	不合格

【0049】 於在步驟 1 中使用基材膜 A、且在步驟 2 中於 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的溫度下、 $4 \text{ N}/\text{mm}^2 \sim 10 \text{ N}/\text{mm}^2$ 的拉伸力下進行乾燥的實施例 1～實施例 9 中，實質上並無卷邊產生，或即便產生卷邊亦抑制為實用上無問題的低於 10 mm。相對於此，於在步驟 1 中使用基材膜 B、或步驟 2 的乾燥條件不符合規定的比較例 1～比較例 9 中，產生 10 mm 以上的卷邊高度，實用上存在問題。

[產業上之可利用性]

【0050】 藉由本發明，可防止多層耐熱隔板材料產生卷邊。本發

明的卷邊產生受到抑制的多層耐熱隔板材料在電池組裝步驟或電池性能方面有利。本發明的多層耐熱隔板材料可作為優異的電池隔板材料而受到期待。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種多層耐熱隔板材料，其是於含有聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面積層無機耐熱層而成，所述聚烯烴製微多孔膜於 100℃ 下以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率為 2% 以下，所述基材膜的厚度為 10 μm～30 μm，所述無機耐熱層的 1 層的厚度為 1 μm～5 μm，且藉由以下的方法 (a) 測定的卷邊高度低於 10 mm；

卷邊高度的測定方法 (a)：

將自多層耐熱隔板材料切下的長度方向 30 cm×寬度方向 20 cm 的長方形樣品於 25℃ 環境下靜置 24 小時後，以收縮的表面側成為上表面的方式置於水平台上，測定樣品的四角距台的高度 (mm)，以 4 個高度 (mm) 的平均值 (mm) 作為卷邊高度 (mm) 而算出。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的多層耐熱隔板材料，其中聚烯烴製微多孔膜是藉由包括冷延伸步驟與熱延伸步驟的乾式法將聚烯烴微多孔化而得的聚烯烴製微多孔膜。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的多層耐熱隔板材料，其中聚烯烴製微多孔膜是熔流速率 (JIS K 6758, 230℃, 荷重 21.18 N) 為 0.1 g/10 分鐘～1.0 g/10 分鐘、熔點為 150℃～170℃ 的可含有選自乙烯及碳數 4～8 的 α-烯烴中的至少一種的丙烯聚合物。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的多層耐熱隔板材料，其中無機耐熱層含有氧化鋁與黏合劑。

【第 5 項】一種多層耐熱隔板材料的製造方法，其包括以下步驟：

（步驟 1）製造於 100℃ 下以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率為 2% 以下、厚度為 10 μm～30 μm 的聚烯烴製微多孔膜的步驟；

（步驟 2）於含有步驟 1 中獲得的聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面塗敷含有無機耐熱粒子與黏合劑的無機耐熱層劑的步驟；

（步驟 3）於 80℃～120℃ 的溫度下、且 4 N/mm²～10 N/mm² 的拉伸力下乾燥步驟 2 中獲得的膜而乾燥無機耐熱層劑的步驟。

【第 6 項】如申請專利範圍第 5 項所述的多層耐熱隔板材料的製造方法，其中於步驟 1 中，藉由包括冷延伸步驟與熱延伸步驟的乾式法將聚烯烴微多孔膜化。

【第 7 項】如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述的多層耐熱隔板材料的製造方法，其中於步驟 1 中，藉由包括冷延伸步驟與熱延伸步驟的乾式法將熔流速率（JIS K 6758，230℃，荷重 21.18 N）為 0.1 g/10 分鐘～1.0 g/10 分鐘、熔點為 150℃～170℃ 的可任意含有選自乙烯及碳數 4～8 的 α-烯烴中的至少一種的丙烯聚合物微多孔膜化。

【第 8 項】如申請專利範圍第 5 項至第 7 項中任一項所述的多層耐熱隔板材料的製造方法，其中於步驟 2 中使用含有氧化鋁與黏合劑的無機耐熱層劑。

105102589

【發明說明書】

【中文發明名稱】多層耐熱隔板材料及其製造方法

【英文發明名稱】MULTILAYER HEAT-RESISTANT SEPARATOR

MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種多層耐熱隔板材料及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 聚烯烴製的微多孔膜可用於分離膜、電池隔板、電容器等。其中，電池隔板用途隨著近年的鋰離子電池的大力開發而受到關注。電池隔板是作為電解質的隔壁而發揮功能的構件，同時，其離子透過性是與電池的充放電能力有直接關係的功能。

