

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-508189

(P2016-508189A)

(43) 公表日 平成28年3月17日 (2016.3.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO 1 D 5/08 (2006.01)	DO 1 D 5/08 F	4 L O 3 5
DO 1 F 6/76 (2006.01)	DO 1 F 6/76 A	4 L O 4 5
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	5 E O 7 8
HO 1 G 11/52 (2013.01)	HO 1 M 2/16 L	5 H O 2 1
HO 1 G 9/02 (2006.01)	HO 1 G 11/52	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 91 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-549639 (P2015-549639)	(71) 出願人	508171804
(86) (22) 出願日	平成25年12月18日 (2013.12.18)		サビック グローバル テクノロジーズ
(85) 翻訳文提出日	平成27年8月14日 (2015.8.14)		ベスローテン フェンノートシャップ
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/076187		オランダ国4612 ビーエックス・ベル
(87) 国際公開番号	W02014/100213		ゲン・オブ・ゾーム, プラスティクスラー
(87) 国際公開日	平成26年6月26日 (2014.6.26)		ン 1
(31) 優先権主張番号	61/738,810	(74) 代理人	110001210
(32) 優先日	平成24年12月18日 (2012.12.18)		特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ピーターズ リチャード
(31) 優先権主張番号	61/808,924		アメリカ合衆国 マサチューセッツ ヒン
(32) 優先日	平成25年4月5日 (2013.4.5)		スデール スミス ロード 305
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ラビー ロイ マルティヌス アドリアヌ
(31) 優先権主張番号	61/808,927		ス
(32) 優先日	平成25年4月5日 (2013.4.5)		オランダ フェルドホーフェン デ ウイ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		レンブルグ 74
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 紡糸による高温溶融完全性電池セパレータ

(57) 【要約】

高温溶融完全性セパレータを調整するための方法であって、ポリマを、メカニカルスピニングプロセスおよびエレクトロスピニングプロセスの1つ以上により紡糸し、細繊維を製造する工程を含む、方法。

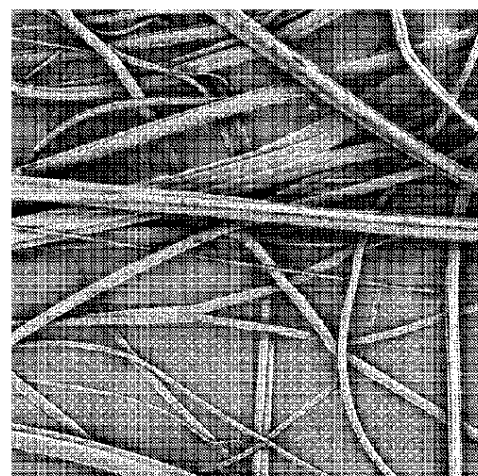


FIG. 13A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマを溶剤中に溶解させ、ポリマ溶液を提供する工程であって、前記ポリマはポリエーテルイミド、ポリ（アミド酸）、芳香族ポリアミド、ポリ（アミドイミド）およびポリフェニレンオキシドの 1 つ以上を含む工程、ならびに

前記ポリマ溶液をメカニカルスピニング法により紡糸して細繊維にする工程を含む方法。

【請求項 2】

ポリマを溶剤中に溶解させ、ポリマ溶液を提供する工程であって、前記ポリマは約 180℃より高いガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマ類を含む工程、ならびに

前記ポリマ溶液をメカニカルスピニング法により紡糸して細繊維にする工程を含む方法。

【請求項 3】

前記ポリマは、ポリエーテルイミド、ポリ（アミド酸）、芳香族ポリアミド、ポリ（アミドイミド）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンズイミダゾール、およびポリフェニレンオキシドの 1 つ以上を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ポリ（4-メチルペンテン）、ポリ（アミドイミド）、ポリオキシメチレン、ポリフタルアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、またはそれらのコポリマもしくはブレンドを含むポリマを溶融させる工程、ならびに

前記ポリマ溶融物をメカニカルスピニング法により紡糸して細繊維にする工程を含む方法。

【請求項 5】

前記メカニカルスピニングプロセス中の前記ポリマ溶融物の温度は約 200℃以上である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ポリマはポリエーテルイミドを含む、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリエーテルイミドは、パラフェニレンジアミン類に基づく構造単位を含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリマは、ポリエーテルイミド、ポリ（アミド酸）、およびポリフェニレンオキシドの 1 つ以上を含む、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記溶剤は、アセトン、クロロホルム、エタノール、イソプロパノール、メタノール、ブタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジクロロメタン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ジメチル、水、ベンゼン、スチレン、エチルベンゼン、ベンジルアルコール、1,4-ジオキサソラン、プロパノール、四塩化炭素、テトラクロロエチレン、シクロヘキサノール、ヘキサノール、ペンタン、シクロヘキサノール、シクロペンタン、塩化メチレン、フェノール溶剤、ピリジン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、N,N-ジメチルホルムアミド、二塩化エチレン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、ピロリドンに基づく溶剤、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、アセトニトリル、N-メチルモルホリン-N-オキシド、炭酸ブチレン、1,4-ブチロラクトン、炭酸ジエチル、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジオキサソラン、炭酸エチルメチル、ギ酸メチル、3-メチルオキサゾリジン-2-オン、プロピオン酸メチル、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、アニソール、イソホロン、キシレン、二硫化炭素、クロロベ

10

20

30

40

50

ンゼン、ジクロロベンゼン、硫酸、またはジクロロエタン、またはそれらの組み合わせを含む、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記メカニカルスピニングプロセスは、細繊維の調製に關与する遠心力を生成させて、前記ポリマ溶液を紡糸口金に通して、微細ゲージキャピラリーのアレイを用いて紡糸する工程を含む遠心力紡糸法を含む、請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記メカニカルスピニングプロセスは前記ポリマ溶液をアンチ溶剤媒質中に注入する工程を含むせん断溶液スピニング法を含む、請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 12】

前記ポリマ溶液は、沈殿中に細繊維を形成させるのに十分な圧力および流れ下で、前記アンチ溶剤媒質中に注入される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 13】

前記アンチ溶剤は、水、エチレングリコール、グリセロール、アセトン、クロロホルム、エタノール、イソプロパノール、メタノール、ブタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジクロロメタン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ジメチル、水、ベンゼン、スチレン、エチルベンゼン、ベンジルアルコール、1,4-ジオキサン、プロパノール、四塩化炭素、テトラクロロエチレン、シクロヘキサン、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサノン、シクロペンタン、塩化メチレン、フェノール溶剤、ピリジン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、N,N-ジメチルホルムアミド、二塩化エチレン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、ピロリドンに基づく溶剤、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、アセトニトリル、N-メチルモルホリン-N-オキシド、炭酸ブチレン、1,4-ブチロラクトン、炭酸ジエチル、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジオキソラン、炭酸エチルメチル、ギ酸メチル、3-メチルオキサゾリジン-2-オン、プロピオン酸メチル、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、アニソール、イソホロン、キシレン、二硫化炭素、クロロベンゼン、またはジクロロベンゼン、またはそれらの組み合わせを含む、請求項 11 ないし 12 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 14】

