

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 9 月 23 日(23.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/106793 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/02 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0565 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/001861
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 16 日(16.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-064888 2009 年 3 月 17 日(17.03.2009) JP
特願 2009-065205 2009 年 3 月 17 日(17.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社巴川製紙所 (Tomoeagawa Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1048335 東京都中央区京橋一丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本武司 (HASHIMOTO, Takeshi) [JP/JP]; 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP). 戸塚博己 (TOTSUKA, Hiroki) [JP/JP]; 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP). 高畑正則 (TAKAHATA, Masanori) [JP/JP]; 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP).

高梨光吉 (TAKANASHI, Mitsuyoshi) [JP/JP]; 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP). 太田泰広 (OTA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP). 佐野一彦 (SANO, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP). 手塚大介 (TEZUKA, Daisuke) [JP/JP]; 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP).

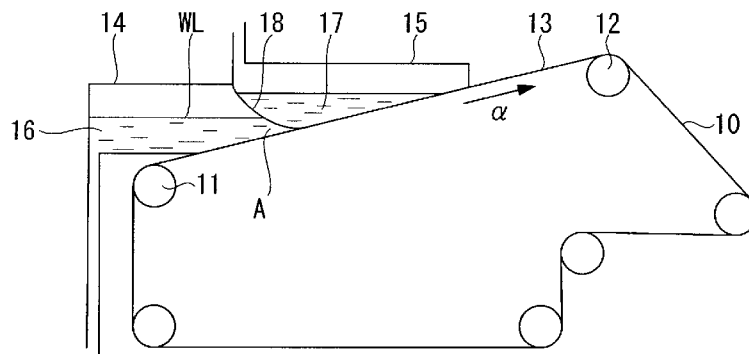
- (74) 代理人: 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,

[続葉有]

(54) Title: SEPARATOR FOR ELECTRICAL STORAGE DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用セパレータ及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a separator for an electrical storage device, which is obtained by laminating two or more fiber layers and characterized in that at least one of the fiber layers is a synthetic fiber layer that contains a synthetic fiber and a synthetic resin-based binder. Also disclosed is a method for producing the separator for an electrical storage device. Additionally disclosed are: a separator for an electrical storage device, which contains a thermoplastic synthetic fiber A, a heat-resistant synthetic fiber B, a natural fiber C and a synthetic resin-based binder; and a method for producing the separator for an electrical storage device.

(57) 要約: 本発明は、2層以上の繊維層を積層してなる蓄電デバイス用セパレータであって、該繊維層の少なくとも1層が合成繊維と合成樹脂系結着剤を含有する合成繊維層であることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ及びその製造方法を提供する。また、本発明は、熱可塑性合成繊維A、耐熱性合成繊維B、天然繊維Cおよび合成樹脂系結着剤を含有する蓄電デバイス用セパレータ及びその製造方法を提供する。



WO 2010/106793 A1



NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：蓄電デバイス用セパレータ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイス用セパレータに関するものであり、特に、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ又はアルミニウム電解コンデンサ用などの蓄電デバイス用セパレータ（以下、「セパレータ」という。）に関する。

本願は、２００９年３月１７日に、日本に出願された特願２００９－０６４８８８号、２００９年３月１７日に、日本に出願された特願２００９－０６５２０５号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、産業機器、民生機器に関わらず、電気・電子機器の需要増加及びハイブリッド自動車等の開発により、電子部品であるリチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサの需要が著しく増加している。これらの電気・電子機器は高容量化、高機能化が日進月歩で進行しており、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサにおいても高容量化、高機能化が要求されており、過酷な環境下での使用も増えている。

[0003] リチウムイオン二次電池及びポリマーリチウム二次電池は、活物質とリチウム含有酸化物とポリフッ化ビニリデン等のバインダーを１－メチルー２－ピロリドンで混合しアルミニウム製集電体上にシート化した正極と、リチウムイオンを吸蔵放出し得る炭素質材料とポリフッ化ビニリデン等のバインダーを１－メチルー２－ピロリドンで混合し銅製集電体上にシート化した負極と、ポリエチレンやポリプロピレン等により成る多孔質電解質膜とを、正極、電解質膜、負極の順に捲回もしくは積層した電極体に駆動用電解液を含浸し、アルミニウムケースにより封止した構造のものである。

- [0004] 電気二重層キャパシタは、活性炭と導電剤及びバインダーを混練したものをアルミニウム製正極、負極各集電体の両面に貼り付け、セルロース等により成るセパレータを介して捲回もしくは積層した電極体に駆動用電解液を含浸し、アルミニウムケースと封止体により梱包して短絡しないように正極リードと負極リードを封止体に貫通させ外部に引き出した構造のものである。
- [0005] アルミニウム電解コンデンサは、エッチングした後、化成処理を施して誘電体皮膜を形成したアルミニウム製正極箔と、エッチングされたアルミニウム製負極箔とを、セルロース等より成るセパレータを介して捲回もしくは積層した電極体に駆動用電解液を含浸し、アルミニウムケースと封止体により梱包して短絡しないように正極リードと負極リードを封止体に貫通させ外部に引き出した構造のものである。
- [0006] 従来、前記リチウムイオン二次電池及びポリマーリチウム二次電池のセパレータとしてはポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔質膜が使用されており、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサのセパレータとしては、セルロースパルプから成る紙や、セルロース繊維から成る不織布が使用されている。
- [0007] ところで、先述のような電子部品は高容量化、高機能化の要求がますます大きくなっている。高容量化するためには、充放電時の自己発熱もしくは異常充電時などの異常発熱に耐え得るための耐熱性、機械的強度、寸法安定性をもったセパレータが求められている。一方、高機能化の一つとして急速充放電特性の向上、高出力特性の向上、高温雰囲気下での使用等が求められており、セパレータには薄膜化、均一性の向上、耐熱性が強く要求されている。しかしながら、従来のセパレータでは、耐熱性が不十分であるばかりか、薄膜化により貫通孔が存在しやすくまた機械的強度が低下し、その結果、電極間で内部短絡を生じたり、均一性が不十分でイオンの移動が局所的に集中する部分が発生しやすく、信頼性の低下等の問題があった。また上述のリチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサには駆動用電解液に有機溶剤やイオン性液体

が使用されており、セルロース等のセパレータでは高温での長期耐久試験でかなり劣化してしまうという問題があった。

[0008] このようなセパレータの要求に対して、例えば、ポリオレフィンを延伸して作製される比較的透気度の値が高い微多孔樹脂フィルム（延伸膜）に針やレーザーで貫通孔を設けたものをセパレータとして使用することが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながら、このような微多孔樹脂フィルムは、それ単体で使用すると貫通孔があるが故に正極と負極とが短絡を起こしてしまう恐れがあった。また、シャットダウン温度以上のメルトダウン温度域において収縮しやすい性質を有しており、その結果、高温になった場合、電極間の短絡を起こしやすいという問題を有していた。

[0009] また、駆動用電解液中での熱劣化が少ない化学繊維を含有するセパレータを用いることにより、耐熱性を高め、高温使用時の寿命を長くすることが提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。この文献には、セパレータ中の化学繊維の配合割合が 10%程度で、残りはセルロース繊維等の繊維を使用することが可能であるとの記述がある。しかしながら、該セパレータは、有機溶剤やイオン性液体存在下の高温環境下では、セパレータの質量減少が起こることにより、強度、耐久性の劣化が起こりやすい。また、耐久性の高い化学繊維と、耐久性の低いセルロース繊維がランダムに抄造されているために、有機溶剤に対してセパレータの劣化が不均一に起こり、電流集中が起こりやすくなる。さらに、該セパレータの構造は単層構造であるがために、薄膜化した場合、内部短絡が発生しやすい。

[0010] また、別の文献として、内部短絡を防止するために、円網抄紙機を使用して 2 層以上の層を 1 層に抄き合わせることが提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。しかしながら、従来のは、すべての層が天然繊維で構成されているために、有機溶剤やイオン性液体存在下の高温環境下では、セパレータの質量減少により、強度、耐久性の劣化が起こり、製品特性を維持することができなくなるという問題があった。又、円網抄紙機で 1 層ずつ個別に抄造したものを張り合わせているために、層間に境界が生じ、イオンの移

動を阻害する原因ともなりやすい。

[0011] また、フィブリル化された天然繊維を湿式抄紙し、抄紙後、紙力増強剤を含浸塗布することにより薄膜化してセパレータを低抵抗化する方法が提案されている（例えば、特許文献4参照）。しかしながら、セルロース等の天然繊維のみからなるセパレータでは高温での長期耐久試験で放電容量の低下や膜厚の減少を伴う劣化を生ずる問題がある。