【0003】 近年來，謀求適於車輛或可攜式終端的鋰離子電池或鎳氫電池等小型且能量密度高、高輸出、耐久性或安全性高的電池。於此種電池中，介隔電解質層而含有聚烯烴製微多孔膜的電池隔板與片材狀電極是以積層或纏繞於電池本體內部的狀態配置於本體內部。

【0004】 若電池內部的溫度高至聚烯烴的熔融溫度以上，則構成隔板的聚烯烴熔融而阻塞隔板的孔，電極間的離子移動停止而喪失電池功能。該停機動作是防止電池起火或冒煙的重要功能，是與離子傳導性並列的隔板的重要功能。然而，報告有該停機功能不足，電池內部溫度超過 150℃ 而起火事故例。

【0005】 因此，最近為了進一步提高電池的耐熱性，而開發有隔

板被覆有無機粒子層的多層耐熱隔板材料。多層耐熱隔板材料是藉由在聚烯烴製微多孔膜等基材膜塗佈含有無機粒子與黏合劑的耐熱層材料並加以乾燥而製造。

【0006】 然而，積層不同種材料獲得的隔板材料所特有的問題被指出。此種多層隔板材料存在日常因基材膜與耐熱材料層的收縮率的差而導致產生「翹曲」或「卷邊」之類的應變的問題。

【0007】 專利文獻 1、專利文獻 2 記載有防止積層以無機物質為主成分的耐熱層與含有樹脂的基材的情形時的卷邊的方法。專利文獻 1 記載有藉由調節基材膜與耐熱層的厚度來防止卷邊。專利文獻 2 記載有藉由於多層耐熱隔板材料的特定部位設置低空位區域來防止卷邊。然而，由於專利文獻 1、專利文獻 2 所記載的多層隔板材料的基材實質上為聚乙烯製微多孔膜，因此可應用專利文獻 1、專利文獻 2 所記載的卷邊防止方法的多層隔板材料受到限制。

【0008】 如專利文獻 3 所記載般，本發明的申請人已成功地於聚烯烴製微多孔膜商品塗佈含有無機填料的塗敷液，形成耐熱層而製造多層耐熱隔板材料。然而，在專利文獻 3 所記載的多層耐熱隔板材料中，並未對卷邊防止進行研究。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0009】 [專利文獻 1]國際公開第 2012/176669 號說明書

[專利文獻 2]國際公開第 2013/031012 號說明書

[專利文獻 3]國際公開第 2014/030507 號說明書

【發明內容】

【0010】 [發明所欲解決之課題]

如上所述，尚未對抑制於聚烯烴製基材膜設置有耐熱層的多層耐熱隔板材料的卷邊的產生的方法進行充分研究。因此，本發明的發明者對使用聚烯烴製基材膜確實地抑制翹曲或卷邊產生的多層耐熱隔板材料進行了銳意研究。

[解決課題之手段]

【0011】 其結果，發現藉由選擇特定的聚烯烴製微多孔膜作為基材，且於特定的條件下形成耐熱層，而顯著地抑制多層耐熱隔板材料的翹曲或卷邊。

【0012】 即，本發明為以下者。

(發明 1) 一種多層耐熱隔板材料，其是於含有聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面積層無機耐熱層而成，所述聚烯烴製微多孔膜於 100℃ 下以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率為 2% 以下，所述基材膜的厚度為 10 μm～30 μm，所述無機耐熱層的 1 層的厚度為 1 μm～5 μm，且藉由以下的方法 (a) 測定的卷邊高度低於 10 mm。

卷邊高度的測定方法 (a)：將自多層耐熱隔板材料切下的長度方向 30 cm×寬度方向 20 cm 的長方形樣品於 25℃ 環境下靜置 24 小時後，以收縮的表面側成為上表面的方式置於水平台上，測定樣品的四角距台的高度 (mm)，以 4 個高度 (mm) 的平均值 (mm) 作為卷邊高度 (mm) 而算出。