前記メカニカルスピニングプロセス中の前記ポリマ溶液の温度は、約 23℃から前記溶剤の約沸点の範囲にある、請求項 1 ないし 13 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 15】

前記ポリマ溶液の調製において使用される前記ポリマの量は、前記溶剤の量に基づき、約 2.5 wt %から約 35 wt %である、請求項 1 ないし 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

前記ポリマは約 14 cPから約 290,000 cPの粘度を有する、請求項 1 ないし 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

溶剤中に耐薬品性ポリマを含むポリマ溶液を提供する工程、ならびに
前記ポリマ溶液をエレクトロスピンニング法により紡糸して細繊維にする工程
を含む方法。

40

【請求項 18】

前記溶剤はフェノール溶剤、ヘキサフルオロイソプロパノール、ジクロロメタン、トリフルオロ酢酸、クロロホルム、テトラクロロエタン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ピロリドンに基づく溶剤、またはそれらの組み合わせを含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記耐薬品性ポリマは、前記溶剤中で約 1%から約 20%の重量対体積濃度を有する、請求項 17 ないし 18 のいずれかに記載の方法。

50

【請求項 20】

前記細繊維から繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、前記繊維に基づく構造は10以下のマクマリン数を有する、請求項17ないし19のいずれかに記載の方法。

【請求項 21】

前記細繊維から繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、前記繊維に基づく構造は、約30°以下の電解質接触角を有する、請求項17ないし20のいずれかに記載の方法。

【請求項 22】

溶剤またはアンチソルベント媒質中の前記細繊維をスラリーとして収集する工程をさらに含む、請求項1ないし21のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 23】

繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、前記繊維に基づく構造を形成する工程は、前記スラリーをウェットレイド不織製造プロセスに供する工程を含む、請求項22に記載の方法。

【請求項 24】

繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、前記繊維に基づく構造を形成する工程は、前記スラリーをドライレイド製造プロセスに供する工程を含む、請求項21ないし23のいずれかに記載の方法。

【請求項 25】

繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、前記繊維に基づく構造を形成する工程は、前記細繊維をコレクター上に収集させる工程を含む、請求項1ないし24のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 26】

前記コレクターは織ポリマ、不織基材、多孔性ポリマ基材、ポリエチレン細孔性基材、電池電極またはコンデンサ電極、またはそれらの組み合わせを含む、請求項25に記載の方法。

【請求項 27】

乾燥工程、溶剤中への分散工程、ドライレイドプロセス、ウェットレイドプロセス、製紙プロセス、乾式噴霧法、湿式噴霧法、熱処理、加圧処理、またはそれらの組み合わせにより、繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含む、請求項1ないし26のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 28】

前記細繊維から繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、そのプロセスは乾燥工程、ドライレイドプロセス、熱処理、加圧処理、またはそれらの組み合わせを含むことができる、請求項1ないし27のいずれかに記載の方法。

【請求項 29】

繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、前記繊維に基づく構造の多孔度は約10%から約90%の範囲にある、請求項1ないし28のいずれかに記載の方法。

【請求項 30】

繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、前記繊維に基づく構造は、約10μmから約200μmの厚さを有する、請求項1ないし29のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 31】

繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、前記繊維に基づく構造は、約10nmから約50μmの個々の平均直径を有する繊維を含む、請求項1ないし30のいずれかに記載の方法。

【請求項 32】

繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、前記繊維に基づく構造は約150℃の温度で約5%未満の変形を示す、請求項1ないし31のいずれかに記載の方法。

【請求項 33】

前記細繊維から繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、前記繊維に基づく構造

50

は約0.01 μmから約20 μmの範囲の平均細孔サイズを有する、請求項1ないし32のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紡糸による高温溶融完全性電池セパレータの技術に関する。

【背景技術】

【0002】

電池セルは典型的には正極および負極（カソードおよびアノード）ならびに液体電解質溶液（セパレータとして知られている薄い、多孔性フィルムにより分離されている）から構成される。セパレータは、電池において重要な役割を果たす。その主な機能は、短絡を防止するために2つの電極を互いに物理的に離して維持することである。したがって、セパレータは電気絶縁性でなければならない。同時に、セパレータは、セル充電および放電中に、回路を完成するために必要とされるイオン電荷キャリアの迅速な輸送を可能にしなければならない。セパレータは、固有イオン伝導（例えば固体電解質）により、あるいはセパレータを液体電解質で浸漬させることにより、イオンを伝導させる能力を有しなければならない。

10

【0003】

電池セパレータの高温溶融完全性（high temperature melt integrity）（HTMI）は、電池パックの安全性を確保するために重要な特性である。特定のには、高いセパレータHTMIは、追加的な安全余裕を提供するために重要である。例えば、電池パックが過充電または内部短絡による内部熱蓄積にさらされた場合、高いHTMIを有するセパレータはその完全性を維持し（形状および機械的の両方）、結果として、電極が互いに高温で接触することを防止する。

20

【0004】

リチウムイオン電池は、典型的には、ポリマ、より特定のには、ポリエチレン（PE）およびポリプロピレン（PP）から製造されたセパレータを使用し、これらは溶融加工技術により製造される。これらの型のセパレータは典型的には、高温で不十分な溶融完全性を有し、電解質溶液と不適合であり、すなわち、濡れ性がない。よって、溶融または溶液プロセスにより製造させることができる、改善されたHTMIを有する別のセパレータが必要である。

30

【0005】

ポリエーテルイミド類（例えばサウジアラビア基礎産業公社（Saudi Arabia Basic Industries Corporation）のULTEMブランドのポリエーテルイミド製品）は、電池セパレータ用途のための魅力的な材料であり、というのも、これらは優れた特性、例えば良好な電解質濡れ性、高い耐溶剤性、および典型的に200℃を超えるHTMIを合わせ持つからである。ポリフェニレンオキシド類はまた、HTMI電池セパレータに特に好適であり、HTMI値は典型的には200℃を超える。加えて、ポリイミド類もまた、HTMIセパレータのために使用するのに好適であり、それらは典型的には、ポリ（アミド酸）を加工処理して所望の形状因子とし、続いて熱処理してポリイミドを形成させることにより製造される。あるいは、芳香族ポリアミド類をHTMI電池セパレータとして使用することができる。