[0012] 従来のセパレータの製造方法には、ポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン系樹脂を材料とする従来のカード法や乾式不織布や織布とするスパンボンド法、セルロース等を材料とする湿式抄紙法がある。例えば、繊維長3～25mmの分割型複合繊維で形成した繊維ウェブに流体流を作用させる湿式製造法が提案されている（例えば、特許文献5参照）。しかしながら、分割型複合繊維で形成した繊維ウェブに流体流を作用させた場合、高圧にて流体を噴射し繊維を分割させる行為がピンホールのような貫通孔を生じさせ、電極間の内部短絡を生じさせていた。

また、フィブリル化された高分子と、フィブリル化された天然繊維を混抄もしくは積層する湿式抄紙法が提案されている（例えば、特許文献6参照）。しかしながら、フィブリル化された繊維は、繊維表面に空気を抱き込みやすく、不織布層に巻き込まれた泡に起因するピンホールが電極間の内部短絡等の欠陥を生じさせていた。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：国際公開WO 01/67536号公報

特許文献2：特開2002-367863号公報

特許文献3：特許第2892412号公報

特許文献4：特開平8-273984号公報

特許文献5：特開平8-273654号公報

特許文献6：特開2003-168629号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は、耐熱性、機械的強度、寸法安定性を有した薄膜化したセパレータで、イオン透過性に優れて低抵抗であり、且つ、電極間の短絡および自己放電がしにくく、しかも有機溶剤やイオン性液体存在下の高温環境下での長期使用後においても耐久性に優れる蓄電デバイス用セパレータ及びその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0015] 上記課題を解決するために、本発明の第1発明は、以下のものを提供する。

(1) 2層以上の繊維層を積層してなる蓄電デバイス用セパレータであって、該繊維層の少なくとも1層が合成繊維と合成樹脂系結着剤を含有する合成繊維層であることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。

(2) 前記合成樹脂系結着剤が、カルボキシメチルセルロース及びスチレンーブタジエンゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする前記(1)に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(3) 前記合成樹脂系結着剤が、熱処理で融着していることを特徴とする前記(1)～(2)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(4) 前記合成繊維が、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド及びポリアリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(5) 前記合成繊維の繊維径が $5\mu\text{m}$ 以下、繊維長が 10mm 以下であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(6) 前記2層以上の繊維層が、2つ以上のヘッドを有する傾斜ワイヤー抄紙機を用い、抄紙ネット上で重ねて抄き合わせてなることを特徴とする前記

(1) ~ (5) のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(7) 前記2層以上の繊維層が、第1のフローボックス内の吃水線と抄紙ネットとの交差部近傍に第2のフローボックス下部が位置する構造を持つ複数層を同時に形成できる多槽傾斜型湿式抄紙機を使用し、抄紙ネット上で重ねて抄き合わせてなることを特徴とする前記(1) ~ (6) のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(8) 前記蓄電デバイスが、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサのいずれかであることを特徴とする前記(1) ~ (7) のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(9) 噴霧塗布により、合成樹脂系結着剤を乾燥状態の繊維層または湿紙状態の繊維層に塗布して前記(1) ~ (8) に記載のいずれかの蓄電デバイス用セパレータを得る工程を含む、蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

本発明の第2発明は、以下のものを提供する。

(10) 熱可塑性合成繊維A、耐熱性合成繊維B、天然繊維Cおよび合成樹脂系結着剤を含有する、蓄電デバイス用セパレータ。

(11) 前記合成樹脂系結着剤が、カルボキシメチルセルロース及びスチレンーブタジエンゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする前記(10)に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(12) 前記合成樹脂系結着剤が、熱処理で融着していることを特徴とする前記(10) ~ (11) のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(13) 前記熱可塑性合成繊維Aが、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、全芳香族ポリアリレート、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする前記(10) ~ (12) のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(14) 前記耐熱性合成繊維Bが、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド及びポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる群から選ばれた少なくとも1種を含

むことを特徴とする前記（１０）～（１３）のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

（１５）前記熱可塑性合成繊維Ａが２５～５０質量％、前記耐熱性合成繊維Ｂが６０～１０質量％および前記天然繊維Ｃが１５～４０質量％の配合比率からなることを特徴とする前記（１０）～（１４）のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

（１６）前記熱可塑性合成繊維Ａの繊維径が５μm以下で、繊維長が１０mm以下であることを特徴とする前記（１０）～（１５）のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

（１７）前記耐熱性合成繊維Ｂが、繊維径が１μm以下であって、且つ、繊維長が１０mm以下にフィブリル化されていることを特徴とする前記（１０）～（１６）のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

（１８）前記天然繊維Ｃが、繊維径が１μm以下、繊維長が３mm以下にフィブリル化されている溶剤紡糸セルロースであることを特徴とする前記（１０）～（１７）のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

（１９）前記耐熱性合成繊維Ｂ及び天然繊維Ｃがフィブリル化され、前記熱可塑性合成繊維Ａと、前記フィブリル化された耐熱性合成繊維Ｂ及び前記フィブリル化された天然繊維Ｃからなる群から選ばれる少なくとも一種の繊維との絡み合いにより構成されていることを特徴とする前記（１０）～（１８）のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

（２０）前記蓄電デバイス用セパレータの膜厚が、６０μm以下であることを特徴とする前記（１０）～（１９）のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

（２１）前記蓄電デバイス用セパレータの密度が０．２～０．７g/cm³であることを特徴とする前記（１０）～（２０）のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

（２２）前記蓄電デバイス用セパレータの透気度が１００秒／１００ml以下であることを特徴とする前記（１０）～（２１）のいずれかに記載の蓄電

デバイス用セパレータ。

(23) 前記蓄電デバイスが、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサのいずれかであることを特徴とする前記(10)～(22)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(24) 噴霧塗布により、合成樹脂系結着剤を乾燥状態の繊維層または湿紙状態の繊維層に塗布して前記(10)～(23)に記載のいずれかの蓄電デバイス用セパレータを得る工程を含む、蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明は、抄紙後の乾燥状態のセパレータに合成樹脂系結着剤を塗布後、あるいは、湿紙状態のセパレータに合成樹脂系結着剤を塗布後、該結着剤を熱処理で融着させることにより繊維間の結合が強化されるため、突き刺し強度が向上し、さらに、融着した合成樹脂系結着剤により繊維同士が固着されるため、膜厚方向(Z軸方向)の押し潰し強度が向上し、耐ショート性に優れたセパレータを提供することができる。

[0017] また、繊維が合成樹脂系結着剤により被覆されるため、有機溶剤やイオン性液体、更には高温条件に対する耐久性が高くなり、長期間高温雰囲気下で使用され続けても劣化しにくい高温長期使用時の耐久性に優れたセパレータを提供することができる。

本発明のセパレータは、耐熱性、機械的強度、寸法安定性を有した薄膜化したセパレータで、イオン透過性に優れて低抵抗であり、且つ、電極間の短絡防止も自己放電の抑制も優れており、しかも有機溶剤やイオン性液体存在下での高温長期使用後の耐久性に優れている。従って、本発明のセパレータは、蓄電デバイス用、特に、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサ用として好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明にかかる多槽傾斜型湿式抄紙機の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の第1発明の蓄電デバイス用セパレータは、2層以上の繊維層を積層してなるセパレータであって、かつ、該繊維層の少なくとも1層が合成繊維及び合成樹脂系結着剤を含有する合成繊維層であることを特徴とする。

[0020] 合成樹脂系結着剤としては、エチレンープロピレンージエン三元共重合体、アクリロニトリルーブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエンゴム（SBR）あるいはカルボキシメチルセルロース（CMC）などから選択される少なくとも1種を用いることができるが、水溶液エマルジョンが市販されているスチレンーブタジエンゴム（SBR）あるいは水溶性のカルボキシメチルセルロース（CMC）が、セパレータ中に有機溶剤が残留しないため特に好ましい。

[0021] 合成樹脂系結着剤は、繊維100質量部に対して5質量部から200質量部塗布することが好ましく、特に好ましくは、10質量部から150質量部である。5質量部未満では、本発明の効果が発現しにくく、200質量部超では合成樹脂系結着剤により空孔が埋まりセパレータがフィルム化してしまう。

結着剤を混合あるいは塗布する時に用いる溶媒として、非水溶媒または水溶液のいずれも使用できる。非水溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなどを使用できる。一方、水溶液には、分散剤、増粘剤などを加えて用いることができる。

