



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201410799 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：102126667

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl.：

**C09D1/00 (2006.01)**

**C01F7/02 (2006.01)**

**H01M2/16 (2006.01)**

(30)優先權：2012/07/27

日本

2012-167011

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

(JP)

日本

(72)發明人：尾崎裕謙 OZAKI, HIROTAKA (JP)；藤田紀輝 FUJITA, NORIAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 40 頁

(54)名稱

氧化鋁漿料及其製造方法以及塗布液

(57)摘要

本發明提供一種氧化鋁漿料，其係實質上由  $\alpha$  氧化鋁粒子與水所成之氧化鋁漿料，其特徵為前述  $\alpha$  氧化鋁粒子滿足所有下述粒徑分佈條件(a)~(d)，前述  $\alpha$  氧化鋁粒子之氧化鋁純度為 90 重量%以上，漿料中之氧化鋁含量為 20 重量%以上 50 重量%以下，且漿料之黏度為 0.5Pa·s 以上 15Pa·s 以下，條件(a)：平均粒徑為 1 $\mu$ m 以下條件(b)：粒徑未達 0.2 $\mu$ m 之粒子為 7 重量%以下條件(c)：粒徑超過 1.5 $\mu$ m 之粒子為 15 重量%以下條件(d)：於粒徑 0.1 $\mu$ m 以上未達 0.5 $\mu$ m 之區域中具有 1 個以上之極大頻度。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201410799 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：102126667

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl.：

**C09D1/00 (2006.01)**

**C01F7/02 (2006.01)**

**H01M2/16 (2006.01)**

(30)優先權：2012/07/27

日本

2012-167011

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

(JP)

日本

(72)發明人：尾崎裕謙 OZAKI, HIROTAKA (JP)；藤田紀輝 FUJITA, NORIAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 40 頁

(54)名稱

氧化鋁漿料及其製造方法以及塗布液

(57)摘要

本發明提供一種氧化鋁漿料，其係實質上由  $\alpha$  氧化鋁粒子與水所成之氧化鋁漿料，其特徵為前述  $\alpha$  氧化鋁粒子滿足所有下述粒徑分佈條件(a)~(d)，前述  $\alpha$  氧化鋁粒子之氧化鋁純度為 90 重量%以上，漿料中之氧化鋁含量為 20 重量%以上 50 重量%以下，且漿料之黏度為 0.5Pa·s 以上 15Pa·s 以下，條件(a)：平均粒徑為 1 $\mu$ m 以下條件(b)：粒徑未達 0.2 $\mu$ m 之粒子為 7 重量%以下條件(c)：粒徑超過 1.5 $\mu$ m 之粒子為 15 重量%以下條件(d)：於粒徑 0.1 $\mu$ m 以上未達 0.5 $\mu$ m 之區域中具有 1 個以上之極大頻度。

## 發明摘要

※申請案號：102126667

※申請日：102 年 07 月 25 日

※IPC 分類：

C09D 1/00 (2006.01)

C01F 7/02 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

氧化鋁漿料及其製造方法以及塗布液

### 【中文】

本發明提供一種氧化鋁漿料，其係實質上由  $\alpha$  氧化鋁粒子與水所成之氧化鋁漿料，其特徵為

前述  $\alpha$  氧化鋁粒子滿足所有下述粒徑分佈條件 (a) ~ (d) ，

前述  $\alpha$  氧化鋁粒子之氧化鋁純度為 90 重量%以上，  
漿料中之氧化鋁含量為 20 重量%以上 50 重量%以下，且

漿料之黏度為 0.5 Pa·s 以上 15 Pa·s 以下，

條件 (a)：平均粒徑為 1 $\mu$ m 以下

條件 (b)：粒徑未達 0.2 $\mu$ m 之粒子為 7 重量%以下

條件 (c)：粒徑超過 1.5 $\mu$ m 之粒子為 15 重量%以下

條件 (d)：於粒徑 0.1 $\mu$ m 以上未達 0.5 $\mu$ m 之區域中具有 1 個以上之極大頻度。

### 【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

氧化鋁漿料及其製造方法以及塗布液

## 【技術領域】

[0001] 本發明係關於氧化鋁漿料及其製造方法以及塗布液。更詳言之，本發明係關於作為適於將耐熱層與聚烯烴多孔質膜層合而成之層合多孔質膜中之耐熱層形成之塗布液的原料之氧化鋁漿料及其製造方法者。

## 【先前技術】

[0002] 非水電解液蓄電池，尤其是鋰離子蓄電池由於能量密度高，故已廣泛使用作為個人電腦、行動電話、行動資訊終端等中所用之電池。

[0003] 以鋰離子蓄電池為代表之非水電解液蓄電池之能量密度高，於因電池破損或使用電池之設備破損等之事故而產生內部短路・外部短路時，會流過大電流而激烈發熱。因此，非水電解液蓄電池被要求防止一定以上之發熱，以確保高的安全性。

至於該等方法列舉有使用由異常發熱時會熔融之材質所成之多孔質薄膜作為隔離片之方法。

[0004] 該等隔離片係使用例如以聚烯烴作為主成分之多孔質薄膜。由聚烯烴多孔質膜所成之隔離片在電池異

常發熱時，藉由在約 80~180℃ 熔融・無孔化而阻斷離子通過（斷電），進而抑制發熱。然而，於發熱激烈時等，會有因由聚烯烴多孔質膜所成之隔離片收縮或破膜等，使正極與負極直接接觸，而引起短路之虞。因此，由聚烯烴多孔質膜所成之隔離片會有形狀安定性不足，無法抑制因短路造成之異常發熱之情況。

[0005] 對於此等問題，已提案有數種提高隔離片在高溫下之形狀安定性之方法。其一提案為由將含微粉末之氧化鋁填料之耐熱層層合於作為基材之以聚烯烴為主體之多孔質膜（以下有時稱為「基材多孔質膜」）而成之層合多孔質膜所成之隔離片（參照例如專利文獻 1）。該隔離片中，構成層合多孔質膜之含氧化鋁填料之耐熱層即使異常發熱亦難以收縮，故可抑制隔離片全體之形狀變化。

[0006] 然而，由具有耐熱層之層合多孔質膜所成之隔離片會有填料自其表面之耐熱層脫落，發生所謂「落粉」之情況。引起自隔離片落粉時，無法展現所期待之作為隔離片之物性，或發生電池組裝時因落粉而污染裝置等之製程異常等，故期望開發出可獲得可抑制「落粉」之耐熱層之氧化鋁漿料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0007] [專利文獻 1] 特開 2004-227972 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0008] 該狀況下，本發明之目的係提供一種作為適於容易且安定地製作在非水電解液蓄電池用隔離片中之抑制落粉且具有化學安定性、高溫下之形狀安定之耐熱層之塗布液的原料之氧化鋁漿料。且，本發明之另一目的係提供一種製作該氧化鋁漿料之方法。

[用以解決課題之手段]