40

【0006】

従来のPPおよびPEセパレータは「乾式プロセス」または「湿式プロセス」のいずれかにより調製される。どちらのプロセスも所望の細孔構造を作製するための、ポリマの延伸、結晶化、およびアニーリングに依存する。ポリエーテルイミド類、ポリフェニレンオキシド類、およびポリ（アミド酸）類（ポリイミド類の前駆体）は典型的にはアモルファス樹脂であるので、これらの2つの従来のアプローチは、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンオキシド、またはポリイミドに基づくセパレータを製造するのに好適ではない。加えて、乾式および湿式プロセスでは比較的低い多孔度および高い曲路率となり、セパレー

50

タを通るリチウムイオン移動が制限され、例えば、比較的低い電力能力の電池セルとなってしまう。よって、ポリエーテルイミド類、ポリフェニレンオキシド類、およびポリ（アミド酸）類のようなアモルファス樹脂のために好適な膜調製プロセスが必要であり、この場合、このプロセスにより、電池セパレータの要求を満たす多孔性構造を調製することが可能になる。

【0007】

リチウムイオン電池の場合、ポリマセパレータフィルムは典型的には、PEおよび／またはPPに基づいている。多孔度は典型的には押し出しフィルムの一軸延伸により誘導され、このプロセスは、「乾式プロセス」として知られており、フィルムの押出加工、アニーリング、および延伸の間の複雑な相互作用に基づいている（例えば、米国特許第3, 558, 764号および5, 385, 777号を参照されたい）。「乾式プロセス」により、典型的には、開いた細孔構造および比較的均一な細孔サイズが得られる。しかしながら、延伸プロセスに伴い、「乾式プロセス」により、材料中で、非球形細孔および残留応力が誘発される。後者は典型的に、時間と共に、とりわけ高温でフィルムの変形（縮み）を引き起こす。多孔性構造を発達させるために、結晶化／結晶化度が延伸プロセス中に要求されるので、「乾式プロセス」による多孔性フィルムの調製は、半結晶ポリマのみに限定される。このプロセスによりかなり高い多孔度（30－50％）が可能になるが、実際の到達できる多孔度（例えば、通気性により測定される）はしばしばより低くなり、というのも、全ての細孔が互いに相互に連結されるとは限らないからである。

【0008】

あるいは、多孔度はポリマを低分子量の抽出可能物と予混合することにより誘導することができ、これは溶融物から冷却すると特定の構造を形成し、低分子量種の除去後、多孔性構造が残る（例えば、米国特許第7, 618, 743号、JP1988273651号、JP1996064194号、およびJP1997259859号を参照されたい）。このプロセスは、「湿式プロセス」として知られており、典型的には、ポリマ／抽出可能物の組み合わせを使用し、これは、押出加工プロセス中に混和されるが、冷却すると、相分離する。低分子量種の除去は、蒸発または抽出により達成することができる。追加の延伸（一軸または二軸）工程が、時として使用され、所望の細孔構造が作製される。「湿式プロセス」は典型的には、高い曲路率の、相互に連結された多孔性構造につながる。「湿式プロセス」による多孔性フィルムの調製は、比較的高い溶融強度を有するポリマ（例えば、超高分子量PE）に限定される。また、ここでは、実際の到達できる多孔度（例えば、通気性により測定される）はしばしば、総多孔度より低く、というのも、全ての細孔が互いに相互に連結されるわけではないからである。

【0009】

全ての場合において、セパレータフィルムの高い多孔度は、電池の充電および放電特性にとって有益であり、というのも、セルの体積抵抗率は典型的には、到達できるセパレータ多孔度と逆比例するからである。加えて、セパレータ細孔サイズは、確実に、それが電極間の電氣的障壁として機能するように十分小さい必要があり、細孔サイズは、好ましくは、アノードおよびカソード活性材料の粒子サイズ（典型的に数マイクロメートル）よりも小さい。また、細孔サイズ分布は好ましくは狭く、細孔は好ましくは均一に分布している。好ましくは、全ての細孔は、ある意味、フィルムの前側から後側まで連結されており、あるいは、言い換えれば、実際の到達できる多孔度は、総多孔度に等しい。これは、全ての細孔が電解質溶液到達可能であり、セパレータを通るイオン輸送に寄与することを意味する。リチウムイオン電池の場合、高曲路率のおよび相互に連結された細孔構造は長寿命電池にとって有益であり、というのも、急速充電または低温充電中のグラファイトアノードでのリチウム結晶の成長を抑制するからである。他方、開いた（低曲路率）および均一な細孔サイズ構造は、例えば、高電力密度電池のために急速充電および放電が要求される用途において有益である。

【0010】

「乾式プロセス」および「湿式プロセス」により調製されたセパレータよりも著しく多

く開いた細孔構造を有する電池セパレータは、紡糸プロセスおよび紡糸された繊維を織または不織ウェブに組織化することにより製造することができる。

【0011】

繊維の形態のポリマはまた、セパレータの用途（例えば、電解コンデンサ（electrolytical capacitor））において、または基材（例えば、燃料電池用途）のために有用である。加えて、サブミクロンまたは超ミクロン（supramicron）直径のいずれかを有する繊維から構成されるウェブは、内側インプラント（medial implant）、濾過膜、透析膜、水濾過膜、脱塩膜、ガス分離膜、病衣、絶縁紙および個人衛生品として適用することができる。また、ポリマ繊維から構成されるウェブは、例えば、他の繊維を基材上に紡糸することにより、または他のポリマまたは無機系でコーティングすることにより、さらなる機能化のための基材として機能することができる。加えて、ポリマ繊維は、基材を機能化するために有用であり得る。一例は極細繊維を細孔性ウェブ上に紡糸することとすることができる。