(發明 2) 如發明 1 的多層耐熱隔板材料，其中聚烯烴製微多孔膜是藉由包括冷延伸步驟與熱延伸步驟的乾式法將聚烯烴微多孔化而得的聚烯烴製微多孔膜。

(發明 3) 如發明 1 或發明 2 的多層耐熱隔板材料，其中聚烯烴製微多孔膜是熔流速率 (melt mass-flow rate, MFR) (JIS K 6758, 230°C, 荷重 21.18 N) 為 0.1 g/10 分鐘~1.0 g/10 分鐘、熔點為 150°C~170°C 的可含有選自乙烯及碳數 4~8 的 α -烯烴中的至少一種的丙烯聚合物。

(發明 4) 如發明 1 至發明 3 中任一項的多層耐熱隔板材料，其中無機耐熱層含有氧化鋁與黏合劑。

(發明 5) 一種多層耐熱隔板材料的製造方法，其包括以下步驟。

(步驟 1) 製造於 100°C 下以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率為 2% 以下、厚度為 10 μ m~30 μ m 的聚烯烴製微多孔膜的步驟。

(步驟 2) 於含有步驟 1 中獲得的聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面塗敷含有無機耐熱粒子與黏合劑的無機耐熱層劑的步驟。

(步驟 3) 於 80°C~120°C 的溫度下、且 4 N/mm²~10 N/mm² 的拉伸力下乾燥步驟 2 中獲得的膜而乾燥無機耐熱層劑的步驟。

(發明 6) 如發明 5 的多層耐熱隔板材料的製造方法，其中於步驟 1 中，藉由包括冷延伸步驟與熱延伸步驟的乾式法將聚烯烴微多孔膜化。

(發明 7) 如發明 5 或發明 6 的多層耐熱隔板材料的製造方法，其中於步驟 1 中，藉由包括冷延伸步驟與熱延伸步驟的乾式法將 MFR (JIS K 6758, 230°C, 荷重 21.18 N) 為 0.1 g/10 分鐘～1.0 g/10 分鐘、熔點為 150°C～170°C 的可任意含有選自乙烯及碳數 4～8 的 α -烯烴中的至少一種的丙烯聚合物微多孔膜化。

(發明 8) 如發明 5 至發明 7 中任一項的多層耐熱隔板材料的製造方法，其中於步驟 2 中使用含有氧化鋁與黏合劑的無機耐熱層劑。

[發明的效果]

【0013】 本發明的多層耐熱隔板的卷邊被抑制為實用上無問題的範圍。於將結束所述步驟 3 後的多層耐熱隔板材料於 25°C 下在平台上保管 24 小時的情形時，即便所述隔板材料的端部因產生卷邊而自台的表面隆起，在長度方向 30 cm×寬度方向 20 cm 的長方形樣品中，亦可將隆起量（自台表面至端部為止的高度）抑制為 10 mm 以下。此種卷邊產生受到抑制的多層耐熱隔板材料在加工成電池隔板材料時實質上並無問題，不會妨礙電池性能。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0014】 [多層耐熱隔板材料]

本發明的多層耐熱隔板材料是於含有聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面積層無機耐熱層而成，所述聚烯烴製微多孔膜於

100℃下以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率為 2%以下，所述基材膜的厚度為 10 μm～30 μm，所述無機耐熱層的 1 層的厚度為 1 μm～5 μm，且藉由以下的方法 (a) 測定的卷邊高度低於 10 mm。

卷邊高度的測定方法 (a)：將自多層耐熱隔板材料切下的長度方向 30 cm×寬度方向 20 cm 的長方形樣品於 25℃ 環境下靜置 24 小時後，以收縮的表面側成為上表面的方式置於水平台上，測定樣品的四角距台的高度 (mm)，以 4 個高度 (mm) 的平均值 (mm) 作為卷邊高度 (mm) 而算出。

【0015】 [基材膜]