[0009] 亦即，本發明係有關以下之發明者。

< 1 > 一種氧化鋁漿料，其係實質上由  $\alpha$  氧化鋁粒子與水所成之氧化鋁漿料，其特徵為

前述  $\alpha$  氧化鋁粒子滿足所有下述粒徑分佈條件 (a) ~ (d)，

前述  $\alpha$  氧化鋁粒子之氧化鋁純度為 90 重量%以上，  
漿料中之氧化鋁含量為 20 重量%以上 50 重量%以下，且

漿料之黏度為 0.5 Pa · s 以上 15 Pa · s 以下，

條件 (a)：平均粒徑為 1  $\mu$ m 以下

條件 (b)：粒徑未達 0.2  $\mu$ m 之粒子為 7 重量%以下

條件 (c)：粒徑超過 1.5  $\mu$ m 之粒子為 15 重量%以下

條件 (d)：於粒徑 0.1  $\mu$ m 以上未達 0.5  $\mu$ m 之區域中具有 1 個以上之極大頻度。

< 2 > 如前述 < 1 > 所記載之氧化鋁漿料，其中前述  $\alpha$

氧化鋁粒子進一步滿足所有下述粒徑分佈條件（e）～（g）：

條件（e）：粒徑  $0.5\mu\text{m}$  以上未達  $1\mu\text{m}$  之粒子為 40 重量%以下

條件（f）：於粒徑  $1\mu\text{m}$  以上之區域中具有 1 個以上之極大頻度

條件（g）：於條件（d）中之於粒徑  $0.1\mu\text{m}$  以上未達  $0.5\mu\text{m}$  之區域中出現之極大頻度中之顯示最小極大粒徑之極大頻度之極大粒徑設為  $D1$ ，極大值設為  $M1$ ，於條件（f）中之於粒徑  $1\mu\text{m}$  以上之區域中出現之極大頻度中之顯示最大極大粒徑之極大頻度之極大粒徑設為  $D2$ ，極大值設  $M2$  時，滿足下述式（1）及（2）之關係：

$$2 \times D1 \leq D2 \leq 5 \times D1 \quad (1)$$

$$(M1/M2) \geq 0.8 \quad (2)。$$

< 3 > 如前述 < 1 > 或 < 2 > 所記載之氧化鋁漿料，其中前述  $\alpha$  氧化鋁粒子中，粒徑  $10\mu\text{m}$  以上之粗粒子量為 10 ppm 以下。

< 4 > 如前述 < 1 > 至 < 3 > 中任一項所記載之氧化鋁漿料，其中氧化鋁固體成分中之 Zr 含量以重量換算為 300 ppm 以上。

< 5 > 一種氧化鋁漿料之製造方法，其係如前述 < 1 > 至 < 4 > 中任一項所記載之氧化鋁漿料之製造方法，其特徵為

以相對於溶劑的水，使氧化鋁含量成為 20 重量%以



上 50 重量%以下之方式，添加氧化鋁純度為 90 重量%以上、BET 比表面積為  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、且平均粒徑為  $1\mu\text{m}$  以上  $30\mu\text{m}$  以下之原料  $\alpha$  氧化鋁粒子，且使前述原料  $\alpha$  氧化鋁粒子進行濕式粉碎。

< 6 > 如前述 < 5 > 所記載之氧化鋁漿料之製造方法，其中前述濕式粉碎係在分散劑不存在下進行。

< 7 > 如前述 < 5 > 或 < 6 > 所記載之氧化鋁漿料之製造方法，其中前述濕式粉碎係利用分散介質進行之濕式粉碎，該分散介質之直徑為  $0.65\text{mm}\sim 1.5\text{mm}$  之  $\text{ZrO}_2$  珠粒。

< 8 > 一種塗布液，其係於使含  $\alpha$  氧化鋁粒子及黏結劑之耐熱層與聚烯烴基材多孔質膜層合而成之非水電解液蓄電池用隔離片中之耐熱層形成中所用之含黏結劑、 $\alpha$  氧化鋁粒子及溶劑之塗布液，其特徵係

使如前述 < 1 > 至 < 4 > 中任一項所記載之氧化鋁漿料與黏結劑混合並調整，使相對於黏結劑 100 重量份含  $100\sim 10000$  重量份之  $\alpha$  氧化鋁粒子。

#### [發明效果]

[0010] 依據本發明，提供作為可安定地製作具有落粉受抑制且形狀安定性優異之耐熱層之非水電解液蓄電池用隔離片之塗布液的原料之氧化鋁漿料及含該氧化鋁漿料之塗布液。

#### 【圖式簡單說明】

[0011] 圖 1 係氧化鋁漿料 1~4 (實施例 1、2 及比較例 1、2) 中之氧化鋁粒子之粒徑分佈。

### 【實施方式】

[0012] 以下，雖顯示關於本發明中之例示物等進行詳細說明，但本發明並不限於以下之例示物等，在不脫離本發明主旨之範圍內可任意地變更並實施。

[0013] 本發明之氧化鋁漿料係在使聚烯烴基材多孔質膜 (以下有時稱為「A 層」) 與含由黏結劑與氧化鋁粒子所成之填料之耐熱層 (以下有時稱為「B 層」) 層合而成之層合多孔質膜所成之隔離片中，使用作為 B 層之形成中所用之塗布液之原料漿料。

具體而言，係將使本發明之氧化鋁漿料與黏結劑一起溶解・分散於適當溶劑中而成之塗布液塗布於 A 層之單面或兩面上，且去除溶劑，藉此將 B 層層合於 A 層之單面或兩面上，而形成上述層合多孔質膜。

又，A 層在電池發生事故時之異常發熱時，藉由熔融而無孔化，而對層合多孔質膜賦予斷電之功能。且，B 層在發生斷電之高溫下具有耐熱性，而對層合多孔質膜賦予形狀安定性之功能。

以下針對本發明之氧化鋁漿料加以詳細說明。

### [0014]

#### < 氧化鋁漿料 >

本發明之氧化鋁漿料為實質上由  $\alpha$  氧化鋁粒子與水所

成之氧化鋁漿料，在可達成本發明目的之範圍內亦可含  $\alpha$  氧化鋁粒子與水以外之成分。

至於水以外之成分列舉為例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇等醇類，或習知之分散劑等。

又，如後述，依據本發明之製造方法，不使用水以外之溶劑或分散劑，亦可獲得本發明之氧化鋁漿料。

[0015] 本發明之氧化鋁漿料中所含之  $\alpha$  氧化鋁粒子滿足所有下述粒徑分佈條件 (a) ~ (d)。又，粒徑分佈可藉雷射繞射法獲得。具體之實施例將於後述。且，平均粒徑意指以質量基準計相當於累積百分率 50% 之粒徑 ( $D_{50}$ )。

[0016]

粒徑分佈條件

條件 (a)：平均粒徑為  $1\mu\text{m}$  以下，較好為  $0.4\mu\text{m}$  以上  $0.7\mu\text{m}$  以下，

條件 (b)：粒徑未達  $0.2\mu\text{m}$  之粒子為 7 重量%以下，較好為 5 重量%以下

條件 (c)：粒徑超過  $1.5\mu\text{m}$  之粒子為 15 重量%以下，較好為 10 重量%以下

條件 (d)：於粒徑  $0.1\mu\text{m}$  以上未達  $0.5\mu\text{m}$  之區域中具有 1 個以上，較好具有 1 個之極大頻度。

[0017] 另外， $\alpha$  氧化鋁粒子較好滿足下述粒徑分佈條件 (e) ~ (g)。

[0018]

