



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104067410 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201380007317.1

(22)申请日 2013.01.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104067410 A

(43)申请公布日 2014.09.24

(30)优先权数据
2012-026364 2012.02.09 JP
2012-282289 2012.12.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.07.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/052297 2013.01.25

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/118639 JA 2013.08.15

(73)专利权人 三菱制纸株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 锻治裕夫 重松俊广 广田展章
松田伯志

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 童春媛 庞立志

(51)Int.Cl.
H01M 2/16(2006.01)
D21H 13/24(2006.01)
D21H 25/04(2006.01)

(56)对比文件
WO 2012/008559 A1,2012.01.19,
WO 2012/008559 A1,2012.01.19,
JP 特开2011-154937 A,2011.08.11,
JP 特开2011-89226 A,2011.05.06,
审查员 李根

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

锂离子二次电池隔板用基材、锂离子二次电池隔板用基材的制造方法及锂离子二次电池隔板

(57)摘要

由本发明提供的锂离子二次电池隔板基材,其特征在于,含有聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维而成,聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的平均纤维直径为 $9.0\mu\text{m}$ 以下,来自聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的比X射线衍射强度为 $300\text{cps}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,比X射线衍射强度的变异系数为12.0%以下,制造时的加工性优异,且强度、均匀性、后处理的操作性优异。

1. 锂离子二次电池隔板用基材, 其特征在于, 该锂离子二次电池隔板用基材含有聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维而成, 聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的平均纤维直径为 $9.0\mu\text{m}$ 以下, 来自聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的比X射线衍射强度为 $300\text{cps}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上, 比X射线衍射强度的变异系数为12.0%以下。

2. 权利要求1的锂离子二次电池隔板用基材, 其中, 聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的平均纤维直径为 $4.0\text{--}8.0\mu\text{m}$ 。

3. 锂离子二次电池隔板用基材的制造方法, 其特征在于, 该锂离子二次电池隔板用基材含有聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维而成, 聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的平均纤维直径为 $9.0\mu\text{m}$ 以下, 来自聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的比X射线衍射强度为 $300\text{cps}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上, 比X射线衍射强度的变异系数为12.0%以下, 其中, 含有聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维而成的基纸通过由树脂辊和加热的金属辊构成的热压光装置进行热压光处理而成。

4. 权利要求3的锂离子二次电池隔板用基材的制造方法, 其中, 通过两段处理以上进行热压光处理, 使基纸的表里两面与加热的金属辊接触。

5. 锂离子二次电池隔板用基材, 该锂离子二次电池隔板用基材通过权利要求3或4的锂离子二次电池隔板用基材的制造方法制造。

6. 锂离子二次电池隔板, 其特征在于, 在权利要求1、2、5中任一项的锂离子二次电池隔板用基材上设置含有无机类粒子的涂层而成。

锂离子二次电池隔板用基材、锂离子二次电池隔板用基材的 制造方法及锂离子二次电池隔板

技术领域

[0001] 本发明涉及在锂离子二次电池、锂离子聚合物二次电池等锂离子二次电池中可适合地使用的锂离子二次电池隔板用基材、锂离子二次电池隔板用基材的制造方法和锂离子二次电池隔板。

背景技术

[0002] 伴随着近年来便携式电子仪器的普及及其高性能化,人们期望具有高能量密度的二次电池。作为该种类的电池,使用有机电解液(非水电解液)的锂离子二次电池受到关注。该锂离子二次电池的平均电压可得到为以往的二次电池——碱性二次电池的约3倍,即3.7V左右,因此是高能量密度的,但是由于无法如碱性二次电池那样使用水系的电解液,因此要使用具有充分的耐氧化还原性的非水电解液。非水电解液为可燃性,因此有起火等的危险性,在其使用中需要对安全性加以小心注意。认为暴露于起火等危险中的情况有几种,特别是过充电是危险的。

[0003] 为了防止过充电,目前的非水系二次电池进行恒压・恒流充电,电池装备有精密的IC(保护电路)。该保护电路相关成本高,是非水系二次电池成本升高的主要原因。

[0004] 通过保护电路防止过充电时,当然也设想到保护电路不能良好动作的情况,难以说其本质上是安全的。为了使过充电时保护电路破坏,在过充电时安全地破坏电池,目前的非水系二次电池研究了安全阀・PTC元件的装备、具有热熔丝功能的锂离子二次电池隔板等。但是,即使装备上述装置,根据过充电的条件,也不能确实保证过充电时的安全性,实质上非水系二次电池的起火事故目前仍有发生。

[0005] 锂离子二次电池隔板大多使用由聚乙烯等聚烯烃形成的薄膜状的多孔薄膜,在电池内部的温度达到130℃附近时熔融从而阻塞微多孔,由此防止锂离子的移动,具有阻断电流的热熔丝功能(关闭功能),但根据一些情况,在温度进一步升高时,聚烯烃本身熔融,短路,提示了热失控的可能性。因此目前人们正在开发即使在200℃附近的温度下也不熔融和收缩的耐热性隔板。

[0006] 耐热性隔板有由聚酯类纤维构成的非织造布、在聚酯类纤维中配合了为耐热性纤维的芳族聚酰胺纤维的非织造布,但孔径大,引发内部短路,因此并不实用(例如参照专利文献1-3)。另一方面也报道了对非织造布或织造布等锂离子二次电池隔板用基材进行各种复合化处理,制成锂离子二次电池隔板的例子。例如报道了以下的例子:将由聚烯烃形成的薄膜状的多孔薄膜,与由聚酯类纤维构成的非织造布的锂离子二次电池隔板用基材层合并复合化的例子;对于非织造布、织造布等的锂离子二次电池隔板用基材,通过含有填料粒子、树脂表面涂布等进行复合化处理,使其具有耐热性的例子(例如参照专利文献4-6)。但是,对于作为锂离子二次电池隔板用基材使用的非织造布,由于孔大、表面的平滑性低,因此通过表面涂布进行复合化时,表面的偏差大,另外有容易导致填料粒子、树脂等的复合化物脱落等的品质问题。