本發明所使用的基材膜是聚烯烴製微多孔膜。聚烯烴是將以烯烴類作為主體的單體聚合而得的聚合物。作為烯烴類，具代表性者為碳數 2～10 的直鏈狀烯烴類。可將該些與 2-甲基丙烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等碳數 4～8 的支鏈狀烯烴類、苯乙烯類、二烯類併用。具代表性的聚烯烴是被稱為聚乙烯、聚丙烯的聚合物。聚乙烯是乙烯均聚物或將乙烯與含有選自碳數 3～8 的 α-烯烴中的至少一種的共聚物共聚合而得的聚合物。聚丙烯是丙烯均聚物、或將丙烯與含有選自乙烯及碳數 4～8 的 α-烯烴中的至少一種的共聚物共聚合而得的聚合物。

【0016】 作為本發明所使用的基材膜的原料，較佳為高結晶性且高熔點的聚丙烯。尤佳的聚丙烯是熔流速率 (MFR (melt mass-flow rate))，於依照 JIS K 6758 (230℃，21.18 N) 的條件下測定) 為 0.1 g/10 分鐘～1.0 g/10 分鐘、熔點為 150℃～170℃的可含有選自

乙烯及碳數 4~8 的 α -烯烴中的至少一種的丙烯的聚合物。所述共聚物的含量只要基材膜滿足規定的伸長率條件，則可為任意範圍。

【0017】 本發明所使用的基材膜滿足特定的伸長率條件。即，含有基材膜的試片於 100℃ 下使用拉伸試驗機以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率處於 2% 以下的範圍。伸長率 (%) 是藉由以下的式求出。

【0018】 伸長率 (%) = [(拉伸後的試片的長度 (mm)) - (初期的試片的長度 (mm))] / (初期的試片的長度 (mm)) × 100

【0019】 可於本發明的微多孔膜的原料中調配結晶成核劑或填充劑等添加劑。添加劑的種類或量只要滿足所述伸長率的條件，且為不損及隔板材料的基材所需的多孔性的範圍，則並無限制。

【0020】 [基材膜的製造]

本發明所使用的基材膜只要為滿足上述的伸長率條件的聚烯烴製微多孔膜，則可為任意者。作為此種基材膜，較佳為因不使用有機溶媒而於成本方面有利的藉由所謂的乾式法所製造的聚烯烴製微多孔膜。作為此種聚烯烴製微多孔膜，尤佳為藉由包括以下的製膜步驟、熱處理步驟、冷延伸步驟、熱延伸步驟、鬆弛步驟的乾式法所製造的空位率為 45% 以上的微多孔膜。

【0021】 (製膜步驟)

製膜步驟是將原料擠出成形而製造原片膜的步驟。將原料聚烯烴供於擠出機，於原料聚烯烴的熔點以上的溫度下將其熔融混煉，自安裝於擠出機前端的模頭將含有原料的聚烯烴的膜擠出。所使用的擠出機並無限定。作為擠出機，例如可使用單軸擠出機、

雙軸擠出機、串列型擠出機的任一種。所使用的模頭只要為用於膜成形者，則可使用任一種。作為模頭，例如可使用各種 T 型模頭。原片膜的厚度或形狀並無特別限定。較佳為模唇間隙與原片膜厚度的比（牽伸比）為 100 以上，進而較佳為 150 以上。較佳為原片膜的厚度為 $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $15\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0022】（熱處理步驟）

熱處理步驟是對結束製膜步驟後的原片膜進行熱處理的步驟。於較原料聚烯烴的熔點低 $5^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $10^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 的溫度下對原片膜施加長度方向的一定的張力。較佳的張力為原片膜的長度成為超過 1.0 倍且為 1.1 倍以下的大小。

【0023】（冷延伸步驟）

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

【0024】（熱延伸步驟）

熱延伸步驟是於相對較高的溫度下將結束冷延伸步驟後的延

伸膜延伸的步驟。延伸溫度為較聚丙烯系聚合物的熔點低 $5^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ 的溫度，較佳為較原料聚烯烴的熔點低 $10^{\circ}\text{C} \sim 45^{\circ}\text{C}$ 的溫度。延伸倍率在長度方向上為 1.5 倍 $\sim$ 4.5 倍，較佳為 2.0 倍 $\sim$ 4.0 倍。延伸手段並無限制。可使用輥延伸法、拉幅機延伸法等公知的手段。延伸的階段數可任意設定。可為 1 段延伸，亦可經由多個輥進行 2 段以上的延伸。在熱延伸步驟中，冷延伸步驟所產生的裂紋被延展而產生空位。