[0022] 本発明に使用される合成繊維は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド、ポリアリレートから選ばれた樹脂よりなるものが好ましく使用されるが、必ずしもこれらに限定されるものではなく、耐熱性が高く、駆動用電解液に用いる有機溶剤やイオン性液体に対して溶解しないものであれば、いずれのものも用いることができる。該合成繊維を含有する合成繊維層を積層することによって、有機溶剤やイオン性液体に対する耐久性が高くなり、長期間高温雰囲気下で使用され続けても劣化しにくくなる。

[0023] 本発明において、前記合成繊維を含有する合成繊維層、およびその合成繊維層と積層される繊維層に用いられる他の繊維は、前記合成繊維の中から選択しても良く、また、前記以外の他の合成繊維あるいは天然パルプからなるセルロース繊維等のいずれも用いることができる。これらの合成繊維およびセルロース繊維等は、電解液の保持性を良くするため、また、均一な繊維層を形成するために叩解可能であることが好ましい。

[0024] 本発明において、合成繊維の繊維径は $5\mu\text{m}$ 以下、繊維長は 10mm 以下が好ましく、特に好ましくは繊維径が $3\mu\text{m}$ 以下、繊維長が 3mm 以下である。繊維径が $5\mu\text{m}$ を超えた場合または繊維長が 10mm を超えた場合は、薄膜化した際に貫通孔ができる可能性が高くなり、内部短絡の原因となりやすい。

本発明において、合成繊維層の細孔径は、バブルポイント法による平均孔径が $0.1\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ の範囲である。平均孔径が $0.1\mu\text{m}$ より小さいと、イオン伝導性が低下し、内部抵抗が高くなりやすい。また、セパレータの製造の際に水が抜けにくいため、製造しにくくなる。 $15\mu\text{m}$ を超えると、薄膜化した場合に内部短絡を生じやすくなる。尚、バブルポイント法による孔径の測定は、西華産業社製のポロメーターを使用すればよい。

[0025] 本発明のセパレータの厚さは、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。セパレータの厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、電気化学素子の薄型化になりにくく同時に、一定のセル体積に入れられる電極材の量が少なくなり、容量が小さくなってしまふばかりでなく、抵抗が高くなり好ましくない。

また、本発明のセパレータの密度は、 $0.20\text{ g/cm}^3 \sim 0.75\text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。 0.20 g/cm^3 未満であると、セパレータの空隙部分が過多となり、短絡の発生や、耐自己放電性が悪化しやすいなどの不具合を生じやすい。一方、密度が 0.75 g/cm^3 より大きいと、セパレータを構成する材料の詰まり方が過多となるために、イオン移動が阻害され抵抗が高くなりやすい。

[0026] 本発明のセパレータの空隙率は、 $30\% \sim 90\%$ の範囲にあることが、短絡を防止することと抵抗が高くなるのを抑えることを両立させるために好ましい。ここでいう空隙率は、坪量 M (g/cm^2)、厚さ T (μm)、密度 D (g/cm^3)を用いて次式により求められる。

$$\text{空隙率}(\%) = [1 - (M/T)/D] \times 100$$

[0027] 以上説明したように、本発明のセパレータは、繊維層を2層以上積層した積層構造を有し、かつ、少なくとも1層が上記した耐熱性を有する合成繊維を含有する合成繊維層からなり、合成樹脂系結着剤を含有しているため、高温雰囲気下での有機溶剤やイオン性液体に劣化しにくく、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサなどの蓄電デバイスに好適に使用することができる。なお、本発明のセパレータを用いて蓄電デバイスを作製する場合、正極、負極、電解液など電気化学素子を構成する材料は、従来周知のものなら如何なるものでも使用することができる。

[0028] 次に、本発明のセパレータの製造方法について説明するが、これのみに限定されるものではなく、他の方法でも本発明のセパレータを製造することは可能である。

[0029] 先ず、繊維径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、繊維長 10 mm 以下に裁断もしくは叩解された

1種類以上の合成繊維を、水に分散する。本発明に用いる繊維は、非常に微細なために離解工程では均一に分散しにくいいため、パルパーやアジテータのような分散装置や、超音波分散装置を用いることによって、良好な分散が可能である。また、この分散工程で使用する水は、イオン性不純物をできるだけ少なくするために、イオン交換水を用いた方が好ましい。次に、上記と同一の合成繊維又は異種繊維を上記とは別のパルパーやアジテータのような分散装置で水に分散する。叩解は、一般的な叩解機であるボールミル、ビーター、ランペルミル、PFIミル、SDR（シングルディスクリファイナー）、DDR（ダブルディスクリファイナー）、高圧ホモジナイザー、ホモミキサー、あるいはその他のリファイナー等を使用して叩解することができる。

[0030] 上記で得られた繊維の分散体を、長網式、短網式、円網式、傾斜式などの湿式抄紙機を適用し、抄造する。連続したワイヤーメッシュ状の脱水パートで脱水する。湿式抄紙機の中で、2つのヘッドを有する傾斜ワイヤー抄紙機を用いると、2層以上の繊維層を重ね抄き合わせする場合、繊維層間の境界もできにくく、また、ピンホールのない均一なセパレータが得られる。重ね抄き合わせした後、多筒式やヤンキー式ドライヤー等の乾燥パートを通すことによって乾燥状態のセパレータを得ることができる。この抄紙後の乾紙状態のセパレータに目標強度に応じて希釈した合成樹脂系結着剤溶液を含浸塗布する。塗布方式としてはダイレクトロールコーター、ディップコーター、スプレーコーター、キッスロールコーター等の塗布方式で浸漬され、多筒式やヤンキー式ドライヤー等の乾燥パートを通すことによって乾燥させて、セパレータを製作する。

[0031] なお、合成樹脂系結着剤溶液の含浸塗布は、セパレータが湿紙状態のワイヤーパート上あるいはフェルト又はカンバス上、あるいは、濾水、通気性の良いキャリアー上で噴霧塗布することがより好ましい。乾燥状態のセパレータへの含浸塗布方式では、セパレータの紙断やシワが発生しやすい。従って、塗布方式としては噴霧塗布が好適である。

[0032] 特に、抄造方法として、第1のフローボックス内の吃水線と抄紙ネットと

の交差部近傍に第2のフローボックス下部が位置する構造を持つ複数層を同時に形成できる多槽傾斜型湿式抄紙機を使用し、抄紙ネット上で繊維層を重ねて抄き合わせてなる方法が、繊維層どうしの繊維が積層間で絡み合い剥離しがたくなっているので更に好ましい。また、多槽傾斜型湿式抄紙機で得られたセパレータは、繊維層間の境界もできにくく、ピンホールのない均一なセパレータが得られる。

[0033] このような多槽傾斜型湿式抄紙機としては、図1のような構成を有する。図1に示したように、抄紙ネット10は、複数のガイドローラーによって矢印 α 方向に走行される。ガイドローラー11からガイドローラー12の間の傾斜した抄紙ネット10を傾斜走行部13という。本発明においては、第1のフローボックス14内の吃水線WLと傾斜走行部13との交差部近傍Aに第2のフローボックス15の下部が位置する。該交差部近傍Aでは、第1のフローボックス14内の繊維を含む分散体16と第2のフローボックス15内の繊維を含む分散体17が、隔壁18を隔てて隣接している。交差部近傍Aにおける隔壁18と傾斜走行部13との間は、間隙を有し、抄紙ネット10の走行にともない第1のフローボックス14から流れ出された分散体16は、この間隙を通して第2のフローボックス15内の分散体17と混合されるものである。

[0034] 本発明の第2の発明の蓄電デバイス用セパレータは、熱可塑性合成繊維A（以下、「繊維A」という）、耐熱性合成繊維B（以下、「繊維B」という）、天然繊維C（以下、「繊維C」という）および合成樹脂系結着剤を含有する、蓄電デバイス用セパレータである。

[0035] 合成樹脂系結着剤としては、エチレンープロピレンージエン三元共重合体、アクリロニトリルーブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエンゴ

ム（ＳＢＲ）あるいはカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）などから選択される少なくとも１種を用いることができるが、水溶液エマルジョンが市販されているスチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）あるいは水溶性のカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）が、セパレータ中に有機溶剤が残留しないため特に好ましい。

[0036] 合成樹脂系結着剤は、繊維Ａ、Ｂ、Ｃの合計量１００質量部に対して５質量部から２００質量部含有させることが好ましく、特に好ましくは、１０質量部から１５０質量部である。５質量部未満では、本発明の効果が発現しにくく、２００質量部超では、合成樹脂系結着剤により空孔が埋まりセパレータがフィルム化してしまう。

[0037] 合成樹脂系結着剤を混合あるいは塗布する時に用いる溶媒として、非水溶媒または水溶液のいずれも使用できる。非水溶媒として、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、Ｎ－Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなどを使用できる。一方、水溶液には、分散剤、増粘剤などを加えて用いることができる。