[0007] 报道了一种基材,其中,可改良锂离子二次电池隔板用基材的致密性,减小构成锂离子二次电池隔板用基材的合成树脂短纤维的平均纤维直径,使其含有特定纤维直径、纤维长度的纤维(例如参照专利文献7、8)。但是,专利文献7和8中,对于锂离子二次电池隔板用基材的制造方法,是通过湿法制造,并未提及此时纤维的分散性,对于其它制造工序也未详细说明,也未研究与锂离子二次电池隔板用基材或锂离子二次电池隔板的品质、操作性的关联。另外,作为构成锂离子二次电池隔板用基材的纤维,还报道了配合原纤化的纤维,进一步改良致密性的例子(例如参照专利文献9-11)。但是,在专利文献9-11中,对于锂离子二次电池隔板用基材的制造方法,没有详细研究与锂离子二次电池隔板用基材的品质、操作性的关联。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2003-123728号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2007-317675号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2006-19191号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2005-293891号公报

[0014] 专利文献5:日本特表2005-536857号公报

[0015] 专利文献6:日本特开2007-157723号公报

[0016] 专利文献7:日本特开2009-230975号公报

[0017] 专利文献8:日本特开2011-82148号公报

[0018] 专利文献9:日本特开2012-3873号公报

[0019] 专利文献10:日本特开2011-187346号公报

[0020] 专利文献11:国际公开第2011/46066号小册子。

发明内容

[0021] 发明要解决的课题

[0022] 本发明的课题在于提供:制造时加工性优异,且强度、均匀性、后处理(後工程, post-process)中的操作性优异的锂离子二次电池隔板用基材;锂离子二次电池隔板用基材的制造方法;以及使用该锂离子二次电池隔板用基材而成的锂离子二次电池隔板。

[0023] 解决课题的方法

[0024] 解决上述课题的本发明涉及:

[0025] (1) 锂离子二次电池隔板用基材,其特征在于:其含有聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维而成,聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的平均纤维直径为 $9.0\mu\text{m}$ 以下,来自聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的比X射线衍射强度为 $300\text{cps}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,比X射线衍射强度的变异系数为12.0%以下。

[0026] (2) (1)的锂离子二次电池隔板用基材,其中,聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的平均纤维直径为 $4.0\text{--}8.0\mu\text{m}$ 。

[0027] (3) 锂离子二次电池隔板用基材的制造方法,其特征在于:其中,含有聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维而成的基纸通过由树脂辊和加热的金属辊构成的热压光装置进行热压光处理。

[0028] (4) (3) 的锂离子二次电池隔板用基材的制造方法,其中,通过两段处理(双压区)以上进行热压光处理,使基纸的表里两面与加热的金属辊接触。

[0029] (5) 锂离子二次电池隔板用基材,该锂离子二次电池隔板用基材通过(3)或(4)的锂离子二次电池隔板用基材的制造方法制造。

[0030] (6) 锂离子二次电池隔板,其特征在于:该锂离子二次电池隔板是在在(1)、(2)、(5)中任一项的锂离子二次电池隔板用基材上设置含有无机类粒子的涂层而成。

[0031] 发明的效果

[0032] 本发明的锂离子二次电池隔板基材(1)、(2)和(5)通过设置含有无机类粒子的涂层,制成锂离子二次电池隔板(6)。本发明的锂离子二次电池隔板用基材(1)含有聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维而成,聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的平均纤维直径为 $9.0\mu\text{m}$ 以下,来自聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的比X射线衍射强度为 $300\text{cps}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,比X射线衍射强度的变异系数为12.0%以下。本发明的锂离子二次电池隔板用基材(1)与以往的锂离子二次电池隔板用基材相比,在设置含有无机类粒子的涂层时的加工性良好,强度、均匀性、后处理的操作性优异。

[0033] 另外,聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的平均纤维直径为 $4.0\text{--}8.0\mu\text{m}$ 的本发明的锂离子二次电池隔板用基材(2),其在锂离子二次电池隔板用基材上设置含有无机类粒子的涂层时的加工性更为良好,强度、均匀性、后处理的操作性更为优异。

[0034] 在本发明的锂离子二次电池隔板用基材的制造方法(3)和(4)中,含有聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维而成的基纸通过由树脂辊和加热的金属辊构成的热压光(calender)装置进行热压光处理而成,由此制造锂离子二次电池隔板用基材。进一步通过两段处理(双压区,2 nip)以上进行热压光处理,使基纸的表里两面与加热的金属辊接触,由此,在锂离子二次电池隔板用基材上设置含有无机类粒子的涂层时,加工性、强度、均匀性、后处理的操作性进一步优异。通过本发明的锂离子二次电池隔板用基材的制造方法(3)或(4),可以更为高效地制造本发明的锂离子二次电池隔板用基材(1)或(2)。

具体实施方式

[0035] 以下对于本发明的锂离子二次电池隔板用基材(以下可简称为“基材”)、锂离子二次电池隔板用基材的制造方法和锂离子二次电池隔板(以下可简称为“隔板”)进行详细说明。

[0036] 本发明的基材的特征在于,含有聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维而成,基材全体的PET纤维的平均纤维直径为 $9.0\mu\text{m}$ 以下,来自PET纤维的比X射线衍射强度为 $300\text{cps}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,比X射线衍射强度的变异系数为12.0%以下。

[0037] 本发明的纤维的的平均的纤维直径按照以下顺序进行测定:

[0038] 1) 以倍率1000倍拍摄基材表面的显微镜照片;

[0039] 2) 在上述照片中,沿着与基材的流程方向(加工方向,MD)成直角的方向(宽度方向,CD)引线,将与所引的线相交的PET纤维为对象,测定纤维直径;