● 【0025】 (鬆弛步驟)

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

● 【0026】 [基材膜的伸長率]

本發明所使用的基材膜滿足特定的伸長率條件。即，將含有基材膜的試片於 100°C 下使用拉伸試驗機以 $10\ \text{N}/\text{mm}^2$ 拉伸時的伸長率處於 2% 以下的範圍。伸長率 (%) 是藉由以下的式求出。

【0027】 伸長率 (%) = $\frac{(\text{拉伸後的試片的長度 (mm)}) - (\text{初期的試片的長度 (mm)})}{(\text{初期的試片的長度 (mm)})} \times 100$

【0028】 [無機耐熱層]

於所述基材膜的至少單面形成無機耐熱層。無機耐熱層是藉

由將含有無機耐熱粒子、黏合劑、溶媒的無機耐熱層劑塗佈於基材膜並將塗敷液乾燥、固化而形成。

【0029】 作為無機耐熱粒子，使用一次粒子徑為 5 nm～100 nm、熔點為 200℃ 以上、絕緣性高、電化學穩定的無機物。例如可使用：氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、鈦酸鋇等金屬氧化物類；氫氧化鋁、氫氧化鎂等金屬氫氧化物類；勃姆石、滑石、高嶺土、沸石、磷灰石、禾樂石 (halloysite)、葉蠟石、蒙脫石、絹雲母、雲母、鎂鋁蛇紋石 (amesite)、膨潤石、矽酸鈣、矽酸鎂等黏土系礦物類。亦可使用含有多種無機耐熱粒子的混合物。較佳的無機耐熱粒子為氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、勃姆石。

【0030】 黏合劑是作為基材與無機耐熱粒子的結著劑而發揮功能。作為黏合劑，可使用聚烯烴、含氟樹脂、橡膠或彈性體、纖維素類、水溶性樹脂等各種樹脂。較佳的黏合劑為聚四氟乙烯類 (Polytetrafluoroethylene, PTFE)、聚氟乙烯類 (聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF))。

【0031】 無機耐熱粒子與黏合劑的量比例 (無機耐熱粒子：黏合劑，重量比) 通常處於 40：60～98：2 的範圍，較佳為處於 50：50～95：5 的範圍，更佳為處於 60：40～90：10 的範圍。

【0032】 通常於無機耐熱層劑中添加溶媒。作為溶媒，可使用水或丙酮、N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基亞碸等極性有機溶媒。

【0033】 除了無機耐熱粒子與黏合劑以外，亦可視需要於所述無機耐熱層劑中調配分散劑、抗菌劑、殺菌劑等添加劑。

【0034】 將如上所述的無機耐熱粒子、黏合劑、溶劑、添加劑等原料混合、攪拌而製備無機耐熱層劑。只要無機耐熱粒子均勻地分散於無機耐熱層劑中，則混合、攪拌的手段並無限制。通常使用均質器或珠磨機、及噴射磨機。

【0035】 [多層耐熱隔板材料的製造方法]

本發明的多層耐熱隔板材料的製造方法包括以下步驟 1～步驟 3。

(步驟 1)

步驟 1 為製造於 100°C 下以 10 N/mm^2 拉伸時的伸長率為 2% 以下、厚度為 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 的聚烯烴製微多孔膜的步驟。聚烯烴製微多孔膜的原料及其製造方法如上所述。

【0036】 (步驟 2)

步驟 2 為於含有步驟 1 中獲得的聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面塗敷含有無機耐熱粒子與黏合劑的無機耐熱層劑的步驟。塗敷手段並無限定。例如，只要為將液狀物塗佈為平面膜狀的手段，則可使用凹版印刷塗佈機、微型凹版印刷塗佈機、模塗機、刮刀式塗佈機等的任一種。在步驟 2 中，以設置於基材膜的其中一面的無機耐熱層劑的厚度成為 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、較佳為 $1.5\text{ }\mu\text{m}\sim 4.0\text{ }\mu\text{m}$ 的方式塗敷無機耐熱層劑。