【0012】

従来の繊維製造技術、例えば、溶融紡糸、ウェブ紡糸、乾式紡糸、または乾式ジェット-湿式紡糸は、繊維を製造するために、ポリマ溶融物または溶液の、機械力によるノズルを通した押出加工、続いて、溶融物または溶液の固化を含む。これらの従来の繊維製造技術は典型的には、数マイクロメートルから数十マイクロメートルの範囲の直径を有する繊維を製造する。その結果として、そのような紡糸繊維を含む織または不織ウェブは、繊維直径がウェブの細孔サイズと対応するので、典型的にはリチウムイオン電池セパレータに適用するには大きすぎる細孔を含み、例えば、 $5\text{ }\mu\text{m}$ を超える（G. E. シモンズら、工業繊維および織物ジャーナル、2（1）、2007（G. E. Simmonds et al., Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2（1）、2007）を参照されたい）。この大きな細孔サイズにより、アノードおよびカソードの粒子が互いに向かって、大きな細孔を通して移動することが可能になり、内部短絡が引き起こされる。加えて、大きな繊維直径により、例えば、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄いセパレータを達成することが困難になる。例えば、米国特許第5,202,178号は0.5-3.5デニールの織度（繊維直径約 $8-20\text{ }\mu\text{m}$ ）を有する溶融紡糸ポリアミドを記載し、これらは、アルカリ電池セパレータとして適用可能であるが、リチウムイオン電池セパレータとしてはそうではない。サブマイクロメートル平均直径を有する微細ポリマ繊維を製造する様々な方法が、例えば、米国特許第4,044,404号、4,639,390号、4,842,505号、4,965,110号、5,522,879号、および6,106,913号で記載されており、ここでは、ポリマ溶融物またはポリマ溶液からの細繊維の形成は、典型的には圧力または静電力の適用に依存する。後者の方法は、エレクトロスピンニングとして一般に知られており、細繊維を調製するために群を抜いて最も使用される技術である。エレクトロスピンニング（エレクトロブローイング、溶融ブローイング、フラッシュ紡糸またはエアエレクトロスピンニングを含む）は、様々な形態のポリマ、例えばポリマ溶融物またはポリマ溶液に適用可能なことが知られている技術であり、この技術は数ナノメートルから何千ナノメートルまでの直径を有する繊維を製造することができる。そのような小さな繊維直径により、小さな細孔サイズと組み合わせられた高い多孔度を有するポリマウェブを製造することができ、従来の紡糸技術では実現できない新しい特性が提供される。エレクトロスピンニング法、セットアップ、処理条件および用途についての詳細が文献、例えば、例として下記において広く記載されている：ダシおよびレネカーによる「エレクトロスピンニングプロセスおよびエレクトロスピンニングされた繊維の適用」（J. 静電学、35、151-160（1995））（“Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers” by Doshi and Reneker（J. Electrostatics, 35, 151-160（1995）））、ハギによる「織物におけるナノ繊維のエレクトロスピンニング」（CRCプレス、Oct 31 2011）（“Electrospinning of Nanofibers in

10

20

30

40

50

Textiles” by Hagh (CRC Press, Oct 31 2011))、H. フォングによる「エレクトロスピンニング中に形成されたビーズナノ繊維」(ポリマ、40、4585-4592 (1999)) (“Beaded nanofibers formed during electrospinning” by H. Fong (Polymer, 40, 4585-4592 (1999))) ならびに米国特許第6,616,435号、6,713,011号、7,083,854号、および7,134,857号。

【0013】

エレクトロスピンニングを使用して多孔性ポリマウェブを製造するためのプロセスでは、ポリマ溶液を、微細な穴を通して(例えば、ニードルまたはノズル)、電場下で押し出し、溶液から溶剤を揮発または固化させ、これにより、あらかじめ決められた距離で配置されたコレクター表面上で繊維が形成する。このようにして得られたポリマウェブは、数ナノメートルから数千ナノメートルの直径を有する、繊維の積層された3次元ネットワーク構造であり、単位体積あたり大きな表面積を有する。したがって、これにより得られたポリマウェブは、典型的には、他の、従来の製造方法により製造されたものに比べ、総多孔度が優れており、低減された細孔サイズを有する。

【0014】

エレクトロスピンニングプロセスの主な利点は、ポリマウェブ内の繊維の直径、総ウェブ厚さ(すなわち、数マイクロメートルから数千マイクロメートル)および細孔のサイズを、プロセス条件を改変することにより、容易に制御することができることである。エレクトロスピンニングプロセスにおいて、例えば、ニードルのオリフィスに懸かっている液滴に高い電圧を適用すると起こる物理現象は「テイラーコーン」と呼ばれる。ここで、電荷力が、吊された溶液の表面張力を超えると、ストリームが、液滴をコレクターに向かって放出するために形成される。低分子量を有する有機溶液は、微細液滴にスプレーすることができる。しかしながら、その高い粘度およびレオロジー特性のために、ポリマ溶液は典型的には1つのストリームを形成し、これは、テイラーコーンから離れるにつれ、密に蓄積された電荷を有するいくつかのサブストリームに分割され、直径が低減される。微細ストリームの形状のポリマ溶液の大きな表面積は、ポリマ溶液の固化および溶剤の揮発を加速し、コレクターの表面上で半分絡んだ固体繊維を有するポリマウェブが形成する。

【0015】

エレクトロスピンニングプロセスの様々なパラメータの中には、印加電圧、オリフィスからコレクターまでの距離、溶液送達速度、ポリマ濃度、粘度、溶剤極性、溶液の表面張力、溶剤蒸発速度および溶液誘電率がある。したがって、印加電圧を調整せずに液体の放出量を著しく増加させると、所望のナノ繊維ではなく液滴が形成されることとなり、最終的に繊維が液滴と混合されたポリマウェブになってしまう。高すぎる電圧では放出されるポリマストリームが不安定で、制御できなくなってしまう。印加電圧の上昇または放出量の増加により、典型的には、テイラーコーンから排出されるストリームの直径が増加し、より大きな直径を有する繊維を有するポリマが形成される。よって、エレクトロスピンニングのための適正な処理条件を見出すことは、例えば、ヤオらにより記載されるように、容易ではないことが理解できる(ヤオら、膜科学ジャーナル、320(1-2)、2008、259-267ページ(Yao et al., Journal of Membrane Science, 320(1-2), 2008, Pages 259-267))。加えて、ポリマは溶剤中でよく溶解する必要がある、ここで、ポリマ/溶剤の組み合わせは、エレクトロスピンニングプロセスに好適なである必要がある(例えば、誘電率、蒸発速度、粘度、などにおいて)。

【0016】

エレクトロスピンニングプロセスは、チャージ力に大きく依存し、これは、従来の繊維製造プロセスに比べ大規模製造における不利点であり、というのも、ノズルからの放出量が、従来のプロセスに比べ、小さな直径を有する繊維を有するポリマウェブの製造では比較的小さいからである。ポリマ溶液がオリフィスまたはノズルからコレクターに移動し、固