[0040] 3) 对于作为测定对象的纤维,在纤维相对于线垂直相交或斜交时,以与纤维轴垂直相交的方向的纤维宽度作为纤维直径进行测量;

[0041] 4) 对于多个显微镜照片,通过1)~3)的测定,至少测定50根以上的纤维的纤维直

径,进行算数平均。

[0042] 本发明中,对于基材的两面分别测定PET纤维的平均纤维直径,将该两面的平均纤维直径的平均值作为“平均纤维直径”。

[0043] 对本发明的基材设置含有无机类粒子的涂层时,含有无机类粒子的涂布液必须适度地渗透到基材中。通过涂布液渗透到基材中,使涂层与基材界面的粘合力增强,涂层的强度增强。另外,通过涂布液适度地渗透到基材的空隙中,使基材的强度提高。但是,锂离子二次电池隔板用基材中使用的PET纤维的平均纤维直径超过 $9.0\mu\text{m}$ 时,在非织造布内,纤维彼此交叉的密度降低,难以显现强度。另外,涂布液容易沿非织造布的厚度方向渗透,涂布液会贯穿与涂布了涂布液的面相对的面。结果,在涂布涂布液时会污染涂布机,使加工性变差,同时,贯穿的涂布液有损锂离子二次电池隔板用基材的均匀性。本发明的基材中,PET纤维的平均纤维直径为 $9.0\mu\text{m}$ 以下,更优选 $4.0\text{--}8.0\mu\text{m}$ 的范围,进一步优选 $4.0\text{--}7.0\mu\text{m}$ 的范围。

[0044] 本发明中,将X射线衍射强度测定值的平均值除以基重所得的值定义为“比X射线衍射强度”。基材中来自PET纤维晶体部的X射线衍射强度可通过X射线衍射装置测定求出。来自PET纤维晶体部的X射线衍射强度可以在衍射角度 $2\theta=18^\circ$ 、 23° 、 26° 的部分获得衍射峰。本发明的基材的比X射线衍射强度是衍射角度 $2\theta=26^\circ$ 的X射线衍射强度除以基材的基重所得的值。由于在制造工序所经受的热历程,本发明的基材中来自PET纤维的X射线衍射强度发生变化。即,结晶程度发生变化。X射线衍射强度增大,PET纤维的结晶化推进,因此基材的强度提高。本发明中,比X射线衍射强度为 $300\text{cps}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,更优选 $340\text{cps}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上,进一步优选 $380\text{cps}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上。

[0045] 测定本发明的基材的比X射线衍射强度时,在基材的5点以上的测定点进行X射线衍射强度测定,求出衍射强度的平均值,同时求出测定值的变异系数(=标准偏差/平均值 $\times 100$)。测定点是以测定点彼此互相接触的方式进行取样,使合计测定面积为 1500mm^2 以上的测定面积,由此进行测定。变异系数大,这意味着在基材的面方向上的PET纤维的结晶度偏差大。本发明中发现,通过基材的比X射线衍射强度的变异系数为 12.0% 以下,在实际应用时是起伏·波动少、加工适应性优异的基材。本发明中,变异系数为 12.0% 以下,更优选 9.0% 以下,进一步优选 3.0% 以下。

[0046] 基材经受热历程的制造工序可举出:通过湿式抄纸法制造基纸时的干燥工序、通过干式法制造基纸时的使纤维热熔粘的工序、基纸的热压光处理等,其中,为了获得来自PET纤维的比X射线衍射强度为 $300\text{cps}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上、强度优异的基材,基纸的热压光处理最为有效。

[0047] 作为热压光处理时的辊的材质,加热辊使用金属辊。与加热辊组合的辊可使用金属辊、弹性辊(树脂辊)。从装置角度看,由金属辊-金属辊构成的热压光装置可以将加热的金属辊按压在基材的表里面,可以以较宽的处理温度范围·处理线压范围进行操作。但是实际上在用由金属辊-金属辊构成的热压光装置进行处理时,是以狭窄的压区宽度对基材施加热和载荷,因此容易发生变形,可能产生皱褶、破裂等缺陷。

[0048] 在由金属辊-弹性辊构成的热压光装置中,是以宽的压区宽度对基材施加热和载荷,因此基材内的变形发生较少,不会产生皱褶、破裂等缺陷。结果,通过用由金属辊-弹性辊构成的热压光装置进行热压光处理,可以高效率地提供来自PET纤维的比X射线衍射强度为 $300\text{cps}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上、其变异系数为 12.0% 以下,强度优异、均匀性优异的基材。

[0049] 弹性辊的硬度可以选择肖氏D硬度为85-94硬度的辊。使用肖氏D硬度为90以上硬度的辊,在辊的耐久性,基材的强度、均匀性方面优选。

[0050] 本发明中,基材的比X射线衍射强度和比X射线衍射强度的变异系数可以通过热压光处理时的线压·处理温度(被加热的金属辊的温度)·加工速度来调节。处理温度优选170-200℃,更优选180-200℃,进一步优选185-200℃。热压光处理时的处理温度低,则有PET纤维的结晶化不推进,无法显现足够的强度的情况。热压光处理时的处理温度过高,则反而有比X射线衍射强度降低的情况、比X射线衍射强度的变异系数增大的情况。另外,热压光处理时如果在加热辊表面过度熔融,可能诱发缺陷。

[0051] 热压光处理时的线压也可以调节基材的比X射线衍射强度和比X射线衍射强度的变异系数。热压光处理时的线压根据基材的基重、加工速度、压光辊的材质而不同,优选为100-190kN/m,更优选125-190kN/m,进一步优选150-175kN/m。热压光处理时的线压过低,则有PET纤维的结晶化不推进,无法显现足够的强度的情况。热压光处理时的线压过高,则在微小的部分产生过度压碎的部分,容易以该部分为中心产生破裂缺陷的情况。另外,片材内的均匀性也可能反而受损。