【0037】 (步驟 3)

步驟 3 為於 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的溫度下、且 $4 \text{ N/mm}^2 \sim 10 \text{ N/mm}^2$ 的拉伸力下乾燥步驟 2 中獲得的膜而乾燥無機耐熱層劑的步驟。伴隨著乾燥，無機耐熱層劑固化而形成無機耐熱層。結束步驟 3 後，形成 1 層的厚度為 $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 、較佳為 $1.5 \mu\text{m} \sim 4 \mu\text{m}$ 的無機耐熱層。由此完成本發明的多層耐熱隔板材料。

【0038】（步驟 4）

步驟 4 是所完成的多層耐熱隔板材料的捲繞步驟。通常在步驟 3 後進行。將步驟 3 中獲得的本發明的多層耐熱隔板材料捲繞於輥上，包裝並於出貨前保管。通常將數十米至數百米長度的膜捲繞於 1 根輥芯上。

[實施例]

【0039】（基材膜 A 的製造）

作為原料，使用依照 JIS K 6758 (230°C ， 21.18 N) 所測定的熔流速率 (MFR) 為 0.5 g/10 分鐘 、熔點為 165°C 的丙烯聚合物。

(1) 將在單軸擠出機中熔融混煉的原料以牽伸比 206 自 T 模頭擠出，製造厚度 $17 \mu\text{m}$ 的原片膜。

(2) 繼而，於 150°C 下對原片膜進行熱處理。

(3) 於 30°C 下將原片膜沿長度方向冷延伸為 1.03 倍。

(4) 將延伸加熱器溫度維持為 230°C ，將步驟 3 獲得的延伸膜沿長度方向熱延伸為 2.8 倍。

(5) 以所得的延伸膜的長度成為 0.88 倍的方式使其鬆弛。由此獲得空位率超過 45% 的微多孔膜。將所得的微多孔膜作為基

材膜 A 而用於下文所述的實施例、比較例。

【0040】 （基材膜 A 的伸長率）

自所得的微多孔膜切下 5 片（膜長度（MD）方向 120 mm）×（膜寬度（TD）方向 10 mm）的帶狀試片。在 100℃ 恆溫槽中，使用島津製作所製造的拉伸試驗機（自動立體測圖儀 AGS-X），對 1 片試片施加拉伸力。拉伸條件設為初期夾頭間距離：50 mm、拉伸速度：50 mm/分、拉伸方向：試片 MD 方向、最大拉伸力：10 N/mm²（每膜截面面積的拉伸力）。使用拉伸力達到 10 N/mm² 的時點時的試片的 MD 方向的長度（MD-max）（mm）與拉伸前的試片的 MD 方向的長度（120 mm），藉由以下的式算出試片的伸長率（%）。

$$\text{伸長率（\%）} = ((\text{MD-max}) - 120) \div 120 \times 100$$

藉由與以上相同的順序求出 5 片試片的伸長率（%）。將 5 片試片的伸長率（%）的平均值作為基材膜 A 的伸長率（%）而算出。基材膜 A 的伸長率為 1.7%。

【0041】 （基材膜 B 的製造）

作為原料，使用依照 JIS K 6758（230℃，21.18 N）測定的熔流速率（MFR）為 1.5 g/10 分鐘、熔點為 158℃ 的丙烯聚合物。

（1）將在單軸擠出機中熔融混煉的原料以牽伸比 205 自 T 模頭擠出，製造厚度 22 μm 的原片膜。

(2) 繼而，於 150°C 下對原片膜進行熱處理。

(3) 於 30°C 下，將原片膜沿長度方向冷延伸為 1.07 倍。

(4) 將延伸加熱器溫度維持為 175°C，將所得的延伸膜沿長度方向熱延伸為 3.2 倍。

(5) 以所得的延伸膜的長度成為 0.88 倍的方式使其鬆弛。由此獲得空位率超過 45% 的微多孔膜。將所得的微多孔膜作為比較用基材膜 B 而用於下文所述的比較例。