粒徑分佈條件

條件（e）：粒徑  $0.5\mu\text{m}$  以上未達  $1\mu\text{m}$  之粒子為 40 重量%以下

條件（f）：於粒徑  $1\mu\text{m}$  以上之區域中具有 1 個以上之極大頻度

條件（g）：於條件（d）中之於粒徑  $0.1\mu\text{m}$  以上未達  $0.5\mu\text{m}$  之區域中出現之極大頻度中之顯示最小極大粒徑之極大頻度之極大粒徑設為  $D1$ ，極大值設為  $M1$ ，於條件（f）中之於粒徑  $1\mu\text{m}$  以上之區域中出現之極大頻度中之顯示最大極大粒徑之極大頻度之極大粒徑設為  $D2$ ，極大值設  $M2$  時，滿足下述式（1）及（2）之關係：

$$2 \times D1 \leq D2 \leq 5 \times D1 \quad (1)$$

$$(M1/M2) \geq 0.8 \quad (2)。$$

[0019] 本發明之氧化鋁漿料中所含之氧化鋁粒子為熱・化學安定性優異之  $\alpha$  氧化鋁。因此，由本發明之氧化鋁漿料形成之耐熱層具有優異之熱・化學安定性。又，氧化鋁除了  $\alpha$  氧化鋁以外有  $\beta$  氧化鋁、 $\gamma$  氧化鋁、 $\theta$  氧化鋁等，雖相較於  $\alpha$  氧化鋁較容易獲得微粒體，但該等之  $\alpha$  氧化鋁以外之氧化鋁與  $\alpha$  氧化鋁相較係熱・化學安定性較差，不適用於耐熱層形成用。

[0020] 又，本發明之  $\alpha$  氧化鋁粒子之氧化鋁純度為 90 重量%以上，較好為 99 重量%以上，更好為 99.9 重量%以上，最好為 99.99 重量%以上。 $\alpha$  氧化鋁粒子之氧化鋁

純度未達 90 重量%時， $\alpha$  氧化鋁粉末中所含之 Si 或 Na 或 Fe 等雜質變多，變得無法獲得良好之電絕緣性，且成為短路原因之金屬性異物之混入量變多故欠佳。

此處，氧化鋁純度可藉固體發光分析法求得。具體則以實施例敘述於後。

[0021] 本發明之氧化鋁漿料中之氧化鋁含量為 20 重量%以上 50 重量%以下，較好為 20 重量%以上 40 重量%以下。該氧化鋁含量未達 20 重量%時，塗布液中之氧化鋁濃度變稀薄，塗布後之乾燥需要能量。且，超過 50 重量%時，漿料黏度過度上升，漿料之送液速度下降等而使粉碎效率下降。

[0022] 又，本發明之氧化鋁漿料之黏度為  $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上  $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以下，較好為  $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上  $4.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以下。漿料之黏度係以 B 型黏度計求得之值。具體則以實施例敘述於後。

[0023] 本發明之氧化鋁漿料中之  $\alpha$  氧化鋁粒子較好粒徑  $10\mu\text{m}$  以上之粗粒子量為 10 ppm 以下，更好為 3 ppm 以下。

含有  $10\mu\text{m}$  以上之粗粒子量超過 10 ppm 時，會有於塗膜中部分生成條紋等缺陷或因凝聚粒子造成之粗大空隙之情況。又，粗粒子量可藉由後述實施例中記載之濕式篩法求得。

[0024] 又，氧化鋁固體成分中之 Zr 含量以重量換算較好為 300 ppm 以上，更好為 500 ppm 以上。又，Zr 含

量之上限以重量換算較好為 1500 ppm 以下。

氧化鋁固體成分中之 Zr 含量可藉後述實施例中記載之 ICP 發光分析法測定。

[0025]

#### < 氧化鋁漿料之製造方法 >

上述本發明之氧化鋁漿料只要具有上述物性，則製造方法並無特別限制，例如只要滿足上述氧化鋁純度、粒度分佈，將  $\alpha$  氧化鋁粉末分散於特定量之水中，調整為滿足上述漿料黏度即可。

另一方面，本發明之氧化鋁漿料中，所含有之氧化鋁粒子會有保管時等凝聚，並生成凝聚體之情況。漿料中含大的凝聚體時，由於塗布性降低，故 B 層中之膜缺陷變多，結果會有隔離片之斷電性或離子透過性（透氣性）等之膜特性不足之情況。因此，微粒之氧化鋁粒子難以分散於水中，通常實質上需要水以外之分散劑。

[0026] 相對於該問題，若將特定之  $\alpha$  氧化鋁粒子進行濕式粉碎，則不使用分散劑，而使用僅為水之溶劑，可獲得滿足上述粒徑分佈之本發明氧化鋁漿料。

亦即，本發明之氧化鋁漿料之製造方法（以下稱為「本發明之製造方法」）之特徵為對於溶劑的水，以使氧化鋁含量成為 20 重量%以上 50 重量%以下之方式添加氧化鋁純度為 90 重量%以上、BET 比表面積為  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  以下且平均粒徑為  $1 \mu\text{m}$  以上  $30 \mu\text{m}$  以下之原料  $\alpha$  氧化鋁粒子，將前述原料  $\alpha$  氧化鋁粒子進行濕式粉碎。

本發明之製造方法由於可藉由在水溶劑中濕式粉碎較粗大之上述原料  $\alpha$  氧化鋁粒子，而可使  $\alpha$  氧化鋁直接分散於水溶劑中，故具有即使在不存在分散劑下進行濕式粉碎，仍可獲得顯示上述物性之本發明氧化鋁漿料之優點。

以下更詳細說明本發明之製造方法。

[0027]

（原料  $\alpha$  氧化鋁粒子）

針對本發明之製造方法中，成為原料的  $\alpha$  氧化鋁粒子（以下稱為「原料  $\alpha$  氧化鋁粒子」）加以說明。

[0028] 原料  $\alpha$  氧化鋁粒子之氧化鋁純度為 90 重量%以上，較好為 99 重量%以上，更好為 99.9 重量%以上，最好為 99.99 重量%以上。氧化鋁純度可藉固體發光分析法求得。

[0029] 又，原料  $\alpha$  氧化鋁粒子之 BET 比表面積為  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  以下，較好為  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以下。

[0030] 且，原料  $\alpha$  氧化鋁粒子之平均粒徑為  $1 \mu\text{m}$  以上  $30 \mu\text{m}$  以下，較好為  $1 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下。原料  $\alpha$  氧化鋁粒子之平均粒徑可藉雷射繞射法求得。

[0031]

（原料  $\alpha$  氧化鋁粒子之濕式粉碎）

本發明之製造方法中，係將上述原料  $\alpha$  氧化鋁粒子添加於溶劑的水中進行濕式粉碎。

原料  $\alpha$  氧化鋁粒子之添加量係以使濕式粉碎後之漿料黏度成為  $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上  $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以下之範圍加以決定，

原料  $\alpha$  氧化鋁粒子與水溶劑之合計作為 100 重量%時，氧化鋁含量為 20 重量%以上 50 重量%以下。

[0032] 濕式粉碎中使用之濕式粉碎機可使用均質機、介質型分散機、壓力式分散機等過去習知之分散機。

其中，以介質型分散機較佳，具體而言列舉為塔式研磨機（tower mill）、珍珠研磨機（pearl mill）、砂磨機、超微研磨機（dyno mill）、超黏磨機（ultra visco mill）、磨碎機、環型粉碎機（annular mill）等。