[0052] 热压光处理的加工速度也可以调节基材的比X射线衍射强度和比X射线衍射强度的变异系数。热压光处理时的加工速度过快,则由热压光给予基材的单位时间的热量减少,结果基材内的PET纤维的结晶化可能难以推进。热压光处理时的加工速度加快时,通过提高处理温度、提高压光线压、或者进行多段热压光处理,可以推进PET纤维的结晶化。

[0053] 本发明中,通过两段处理(双压区)以上进行热压光处理,使基材的表里两面与加热的金属辊接触时,可以进一步高效率地提供来自PET纤维的比X射线衍射强度为300ps/(g/m²)以上,其变异系数为12.0%以下、强度优异、均匀性优异的锂离子二次电池隔板基材。

[0054] 通过热压光处理、使基材的表里两面与加热的金属辊接触,则对于基材的厚度方向,可以均匀地推进聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的结晶化。结果可以进一步高效率地提供强度优异、均匀性优异的基材。作为热压光处理、使加热的金属辊与基材的表里两面接触的方法,可举出以下的方法:通过由加热的金属辊-加热的金属辊构成的热压光装置,以一段处理(单压区)以上进行热压光处理的方法;进行热压光处理,其中,加热的金属辊-弹性辊等中的一方为加热的金属辊,通过两段处理(双压区)以上进行热压光处理,使基材的表里两面与加热的金属辊接触的方法。其中,为了进一步高效率提供强度优异、均匀性优异的基材,优选实施两段处理(双压区)以上的热压光处理,使基材的表里两面与加热的金属辊接触的方法。根据需要,也可以进行三段处理(三压区)以上的多段热压光处理。

[0055] 构成本发明的基材的纤维含有PET纤维。本发明的基材中所含的PET纤维是指至少具有以下成分的纤维,该成分在进行X射线衍射测定时,在衍射角度 $2\theta=18^\circ$ 、 23° 、 26° 的部分显示来自晶体结构的衍射峰。因此可以使用单独由PET构成的纤维、包含PET和其它树脂的复合纤维。另外,PET纤维可以含有发挥形成基材骨架的作用的主体纤维,和使纤维彼此粘结、发挥显现基材整体的强度的作用的粘合纤维。

[0056] 主体纤维的纤维长度没有特别限定,优选1-12mm,更优选3-10mm,进一步优选4-6mm。纤维长度低于1mm时,在抄纸工序中难以形成纤维的立体网络,与抄纸网的剥离性可能变差。而纤维长度超过12mm时,由于纤维之间的缠绕、纠结的发生,可能对基材的均匀性产生不良影响。主体纤维的截面形状优选为圆形,也可以含有具T型、Y型、三角等异型截面的

纤维。

[0057] 粘合纤维可举出：芯鞘纤维（芯鞘型，core-shell type）、并列纤维（并列型，side-by-side type）、放射状分割纤维等复合纤维、未拉伸纤维等。复合纤维难以形成皮膜，因此可以在保持基材空间的状态下使机械强度提高。更具体来说，可举出：高熔点聚酯（芯）和低熔点聚酯（鞘）的组合、聚酯等未拉伸纤维。本发明中，可优选使用高熔点聚酯（芯）与低熔点聚酯（鞘）的组合、聚酯的未拉伸纤维。

[0058] 粘合纤维的纤维直径优选与主体纤维不同，但没有特别限定。通过与主体纤维的纤维直径不同，粘合纤维除了提高基材的机械强度的作用之外，也发挥使主体纤维与细径纤维一起形成均匀的立体网络的作用，并且在扬克干燥机（Yankee dryer）、热风干燥中，在使温度提高至粘合纤维的软化温度或熔融温度以上的工序中，还可以使基材的平滑性提高。

[0059] 粘合纤维的纤维长度没有特别限定，但纤维长度超过20mm时，有质地变差的倾向。也可以包含粘合纤维的截面形状为圆形以及具T型、Y型、三角等异型截面的纤维。

[0060] 本发明的主体纤维与粘合纤维的含有比例按照质量基准计优选为90:10-10:90，更优选85:15-15:85，进一步优选70:30-30:70。主体纤维的含有比例低于10质量%时，可能损害基材的微多孔性。主体纤维的含有比例超过90质量%时，则基材的机械强度降低，可能容易破损。

[0061] 在不损害品质和生产率的范围内，本发明的基材可以配合PET纤维以外的纤维，例如可举出：聚烯烃类、聚酰胺类、聚丙烯腈（ポリアクリル）、维尼纶类、偏氯乙烯类（vinylidene fiber）、聚氯乙烯类、PET以外的聚酯类、苯甲酸酯类、聚氯乙烯醇类（polychlal fiber）、酚类等纤维。在不阻碍性能的范围内，也可以含有半合成纤维的乙酸酯、三乙酸酯、普罗米克斯（Promix），或再生纤维的人造丝、铜铵纤维（cupra）、莱塞尔（Lyocell）纤维等。

[0062] PET纤维与PET纤维以外的纤维的含有比例按照质量基准计优选为100:0-70:30，更优选为100:0-80:20，进一步优选100:0-90:10。

[0063] 制造本发明的基材相关的基纸的方法例如有梳理法、气流成网法等干法，抄纸法等湿法，纺粘法、熔喷法等。其中，通过湿法获得的基纸与其它制造方法相比，可提供更均质且致密的基材，因此优选。

[0064] 湿式抄纸法中，首先将主体纤维、粘合纤维均匀地分散于水中，然后通过筛选（除去杂质、团块等）等的工序，将最终纤维浓度制备为0.01-0.50质量%的浆在抄纸机上抄制，获得湿纸。为了使纤维的分散性均匀，还可在工序中添加分散剂、消泡剂、亲水剂、抗静电剂、高分子粘剂、脱模剂、抗菌剂、杀菌剂等试剂。