[0038] 本発明に使用される繊維Ａは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、全芳香族ポリアリレート等のポリエステル繊維、ポリエチレン、ポリプロピレンから選ばれた樹脂よりなる繊維が好ましく使用される。

繊維Ｂは、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールから選ばれた少なくとも１種であればよく、２種以上を使用してもよい。繊維Ｂは、駆動用電解液に用いる有機溶剤やイオン性液体に対して溶解せず、微細繊維にフィブリル化することができる。

[0039] セパレータに繊維Ｂを含有させることによって、有機溶剤やイオン性液体、更には高温条件に対する耐久性が高くなり、長期間高温雰囲気下で使用し

続けても劣化しにくくなる。又、フィブリル化した繊維Bを使用することによって、ピンホールが発生しにくくなるため、短絡防止に優れたセパレータとなる。

[0040] 本発明を構成する繊維Cとしては、例えば、綿、麻、ケナフ、バナナ、パイナップル、羊毛、絹、アンゴラ、カシミア、レーヨン、キュプラ、ポリノジック、溶剤紡糸セルロース等を使用することができる。繊維Cを構成する材料は1種でもよいし、2種以上であってもよい。これらの材料を使用したセパレータは、電解液の含浸性が向上する。本発明においては繊維Cとして、微細繊維にフィブリル化したものを使用することが好ましく、特に、フィブリル化された溶剤紡糸セルロースを使用することが好ましい。フィブリル化された溶剤紡糸セルロースは、電解液の含浸性に優れ、又、繊維の絡み合いも十分であることから、機械的強度にも優れたセパレータとなる。

[0041] 本発明において、繊維Aの繊維径は $5\mu\text{m}$ 以下、繊維長は 10mm 以下が好ましく、特に好ましくは繊維径が $3\mu\text{m}$ 以下、繊維長が 7mm 以下である。繊維径が $5\mu\text{m}$ 未満、繊維長が 10mm 超になると、薄膜化した際に貫通孔ができる可能性が高くなり、内部短絡の原因となりやすい。

[0042] 本発明において、フィブリル化された繊維Bの繊維径は $1\mu\text{m}$ 以下、繊維長は 10mm 以下が好ましく、特に好ましくは繊維長が 1mm 以下である。繊維径が $1\mu\text{m}$ 超、繊維長が 10mm 超になると、薄膜化した際に貫通孔ができる可能性が高くなり、内部短絡の原因となりやすく、繊維同士の絡み合いが弱くなり、機械的強度が弱くなる傾向にある。

本発明において、フィブリル化された繊維Cの繊維径は $1\mu\text{m}$ 以下、繊維長は 3mm 以下が好ましく、特に好ましくは繊維長が 1mm 以下である。繊維径が $1\mu\text{m}$ 超、繊維長が 3mm 超になると、薄膜化した際に貫通孔ができる可能性が高くなり、内部短絡の原因となりやすく、繊維同士の絡み合いが弱くなり、機械的強度が弱くなる傾向にあり、且つ電解液の含浸性も十分に得られない。

[0043] 本発明において、繊維A、繊維Bおよび繊維Cは、全繊維中、下記の配合

比であることが好ましい。

すなわち、繊維Aはセパレータを構成する全繊維の25～50質量%の範囲で混合されていることが好ましい。25質量%未満であると、セパレータのZ軸方向につぶれにくい効果（スペーサー効果）を十分に発揮できず、圧縮により短絡が発生しやすくなる。50質量%超になると、空隙率の低下や孔を塞いでしまい、内部抵抗の増大に繋がる。又、熱可塑性ということで、高温時に不安定になり、耐久性の低下にも繋がる。更に、セパレータ中のフィブリル化された微細繊維の量が50質量%未満になってしまい、セパレータの孔径を制御することができず、内部短絡を起こす結果となる。

[0044] また、繊維Bは、セパレータを構成する全繊維の60～100質量%の範囲で混合されていることが好ましい。100質量%未満であるとフィブリル化された微細繊維の量が足りず、セパレータの孔径を制御することができず、内部短絡を起こす結果となる。60質量%超になると、フィブリル化された微細繊維の量が多すぎてセパレータが緻密に成りすぎ、その結果内部抵抗の増大に繋がる。

[0045] さらにまた、繊維Cはセパレータを構成する15～40質量%の範囲で混合されていることが好ましい。15質量%未満であると、繊維同士の絡み合いが弱くなり、機械的強度が弱くなる傾向にあり、且つ電解液の含浸性も十分に得られない。40質量%超になると、高温雰囲気条件下での有機溶剤やイオン性液体により耐久性の低下を招く。

[0046] 本発明において、合成樹脂系結着剤後の繊維層の細孔径は、バブルポイント法による平均孔径が0.1 μm ～15 μm であることが好ましく、より好ましくは0.1 μm ～5.0 μm の範囲である。平均孔径が0.1 μm より小さいと、イオン伝導性が低下し、内部抵抗が高くなりやすい。また、セパレータの製造の際に水が抜けにくいため、製造しにくくなる。15 μm を超えると、薄膜化した場合に内部短絡を生じやすくなる。尚、バブルポイント法による孔径の測定は、西華産業社製のポロメーターを使用すればよい。

本発明のセパレータの厚さは、60 μm 以下であることが好ましい。セパ

レータの厚さが $60\mu\text{m}$ を超えると、蓄電デバイスの薄型化に不利になると同時に、一定のセル体積に入れられる電極材の量が少なくなり、容量が小さくなってしまふばかりでなく、抵抗が高くなり好ましくない。

[0047] また、本発明のセパレータの密度は、 $0.2\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.7\text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。 $0.25\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.65\text{g}/\text{cm}^3$ であることがさらに好ましく、 $0.3\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.6\text{g}/\text{cm}^3$ であることが特に好ましい。 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると、セパレータの空隙部分が過多となり、短絡の発生や、耐自己放電性が悪化しやすいなどの不具合を生じやすい。一方、密度が $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ より大きいと、セパレータを構成する材料の詰まり方が過多となるために、イオン移動が阻害され抵抗が高くなりやすい。

[0048] 本発明のセパレータの透気度は、 $100\text{秒}/100\text{ml}$ 以下であることが好ましい。イオン伝導性を好適に維持することができる。なお、本発明のセパレータにおける透気度は、ガーレ透気度測定器を用いて測定した値をいう。

[0049] 以上説明したように、本発明のセパレータは、繊維A、繊維Bおよび繊維Cからなり、合成樹脂系結着剤を含有し、該結着剤が熱処理により融着しているため、突き刺し強度、膜厚方向（Z軸方向）の押し潰し強度、耐ショート性に、高温雰囲気下においても有機溶剤やイオン性液体に劣化しにくく、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、ポリマー電池及び電気二重層キャパシタなどの蓄電デバイスに好適に使用することができる。なお、本発明のセパレータを用いて蓄電デバイスを作製する場合、正極、負極、電解液など電気化学素子を構成する材料は、従来周知のものなら如何なるものでも使用することができる。

[0050] 次に、本発明のセパレータの製造方法について説明するが、これのみに限定されるものではなく、他の方法でも本発明のセパレータを製造することは可能である。

先ず、繊維径 $5\mu\text{m}$ 以下、繊維長 10mm 以下に裁断もしくは叩解された一種類以上の繊維Aと、繊維径 $1\mu\text{m}$ 以下、繊維長 3mm 以下にフィブリル

化された繊維Bと、繊維径1 μm 以下、繊維長3 mm以下にフィブリル化された繊維Cを水に分散する。水に投入する順序は決まっていない。本発明に用いる繊維は、非常に微細なために離解工程では均一に分散しにくいいため、パルパーやアジテータのような分散装置や、超音波分散装置を用いることによって、良好な分散が可能である。また、この分散工程で使用する水は、イオン性不純物をできるだけ少なくするために、イオン交換水あるいは純水を用いた方が好ましい。次に、上記と同一の合成繊維又は異種繊維を上記とは別のパルパーやアジテータのような分散装置で水に分散する。叩解は、一般的な叩解機であるボールミル、ビーター、ランペルミル、PFIミル、SDR（シングルディスクリファイナー）、DDR（ダブルディスクリファイナー）、高圧ホモジナイザー、ホモクサー、あるいはその他のリファイナー等を使用して叩解することができる。