[0033] 至於分散介質係使用氧化鋁珠粒或氧化鋇（ $ZrO_2$ ）珠粒，但就比重大、耐磨耗性、粉碎性優異之方面而言，以直徑為 0.65mm~1.5mm 之  $ZrO_2$  珠粒較佳。

[0034] 濕式粉碎之條件依據使用之裝置、分散介質等而異而無法一概而論，只要進行預備試驗，決定適當之粉碎條件即可。若例示具體例，則粉碎機容量中所佔之分散介質量為 30 體積%~90 體積%左右，在氧化鋁含量為 20 重量%以上 50 重量%以下之條件下，通常滯留時間為 2 分鐘~10 分鐘左右。

[0035]

#### < 塗布液之製造方法 >

本發明之氧化鋁漿料藉由與黏結劑及溶劑混合，而用於將含有由  $\alpha$  氧化鋁粒子所成之填料（以下有時僅稱為「填料」）與黏結劑之耐熱層與聚烯烴基材多孔質膜層合而成之非水電解液蓄電池用隔離片中之耐熱層之形成，且以含黏結劑、 $\alpha$  氧化鋁粒子及溶劑之塗布液而使用。



該塗布液可藉由將如上述本發明之氧化鋁漿料與黏結劑及溶劑混合・分散直至均勻而獲得，且用於層合多孔質膜之耐熱層（B層）之形成。

[0036] 至於氧化鋁漿料與黏結劑及溶劑之混合方法並無特別限制，可使用例如攪拌式乳化機、Three One 馬達、均質機、介質型分散機、壓力式分散機等過去習知之分散機。

[0037] 塗布液製作中使用之溶劑係使用水或甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇、丙酮、乙基甲基酮、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亞砷、N,N-二甲基甲醯胺等有機溶劑，或水與有機溶劑之混合溶劑等。

[0038] 黏結劑係選擇為可黏著由氧化鋁粒子所成之填料而可與A層接著之性質，且能溶解或分散於上述溶劑中者。其中使用水溶性高分子時，由於可製作水性塗布液故較佳。

[0039] 水溶性高分子較好具有親水性官能基。至於親水性官能基，羧甲基纖維素、烷基纖維素、羥基烷基纖維素、澱粉、聚乙烯醇、海藻酸鈉與A層之接著性高而可較好地使用。且，亦可使用該等之鹽。

[0040] 本發明之塗布液中，相對於黏結劑 100 重量份，氧化鋁漿料（固體成分換算）為 100~10000 重量份，較好為 1000~5000 重量份。填料過少時，離子透過性變得不足，過多時，落粉量變大。

[0041] 本發明之塗布液中，填料濃度較好為 6~50 重

量%，更好為 10~40 重量%。

[0042] 本發明之塗布液中，黏結劑濃度相對於黏結劑及溶劑重量，較好為 0.30 重量%以上 2.0 重量%以下，更好為 0.40 重量%以上 1.5 重量%以下。又，黏結劑只要適當選擇可成為適於塗布之黏度之分子量等而使用即可。

[0043] 又，在不損及本發明目的範圍內可於塗布液中添加界面活性劑、pH 調整劑、分散劑、可塑劑等。

[0044]

<耐熱層之形成>

以上述方法所得之本發明塗布液可在塗布於基材多孔質膜（A 層）之單面或兩面後，去除溶劑而形成含填料及黏結劑之耐熱層。

[0045] A 層為聚烯烴多孔膜，較好於非水蓄電池中，不溶解於電解液中。較好含有其重量平均分子量為  $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^8$  之高分子量成分。至於聚烯烴列舉為例如使乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等聚合之高分子量均聚物或共聚物等。該等中較好為以乙烯為主體之高分子量聚乙烯。

[0046] A 層之空隙率較好為 20~80 體積%，更好為 30~70 體積%。該空隙率未達 20 體積%時，會有電解液之保持量變少之情況，超過 80 體積%時，發生斷電之高溫下之無孔化不足，亦即因事故導致電池發熱時會有無法阻斷電流之虞。

[0047] 且，A 層之厚度通常為 4~50 $\mu\text{m}$ ，較好為

5~30 $\mu\text{m}$ 。厚度未達 4 $\mu\text{m}$  時，會有斷電不充分之虞，超過 50 $\mu\text{m}$  時，層合多孔質膜之厚度變厚，會有電池之電容變小之虞。

A 層之孔徑較好為 3 $\mu\text{m}$  以下，更好為 1 $\mu\text{m}$  以下。

[0048] A 層為其內部具有連結之細孔之構造，氣體或液體可自其一面透過到另一面。其透過率（透氣度）通常以 Gurley 值表示。本發明之層合多孔質膜之 Gurley 值較好為 30~400 秒/100cc 之範圍，較好為 50~300 秒/100cc 之範圍。

[0049] A 層之製造方法並無特別限制，舉例有例如如特開平 7-29563 號公報中所記載，將可塑劑添加於熱可塑性樹脂中成形為薄膜後，以適當溶劑去除該可塑劑之方法，或如特開平 7-304110 號公報所記載，使用由藉由習知方法製造之熱可塑性樹脂所成之薄膜，使該薄膜之構造較弱的非晶部分選擇性延伸而形成微細孔之方法。例如，A 層由含超高分子量聚烯烴及重量平均分子量 1 萬以下之低分子量聚烯烴之聚烯烴樹脂形成時，就製造成本之觀點而言，較好藉以下所示之方法製造。

亦即，包含下列步驟之方法：（1）混練超高分子量聚烯烴 100 重量份、重量平均分子量 1 萬以下之低分子量聚烯烴 5~200 重量份、及碳酸鈣等無機填充劑 100~400 重量份，獲得聚烯烴樹脂組成物之步驟，

（2）使用前述聚烯烴樹脂組成物成形薄片之步驟，

（3）自步驟（2）中獲得之薄片中去無機填充劑之

步驟，

(4) 使步驟(3)中獲得之薄片延伸而獲得A層之步驟，

或者包含下列步驟之方法：

(1) 混練超高分子量聚烯烴 100 重量份、重量平均分子量 1 萬以下之低分子量聚烯烴 5~200 重量份、及無機填充劑 100~400 重量份，獲得聚烯烴樹脂組成物之步驟，

(2) 使用前述聚烯烴樹脂組成物成形薄片之步驟，

(3) 自步驟(2)中獲得之薄片中去無機填充劑之步驟，

(4) 使步驟(3)中獲得之薄片延伸，獲得A層之步驟。

又，A層可使用具有上述記載特性之市售品。

[0050] 將本發明之塗布液塗布於A層之方法只要是可以均勻地濕式塗布之方法即無特別限制，可採用過去習知之方法。例如，可採用毛細管塗布法、旋轉塗布法、狹縫模嘴塗布法、噴霧塗布法、浸漬塗布法、輥塗布法、網版印刷法、軟版印刷法、棒塗布法、凹版塗布法、模嘴塗布法等。B層之厚度可藉由調節塗布膜之厚度、黏結劑於塗布液中之濃度、填料對黏結劑之比而控制。