[0065] 抄纸机例如可使用长网、圆网、倾斜网等抄纸网。这些抄纸网可单独使用，也可以使用同种或不同种的双机以上的抄纸网在线设置的组合抄纸机。基纸为2层以上的多层结构时，可以是下述任一方法：将各个抄纸网抄制的湿纸进行层合的合层法（抄き合わせ法）；在一个抄纸网上用具有多个流料箱的抄纸机制成多层结构的另一种合层法；形成一个片材，然后将分散有纤维的浆在该片材上流延的方法。

[0066] 将用抄纸机制造的湿纸用杨克干燥机、空气干燥机、干燥筒、吸风转筒式干燥机、红外线干燥机等干燥，获得基纸。湿纸干燥时，通过与杨克干燥机等的热辊紧密贴合、热压

干燥,紧密贴合面的平滑性提高。热压干燥是指通过接触辊等将湿纸按压在热辊上使其干燥。热辊的表面温度优选为100-180℃,更优选100-160℃,进一步优选110-160℃。压力优选为5-100kN/m,更优选10-80kN/m。

[0067] 本发明的基材的基重没有特别限定,优选为5.0-30.0g/m²,更优选10.0-20.0g/m²。低于5.0g/m²时,容易发生抄纸工序中的断纸,可能无法获得足够的拉伸强度。而超过30.0g/m²时,在将基纸进行热压光处理时,必须对基纸赋予大量热量,可能导致生产率降低。

[0068] 本发明的基材的密度优选为0.45-0.75g/cm³,更优选0.50-0.65g/cm³。基材的密度低于0.45g/cm³时,PET纤维之间的结合面积不充分,可能无法显现基材整体的充分强度。而超过0.75g/cm³时,PET纤维之间过度融粘,部分薄膜化,由此可能使均匀性受损。

[0069] 本发明的锂离子二次电池隔板是在本发明的锂离子二次电池隔板用基材上设置含有无机粒子的涂层而成。设置于基材上的涂层含有无机类粒子,还根据情况含有粘结剂树脂。无机类粒子可使用:α-氧化铝、β-氧化铝、γ-氧化铝等氧化铝;勃姆石、假勃姆石等的氧化铝水合物;氧化镁;氧化钙;氧化硅等。其中,从对锂离子二次电池中使用的电解质的稳定性高的角度考虑,优选使用α-氧化铝或氧化铝水合物。粘结剂树脂可以使用苯乙烯-丁二烯树脂、丙烯酸酯树脂、甲基丙烯酸酯树脂、以聚偏氟乙烯为代表的氟树脂等各种合成树脂。

[0070] 本发明中,用于形成涂层的涂布液除了含有上述无机类粒子和粘结剂树脂之外,还可以根据需要配合如下各种添加剂:聚丙烯酸、羧甲基纤维素钠等各种分散剂,羟乙基纤维素、羧甲基纤维素钠、聚环氧乙烷等各种增稠剂,各种湿润剂,防腐剂,消泡剂等。这些添加剂中,增稠剂、湿润剂等试剂可适合用于本发明的涂布液的渗透程度的调节。

[0071] 本发明中,在基材上设置涂层时的涂布方法没有特别限定,例如可举出以往公知的气刀涂布机、刮刀涂布机、刀涂机、棒涂机、挤压涂布机(squeeze coater)、浸涂机、凹版涂布机、辊舐涂布机、模头涂布机、逆转辊涂布机、转送辊涂布机、喷涂机等。

[0072] 本发明中,关于含有无机类粒子的涂层的涂布量,作为干燥固形成分,优选1.0-20.0g/m²,更进一步优选4.0-15.0g/m²。涂层的附着量低于1.0g/m²时,无法充分覆盖基纸表面,细孔径增大,可能发生短路等未表现良好的电池特性的情况。而涂层的附着量超过20.0g/m²,则隔板的薄膜化可能困难。

实施例

[0073] 进一步通过实施例详细说明本发明。以下,如无特别限定,实施例中记载的份和比例以质量为准。

[0074] (基纸的制造)

[0075] 首先,按照表1所示的纤维配比和基重、按照以下方法制造基纸1-10。芳族聚酰胺纤维的游离度是按照JIS P8121-2:2012所述的方法测定的值。

[0076] 将表1记载的各种纤维混合在一起,在碎浆机的水中离解,在用搅拌器搅拌的基础上制备均匀的抄造用浆(0.1%浓度)。通过圆网抄纸机使用湿式抄造法抄制该抄造用浆,通过120℃的干燥筒使其与粘合用PET纤维粘结以显现基纸强度,制造宽度50cm、基重为10.5g/m²的基纸1-10。

[0077] [表1]

[表1]		基纸	基纸	基纸	基纸	基纸	基纸	基纸	基纸	基纸	基纸
纤维度	纤维长度	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
dtex	mm										
0.06	3					40	60	70	30	20	
0.10	3					20			10	10	
0.30	3	10	10	30	60						
0.60	3	50	50	30							60
0.20 (未拉伸纤维)	3		40	40	40	40	40	30	40	40	
1.20 (未拉伸纤维)	5	40									40
芳族聚酰胺纤维 (溶液度 300ml)									20	30	
平均纤维直径	μm	9.0	8.0	7.6	6.8	4.2	3.9	3.5	4.4	4.7	9.1

[0079] (基材的制造)

[0080] 在表2-4所示的条件下,通过热压光装置对基纸1-10进行热压光处理,制造实施例1-21、比较例1-6的基材。各表中所记载的“类型”是描述热压光装置的方式。另外,两段处理时,在“线压”列中以“第一压区的线压/第二压区的线压”标示。

[0081] “H”使用加热的金属辊-加热的金属辊构成的热压光装置进行热压光处理。

[0082] “S”使用加热的金属辊-树脂辊构成的热压光装置进行热压光处理。树脂辊使用将肖氏硬度D92的合成树脂卷成的辊。

[0083] “HH”使用加热的金属辊-加热的金属辊构成的热压光装置进行两段处理(双压区)的热压光处理,使基纸的表里面与加热的金属辊接触。

[0084] “SS”使用加热的金属辊-树脂辊构成的热压光装置进行两段处理(双压区)的热压光处理,使基纸的表里面与加热的金属辊接触。树脂辊使用将肖氏硬度D92的合成树脂卷成的辊。