[0051] 上記で得られた繊維の分散体を、長網式、短網式、円網式、傾斜式などの湿式抄紙機を適用し、抄造する。連続したワイヤーメッシュ状の脱水パートで脱水する。湿式抄紙機の中で、2つのヘッドを有する傾斜ワイヤー抄紙機を用いると、2層以上の繊維層を重ね抄き合わせする場合、繊維層間の境界もできにくく、また、ピンホールのない均一なセパレータが得られる。重ね抄き合わせした後、多筒式やヤンキー式ドライヤー等の乾燥パートを通すことによって、乾燥状態のセパレータを得ることができる。この抄紙後の乾紙状態のセパレータに目標強度に応じて希釈した合成樹脂系結着剤溶液を含浸塗布する。塗布方式としてはダイレクトロールコーター、ディップコーター、スプレーコーター、キッスロールコーター等の塗布方式で浸漬され、多筒式やヤンキー式ドライヤー等の乾燥パートを通すことによって乾燥させて、セパレータを製作する。

[0052] なお、合成樹脂系結着剤溶液の含浸塗布は、繊維の分散体を抄造した繊維層が湿紙状態のワイヤーパート上あるいはフェルト又はカンバス上、あるいは、濾水、通気性の良いキャリアー上で噴霧塗布することがより好ましい。乾燥状態のセパレータへの含浸塗布方式では、セパレータの紙断やシワが発

生しやすい。従って、塗布方式としては、噴霧塗布が好適である。

実施例

(実施例 1)

[0053] 繊維径 2.5 μm 、繊維長 6 mm のポリエチレンテレフタレート繊維をイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体 A を作製した。次に、繊維径 0.2 μm 、繊維長 0.6 mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドと、繊維径 0.5 μm 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースを質量比で 1 対 1 の割合で混合し、イオン交換水に 0.05 質量% の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体 B を作製した。

上記分散体 A を、JIS P8222 に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体 B を抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出し、上記乾燥繊維の合計質量 100 質量部に対し、乾燥後の塗布量が 20 質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布した後に、ヤンキードライヤーにて 130°C で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は 0.40 g/cm^3 、空隙率は 73%、セパレータの厚さは 30 μm であった。

(実施例 2)

[0054] 実施例 1 において、カルボキシメチルセルロース水溶液を SBR 水溶液エマルジョンに変更した以外は同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は 0.43 g/cm^3 、空隙率は 75%、セパレータの厚さは 32 μm であった。

(実施例 3)

[0055] 実施例 1 において、カルボキシメチルセルロース水溶液の乾燥後の噴霧塗布量を 10 質量部に変更した以外は同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は 0.40 g/cm^3 、空隙率は 73%、セパレータの厚さは 30 μm であった。

(実施例 4)

[0056] 実施例 1 において、カルボキシメチルセルロース水溶液の乾燥後の噴霧塗布量を 60 質量部に変更した以外は同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は 0.52 g/cm^3 、空隙率は 70%、セパレータの厚さは $33 \mu\text{m}$ であった。

(実施例 5)

[0057] 実施例 1 において、カルボキシメチルセルロース水溶液の乾燥後の噴霧塗布量を 150 質量部に変更した以外は同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は 0.55 g/cm^3 、空隙率は 69%、セパレータの厚さは $35 \mu\text{m}$ であった。

(実施例 6)

[0058] 繊維径 $2.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 6 mm のポリエチレンテレフタレート繊維をイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体 A を作製した。次に、繊維径 $0.2 \mu\text{m}$ 、繊維長 0.6 mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドと、繊維径 $0.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースを質量比で 1 対 1 の割合で混合し、イオン交換水に 0.05 質量% の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体 B を作製した。

[0059] 上記分散体 A を、JIS P8222 に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体 B を抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出し、ヤンキードライヤーにて 130°C で乾燥した後に、上記乾燥繊維の合計質量 100 質量部に対し、乾燥後の塗布量が 20 質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布し、ヤンキードライヤーにて 130°C で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は 0.40 g/cm^3 、空隙率は 73%、セパレータの厚さは $30 \mu\text{m}$ であった。

(実施例 7)

[0060] 繊維径 $2.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 6 mm のポリエチレンテレフタレート繊維と繊維径 $0.2 \mu\text{m}$ 、繊維長 0.6 mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドを質量比で 1 対 1 の割合で混合し、イオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体 E を作製した。次に、繊維径 $0.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースをイオン交換水に 0.05 質量% の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体 F を作製した。

[0061] 上記分散体 E を、JIS P 8222 に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体 F を抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出し、上記乾燥繊維の合計質量 100 質量部に対し、乾燥後の塗布量が 20 質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布した後に、ヤンキードライヤーにて 130°C で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は 0.39 g/cm^3 、空隙率は 74% 、セパレータの厚さは $30 \mu\text{m}$ であった。

(実施例 8)

[0062] 繊維径 $2.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 6 mm のポリエチレンテレフタレート繊維と繊維径 $0.8 \mu\text{m}$ 、繊維長 1.5 mm にフィブリル化されたポリフェニレンサルファイドを質量比で 1 対 1 の割合で混合し、イオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体 G を作製した。次に、繊維径 $0.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースをイオン交換水に 0.05 質量% の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体 H を作製した。

[0063] 上記分散体 G を、JIS P 8222 に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体 H を抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出し、上記乾燥繊維の合計質量 100 質量部に対し、乾燥後の塗布量が 20 質量部になるようにカル

ボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.44 g/cm³、空隙率は74%、セパレータの厚さは31 μmであった。

(実施例9)

[0064] 繊維径0.2 μm、繊維長0.6 mmにフィブリル化された、全芳香族ポリエステル繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Iを作製した。次に、繊維径0.5 μm、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースをイオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Jを作製した。

[0065] 上記分散体Iを、JIS P8222に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Jを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出し、上記乾燥繊維の合計質量100質量部に対し、乾燥後の塗布量が20質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.42 g/cm³、空隙率は73%、セパレータの厚さは29 μmであった。

(実施例10)

[0066] 繊維径0.2 μm、繊維長0.6 mmにフィブリル化された、全芳香族ポリエステル繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Kを作製した。次に、繊維径0.2 μm、繊維長0.6 mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドと、繊維径0.5 μm、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースを質量比で1対1の割合で混合し、イオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Lを作製した。

[0067] 上記分散体Kを、JIS P8222に規定する標準型手抄き装置を用い

て抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Lを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出し、上記乾燥繊維の合計質量100質量部に対し、乾燥後の塗布量が20質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.40 g/cm³、空隙率は73%、セパレータの厚さは34 μmであった。

(実施例11)

[0068] 繊維径0.5 μm、繊維長5 mmのポリエチレンテレフタレート繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Mを作製した。次に、繊維径0.2 μm、繊維長0.6 mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドと、繊維径0.5 μm、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースを質量比で1対1の割合で混合し、イオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Nを作製した。

[0069] 上記分散体Mを、JIS P8222に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Nを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出し、上記乾燥繊維の合計質量100質量部に対し、乾燥後の塗布量が20質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.41 g/cm³、空隙率は73%、セパレータの厚さは29 μmであった。

(実施例12)

[0070] 繊維径2.5 μm、繊維長6 mmのポリエチレンテレフタレート繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Pを作製した。次に、繊維径0.2 μm、繊維長0.6 mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドと、繊維径0.5 μm、繊維長1 mm

mにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースを質量比で1対1の割合で混合し、イオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Qを作製した。

[0071] 上記分散体Pを、JIS P8222に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Qを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出し、上記乾燥繊維の合計質量100質量部に対し、乾燥後の塗布量が20質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.41 g/cm³、空隙率は73%、セパレータの厚さは19 μmであった。

(実施例13)

[0072] 繊維径2.5 μm、繊維長6 mmのポリエチレンテレフタレート繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Rを作製した。次に、繊維径0.6 μm、繊維長1.5 mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドをイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Sを作製した。さらに、繊維径0.5 μm、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースをイオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Tを作製した。

[0073] 上記分散体Rを、JIS P8222に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Sを抄造した。その後、該シート上に分散体Tを抄造した。得られた湿体シートを手抄き装置から取り出し、上記乾燥繊維の合計質量100質量部に対し、乾燥後の塗布量が20質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.40 g/cm³、空隙率は73%、

セパレータの厚さは $35\mu\text{m}$ であった。

(実施例 14)

[0074] 繊維径 $2.5\mu\text{m}$ 、繊維長 6mm のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維と、繊維径 $0.2\mu\text{m}$ 、繊維長 0.6mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維と、繊維径 $0.5\mu\text{m}$ 、繊維長 1mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維を、各々 $25:60:15$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量%の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、分散体Uを作製した。