又，支撐體可使用樹脂製之薄膜、金屬製之帶、滾筒等。

[0051] 溶劑去除方法一般係利用乾燥之方法。又，將塗布液塗布於A層上時，溶劑之乾燥溫度較好為不使A

層之透氣度降低之溫度。

[0052] 以上述方法，於 A 層上形成耐熱層（B 層）。

B 層之厚度通常為  $0.1\mu\text{m}$  以上  $20\mu\text{m}$  以下，較好為  $1\mu\text{m}$  以上  $15\mu\text{m}$  以下之範圍。B 層過厚時，亦包含 A 層之層合多孔質膜之厚度變厚，會有電池之電容變小之虞。B 層過薄時，因事故等發生該電池發熱時會有無法抵抗聚烯烴之多孔質膜（A 層）之熱收縮而使層合多孔質膜收縮之虞。

又，於 A 層之兩面形成 B 層時，B 層之厚度為兩面之合計厚度。

[0053] B 層係填料以黏結劑連結之多孔質膜，由於填料之間隙間所形成之細孔相連結，故氣體或液體可自一面透過到另一面。

該細孔之孔徑於細孔接近球形時以球直徑之平均值計較好為  $3\mu\text{m}$  以下，更好為  $1\mu\text{m}$  以下。孔徑之平均大小超過  $3\mu\text{m}$  時，正極或負極之主成分的碳粉或其小片脫落時，會有出現容易短路等之問題之虞。

又，B 層之空隙率較好為 30~65 體積%，更好為 40~60 體積%。

且，B 層之剝離強度較弱時，薄膜捲起時會有產生發生落粉等之問題之虞。B 層之落粉率較好為 30%以下，更好為 25%以下。

[0054]

### < 層合多孔質膜 >

本發明之層合多孔質膜係以上述方法於 A 層上形成 B 層。亦即，將本發明之塗布液塗布於基材多孔質膜（A 層）之單面或兩面後，藉由去除溶劑，而於基材多孔質膜（A 層）之單面或兩面上形成含  $\alpha$  氧化鋁粒子及黏結劑之耐熱層（B 層），獲得本發明之層合多孔質膜。本發明之層合多孔質膜可使用作為非水電解液蓄電池用隔離片。

[0055] 本發明之層合多孔質膜全體厚度，亦即 A 層及 B 層之合計厚度通常為  $5\sim 80\mu\text{m}$ ，較好為  $5\sim 50\mu\text{m}$ ，最好為  $6\sim 35\mu\text{m}$ 。層合多孔質膜全體之厚度未達  $5\mu\text{m}$  時膜容易破損，超過  $80\mu\text{m}$  時層合多孔質膜之厚度變厚，故有電池之電容電變小之虞。

且，本發明之層合多孔質膜全體之空隙率通常為  $30\sim 85\%$ ，較好為  $40\sim 80\%$ 。

又，使用本發明之層合多孔質膜製造非水蓄電池時，雖獲得高的負荷特性，但層合多孔質膜之透氣度較好為  $50\sim 2000$  秒/ $100\text{cc}$ ，更好為  $50\sim 1000$  秒/ $100\text{cc}$ ，又更好為  $50\sim 300$  秒/ $100\text{cc}$ 。透氣度成為  $2000$  秒/ $100\text{cc}$  以上時，會有層合多孔質膜之離子透過性、及電池之負荷特性變低之虞。

[0056] 在發生斷電之高溫下，層合多孔質膜之尺寸維持率，於 A 層之 MD 方向或 TD 方向中較小者之值為  $85\%$  以上，較好為  $90\%$  以上，更好為  $95\%$  以上。此處，所謂 MD 方向係指薄膜成形時之長度方向，TD 方向係指薄

膜成形時之寬度方向。尺寸維持率未達 85%時，因發生斷電之高溫下之層合多孔質膜之熱收縮，而在正-負極間引起短路，結果會有斷電功能變不充分之虞。又，所謂發生斷電之高溫為 80~180℃之溫度，通常為 130~160℃左右。

[0057] 本發明之層合多孔質膜中，在不損及本發明目的之範圍內，亦可於本發明之層合多孔質膜中含有 A 層與 B 層以外之例如接著膜、保護膜等多孔膜。

[0058] 使用本發明之層合多孔質膜作為隔離片製造非水電解液蓄電池時，具有高的負荷特性，而且即使因事故使電池劇烈發熱時，隔離片仍會發揮斷電功能，且避免了因隔離片收縮所致之正極與負極之接觸，而成為安全性高之非水電解液蓄電池。

#### [實施例]

[0059] 以下列舉實施例更具體說明本發明，但本發明並不限於該等。

[0060] 又，各物性係藉以下方法測定。

#### (氧化鋁純度)

氧化鋁純度係使用自 100 減去成為基準之氧化物 ( $\alpha$  氧化鋁) 中所含之  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之重量總和 (%) 者。計算式如下。 $\text{Si}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$  之含量係以固體發光分光法測定。

氧化鋁純度 (重量%) =  $100 - \text{雜質之重量總和 (重量$

%)

[0061]

( BET 比表面積 )

氧化鋁粒子之 BET 比表面積係根據 JIS-Z-8830 所規定之方法，以氮氣吸附法求得。又，作為比表面積測定裝置，係使用島津製作所公司製造之「FlowSorb II 2300」。

[0062]

( 氧化鋁粒子之粒徑分佈、平均粒徑 )

藉由使用雷射粒度測定裝置[日機裝(股)製之「MicroTrack: MT-3300EX II」之雷射繞射法，求得以質量基準計之氧化鋁粒子之粒徑分佈。另外，以質量基準計相當於累積百分率 50%之粒徑作為平均粒徑。測定將試料係在 0.2 重量%之六偏磷酸鈉水溶液中以超音波分散進行。

[0063]

( Zr 含量 )

氧化鋁固體成分中之 Zr 含量係使氧化鋁漿料經 200℃ 蒸發乾固，以 ICP 發光分析而測定。

[0064]

( 粒徑 10 $\mu$ m 以上之粗粒子含量 )

使氧化鋁漿料 100g 在含有 0.2%六偏磷酸鈉作為分散劑之純水 4L 中照射超音波使分散後，使該漿料通過 10 $\mu$ m 之篩網，回收篩上殘留之氧化鋁粉末，且測定其含量。



粗粒子含量 (ppm) = 殘留之氧化鋁粉末重量 / 氧化鋁漿料固體成分重量

[0065]

(黏度)

使用 B 型黏度計 (東機產業 (股) 製「TVB10M」)，以 6 rpm 旋轉 No.3 轉子，而測定氧化鋁漿料之黏度。

[0066]

隔離片之物性等係藉以下方法測定。

(1) 厚度測定 (單位：μm)

隔離片厚度係以 MitsuToyo 股份有限公司製之高精度側微計 (micrometer) 測定。

(2) 單位面積重量 (單位：g/m<sup>2</sup>)

將隔離片切成一邊長 8cm 之正方形，測定重量 W (g)。以單位面積重量 (g/m<sup>2</sup>) = W / (0.08 × 0.08) 算出。B 層之單位面積重量係自層合多孔質膜之單位面積重量減去多孔質基材 (A 層) 之單位面積重量而算出。