[0085] “SH”使用加热的金属辊-树脂辊构成的热压光装置进行热压光处理,使基纸的表面与加热的金属辊接触,然后使用加热的金属辊-加热的金属辊构成的热压光装置进行热压光处理。树脂辊使用将肖氏硬度D92的合成树脂卷成的辊。

[0086] [表2]

[表2]

	类型	基纸	平均纤维直径	温度	线压	加工速度
			μm	℃	kN/m	m/min
实施例1	H	基纸1	9.0	170	150	10
实施例2	H	基纸2	8.0	170	150	10
实施例3	H	基纸3	7.6	170	150	10
实施例4	H	基纸4	6.8	170	150	10
实施例5	H	基纸5	4.2	170	150	10
实施例6	H	基纸6	3.9	170	150	10
实施例7	H	基纸7	3.5	170	150	10
比较例1	H	基纸10	9.1	170	150	10
比较例2	H	基纸6	4.2	170	200	10
比较例3	H	基纸6	3.6	170	150	40
比较例4	H	基纸6	3.5	170	100	10
实施例6	H	基纸6	3.9	170	150	10
实施例8	H	基纸6	4.0	180	150	10
实施例9	H	基纸6	4.1	195	150	10
实施例10	H	基纸6	4.2	200	150	10
比较例5	H	基纸6	4.1	210	150	10
实施例9	H	基纸6	4.1	195	150	10
实施例11	H	基纸8	4.4	195	150	10
比较例6	H	基纸9	4.7	195	150	10

[0087]

[0088]

[表3]

[表3]

	类型	基纸	平均纤维直径	温度	线压	加工速度
			μm	$^{\circ}\text{C}$	kN/m	m/min
比较例4	H	基纸6	3.5	170	100	10
实施例6	H	基纸6	3.9	170	150	10
比较例2	H	基纸6	4.2	170	200	10
实施例12	S	基纸6	3.6	170	100	10
实施例13	S	基纸6	4.1	170	150	10
实施例14	S	基纸6	4.4	170	200	10
实施例6	H	基纸6	3.9	170	150	10
实施例8	H	基纸6	4.0	180	150	10
实施例9	H	基纸6	4.1	195	150	10
实施例10	H	基纸6	4.2	200	150	10
实施例15	S	基纸6	4.0	170	150	10
实施例16	S	基纸6	4.1	180	150	10
实施例17	S	基纸6	4.3	195	150	10
实施例18	S	基纸6	4.5	200	150	10

[0089]

[0090]

[表4]

[表4]

	类型	基纸	平均纤维直径	温度	线压	加工速度
			μm	$^{\circ}\text{C}$	kN/m	m/min
实施例6	H	基纸6	3.9	170	150	10
实施例19	HH	基纸6	4.1	170	95/55	40
实施例13	S	基纸6	4.1	170	150	10
实施例20	SS	基纸6	4.2	170	95/55	40
实施例21	SH	基纸6	4.3	170	95/55	40

[0091]

[0092] 对于实施例和比较例中所得到的基纸进行以下测定和评价。结果汇总于表5-7。

[0093] <密度>

[0094] 按照JIS P8124测定基重,按照JIS P8118测定厚度,然后将基材的基重除以厚度,由此求出本发明的基材的密度。

[0095] <比X射线衍射强度>

[0096] 本发明的基材的X射线衍射强度是使用PANalytical公司制造的X射线衍射强度测定装置“X'Pert PRO”,按照以下条件进行测定的。

[0097] 1) X射线衍射强度的测定

[0098] 管电压45kV

[0099] 管电流40mA

[0100] 测定面积 通过1次测定的测定面积为15mm×20mm

[0101] 测定点 对于一个基材以使测定点互相接触的方式进行取样,通过7点以上的测定点(测定面积为2100mm²以上)进行测定。需要说明的是,在基材的各面中,当与加热的金属辊的接触次数不同时,从接触次数多的面一侧进行测定。

[0102] 2) X射线衍射强度数据的数据处理

[0103] 按照上述条件,使用分析专用软件“X'Pert High Score”,按照下述条件对测定的X射线衍射强度的原始数据进行数据处理。

[0104] 背景的消除

[0105] X射线衍射强度的原始数据中所含的噪音、背景使用自动模式进行消除・校正。

[0106] 峰的检测

[0107] 在来自PET纤维的晶体部的衍射峰中,在衍射角 $2\theta=26^\circ$ 附近(衍射角 25.5° – 26.5° 的范围),将峰强最强的强度作为X射线衍射强度(单位: cps)。

[0108] 比X射线衍射强度的计算

[0109] 在基材样品的各测定点中,测定衍射角 26° 附近的X射线衍射强度,将该测定值的平均值除以基重,将所得的值定义为“比X射线衍射强度”(单位: cps/(g/m²))。

[0110] 变异系数的计算

[0111] 将在基材样品各测定点测定的衍射角 26° 附近的X射线衍射强度的标准偏差除以平均值,将所得的值定义为“变异系数(COV)”。

[0112] <比拉伸强度>

[0113] 参考JIS P8113,以试验宽度50mm、夹具之间的间隔100mm、拉伸速度300mm/分钟进行基材样品的拉伸试验。对于基材的样品,关于基材的流程方向(MD)和宽度方向(CD)分别进行测定,测定拉伸强度。将关于流程方向(MD)求出的拉伸强度和关于宽度方向(CD)求出的拉伸强度的合计拉伸强度除以基重,由此求出本发明的比拉伸强度(单位: N·m/g)。如果比拉伸强度为95N·m/g以上,则认为可实际应用。