体繊維を形成するのに必要とされる時間は、1秒より著しく短く、通常、0.1から0.01秒であると一般に言われている。10cmの典型的なオリフィス-ノズル距離と仮定すると、紡糸速度は通常1から10m/sである。紡糸速度は一見するとかなり速いと思われるが(1-10m/s)、1 μ m未満の直径を有する繊維から構成される、50 μ mの厚さおよび50%の総多孔度を有する0.1m²の単一ウェブは数百キロメートルを超える総繊維長を有することを理解することが重要である。そのため、10m/sの紡糸速度でも、そのような0.1m²多孔性ウェブを調製するためのエレクトロスピンングプロセスは、典型的には数時間から数日までの調製時間となり、これは、大規模の、商業的ナノ繊維ウェブ製造にとって許容されない。バラブハスらは、1gの100nm繊維を含む0.1m²不織マットは、単一ジェットからエレクトロスピンングプロセスにより作製するには数日かかり得ることを述べている(バラブハスら、ポリマ、49(19)、2008、4226-4229ページ(Varabhas et al., Polymer, 49(19), 2008, Pages 4226-4229))。多くの他の情報源が、エレクトロスピンングは非常に遅いプロセスであり、これがその商業的価値を著しく制限していることを述べている、例えばウェルツら、濾過および分離、46(4)、2009、18-20ページ(Wertz et al., Filtration and Separation, 46(4), 2009, Pages 18-20)、オウら、欧州ポリマジャーナル、47(5)、2011、882-892ページ(Ou et al., European Polymer Journal, 47(5), 2011, Pages 882-892)、WO特許出願2008057426号、フォンロエセケら、濾過および分離、45(7)、2008、17-19ページ(von Loesecke et al., Filtration and Separation, 45(7), 2008, Pages 17-19)。加えて、エレクトロスピンングプロセスにおける溶剤の取扱および回収は本質的に困難である(エリソンら、ポリマ、48、2007、3306-3316ページ(Ellison et al., Polymer, 48, 2007, Pages 3306-3316))。

【0017】

前に記載されるように、エレクトロスピンング製造速度は、オリフィスからの放出速度を増加させることにより簡単には改善することができず、というのも、これにより、典型的には、(ナノ)繊維の隣に液滴(欠陥)の形成が起こるからである。ナノ繊維ポリマウェブの全体の製造速度を増加させるためには、ポリマ溶液を放出するための複数のニードル、ノズルまたはオリフィスは、例えばテロンら、ポリマ、46、2005、2889-2899ページ(Theron et al., Polymer, 46, 2005, Pages 2889-2899)またはルーカスら、応用物理ジャーナル、103、2008、084309(Lukas et al., Journal of Applied Physics, 103, 2008, 084309)に記載されるように、密に配列させることができる。そのようなセットアップは、複数の繊維の同時紡糸を可能にし、これによりウェブ製造速度が増加する。しかしながら、10から100のオリフィスがナノ繊維を同時にエレクトロスピンングする場合であっても、1 μ m未満の直径を有する繊維から構成される、50 μ mの厚さおよび50%の総多孔度を有する0.1m²不織マットの調製は依然として数時間かかり、すなわち、プロセスは依然として非常に時間のかかるものである。加えて、オリフィスは典型的には、小さな空間で密に配列されるので、ポリマ溶液の溶剤を揮発させるのがより困難になる。その結果、繊維構造ではなくフィルム構造を有するポリマウェブが形成される可能性が増大し、すなわち、より多くの欠陥が存在することになる。この問題は、エレクトロスピンングプロセスを使用したナノ繊維ポリマウェブの高速または大規模製造に対し重大な障害となる。

【0018】

電池またはコンデンサセパレータのためのナノ繊維ウェブを調製するためのエレクトロスピンング法の適用は、文献、例えば、WO特許出願2012043718号および米国特許出願第2002/0100725号で説明されている。加えて、米国特許出願第20

09/0122466号は、エレクトロスピングプロセスにより調製されたポリアミドに基づくコンデンサセパレータを記載し、この場合、nmサイズの繊維から製造されたウェブは、ポリアミドをエレクトロブローイングし、それらを直接、移動する捕集ベルト上に、単一または複数パスのいずれかで堆積させることにより調製され、その後、紡糸したままのナノウェブは、溶剤ストリッピングゾーンを通る輸送により、熱風および赤外線放射を用いて乾燥された。ナノウェブはまた、所望の物理的性質を付与するためにカレンダー加工された。米国特許第7,112,389号は、50から3000nmの平均直径を有するポリアミドまたはポリビニルアルコール繊維の多孔性細繊維層を含む電池セパレータを記載する。細繊維はポリマ溶液をエレクトロブローイングすることにより調製される。ウェブの強度を改善するために、ポリアミド細繊維ウェブは熱的に結合されたが、ポリビニルアルコール細繊維ウェブは、化学的手順により架橋された。米国特許第7,170,739号は、電気化学二重層コンデンサのための、ポリアミドおよびポリビニルアルコールのそのような多孔性細繊維層の適用を記載する。米国特許出願第2011/0117416号はそのような細繊維ウェブセパレータの電解質濡れ性は、界面活性剤の導入により改善することができることを記載する。JP特許出願2007211378号は、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)に基づく電池セパレータを記載し、この場合、ポリマは、2μm以下の直径を有する繊維の形状に成形される。KR特許出願2008013208号および2010072532号およびWO特許出願2011055967号は、耐熱ポリマ材料(例えば芳香族ポリエステル類、ポリイミド類、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド)をエレクトロスピングまたはエアエレクトロスピングすることにより形成された繊維相を、電解質溶液中で膨潤するポリマ材料(例えばポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、PEオキシド、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート)から構成される、エレクトロスピングにより形成された繊維相と組み合わせて含む、二次電池のための耐熱、微細繊維セパレータを記載する。KR特許出願2008013209号は、多孔性基材上に配置された微細繊維層を含む、例えば、電気自動車において使用される、電気化学装置のためのシャットダウン機能を有する耐熱セパレータを記載し、この場合、繊維相は耐熱ポリマ(例えば芳香族ポリエステル類、ポリイミド類、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド)および電解質溶液中で膨潤するポリマ材料(例えばポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、PEオキシド、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート)をエレクトロスピングすることにより形成される。JP特許04963909号は、エレクトロスピングプロセスによる、0.01-10μmの平均繊維直径を有する、ポリフェニレンオキシドに基づく繊維電池セパレータの製造を記載する。繊維または不織ウェブの形態のポリマ繊維はまた、積層構造において使用することができる。JP特許出願2011077233号は、エレクトロスピングプロセスにより調製された、直径10-600nmのポリアミド繊維の使用を記載し、この場合、ナノ繊維は繊維支持体上に、0.01-5d texの繊維繊度(約1-25μm平均直径)で紡糸される。米国特許出願第2012/0082884号で記載されるように、記載されたエレクトロスピングプロセスは、ナノ繊維を連続様式で基材上に紡糸するために使用することができる。

【0019】

よって、エレクトロスピングよりも著しく高いスループットで細繊維を製造することができ、従来の溶融紡糸技術から得られるものよりも著しく小さな繊維直径を可能とする繊維調製プロセスが必要である。