(3) 空隙率：

將隔離片切成一邊長 8cm 之正方形，測定重量：W (g) 與厚度：D (cm)。藉由計算樣品中之材質之重量而算出，將各材質重量：Wi (g) 除以真比重，算出各材質之體積，由下式求得空隙率 (體積%)。各材料之單位面積重量為製膜中使用之量，且由比率算出。

空隙率 (體積%) = 100 - [ { (W1/真比重 1) + (W2/真比重 2) + ... + (Wn/真比重 n) } / (100 × D) ] × 100

(4) 透氣度：依據 JIS P8117，以東洋精機製作所股份有限公司製之數位計時器式 Gurley 式透氣度試驗機測定。

(5) 加熱形狀維持率：

將薄膜切成  $8\text{cm} \times 8\text{cm}$ ，且於其中劃出  $6\text{cm} \times 6\text{cm}$  之四邊形且將薄膜夾入紙中，放入加熱至  $150^\circ\text{C}$  之烘箱中。1 小時後，自烘箱取出薄膜，測定劃出之四邊形之邊尺寸，計算加熱形狀維持率。計算方法如下。

MD 方向之加熱前劃出之線長：L1

TD 方向之加熱前畫出之線長：L2

MD 方向之加熱後劃出之線長：L3

TD 方向之加熱後畫出之線長：L4

MD 加熱形狀維持率 (%) =  $(L3/L1) \times 100$

TD 加熱形狀維持率 (%) =  $(L4/L2) \times 100$

(6) 落粉率

使用往復式磨耗試驗機（新東科學股份有限公司製，TRIBOGEAR TYPE：30）進行測定。對於重量  $W_0$  (g) 之薄膜，以荷重  $100\text{g/m}^2$ （接觸面積  $16\text{mm} \phi$ ）按壓白布（Kanakin 3 號），以 5cm 寬度來回 100 次後，測定薄膜之重量  $W$  (g)，求得落粉量 ( $\text{g/m}^2$ )。落粉率係以下式算出。

落粉率 (%) =  $\text{落粉量} (\text{g/m}^2) / \text{單位面積重量} (\text{g/m}^2) \times 100$

(7) 表面平滑性

觀察薄膜表面之 SEM 像，評價表面平滑性。又，評價基準如下。

○：平滑性高，幾乎未見到凹凸

△：見到一部分有凹凸之部位

×：薄膜全體見到有凹凸

[0067]

#### 實施例 1

（氧化鋁漿料 1 之製作）

將 BET 比表面積 =  $4.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑 =  $6.2 \mu\text{m}$  之氧化鋁粒子，以使氧化鋁濃度成為 30 重量%之方式，邊將氧化鋁粒子攪拌邊添加於水中，獲得氧化鋁-水懸浮液。接著，使用 AG MASCHINENFABRIK BASEL 公司製造之超微研磨機（KDL-PILOT A 型），以通過方式之濕式粉碎條件（周速： $10 \text{ m/sec}$ ，珠粒材質： $\text{ZrO}_2$ ，珠粒直徑： $1.0 \text{ mm}$ ，珠粒填充率：85 體積%，流量： $0.5 \text{ L/min}$ ，滯留時間： $4.4 \text{ min}$ ）進行分散，獲得氧化鋁漿料 1。

氧化鋁漿料 1 為黏度 =  $2.75 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，含有之氧化鋁粒子為平均粒徑 =  $0.57 \mu\text{m}$ ， $10 \mu\text{m}$  以上之粗粒子量為 3 ppm 以下。且，氧化鋁漿料 1 經蒸發乾固並測定之固態氧化鋁中之 Zr 含量以重量換算為 1010 ppm。

另外，由圖 1 所示之氧化鋁漿料 1 中之氧化鋁粒子之粒徑分佈，顯示氧化鋁漿料 1 中之氧化鋁粒子為

粒徑未達  $0.2 \mu\text{m}$  之粒子為 4.6 重量%，

粒徑超過  $1.5 \mu\text{m}$  之粒子為 8.3 重量%，

粒徑  $0.1\mu\text{m}$  以上、未達  $0.5\mu\text{m}$  之區域中顯示 1 個極大頻度，

粒徑  $0.5\mu\text{m}$  以上、未達  $1\mu\text{m}$  之粒子為 29.2 重量%，

粒徑  $1\mu\text{m}$  以上之區域中出現 1 個極大頻度，

D1 為  $0.34\mu\text{m}$ ，D2 為  $1.06\mu\text{m}$ ，M1 為 4.30，M2 為 4.19，

M1 與 M2 之比（M1/M2）為 1.03。表 1 中彙整列出氧化鋁漿料 1 及氧化鋁漿料 1 中之氧化鋁粒子之物性。

[0068]

（隔離片之製作及評價）

藉以下方法製作由層合基材多孔質膜（A 層）、耐熱層（B 層）之層合多孔質膜所成之評價用隔離片作為評價用隔離片。又，A 層係藉以下方法製作。

#### < A 層之製作方法 >

混合 70 重量%之超高分子量聚乙烯粉末（340M，三井化學股份有限公司製）、30 重量%之重量平均分子量 1000 之聚乙烯蠟（FNP-0115，日本精蠟股份有限公司製），且對該超高分子量聚乙烯與聚乙烯蠟之合計量 100 重量份添加抗氧化劑（Irg1010，日本汽巴特用化學品股份有限公司製）0.4 重量份、抗氧化劑（P168，日本汽巴特用化學品股份有限公司製）0.1 重量份、硬脂酸鈉 1.3 重量份，進而對總體積以成為 38 體積%之方式添加平均粒徑  $0.1\mu\text{m}$  之碳酸鈣（丸尾鈣股份有限公司製造），該等

以粉末狀態以亨歇爾混練機混合後，以二軸混鍊機熔融混練，作成聚烯烴樹脂組成物。以表面溫度為 150℃之一對輥壓延該聚烯烴樹脂組成物而製作薄片。將該薄片浸漬在鹽酸水溶液（鹽酸 4 mol/L，非離子系界面活性劑 0.5 重量%）中，溶解、去除碳酸鈣，接著在 105℃延伸 6 倍，獲得基材多孔質膜 A1（膜厚：16.1 $\mu$ m，單位面積重量：7.0 g/m<sup>2</sup>，透氣度：129 秒/100cc）。

#### [0069]

##### （1）B 層製作用塗布液之製作

使用實施例 1 之氧化鋁漿料 1，對於氧化鋁 100 重量份，以羧甲基纖維素（CMC，第一工業製藥股份有限公司 SEROGEN 3H）2.9 重量份、純水 312 重量份、乙醇 156 重量份之方式混合（氧化鋁固體成分濃度 17.5 重量%），經超音波分散 10 分鐘後，再以 CLEARMIX（M Technic 股份有限公司製「CLM-0.8S」），以使滯留時間成為 10 分鐘進行循環方式分散，隨後，以網眼為 10 $\mu$ m 之聚乙烯網篩進行過濾，製作塗布液 1。

#### [0070]

##### （2）評價用隔離片之製作及評價

使用棒塗布器（棒 No.16）將塗布液 1 塗布於 A 層上，經乾燥。接著，以同樣方法將塗布液 1 塗布於 A 層之另一面，經乾燥而將 B 層層合於 A 層之兩面，製造實施例 1 之隔離片 1。又，B 層之厚度為設於兩面上之 B 層之合計厚度。