[0114] <缺陷频率评价>

[0115] 在宽度400mm、长度500m的纸中,目视检查基材,按照下述评价基准进行评价。

[0116] ◎: 长度500m间未发生破裂缺陷。

[0117] ○: 长度500m间发生1–2个破裂缺陷。

[0118] △: 长度500m间发生3–6个破裂缺陷。

[0119] ×: 长度500m间发生7个以上的破裂缺陷。

[0120] <卷取的卷形态(卷き姿)>

[0121] 在将宽度400mm、长度1000m的纸进行卷绕时,通过目视检查卷取的卷形态,按下述

评价基准进行评价。

[0122] ◎:在卷取1000米长度时,卷取的卷形态良好。

[0123] ○:在卷取1000米长度时,卷取的卷形态中几乎未见凹凸。

[0124] △:在卷取1000米长度时,卷取的卷形态中可见凹凸,但实际应用没有问题。

[0125] ×:在卷取1000米长度时,卷取的卷形态中明显可见凹凸,端部可见皱褶。

[0126] <锂离子二次电池隔板的制造>

[0127] 将100份体积平均粒径 $2.3\mu\text{m}$ 、比表面积 $3\text{m}^2/\text{g}$ 的勃姆石与120份羧甲基纤维素钠盐0.3%水溶液(该羧甲基纤维素钠盐的1质量%水溶液在 25°C 下的粘度为 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$)混合,充分搅拌,接着将300份羧甲基纤维素钠盐的0.5%水溶液(该羧甲基纤维素钠盐的1质量%水溶液在 25°C 下的粘度为 $7000\text{mPa}\cdot\text{s}$)和10份玻璃化转变温度为 5°C 、体积平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 的羧基改性苯乙烯丁二烯树脂(SBR)乳液(固体成分浓度50%)混合,搅拌,制作涂布液。使用凹版涂布机,以干燥固体成分涂布量为 $15.0\text{g}/\text{m}^2$ 的方式,将本涂布液涂布于基材的单面(条件是,加热的金属辊接触次数不同时,为接触次数多的面)并干燥,制造实施例1-21、比较例1-6的锂离子二次电池隔板。

[0128] 在实施例和比较例中,对于锂离子二次电池隔板的制造时以及所得的隔板进行下述评价,结果示于表5-7。

[0129] <涂布性>

[0130] 在实施例和比较例中,为了判断制造时的加工性,以涂布涂布液时的作业效率作为涂布性,按照下述指标进行评价,评价制造时的加工性。实际应用上,“3”以上即判断为可使用。

[0131] “5”:涂布液未贯穿非织造布,涂布机的支撑辊未被污染。

[0132] “4”:涂布液未贯穿非织造布,但需不时清洗涂布机的支撑辊。

[0133] “3”:涂布液不时贯穿非织造布。可一边进行涂布机的支撑辊的清洗一边运转。

[0134] “2”:涂布液贯穿了非织造布的一部分,涂布机的部分支撑辊变白,需不时停机清洗辊。

[0135] “1”:涂布液贯穿非织造布,涂布机的支撑辊变白,操作性很差。需频繁停机清洗辊。

[0136] <涂层强度>

[0137] 将实施例和比较例的隔板沿折线弯折,使涂层为内侧,然后复原展开,按照下述指标对折线部分的涂层中的裂纹情况进行目视评价。实际应用上,“3”以上即判断为可使用。

[0138] “5”:折线部分的涂层未见损伤。

[0139] “4”:折线部分可见几处小的裂纹。

[0140] “3”:折线部分可见几处裂纹。

[0141] “2”:折线部分可见很多裂纹。

[0142] “1”:以折线部分为中心,涂层从非织造布表面剥落。

[0143] <操作性>

[0144] 关于实施例和比较例的隔板的操作性,是将A4大小的基材静置于水平的台上,按照下述指标对隔板的四个角的卷曲程度进行目视评价。实际应用上,“2”以上即判断为可使用。

- [0145] “4”:隔板没有卷曲。
 [0146] “3”:隔板稍有卷曲,但无需矫正卷曲。
 [0147] “2”:隔板卷曲,但如果矫正卷曲则可使用。
 [0148] “1”:隔板卷曲成卷,难以矫正卷曲。
 [0149] [表5]

[表5]

[0150]

	密度	比射强度	COV (变异系数)	比拉伸强度	缺陷频率	卷形态	涂布性	涂层强度	操作性
	g/cm ³	cps/(g/m ²)	%	N·m/g					
实施例 1	0.47	315	10.0	96	△	△	3	3	2
实施例 2	0.51	355	7.0	103	△	△	4	3	3
实施例 3	0.53	380	6.5	107	△	△	4	3	3
实施例 4	0.55	400	6.0	111	△	△	4	4	3
实施例 5	0.54	390	6.0	109	△	△	4	4	3
实施例 6	0.52	375	8.0	106	△	△	3	3	2
实施例 7	0.50	350	10.5	102	△	△	3	3	2
比较例 1	0.45	295	12.5	92	△	×	1	1	1
比较例 2	0.51	363	18.1	104	×	×	3	2	2
比较例 3	0.45	297	15.1	92	△	×	2	2	1
比较例 4	0.45	292	12.2	91	△	×	1	2	1
实施例 6	0.52	375	8.0	106	△	△	3	3	2
实施例 8	0.54	395	4.5	110	△	△	4	3	3
实施例 9	0.56	417	4.0	114	△	△	4	3	3
实施例 10	0.57	425	5.9	115	△	△	3	3	3
比较例 5	0.55	400	13.0	111	×	×	2	2	3
实施例 9	0.56	417	4.0	114	△	△	4	3	3
实施例 11	0.50	350	6.0	102	△	△	4	3	2
比较例 6	0.45	295	12.1	92	△	×	3	3	1

[0151] [表6]

[表 6]