[0075] 上記分散体Uを、図1の多槽傾斜型湿式抄紙機における第1のフローボックス14と第2のフローボックス15の両者に供給し、抄紙ネット10を走行させ傾斜走行部13に各フローボックスから流し出した。このように、同一繊維組成の繊維層を順次積層させた湿体シートを抄造し、フェルト上で、上記乾燥繊維の合計質量 100 質量部に対し、乾燥後の塗布量が 20 質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布した後に、ヤンキードライヤーにて 130°C で乾燥して厚さ $20\mu\text{m}$ 、密度は $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ 、空隙率は 70% のピンホールのないセパレータを得た。

(実施例 15)

[0076] 繊維径 $2.5\mu\text{m}$ 、繊維長 6mm のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維をイオン交換水に 0.05 質量%の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、分散体Vを作製した。繊維径 $0.2\mu\text{m}$ 、繊維長 0.6mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維と、繊維径 $0.5\mu\text{m}$ 、繊維長 1mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維を、各々 $80:20$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量%の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、分散体Wを作製した。

[0077] 上記分散体Vを、図1における多槽傾斜型湿式抄紙機の第1のフローボックス14に供給し、上記分散体Wを第2のフローボックス15に供給した。次に抄紙ネット10を走行させ傾斜走行部13に各フローボックスから分散体を流し出した。このように、繊維種の異なる繊維層を順次積層させた湿体

シートを抄造し、フェルト上で、上記乾燥繊維の合計質量 100 質量部に対し、乾燥後の塗布量が 20 質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布した後に、ヤンキードライヤーにて 130℃で乾燥して厚さ 20 μm 、密度は 0.45 g/cm^3 、空隙率は 69%のピンホールがなく、表裏で繊維種の異なるセパレータを得た。

[0078] (比較例 1)

繊維径 2.5 μm 、繊維長 6 mmのポリエチレンテレフタレート繊維をイオン交換水に 0.05 質量%の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体 A を作製した。次に、繊維径 0.2 μm 、繊維長 0.6 mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドと、繊維径 0.5 μm 、繊維長 1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースを質量比で 1 対 1 の割合で混合し、イオン交換水に 0.05 質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体 B を作製した。

[0079] 上記分散体 A を、JIS P8222に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体 B を抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて 130℃で乾燥して比較用セパレータを得た。

得られた比較用セパレータの物性は、密度は 0.40 g/cm^3 、空隙率は 73%、厚さは 30 μm であった。

[0080] (比較例 2)

繊維径 0.5 μm 、繊維長 1 mmにフィブリル化された合成繊維ではない溶剤紡糸セルロースをイオン交換水に 0.05 質量%の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体 c を作製した。

上記分散体 c を、JIS P8222に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、目付量 6 g/cm^2 の湿紙シートを得た。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出し、上記乾燥繊維の合計質量 100 質量部に対し、乾燥後の塗布量が 20 質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布した後に、ヤンキードライヤーにて 130℃で乾燥して比

較用セパレータを得た。

得られた比較用セパレータの物性は、密度は 0.41 g/cm^3 、空隙率は74%、厚さは $32\text{ }\mu\text{m}$ であった。

実施例1～15及び比較例1～2で得られたセパレータにおいて下記評価を行い、セパレータとしての特性を評価した。なお、それぞれのセパレータについて、膜厚、密度、空隙率の物性値を表1に示す

[0081] [表1]

	膜厚 (μm)	密度 (g/cm^3)	空隙率 (%)
実施例 1	30	0.40	73
実施例 2	32	0.43	75
実施例 3	30	0.40	73
実施例 4	33	0.52	70
実施例 5	35	0.55	69
実施例 6	30	0.40	73
実施例 7	30	0.39	74
実施例 8	31	0.44	74
実施例 9	29	0.42	73
実施例 10	34	0.40	73
実施例 11	29	0.41	73
実施例 12	19	0.40	73
実施例 13	35	0.40	73
実施例 14	20	0.45	70
実施例 15	20	0.45	69
比較例 1	30	0.40	73
比較例 2	32	0.41	74

[0082] <電気二重層キャパシタの組み立てと放電容量および電圧保持性の評価>

実施例1～15及び比較例1～2のセパレータについて、正極、負極の電極を用いて電気二重層キャパシタを組み立てて、各々100個ずつ捲回型セルを作製した。なお、捲回型セルの作製においては、電極として電気二重層

キャパシタ用の活性炭電極（宝泉株式会社製）を用いた。また、電解液としてプロピレンカーボネートに、 1 mol/L となるようにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（キシダ化学株式会社製）を溶解したものをを用いた。

作製された捲回型セルについて、初期放電容量、2000時間試験後の放電容量、4000時間試験後の放電容量についてLCRメーターで測定した。また、各々のセルについて、2000時間試験後に2.5Vにて充電した後に、電気回路を開放して24時間後の保持電圧を調べた。なお、試験条件は、 80°C 、2.5V印加で行った。得られた結果を表2に示す。

[0083] [表2]

	初期 放電容量 (F)	2000時間後 放電容量 (F)	4000時間後 放電容量 (F)	保持電圧 (V)
実施例1	11.0	10.0	9.4	2.36
実施例2	10.9	10.0	9.3	2.39
実施例3	11.1	10.2	9.2	2.31
実施例4	10.8	9.9	9.1	2.29
実施例5	11.0	9.9	9.3	2.27
実施例6	10.7	10.0	9.4	2.26
実施例7	10.9	9.4	9.1	2.31
実施例8	10.8	9.7	8.6	2.29
実施例9	11.4	9.6	8.8	2.42
実施例10	11.3	9.8	8.7	2.42
実施例11	10.9	9.4	9.3	2.28
実施例12	11.1	9.5	9.5	2.27
実施例13	10.8	9.5	9.0	2.26
実施例14	11.0	9.3	8.5	2.41
実施例15	11.2	10.2	9.5	2.45
比較例1	10.0	9.0	7.4	2.36
比較例2	10.0	6.9	3.8	1.86

[0084] <セパレータの押し潰し強度比較>

実施例1～15及び比較例1～2のセパレータを 170°C で 1 N/cm^2 の圧力で押し潰した後の厚さを測定した。得られた結果を表3に示す。

[0085]

[表3]

	膜厚 (μm)	
	初期	押潰後
実施例 1	3 0	3 0
実施例 2	3 0	3 0
実施例 3	3 0	3 0
実施例 4	3 0	2 9
実施例 5	3 0	3 0
実施例 6	3 0	2 9
実施例 7	3 0	3 0
実施例 8	3 0	2 9
実施例 9	3 0	3 0
実施例 1 0	3 0	2 9
実施例 1 1	3 0	2 9
実施例 1 2	1 9	1 8
実施例 1 3	3 5	3 3
実施例 1 4	2 0	1 9
実施例 1 5	2 0	2 0
比較例 1	3 0	2 5
比較例 2	3 2	2 6

[0086] 表2、表3の結果から明らかなように、本発明のセパレータを用いた電気二重層キャパシタは、80℃、2.5Vによる4000時間試験後も8.5F以上の十分な放電容量を維持し、且つ2.26V以上の電圧を保持しており、押し潰し強度もほぼ初期値を保持しており、優れた性能を有することが確認された。これに対して、比較例1及び2のセパレータを用いた電気二重層キャパシタは、放電容量の低下が大きく、著しく劣るものであった。また、比較例1及び2のセパレータは、押し潰し試験において、著しく膜厚を減少させていた。

以上の結果から、本発明のセパレータは、薄膜で、有機溶剤やイオン性液体存在下での高温環境下での耐久性に、非常に優れていることが判った。従

って、本発明のセパレータは、電気二重層キャパシタのような蓄電デバイスに好適に用いられ、電極間の短絡防止や自己放電の抑制に優れるものであった。

(実施例 16)

[0087] 繊維径 $2.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 6 mm のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維 A と、繊維径 $0.2 \mu\text{m}$ 、繊維長 0.6 mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維 B と、繊維径 $0.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 $25 : 60 : 15$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。

上記抄紙材料を、JIS P8222 に規定する標準型手抄き装置を用いて湿体シート（繊維層）を抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出し、上記乾燥繊維の合計質量 100 質量部に対し、乾燥後の塗布量が 20 質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布した後に、ヤンキードライヤーにて 130°C で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは $31 \mu\text{m}$ 、密度は 0.41 g/cm^3 、透気度は $8 \text{ 秒}/100 \text{ ml}$ であった。

(実施例 17)

[0088] 実施例 16 において、カルボキシメチルセルロース水溶液を SBR 水溶液エマルジョンに変更した以外は同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは $31 \mu\text{m}$ 、密度は 0.45 g/cm^3 、透気度は $8 \text{ 秒}/100 \text{ ml}$ であった。

(実施例 18)