隔離片 1 中，形成之 B 層之空隙率為 49 體積%，透氣度為 189 秒/100cc，MD 加熱形狀維持率為 98%，TD 加熱形狀維持率為 98%，具有對於鋰離子透過之充分空隙率、透氣度，落粉率低，且具有高的耐熱性。

表 2 顯示藉上述方法獲得之隔離片 1 之物性。

[0071]

## 實施例 2

除了將濕式粉碎條件設為周速：10 m/sec，珠粒材質：ZrO<sub>2</sub>，珠粒直徑：1.0mm，珠粒填充率：85 體積%，流量 0.5 L/min，滯留時間：5.8 min 以外，餘與實施例 1 同樣操作，製作實施例 2 之氧化鋁漿料 2。所得氧化鋁漿料 2 為黏度=3.04 Pa·s，含有之氧化鋁粒子之平均粒徑=0.52μm，10μm 以上之粗粒子量為 3 ppm 以下。且，氧化鋁漿料經蒸發乾固並測定氧化鋁固體成分中之 Zr 含量為 1270 ppm。

另外，由圖 1 所示之氧化鋁漿料 2 中之氧化鋁粒子之粒徑分佈，顯示氧化鋁漿料 2 中之氧化鋁粒子為

粒徑未達 0.2μm 之粒子為 4.6 重量%，

粒徑超過 1.5μm 之粒子為 4.7 重量%，

粒徑 0.1μm 以上、未達 0.5μm 之區域中顯示 1 個極大頻度，

粒徑 0.5μm 以上未達 1μm 之粒子為 31.8 重量%，

粒徑 1μm 以上之區域中出現 1 個極大頻度，

D1 為 0.34，D2 為 0.97，M1 為 4.75，M2 為 4.07，

M1 與 M2 之比 ( $M1/M2$ ) 爲 1.17。

表 1 中彙整列出由上述方法所得之氧化鋁漿料 2 及氧化鋁漿料 2 中之氧化鋁粒子之物性。

[0072] 除了使用氧化鋁漿料 2 替代氧化鋁漿料 1 以外，餘與實施例 1 同樣操作，獲得實施例 2 之塗布液 2 及隔離片 2。又，A 層係使用與實施例 1 相同之基材多孔質膜 A1。

隔離片 2 中，形成之 B 層之空隙率爲 40 體積%，透氣度爲 202 秒/100cc，MD 加熱形狀維持率爲 98%，MD 加熱形狀維持率爲 98%，具有對於鋰離子透過之充分空隙率、透氣度，落粉率低，且具有高的耐熱性。

表 2 彙整顯示所得隔離片 2 之物性。

[0073]

比較例 1

除了將濕式粉碎條件設爲周速：10 m/sec，珠粒材質： $ZrO_2$ ，珠粒直徑：1.0mm，珠粒填充率：85%，流量 0.5 L/min，滯留時間：1.5 min 以外，餘與實施例 1 同樣操作，製作比較例 1 之氧化鋁漿料 3。所得氧化鋁漿料 3 爲黏度 = 1.74 Pa·s，含有之氧化鋁粒子之平均粒徑 = 1.30 $\mu$ m，10 $\mu$ m 以上之粗粒子量爲 3531 ppm 以下，漿料中之粗粒子含量多。另外，氧化鋁漿料 3 經蒸發乾固並測定固體氧化鋁中之 Zr 含量爲 340 ppm。

且，由圖 1 所示之氧化鋁漿料 3 中之氧化鋁粒子之粒徑分佈，顯示氧化鋁漿料 3 中之氧化鋁粒子爲

粒徑未達  $0.2\mu\text{m}$  之粒子為 4.1 重量%，  
粒徑超過  $1.5\mu\text{m}$  之粒子為 43.7 重量%，  
粒徑  $0.1\mu\text{m}$  以上、未達  $0.5\mu\text{m}$  之區域中顯示 1 個極大頻度，

粒徑  $0.5\mu\text{m}$  以上未達  $1\mu\text{m}$  之粒子為 13.6 重量%，  
粒徑  $1\mu\text{m}$  以上之區域中出現 1 個極大頻度，  
D1 為  $0.29\mu\text{m}$ ，D2 為  $1.64\mu\text{m}$ ，M1 為 2.54，M2 為 3.97，

M1 與 M2 之比（M1/M2）為 0.64。

表 1 中顯示藉上述方法獲得之氧化鋁漿料 3 及氧化鋁漿料 3 中之氧化鋁粒子之物性。

[0074] 除了使用氧化鋁漿料 3 以外，餘與實施例 2 同樣操作，獲得比較例 1 之塗布液 3 及隔離片 3。又，A 層係使用與實施例 1 相同之基材多孔質膜 A1。

隔離片 3 中，形成之 B 層之空隙率為 68 體積%，透氣度為 189 秒/100cc，MD 加熱形狀維持率為 97%，MD 加熱形狀維持率為 96%。所得隔離片 3 之物性彙整示於表 2。由於氧化鋁漿料中之粗粒子比例多，故空隙率過大，且，SEM 像觀察之結果，表面凹凸大，而且落粉率為 31%，塗膜強度降低。

[0075]

比較例 2

除了將濕式粉碎條件設為周速：10 m/sec，珠粒材質： $\text{ZrO}_2$ ，珠粒直徑：0.3mm，珠粒填充率：85 體積%，



流量 0.5 L/min，滯留時間：4.4 min 以外，餘與實施例 1 同樣操作，製作比較例 2 之氧化鋁漿料 4。所得氧化鋁漿料 4 為黏度=4.60 Pa·s，含有之氧化鋁粒子為平均粒徑=0.37 $\mu$ m，10 $\mu$ m 以上之粗粒子量為 3 ppm 以下。且，氧化鋁漿料 4 經蒸發乾固並測定固體氧化鋁中之 Zr 含量為 2000 ppm。

又，由圖 1 所示之氧化鋁漿料 4 中之氧化鋁粒子之粒徑分佈，顯示氧化鋁漿料 4 中之氧化鋁粒子為

粒徑未達 0.2 $\mu$ m 之粒子為 8.0 重量%，

粒徑超過 1.5 $\mu$ m 之粒子為 0 重量%，

粒徑 0.1 $\mu$ m 以上、未達 0.5 $\mu$ m 之區域中顯示 1 個極大頻度，

粒徑 0.5 $\mu$ m 以上未達 1 $\mu$ m 之粒子為 24.3 重量%，

粒徑 1 $\mu$ m 以上之區域中未見到極大頻度

表 1 中顯示藉上述方法獲得之氧化鋁漿料 4 及氧化鋁漿料 4 中之氧化鋁粒子之物性。

[0076] 除了使用氧化鋁漿料 4 以外，餘與實施例 2 同樣操作，獲得比較例 2 之塗布液 4 及隔離片 4。又，A 層係使用與實施例 1 相同之基材多孔質膜 A1。

隔離片 4 中，形成之 B 層之空隙率為 29 體積%，透氣度為 190 秒/100cc，MD 加熱形狀維持率為 99%，MD 加熱形狀維持率為 99%。雖具有高耐熱性，但無法獲得對於鋰離子透過率之充分空隙率。