【0042】（基材膜 B 的伸長率）

按照與基材膜 A 相同的順序求出基材膜 B 的伸長率，結果為 2.4%。

【0043】（無機耐熱層劑 C 的製造）

使用 Al_2O_3 （日本艾羅西爾（AEROSIL）股份有限公司製造的 AEROXIDE AluC）作為無機耐熱粒子，使用聚偏二氟乙烯（阿科瑪（Arkema）股份有限公司製造的 Kyner HSV 500）作為黏合劑。首先，在作為溶媒的 N-甲基吡咯啉酮（NMP）中添加無機耐熱粒子（重量濃度 9%）與黏合劑（重量濃度 3%），使用分散器以轉數 500 rpm 攪拌 1 小時。進而，使用高壓處理裝置（吉田機械興業股份有限公司製造的 Nanovater），以 200 MPa 的處理壓將所得的漿料處理 1 次並加以混合，而獲得無機耐熱粒子與黏合劑均勻分散的無機耐熱層劑 C。

【0044】（實施例 1）

（步驟 1）如上述般製造基材膜 A。

(步驟 2) 藉由凹版印刷塗佈機於基材膜 A 的單面塗敷無機耐熱層劑 C。所塗敷的無機耐熱層劑的厚度為 4 μm 。

(步驟 3) 對塗敷有無機耐熱層劑的基材膜施加張力 4.4 N/mm²，搬送至溫度 95°C 的乾燥爐中，將無機耐熱層劑乾燥、固化。由此獲得本發明的方法的多層耐熱隔板材料。藉由以下方法評價該多層耐熱隔板材料的卷邊產生。

將步驟 1～步驟 3 的條件、卷邊產生的評價結果示於表 1。

【0045】 (卷邊產生的評價方法)

自多層耐熱隔板材料切下(長度(MD)方向 30 cm)×(寬度(TD)方向 20 cm)的長方形試片。將試片於 25°C 環境下靜置 24 小時。其後，目視判定試片的哪個面收縮而產生卷邊。以收縮的面成為上表面的方式將試片置於水平台上，使樣品的四角與台分離。即，設為橫向觀察時試片於台上以谷型卷邊的狀態。測定四角各自距台的高度(mm)。高度(mm)取將小數點以下四捨五入而得的整數值(例如，於一角距台的高度為 0.1 mm 的情形時，取 0 mm 作為高度的值)。最後，以 4 個高度(mm)的平均值(mm)作為卷邊高度(mm)而算出。於卷邊高度為 10 mm 以上的情形時判定為不合格品。

【0046】 (實施例 2～實施例 9)

變更實施例 1 的步驟 1～步驟 3 的條件而製造本發明的多層耐熱隔板材料。將各自的步驟 1～步驟 3 的條件、卷邊產生的評價結果示於表 1。

【0047】（比較例 1～比較例 9）

變更實施例 1 的步驟 1～步驟 3 的條件而製造比較用的多層耐熱隔板材料。將各自的步驟 1～步驟 3 的條件、卷邊產生的評價結果示於表 1。

【0048】 [表 1]

		步驟 1		步驟 2		步驟 3		卷邊高度 (mm)
		基材 膜	基材膜厚度 (μm)	無機 耐熱層劑	無機耐熱層劑厚度 (μm)	乾燥溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	張力 (N/mm^2)	
實施例	1	A	16.0	C	4.0	95	4.4	2
實施例	2	A	16.0	C	2.7	95	7.3	2
實施例	3	A	20.6	C	3.4	90	5.3	4
實施例	4	A	20.0	C	2.8	90	6.0	9
實施例	5	A	20.0	C	2.5	90	7.3	9
實施例	6	A	20.0	C	3.5	95	5.0	2
實施例	7	A	21.0	C	2.8	95	5.4	0
實施例	8	A	20.0	C	3.0	100	5.5	9
實施例	9	A	20.0	C	3.0	100	6.5	4
比較例	1	A	15.0	C	2.5	80	14.8	不合格
比較例	2	A	20.0	C	4.0	90	12.7	不合格
比較例	3	B	18.0	C	2.6	80	8.3	不合格
比較例	4	B	18.0	C	2.7	80	13.9	不合格
比較例	5	B	18.0	C	5.0	90	6.1	不合格
比較例	6	B	18.0	C	4.8	90	6.7	不合格
比較例	7	B	18.0	C	2.8	100	4.4	不合格
比較例	8	B	18.0	C	2.5	100	5.6	不合格
比較例	9	B	18.0	C	2.6	100	6.4	不合格