【0020】

エレクトロスピングの代替方法は、単一オリフィスから細繊維を形成するのに静電力に依存せず、むしろ、遠心力に依存する。遠心力は細繊維の形成のための駆動力であるので、技術は一般にフォースピングとして知られている。米国特許出願第2009/0280207号、2009/0232920号、2009/0269429号、および2009/0280325号は、キャピラリーのアレイを含む回転紡糸口金を使用する装置を記載する。この紡糸口金は典型的には500から25000rpmの速度で回転し、よって、細繊維の形成に関与する著しい遠心力を生成させる。所定の紡糸口金中のキャピ

10

20

30

40

50

ラリーの数を増加させることにより、繊維生成の体積スループットを増加させることができ、より多くの繊維が短期間に製造される。この技術は、ポリマ溶融物ならびにポリマ溶液に適用することができ、従来のナノ繊維紡糸技術、例えばエレクトロスピンニングと比べて著しく高いスループットを有するという利点を有する。WO特許出願2012122485号は、 150° を超える接触角を有するフルオロポリマの細繊維を調製するための、記載されるフォースピンニング方法の適用を記載する。しかしながら、この技術は高温材料、例えばポリエーテルイミド類、ポリフェニレンオキシド類およびポリ(アミド酸)類(これらは、例えば、HTMI電池セパレータのために要求されるであろう)に基づく繊維を製造するためには決して使用されていない。

【0021】

エレクトロスピンニングの別の代替案は、ポリマ溶液を、1つまたは複数の小さなオリフィスを通して、ポリマに対する非溶剤中に注入し、これにより、溶剤および非溶剤を混合すると、ポリマがもはや溶剤/非溶剤混合物中に溶解することができなくなる溶剤/非溶剤組成でポリマの沈殿が誘導されるプロセスである。非溶剤が、ポリマ溶液の注入により、せん断されると(例えば、流れる)、ポリマの沈殿がせん断条件下で起こり、これにより、非常に高いスループットでの繊維の形成が可能になる。繊維の紡糸は、ポリマ溶液が注入される非溶剤のせん断条件に依存するので、このプロセスは、せん断スピニングとして知られている。繊維直径はプロセス条件に依存する。しかしながら、この技術は、高温材料、例えばポリエーテルイミド類、ポリフェニレンオキシド類およびポリ(アミド酸)類、(これらは、例えば、HTMI電池セパレータのために要求されるであろう)に基づく繊維を製造するためには決して使用されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0022】

【特許文献1】国際公開第2009/079523号

【特許文献2】国際公開第2008/004712号

【特許文献3】国際公開第2010/014986号

【特許文献4】英国特許出願公開第1552313号明細書

【特許文献5】特開2007-211378号公報

【特許文献6】特開2007-039840号公報

【特許文献7】特開平05-230172号公報

【特許文献8】国際公開第2008/018657号

【特許文献9】米国特許出願公開第2011/180972号明細書

【特許文献10】欧州特許出願公開第1911864号明細書

【特許文献11】米国特許出願公開第2011/236744号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

よって、高温材料に基づく細繊維の製造を可能にする、メカニカルスピニング、せん断スピニングおよび/またはエレクトロスピンニングに基づくハイスループット繊維製造プロセスが必要である。

【課題を解決するための手段】

【0024】

耐溶剤膜を提供する材料が開示される。一例として、膜は、電池セルおよび/またはコンデンサセル、電解エネルギー蓄積装置、透析膜、水濾過膜、脱塩膜、ガス分離膜、などの環境において使用することができる。さらなる例として、他の構造およびシステムは開示される材料を実装することができる。

【0025】

オリフィスを通す、静電力、または遠心力に依存しない方法が開示される。開示される方法は、ポリマ溶液をアンチ溶剤媒質のフローストリーム中に、細繊維、例えば、

10

20

30

40

50

約 10 nm から約 50 μ m の個々の平均直径を有する繊維の形態で、樹脂を沈殿させるのに十分な圧力で注入することに基づくことができる。

【0026】

一態様では、方法はポリマを溶剤中に溶解させ、ポリマ溶液を提供する工程であって、ポリマはポリエーテルイミド、ポリ（アミド酸）、およびポリフェニレンオキシドの1つ以上を含む工程、ならびにポリマ溶液をメカニカルスピニング法により紡糸して細繊維にする工程を含むことができる。

【0027】

一態様では、方法は、ポリマを溶剤中に溶解させ、ポリマ溶液を提供する工程であって、ポリマはポリエーテルイミド、ポリ（アミド酸）、芳香族ポリアミド、ポリ（アミドイミド）およびポリフェニレンオキシドの1つ以上を含む工程、ならびにポリマ溶液をメカニカルスピニング法により紡糸して細繊維にする工程を含むことができる。

10

【0028】

一態様では、方法は、ポリマを溶剤中に溶解させ、ポリマ溶液を提供する工程であって、ポリマは約 180 $^{\circ}$ C より高いガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマを含む工程、ならびにポリマ溶液をメカニカルスピニング法により紡糸して細繊維にする工程を含むことができる。

【0029】

一態様では、方法は、ポリ（4-メチルペンテン）、ポリ（アミドイミド）、ポリオキシメチレン、ポリフタルアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、またはそれらのコポリマもしくはブレンドを含むポリマを溶融させる工程、ならびにポリマ溶融物をメカニカルスピニング法により紡糸して細繊維にする工程を含むことができる。

20

【0030】

一態様では、方法は、溶剤中に耐薬品性ポリマを含むポリマ溶液を提供する工程、ならびにポリマ溶液をエレクトロスピンニング法により紡糸して細繊維にする工程を含むことができる。

【0031】

追加の利点は以下の説明の一部に明記され、あるいは実施により学習され得る。利点は、添付の特許請求の範囲において特に指定された要素および組み合わせにより、実現され、達成されるであろう。前記概要および下記詳細な説明はどちらも、主張されるように、例示であり、説明にすぎず、制限しようとするものではないことが理解されるべきである。

30

【0032】

この明細書に組み込まれ、その一部を構成する添付の図面は、実施形態を例証し、記載と共に、方法およびシステムの原理を説明するのに役立つ。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】例示的な電池セルの概略図である。

40

【図2】濃度の関数としての、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）中でのULTEM CRS 5001K および CRS 5011K の溶解温度を示すグラフである。

【図3】「定常状態」相分離温度を示すグラフである。

【図4A】PPO 6130 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図4B】PPO 6130 繊維に基づく構造の繊維カウント（fiber count）対繊維直径のグラフである。

【図5A】PPO 6130 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図5B】PPO 6130 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

。

【図6A】ULTEM 1010 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

50

【図 6 B】 U L T E M 1 0 1 0 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 7 A】 U L T E M 1 0 1 0 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 7 B】 U L T E M 1 0 1 0 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 8 A】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 8 B】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 8 C】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 9 A】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 9 B】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 9 C】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 1 0 A】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 1 0 B】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 1 0 C】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 1 1 A】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 1 1 B】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 1 1 C】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 1 2 A】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 1 2 B】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 1 2 C】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K の形態を示す図である。