所得隔離片 4 之物性彙整示於表 2。

[0077]

[表 1]

|       | 氧化鋁<br>漿料 | 黏度<br>[Pa · s] | 平均<br>粒徑<br>[μm] | 10μm 以上<br>之粗粒量<br>[ppm] | Zr<br>含量<br>[ppm] | 未達<br>0.2μm<br>之粒子<br>[wt%] | 超過<br>1.5μm<br>之粒子<br>[wt%] | 0.5μm 以上<br>未達 1μm<br>之粒子<br>[wt%] | D1   | D2   | M1   | M2   | M1/M2 |
|-------|-----------|----------------|------------------|--------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|------|------|------|------|-------|
| 實施例 1 | 漿料 1      | 2.75           | 0.57             | 3 以下                     | 1010              | 4.6                         | 8.3                         | 29.2                               | 0.34 | 1.06 | 4.3  | 4.19 | 1.03  |
| 實施例 2 | 漿料 2      | 3.04           | 0.52             | 3 以下                     | 1270              | 4.6                         | 4.7                         | 31.8                               | 0.34 | 0.97 | 4.75 | 4.07 | 1.17  |
| 比較例 1 | 漿料 3      | 1.74           | 1.3              | 3531                     | 340               | 4.1                         | 43.7                        | 13.6                               | 0.29 | 1.64 | 2.54 | 3.97 | 0.64  |
| 比較例 2 | 漿料 4      | 4.6            | 0.37             | 3 以下                     | 2000              | 8.0                         | 0                           | 24.3                               | 0.41 | —    | 7.89 | —    | —     |

[0078]

[表 2]

|       | 隔離片   | 耐熱層(B 層)   |                               |               | 透氣度<br>(Gurley)<br>[秒/100cc] | 落粉率<br>[%] | 表面<br>平滑性 | 加熱形狀<br>維持率[%] |    |
|-------|-------|------------|-------------------------------|---------------|------------------------------|------------|-----------|----------------|----|
|       |       | 厚度<br>[μm] | 單位面積重<br>量[g/m <sup>2</sup> ] | 空隙率<br>[vol%] |                              |            |           | MD             | TD |
| 實施例 1 | 隔離片 1 | 5.8        | 10.6                          | 49            | 189                          | 25         | ○         | 98             | 98 |
| 實施例 2 | 隔離片 2 | 4.8        | 10.4                          | 40            | 202                          | 25         | ○         | 98             | 98 |
| 比較例 1 | 隔離片 3 | 9.6        | 11                            | 68            | 189                          | 31         | ×         | 97             | 96 |
| 比較例 2 | 隔離片 4 | 4.2        | 10.8                          | 29            | 190                          | 18         | ○         | 99             | 99 |

[產業上之可利用性]

[0079] 藉由使用本發明之氧化鋁漿料，可提供斷電性、及離子透過性優異之非水蓄電池用隔離片。使用該隔離片之非水電解液蓄電池即使電池劇烈發熱仍可防止正極與負極直接接觸，且因聚烯烴多孔膜迅速無孔化而維持了絕緣性，而成爲安全性高的非水電解液蓄電池，故本發明在工業上極爲有用。

## 申請專利範圍

1.一種氧化鋁漿料，其係實質上由  $\alpha$  氧化鋁粒子與水所成之氧化鋁漿料，其特徵為

前述  $\alpha$  氧化鋁粒子滿足所有下述粒徑分佈條件（a）～（d），

前述  $\alpha$  氧化鋁粒子之氧化鋁純度為 90 重量%以上，  
漿料中之氧化鋁含量為 20 重量%以上 50 重量%以下，且

漿料之黏度為  $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上  $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以下，

條件（a）：平均粒徑為  $1 \mu\text{m}$  以下

條件（b）：粒徑未達  $0.2 \mu\text{m}$  之粒子為 7 重量%以下

條件（c）：粒徑超過  $1.5 \mu\text{m}$  之粒子為 15 重量%以下

條件（d）：於粒徑  $0.1 \mu\text{m}$  以上未達  $0.5 \mu\text{m}$  之區域中具有 1 個以上之極大頻度。

2.如請求項 1 之氧化鋁漿料，其中前述  $\alpha$  氧化鋁粒子進一步滿足所有下述粒徑分佈條件（e）～（g）：

條件（e）：粒徑  $0.5 \mu\text{m}$  以上未達  $1 \mu\text{m}$  之粒子為 40 重量%以下

條件（f）：於粒徑  $1 \mu\text{m}$  以上之區域中具有 1 個以上之極大頻度

條件（g）：於條件（d）中之於粒徑  $0.1 \mu\text{m}$  以上未達  $0.5 \mu\text{m}$  之區域中出現之極大頻度中之顯示最小極大粒徑之極大頻度之極大粒徑設為  $D1$ ，極大值設為  $M1$ ，於條件（f）中之於粒徑  $1 \mu\text{m}$  以上之區域中出現之極大頻度中之

顯示最大極大粒徑之極大頻度之極大粒徑設為  $D2$ ，極大值設  $M2$  時，滿足下述式 (1) 及 (2) 之關係：

$$2 \times D1 \leq D2 \leq 5 \times D1 \quad (1)$$

$$(M1/M2) \geq 0.8 \quad (2)。$$

3.如請求項 1 之氧化鋁漿料，其中前述  $\alpha$  氧化鋁粒子中，粒徑  $10\mu\text{m}$  以上之粗粒子量為  $10\text{ ppm}$  以下。

4.如請求項 1 之氧化鋁漿料，其中氧化鋁固體成分中之  $\text{Zr}$  含量以重量換算為  $300\text{ ppm}$  以上。

5.一種氧化鋁漿料之製造方法，其係如請求項 1 之氧化鋁漿料之製造方法，其特徵為

以相對於溶劑的水，使氧化鋁含量成為  $20\text{ 重量}\%$  以上  $50\text{ 重量}\%$  以下之方式，添加氧化鋁純度為  $90\text{ 重量}\%$  以上、 $\text{BET}$  比表面積為  $15\text{ m}^2/\text{g}$  以下、且平均粒徑為  $1\mu\text{m}$  以上  $30\mu\text{m}$  以下之原料  $\alpha$  氧化鋁粒子，且使前述原料  $\alpha$  氧化鋁粒子進行濕式粉碎。

6.如請求項 5 之氧化鋁漿料之製造方法，其中前述濕式粉碎係在分散劑不存在下進行。

7.如請求項 5 之氧化鋁漿料之製造方法，其中前述濕式粉碎係利用分散介質進行之濕式粉碎，該分散介質之直徑為  $0.65\text{ mm} \sim 1.5\text{ mm}$  之  $\text{ZrO}_2$  珠粒。

8.一種塗布液，其係於使含  $\alpha$  氧化鋁粒子及黏結劑之耐熱層與聚烯烴基材多孔質膜層合而成之非水電解液蓄電池用隔離片中之耐熱層形成中所用之含黏結劑、 $\alpha$  氧化鋁粒子及溶劑之塗布液，其特徵係

使如請求項 1 之氧化鋁漿料與黏結劑混合並調整，使相對於黏結劑 100 重量份含 100~10000 重量份之  $\alpha$  氧化鋁粒子。

## 圖式

圖 1