	密度	比耐射强度	COV (变异系数)	比拉伸强度	缺陷频率	卷形态	涂布性	涂层强度	操作性
	g/cm ³	cps/(g/m ²)	%	N·m/g					
比较例 4	0.45	292	12.2	91	△	×	1	2	1
实施例 6	0.52	375	8.0	106	△	△	3	3	2
比较例 2	0.51	363	18.1	104	×	×	3	2	2
实施例 12	0.47	320	7.0	97	○	△	3	3	2
实施例 13	0.55	400	5.5	111	○	△	4	4	3
实施例 14	0.52	370	9.0	108	○	△	3	3	3
实施例 6	0.52	375	8.0	106	△	△	3	3	2
实施例 8	0.54	395	4.5	110	△	△	4	3	3
实施例 9	0.56	417	4.0	114	△	△	4	3	3
实施例 10	0.57	425	5.9	115	△	△	3	3	3
实施例 15	0.54	390	4.8	109	○	△	4	4	3
实施例 16	0.56	411	4.5	113	○	△	4	4	3
实施例 17	0.57	426	4.0	116	○	△	4	4	4
实施例 18	0.57	427	5.9	116	○	△	3	3	4

[0152]

[0153]

[表 7]

[表 7]

	密度	比耐射强度	COV (变异系数)	比拉伸强度	缺陷频率	卷形态	涂布性	涂层强度	操作性
	g/cm ³	cps/(g/m ²)	%	N·m/g					
实施例 6	0.52	375	8.0	106	△	△	3	3	2
实施例 19	0.55	403	3.5	111	○	○	4	4	3
实施例 13	0.55	400	5.5	111	○	△	4	4	3
实施例 20	0.55	410	2.4	113	⊗	○	5	5	4
实施例 21	0.58	436	1.7	117	⊗	⊗	5	5	4

[0154]

[0155] 通过将实施例1-7与比较例1进行比较可知,如果基材全体平均纤维直径超过9.0μm,则纤维彼此的交叉密度不充分,基材强度也降低,PET纤维的结晶化程度的偏差也增大。另外可知,在设置含无机类粒子的涂层时,涂布液对基材的渗透过快,结果涂布液贯穿基材,有损锂离子二次电池隔板的均匀性。另外可知,涂布时的加工性低,使涂布工序作业效率降低。

[0156] 通过将实施例6和比较例2进行比较可知,COV(变异系数)超过12.0%,则基材发生

破裂缺陷,卷取的卷形态变差。比较例2中变异系数超过12.0%的原因是,由于以过强的压光线压来处理基纸,导致PET纤维结晶化推进,虽然比衍射强度为300cps/(g/m²)以上,但变异系数超过了12.0%。

[0157] 通过将实施例6与比较例3、4进行比较可知,如果比衍射强度低于300cps/(g/m²),COV(变异系数)超过12.0%,则基材的强度弱,涂布液的渗透容易推进,涂布时的加工性差,锂离子二次电池隔板的涂层强度也降低。在比较例3和4中,比衍射强度低于300cps/(g/m²)、COV(变异系数)超过12.0%的原因是,由于基材的热压光处理不充分,导致压光辊对基纸给予热的方法不均匀,PET纤维结晶化不充分,损害了结晶度的均匀性。

[0158] 由实施例6、8、9、10可知,在热压光处理时,通过调节压光辊的温度,可以使PET纤维的结晶化推进,比衍射强度增大,结果使基材的强度提高,涂布时的作业性也得到改善。

[0159] 通过将实施例6、8、9、10与比较例5进行比较可知,COV(变异系数)超过12.0%,则基材发生破裂缺陷,卷形态变差。另外可知,基材内发生不均匀的PET纤维彼此的粘结,导致涂布液对基材的部分性渗透得以推进,使涂布时的加工性变差。比较例5中,压光辊对基材过度施加热,因此结晶度的均匀性受损,结果导致COV(变异系数)超过12.0%。

[0160] 将实施例9、11与比较例6进行比较可知,即使在使用配合了PET纤维和PET纤维以外的其它纤维的基纸的情况下,当PET纤维的平均纤维直径为9.0μm以下,来自PET纤维的比X射线衍射强度为300cps/(g/m²)以上,COV(变异系数)为12.0%以下时,是强度优异的基材。COV(变异系数)超过12.0%的比较例6中,可知强度难以显现。认为比较例6中,PET纤维的含有率过少,因此PET纤维之间的结合力降低,强度难以显现。

[0161] 将实施例6、比较例2、4与实施例12-14进行比较可知,通过由树脂辊和加热的金属辊构成的压光装置进行热压光处理,与通过由加热的金属辊和加热的金属辊构成的压光装置进行热压光处理相比,可提供强度优异、破裂等缺陷少的基材。还可知,可高效率地制造来自PET纤维的比X射线衍射强度为300cps/(g/m²)以上、COV(变异系数)为12.0%以下的基材。

[0162] 将实施例6、8-10与实施例15-18进行比较也可知,通过由树脂辊和加热的金属辊构成的压光装置进行热压光处理,与通过由加热的金属辊和加热的金属辊构成的压光装置进行热压光处理相比,可提供强度优异、破裂等缺陷少的基材。另外,锂离子二次电池隔板的涂层强度大多优异,这认为是由于在设置涂层时,可以适当抑制涂布液对基材的渗透的原因。

[0163] 将实施例6、13与实施例19-21进行比较可知,通过进行两段处理(双压区)以上的热压光处理,使加热的金属辊与基材的表里面接触,可以高效率地提供强度优异、无缺陷的基材。特别是如实施例21所示,通过用由树脂辊和加热的金属辊构成的压光装置和由加热的金属辊和加热的金属辊构成的压光装置进行热压光处理,可以高效率地提供强度优异、缺陷少、卷形态优异的基材,以及涂层强度、操作性优异的锂离子二次电池隔板。

[0164] 产业实用性

[0165] 本发明的锂离子二次电池隔板用基材和锂离子二次电池隔板可适合地用于锂离子二次电池、锂离子聚合物二次电池等锂离子二次电池。