【図 1 2 D】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 1 2 E】 U L T E M C R S 5 0 0 1 K 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 1 3 A】 U L T E M 1 0 0 0 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 1 3 B】 U L T E M 1 0 0 0 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 1 4 A】 U L T E M 1 0 0 0 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 1 4 B】 U L T E M 1 0 0 0 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 1 5 A】 U L T E M 1 0 1 0 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 1 5 B】 U L T E M 1 0 1 0 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 1 6 A】 U L T E M 1 0 1 0 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 1 6 B】 U L T E M 1 0 1 0 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 1 7 A】 P P O 6 1 3 0 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 1 7 B】 P P O 6 1 3 0 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 1 8 A】 P P O 6 1 3 0 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 1 8 B】 P P O 6 1 3 0 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 1 9 A】 P P O 6 1 3 0 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 1 9 B】 P P O 6 1 3 0 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 2 0 A】 P P O 6 1 3 0 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 2 0 B】 P P O 6 1 3 0 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 2 1 A】 P P O 6 1 3 0 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 2 1 B】 P P O 6 1 3 0 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

10

20

30

40

50

【図 2 2 A】ポリ（アミド酸）繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 2 2 B】ポリ（アミド酸）繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 2 3 A】ポリ（アミド酸）繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 2 3 B】ポリ（アミド酸）繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 2 4 A】U L T E M 9 0 1 1 繊維に基づく構造の形態を示す図である。

【図 2 4 B】U L T E M 9 0 1 1 繊維に基づく構造の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【図 2 5】異なる溶剤系およびエレクトロスピンニング条件から得られた、エレクトロスピンニングされた U L T E M C R S 5 0 0 1 K の典型的な繊維形態を示す、走査型電子顕微鏡（S E M）顕微鏡写真である。 10

【図 2 6】異なる溶剤系およびエレクトロスピンニング条件から得られた、エレクトロスピンニングされた U L T E M C R S 5 0 0 1 K の典型的な繊維形態を示す、S E M 顕微鏡写真である。

【図 2 7 A】形態例を示す図である。

【図 2 7 B】形態例を示す図である。

【図 2 8】エレクトロスピンニングされた U L T E M C R S 5 0 0 1 K の細孔サイズ分布のグラフである。

【図 2 9】電解質滴がエレクトロスピンニングされた U L T E M C R S 5 0 0 1 K 膜上に配置される前（a）および後（b）の画像を示す図である。 20

【図 3 0】エレクトロスピンニングされた U L T E M C R S 5 0 0 1 K の熱機械分析（T M A）曲線を示す図である。

【図 3 1】エレクトロスピンニングされた U L T E M C R S 5 0 0 1 K セパレータのセルサイクル性能を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0 0 3 4】

本方法およびシステムを開示し、記載する前に、方法およびシステムは特定の合成方法、特定の構成成分または特定の組成物に制限されないことが理解されるべきである。本明細書で使用される専門用語は特定の実施形態を説明するためのものにすぎず、制限すること 30

【0 0 3 5】

明細書および添付の特許請求の範囲で 사용되는ように、単数形「1つの（a、an）」および「その（the）」は、文脈で明確に別記されない限り、複数の指示対象を含む。範囲は本明細書では、「約」1つの特定の値から、および／または「約」別の特定の値までとして表すことができる。そのような範囲が表された場合、別の実施形態は、1つの特定の値から、および／または他の特定の値までを含む。同様に、値が先行詞「約」の使用により近似値として表された場合、特定の値が別の実施形態を形成することが理解されるであろう。範囲の各々の終点は、他の終点と関連して、ならびに、他の終点とは独立して重要であることがさらに理解されるであろう。 40

【0 0 3 6】

「任意的な」または「任意で」は、その後に記載される事象または状況が起きても、起きなくてもよいこと、その記載が前記事象または状況が起きる場合およびそれが起きない場合を含むことを意味する。

【0 0 3 7】

この明細書の記載および特許請求の範囲を通して、「含む」という用語およびその用語の変形、例えば「含んでいる」および「備える」は「含むが、限定はされない」を意味し、例えば、他の添加物、構成成分、整数または工程を排除することを意図しない。「例示的な」は、「の一例」を意味し、好ましいまたは理想の実施形態の表示を伝達することを意図しない。「など（Such as）」は、限定的意味で使用されず、説明目的で使用 50

される。

【0038】

開示される方法およびシステムを実施するのに使用することができる構成成分が開示される。これらのおよび他の構成成分は本明細書で開示され、これらの構成成分の組み合わせ、サブセット、相互作用、群、などが開示される場合、これらの各々の様々な個々のおよび集合的な組み合わせおよび順列の特定の言及が明確に開示されていなくても、全ての方法およびシステムに対して、各々が特定の企図され、本明細書で記載されることが理解される。これは本出願の全ての観点、例えば、限定はされないが、開示される方法における工程に当てはまる。よって、実施することができる様々な追加の工程が存在する場合、これらの追加の工程の各々が、開示される方法の任意の特定の実施形態または実施形態の組み合わせと共に実施することができることが理解される。

10

【0039】

本方法およびシステムは、好ましい実施形態の下記詳細な説明およびその中に含まれる実施例ならびに図面およびそれらの前のおよびその後の説明を参照することにより、より容易に理解することができる。

【0040】

数字（例えば、量、温度、など）に関しては正確さを確保するために努力してきたが、いくらかの誤差および偏差があるはずである。別記されない限り、部は重量部であり、温度は℃で表されるか、周囲温度であり、圧力は大気圧またはそれ近くである。

【0041】

図1は、例示的な非水電解質電池を示す。当業者であれば、電解コンデンサセルは、図1で示され、これを参照して説明される電池と同様の構成を有することができることが理解されるであろう。他の膜を、本明細書で記載される材料および方法を使用して製造することができる。図1の電池セルは、本明細書で記載される材料およびプロセスを使用して製造される1つ以上の膜のための環境の一例である。本明細書で開示される方法および材料、例えば電解エネルギー蓄積装置、透析膜、水濾過膜、脱塩膜、ガス分離膜、などでは、他の環境が使用され得る。

20

【0042】

一態様では、電池は正極100（カソード）、負極102（アノード）、および正極100と負極102の間に配置されたセパレータ104を含む。一例として、正極100、負極102、およびセパレータ104の1つ以上が電池容器またはケーシング106中に入れられる。さらなる例として、非水電解質108はケーシング106内に配置させることができる（例えば、正極100、負極102、およびセパレータ104の1つ以上に隣接して、セパレータ104を浸漬させて、セパレータ104を浸して、など）。