【0049】 於在步驟 1 中使用基材膜 A、且在步驟 2 中於 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的溫度下、 $4 \text{ N}/\text{mm}^2 \sim 10 \text{ N}/\text{mm}^2$ 的拉伸力下進行乾燥的實施例 1～實施例 9 中，實質上並無卷邊產生，或即便產生卷邊亦抑制為實用上無問題的低於 10 mm。相對於此，於在步驟 1 中使用基材膜 B、或步驟 2 的乾燥條件不符合規定的比較例 1～比較例 9 中，產生 10 mm 以上的卷邊高度，實用上存在問題。

[產業上之可利用性]

【0050】 藉由本發明，可防止多層耐熱隔板材料產生卷邊。本發

明的卷邊產生受到抑制的多層耐熱隔板材料在電池組裝步驟或電池性能方面有利。本發明的多層耐熱隔板材料可作為優異的電池隔板材料而受到期待。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種多層耐熱隔板材料，其是於含有聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面積層無機耐熱層而成，所述聚烯烴製微多孔膜於 100℃ 下以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率為 2% 以下，所述基材膜的厚度為 10 μm～30 μm，所述無機耐熱層的 1 層的厚度為 1 μm～5 μm，且藉由以下的方法 (a) 測定的卷邊高度低於 10 mm；

卷邊高度的測定方法 (a)：

將自多層耐熱隔板材料切下的長度方向 30 cm×寬度方向 20 cm 的長方形樣品於 25℃ 環境下靜置 24 小時後，以收縮的表面側成為上表面的方式置於水平台上，測定樣品的四角距台的高度 (mm)，以 4 個高度 (mm) 的平均值 (mm) 作為卷邊高度 (mm) 而算出。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的多層耐熱隔板材料，其中聚烯烴製微多孔膜是藉由包括冷延伸步驟與熱延伸步驟的乾式法將聚烯烴微多孔化而得的聚烯烴製微多孔膜。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的多層耐熱隔板材料，其中聚烯烴製微多孔膜是熔流速率 (JIS K 6758, 230℃, 荷重 21.18 N) 為 0.1 g/10 分鐘～1.0 g/10 分鐘、熔點為 150℃～170℃ 的可含有選自乙烯及碳數 4～8 的 α-烯烴中的至少一種的丙烯聚合物。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的多層耐熱隔板材料，其中無機耐熱層含有氧化鋁與黏合劑。

【第 5 項】一種多層耐熱隔板材料的製造方法，其包括以下步驟：

（步驟 1）製造於 100℃ 下以 10 N/mm² 拉伸時的伸長率為 2% 以下、厚度為 10 μm～30 μm 的聚烯烴製微多孔膜的步驟；

（步驟 2）於含有步驟 1 中獲得的聚烯烴製微多孔膜的基材膜的至少單面塗敷含有無機耐熱粒子與黏合劑的無機耐熱層劑的步驟；

（步驟 3）於 80℃～120℃ 的溫度下、且 4 N/mm²～10 N/mm² 的拉伸力下乾燥步驟 2 中獲得的膜而乾燥無機耐熱層劑的步驟。

【第 6 項】如申請專利範圍第 5 項所述的多層耐熱隔板材料的製造方法，其中於步驟 1 中，藉由包括冷延伸步驟與熱延伸步驟的乾式法將聚烯烴微多孔膜化。

【第 7 項】如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述的多層耐熱隔板材料的製造方法，其中於步驟 1 中，藉由包括冷延伸步驟與熱延伸步驟的乾式法將熔流速率（JIS K 6758，230℃，荷重 21.18 N）為 0.1 g/10 分鐘～1.0 g/10 分鐘、熔點為 150℃～170℃ 的可任意含有選自乙烯及碳數 4～8 的 α-烯烴中的至少一種的丙烯聚合物微多孔膜化。

【第 8 項】如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述的多層耐熱隔板材料的製造方法，其中於步驟 2 中使用含有氧化鋁與黏合劑的無機耐熱層劑。