[0089] 実施例 16 において、カルボキシメチルセルロース水溶液の乾燥後の噴霧塗布量を 10 質量部に変更した以外は同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは $30 \mu\text{m}$ 、密度は $0.$

40 g/cm³、透気度は12秒/100mlであった。

(実施例19)

[0090] 実施例16において、カルボキシメチルセルロース水溶液の乾燥後の噴霧塗布量を60質量部に変更した以外は同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは33 μm、密度は0.55 g/cm³、透気度は74秒/100mlであった。

(実施例20)

[0091] 実施例16において、カルボキシメチルセルロース水溶液の乾燥後の噴霧塗布量を150質量部に変更した以外は同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは32 μm、密度は0.63 g/cm³、透気度は82秒/100mlであった。

(実施例21)

[0092] 繊維径2.5 μm、繊維長6mmのポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維Aと、繊維径0.2 μm、繊維長0.6mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維Bと、繊維径0.5 μm、繊維長1mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維Cを、各々25:60:15の質量比率でイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。

上記抄紙材料を、JIS P8222に規定する標準型手抄き装置を用いて湿体シートを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出し、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥した後に、上記乾燥繊維の合計質量100質量部に対し、乾燥後の塗布量が20質量部になるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を噴霧塗布し、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは31 μm、密度は0.41 g/cm³、透気度は8秒/100mlであった。

(実施例 2 2)

[0093] 繊維径 $3.2\ \mu\text{m}$ 、繊維長 6mm のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維 A と、繊維径 $0.2\ \mu\text{m}$ 、繊維長 0.6mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維 B と、繊維径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、繊維長 1mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 $40:40:20$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、抄造、合成樹脂系結着剤の噴霧塗布及び乾燥処理を実施例 16 と同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは $49\ \mu\text{m}$ 、密度は $0.32\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、透気度は $15\text{秒}/100\text{ml}$ であった。

(実施例 2 3)

[0094] 繊維径 $2.5\ \mu\text{m}$ 、繊維長 6mm のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維 A と、繊維径 $0.8\ \mu\text{m}$ 、繊維長 1.5mm にフィブリル化されたポリフェニレンサルファイドからなる繊維 B と、繊維径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、繊維長 1mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 $30:30:40$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、抄造、合成樹脂系結着剤の噴霧塗布及び乾燥処理を実施例 16 と同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは $22\ \mu\text{m}$ 、密度は $0.45\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、透気度は $5\text{秒}/100\text{ml}$ であった。

(実施例 2 4)

[0095] 繊維径 $3\ \mu\text{m}$ 、繊維長 6mm のポリエチレン繊維からなる繊維 A と、繊維径 $0.2\ \mu\text{m}$ 、繊維長 0.6mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維 B と、繊維径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、繊維長 1mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 $50:30:20$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し

、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、抄造、合成樹脂系結着剤の噴霧塗布及び乾燥処理を実施例 16 と同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは $57\ \mu\text{m}$ 、密度は $0.36\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、透気度は $19\ \text{秒}/100\ \text{ml}$ であった。

(実施例 25)

[0096] 繊維径 $3\ \mu\text{m}$ 、繊維長 $6\ \text{mm}$ のポリエチレン繊維からなる繊維 A と、繊維径 $0.4\ \mu\text{m}$ 、繊維長 $1\ \text{mm}$ にフィブリル化された全芳香族ポリエステルからなる繊維 B と、繊維径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、繊維長 $1\ \text{mm}$ にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 $25:60:15$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、抄造、合成樹脂系結着剤の噴霧塗布及び乾燥処理を実施例 16 と同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは $32\ \mu\text{m}$ 、密度は $0.45\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、透気度は $11\ \text{秒}/100\ \text{ml}$ であった。

(実施例 26)

[0097] 繊維径 $2.5\ \mu\text{m}$ 、繊維長 $6\ \text{mm}$ のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維 A と、繊維径 $0.3\ \mu\text{m}$ 、繊維長 $1\ \text{mm}$ にフィブリル化されたポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる繊維 B と、繊維径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、繊維長 $1\ \text{mm}$ にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 $25:50:25$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、抄造、合成樹脂系結着剤の噴霧塗布及び乾燥処理を実施例 16 と同様にして本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは $38\ \mu\text{m}$ 、密度は $0.62\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、透気度は $42\ \text{秒}/100\ \text{ml}$ であった。

[0098] (比較例 3)

繊維径 2.5 μm 、繊維長 6 mm のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維 A と、繊維径 0.2 μm 、繊維長 0.6 mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維 B と、繊維径 0.5 μm 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 25 : 60 : 15 の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。

上記抄紙材料を、JIS P 8222 に規定する標準型手抄き装置を用いて湿体シートを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、何も処理しないでヤンキードライヤーにて 130°C で乾燥して比較用セパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは 30 μm 、密度は 0.41 g/cm^3 、透気度は 8 秒 / 100 ml であった。

[0099] (比較例 4)

繊維径 0.5 μm 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C をイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、抄造、合成樹脂系結着剤の噴霧塗布及び乾燥処理を実施例 16 と同様にして比較用のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは 35 μm 、密度は 0.41 g/cm^3 、透気度は 5 秒 / 100 ml であった。

[0100] (比較例 5)

繊維径 2.5 μm 、繊維長 6 mm のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維 A と、繊維径 0.5 μm 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 80 : 20 の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、抄造、合成樹脂系結着剤の噴霧塗布及び乾燥処理を実施例 16 と同様にして比較用のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、セパレータの厚さは 70 μm 、密度は 0.

32 g/cm³、透気度は39秒/100mlであった。

[0101] 実施例16～26及び比較例3～5で得られたセパレータにおいて下記評価を行い、蓄電デバイス用セパレータとしての特性を評価した。なお、それぞれのセパレータについて、繊維の配合割合、厚さ、密度、透気度の物性値を表4に示す。

[表4]

	配合割合（質量％）			樹脂含有量 （質量部）	厚さ （μm）	密度 （g/cm ³ ）	透気度 （秒/100ml）
	繊維A	繊維B	繊維C				
実施例16	25	60	15	20	31	0.41	8
実施例17	25	60	15	20	31	0.45	8
実施例18	25	60	15	10	30	0.40	12
実施例19	25	60	15	60	33	0.55	74
実施例20	25	60	15	150	32	0.63	82
実施例21	25	60	15	20	31	0.41	8
実施例22	40	40	20	20	49	0.32	15
実施例23	30	30	40	20	22	0.45	5
実施例24	50	30	20	20	57	0.36	19
実施例25	25	60	15	20	32	0.45	11
実施例26	25	50	25	20	38	0.62	42
比較例3	25	60	15	—	30	0.41	8
比較例4	—	—	100	20	35	0.41	5
比較例5	80	—	20	20	70	0.32	39

[0102] <電気二重層キャパシタの組み立てと高温長期試験中の放電容量の変化の評価>

実施例16～26及び比較例3～5のセパレータについて、正極、負極の電極を用いて電気二重層キャパシタを組み立てて、各々100個ずつ捲回型セルを作製した。なお、捲回型セルの作製においては、電極として電気二重層キャパシタ用の活性炭電極（宝泉株式会社製）を用いた。また、電解液としてプロピレンカーボネートに、1mol/Lとなるようにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（キシダ化学株式会社製）を溶解したものを用いた。

作製された捲回型セルの放電容量について、初期、2000時間試験後、4000時間試験後にそれぞれLCRメーターで測定し、高温長期試験後の放電容量の変化（低下）を評価した。なお、試験条件は、80℃、2.5V印加で行った。得られた結果を表5に示す。

[0103] [表5]

	放電容量 (F)		
	初期	2000時間後	4000時間後
実施例16	10.8	10.5	10.2
実施例17	10.7	10.5	10.3
実施例18	10.7	10.6	10.2
実施例19	11.0	10.6	10.4
実施例20	11.2	10.8	10.1
実施例21	10.9	10.4	9.9
実施例22	11.2	10.8	10.2
実施例23	10.9	10.4	9.8
実施例24	11.0	10.5	10.0
実施例25	11.1	10.9	10.7
実施例26	11.4	11.1	10.7
比較例3	9.8	9.5	9.2
比較例4	10.0	8.8	7.5
比較例5	10.2	9.2	内部短絡

[0104] 表5の結果から明らかなように、本発明のセパレータを用いた電気二重層キャパシタは、80℃、2.5V電圧印加試験の4000時間後も9.8F以上の十分な放電容量を維持していることが確認できた。これに対して、比較例3～5のセパレータを用いた電気二重層キャパシタは、放電容量の低下が大きく、特性が著しく劣るものであった。

[0105] <セパレータの押し潰し強度比較>

実施例16～26及び比較例3～5のセパレータを170℃で1N/cm²の圧力で押し潰した後の厚さを測定した。得られた結果を表6に示す。

[0106]

[表6]

	膜厚 (μm)	
	初期	押潰後
実施例 1 6	3 1	3 0
実施例 1 7	3 1	3 0
実施例 1 8	3 1	3 0
実施例 1 9	3 1	3 1
実施例 2 0	3 1	3 0
実施例 2 1	3 1	3 1
実施例 2 2	4 9	4 7
実施例 2 3	2 2	2 1
実施例 2 4	5 7	5 6
実施例 2 5	3 2	3 0
実施例 2 6	3 8	3 6
比較例 3	3 0	2 5
比較例 4	3 5	2 7
比較例 5	7 0	5 5

[0107] 表6の結果から明らかなように、本発明のセパレータを用いた電気二重層キャパシタは、押し潰し強度もほぼ初期値を保持しており、優れた性能を有

することが確認された。これに対して、比較例 3～5 のセパレータを用いた電気二重層キャパシタは、押し潰し試験において、著しく膜厚を減少させていた。

以上の結果から、本発明のセパレータは、薄膜で、有機溶剤やイオン性液体存在下での高温環境下での耐久性に、非常に優れていることが判った。従って、本発明のセパレータは、電気二重層キャパシタのような蓄電デバイスに好適に用いられ、電極間の短絡防止や自己放電の抑制に優れるものであった。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明のセパレータは、耐熱性、機械的強度、寸法安定性を有した薄膜化したセパレータで、イオン透過性に優れて低抵抗であり、且つ、電極間の短絡防止も自己放電の抑制も優れており、しかも有機溶剤やイオン性液体存在下での高温長期使用後の耐久性に優れている。

従って、本発明のセパレータは、蓄電デバイス用、特に、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサ用として好適に用いることができ、産業上有用である。

符号の説明

- [0109] 10 抄紙ネット
11 ガイドローラー
12 ガイドローラー
13 傾斜走行部
14 第1のフローボックス
15 第2のフローボックス
16 分散体
17 分散体
18 隔壁

請求の範囲

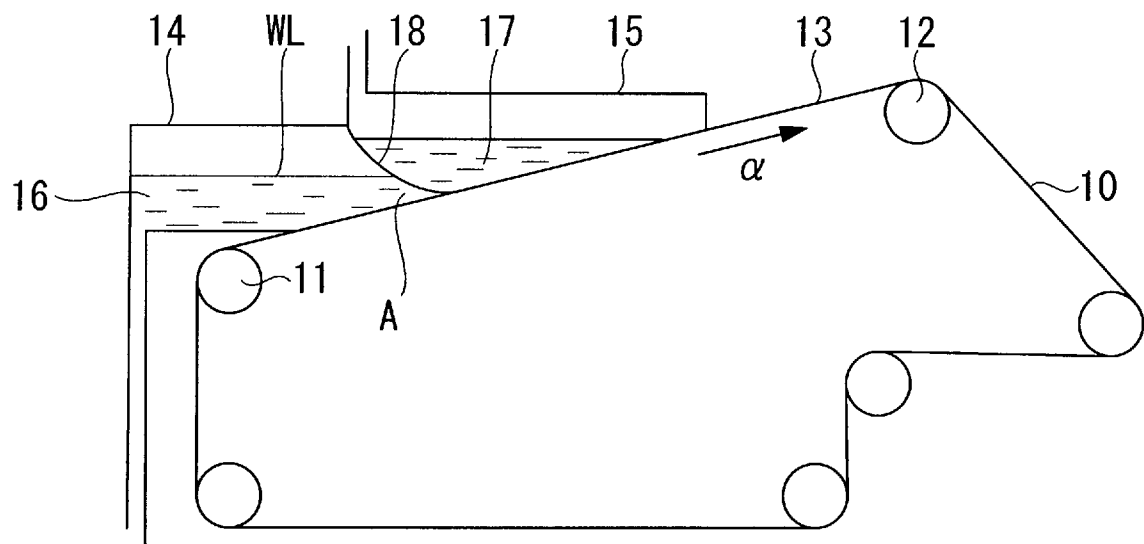
- [請求項1] 2層以上の繊維層を積層してなる蓄電デバイス用セパレータであって、該繊維層の少なくとも1層が合成繊維と合成樹脂系結着剤を含有する合成繊維層であることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項2] 前記合成樹脂系結着剤が、カルボキシメチルセルロース及びスチレンーブタジエンゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項3] 前記合成樹脂系結着剤が、熱処理で融着していることを特徴とする請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項4] 前記合成繊維が、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド及びポリアリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項5] 前記合成繊維の繊維径が5 μ m以下、繊維長が10mm以下であることを特徴とする請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項6] 前記2層以上の繊維層が、2つ以上のヘッドを有する傾斜ワイヤー抄紙機を用い、抄紙ネット上で重ねて抄き合わせてなることを特徴とする請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項7] 前記2層以上の繊維層が、第1のフローボックス内の吃水線と抄紙ネットとの交差部近傍に第2のフローボックス下部が位置する構造を持つ複数層を同時に形成できる多槽傾斜型湿式抄紙機を使用し、抄紙ネット上で重ねて抄き合わせてなることを特徴とする請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項8] 前記蓄電デバイスが、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサのいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の蓄電デバイス用セ

パレータ。

- [請求項9] 噴霧塗布により、合成樹脂系結着剤を乾燥状態の繊維層または湿紙状態の繊維層に塗布して請求項1乃至8に記載のいずれかの蓄電デバイス用セパレータを得る工程を含む、蓄電デバイス用セパレータの製造方法。
- [請求項10] 熱可塑性合成繊維A、耐熱性合成繊維B、天然繊維Cおよび合成樹脂系結着剤を含有する、蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項11] 前記合成樹脂系結着剤が、カルボキシメチルセルロース及びスチレンーブタジエンゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項12] 前記合成樹脂系結着剤が、熱処理で融着していることを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項13] 前記熱可塑性合成繊維Aが、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、全芳香族ポリアリレート、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項14] 前記耐熱性合成繊維Bが、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド及びポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項15] 前記熱可塑性合成繊維Aが25～50質量%、前記耐熱性合成繊維Bが60～10質量%および前記天然繊維Cが15～40質量%の配合比率からなることを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項16] 前記熱可塑性合成繊維Aの繊維径が5 μ m以下で、繊維長が10mm以下であることを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

- [請求項17] 前記耐熱性合成繊維Bが、繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であって、且つ、繊維長が 10mm 以下にフィブリル化されていることを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項18] 前記天然繊維Cが、繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以下、繊維長が 3mm 以下にフィブリル化されている溶剤紡糸セルロースであることを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項19] 前記耐熱性合成繊維B及び天然繊維Cがフィブリル化され、
前記熱可塑性合成繊維Aと、前記フィブリル化された耐熱性合成繊維B及び前記フィブリル化された天然繊維Cからなる群から選ばれる少なくとも一種の繊維との絡み合いにより構成されていることを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項20] 前記蓄電デバイス用セパレータの膜厚が、 $60\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項21] 前記蓄電デバイス用セパレータの密度が $0.2\sim0.7\text{g}/\text{cm}^3$ であることを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項22] 前記蓄電デバイス用セパレータの透気度が $100\text{秒}/100\text{ml}$ 以下であることを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項23] 前記蓄電デバイスが、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサのいずれかであることを特徴とする請求項10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項24] 噴霧塗布により、合成樹脂系結着剤を乾燥状態の繊維層または湿紙状態の繊維層に塗布して請求項10～23に記載のいずれかの蓄電デバイス用セパレータを得る工程を含む、蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/001861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G9/02, H01M2/16, H01M10/052, H01M10/0565

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-207333 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 22 July 2004 (22.07.2004), entire text (Family: none)	1-5, 8-24 6, 7
Y	JP 2008-186707 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), claim 5 (Family: none)	6
Y	JP 01-168988 A (Kabushiki Kaisha Saito Tekkosho), 04 July 1989 (04.07.1989), fig. 1 (Family: none)	7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2010 (08.06.10)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2010 (15.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G9/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G9/02, H01M2/16, H01M10/052, H01M10/0565

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-207333 A（三菱製紙株式会社）2004.07.22, 全文（ファミリーなし）	1 - 5, 8 - 2 4
Y		6, 7
Y	JP 2008-186707 A（株式会社巴川製紙所）2008.08.14, 請求項5（ファミリーなし）	6
Y	JP 01-168988 A（株式会社斎藤鉄工所）1989.07.04, 第1図（ファミリーなし）	7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小池 秀介

5 R

3 6 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 5