30

【0043】

一態様では、正極100は、その中に組み込まれた正活性材料を含むことができ、さらに、炭素などの導電性材料または正活性材料をシートまたはペレット化するのを助けるためのバインダを含むことができる。正極100は、コレクターとしての金属などの電子伝導性基材と接触させて使用することができる。一例として、バインダは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレンプロピレンジエンコポリマ、スチレンブタジエンゴムなどから形成させることができる。別の例として、コレクターはアルミニウム、ステンレス鋼およびチタンなどの金属の箔、薄シート、メッシュまたはガーゼから形成させることができる。さらなる例として、正活性材料および／または導電材料は、前記バインダと共に、ニーディング／圧延によりペレット化またはシート化され得る。あるいは、これらの材料は、溶剤例えばトルエンおよびN-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に溶解および懸濁させてもよく、スラリーが形成され、これはその後、前記コレクター上に広げられ、乾燥され、シートが形成される。他の材料および形成プロセスを使用することができる。

40

【0044】

一態様では、正極100は、正活性材料として、その中に組み込まれた鉄、コバルト、

50

マンガンおよびニッケルの少なくとも1つを含むリチウム複合酸化物を含むことができ、リチウムイオンを吸蔵／放出することができる。様々な酸化物、例えばカルコゲン化合物、例えば、リチウム含有鉄複合酸化物、リチウム含有コバルト複合酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト複合酸化物、リチウム含有ニッケル複合酸化物およびリチウムマンガン複合酸化物が正活性材料として使用され得る。他の材料および形成プロセスを使用することができる。

【0045】

一態様では、負極102は、その中に組み込まれた負活性材料を含むことができる。一例として、負極102は、負活性材料を、導電材料、バインダ、などと共にペレット化する、平らにするまたはシート化することにより形成させることができる。一態様では、導電材料は、電子伝導性材料、例えば炭素および金属から形成させることができる。一例として、バインダは、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどから形成させることができる。別の例として、コレクターは、銅、ステンレス鋼、ニッケル、などの箔、薄板、メッシュ、またはガーゼから形成させることができる。さらなる例として、負活性材料および／または導電材料は、前記バインダと共に、ニーディング／圧延によりペレット化またはシート化され得る。あるいは、これらの材料は、溶剤、例えば水および／またはN-メチルピロリドンに溶解および懸濁させてもよく、スラリーが形成され、これはその後、前記コレクター上に広げられ、乾燥され、シートが得られる。他の材料および形成プロセスを使用することができる。

【0046】

一態様では、負極102は、リチウム（またはリチウムイオン）を含むことができ、または前記正極と同様に、リチウム（またはリチウムイオン）を吸蔵／放出することができる。一例として、負極102は、リチウムイオンを含むことができる、または、負極102と組み合わせた正極100よりも、より負の電位でリチウムイオンを吸蔵／放出することができる、その中に組み込まれた負活性材料を含むことができる。そのような特性を有する負活性材料の例としては下記が挙げられる：リチウム金属、炭素質材料（炭素に基づく材料）、例えば人工グラファイト、天然グラファイト、難黒鉛化性炭素、黒鉛化炭素およびグラフェン、チタン酸リチウム、硫化鉄、酸化コバルト、リチウムアルミニウム合金、ケイ素、および酸化スズ。他の材料および形成プロセスを使用することができる。

【0047】

一態様では、セパレータ104は、ポリエーテルイミド類（例えば、SABICにより供給されるULTEM 1000シリーズ）から形成させることができる。一例として、ポリエーテルイミド類から形成された電池セパレータフィルム（例えば、セパレータ104）は、優れた性能特性の組み合わせ、例えば電解質との高い適合性および180℃を超える高い溶融完全性温度を提供する。一態様では、セパレータ104は、パラフェニレンジアミン類に基づくポリエーテルイミド類（例えば、SABICにより供給されるULTEM CRS5000シリーズ）から形成させることができる。パラフェニレンジアミンに基づくポリエーテルイミド類は、55℃の高温でも、電池電解質溶液に耐性を示すという非常に重要な要求を満たすことができる。加えて、これらの材料は電解質溶液に対し非常に低い接触角を示し、これはセパレータ濡れ性および電解質保持に有利であり、セル製造中の電解質充填時間の低減および改善された動作セル性能を可能にする。一態様では、セパレータ104は、ポリフェニレンオキシド類（PPO、ポリフェニレンエーテル類、PPEとしても知られている）から形成させることができる。一例として、ポリフェニレンオキシド類から形成された電池セパレータ（例えば、セパレータ104）は、180℃を超える優れたHTMIおよび良好な耐電解質性を提供する。一態様では、セパレータ104は、例えば、最初にポリ（アミド酸）に基づくセパレータを調製し、続いて、熱処理（例えば、325℃で2分）を実施し、ポリイミドを形成させることにより、ポリイミド類（PI）から形成させることができる。一例として、ポリイミド類から形成された電池セパレータ（例えば、セパレータ104）は180℃を超える優れたHTMIを、優

れた電解質濡れ性および耐電解質性と組み合わせて提供する。一態様では、セパレータ 104 は繊維に基づく構造を含むことができる。繊維に基づく構造は、1 つ以上のポリマから紡糸された細繊維から形成させることができる。様々なポリマ、例えばポリエーテルイミド、ポリ（アミド酸）、ポリフェニレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、PE、PP、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリ（4-メチルペンテン）、環状オレフィンコポリマ類、ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリ（アミド-イミド）、ポリオキシメチレン、ポリフタルアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、液晶ポリマ類、ポリブチレンテレフタレート、PETテレフタレート、PENテレフタレート、ポリメチルペンテン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、セルロース、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリアクリロニトリル、またはポリ（アクリロニトリル-コメタクリレート）、またはそれらのコポリマもしくはブレンドは、繊維に基づく構造に形成させることができる。

10

【0048】

一態様では、セパレータ 104 は、耐溶剤性ポリエーテルイミド類を N-メチルピロリドン（N-メチル-2-ピロリドン）に高温で（140-202℃、図 2 を参照されたい）、閉鎖系（すなわち、溶液と空気雰囲気との直接接点なし）または開放系にて溶解させ、続いて、溶液を低減された温度で紡糸する（25-140℃）ことにより調製することができる。一例として、膜は、電池セルおよび／またはコンデンサセル、電解エネルギー蓄積装置、透析膜、水濾過膜、脱塩膜、ガス分離膜、などの環境のために、本明細書で

20

【0049】

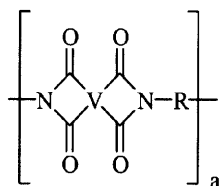
一態様では、ポリイミド類はポリエーテルイミド類およびポリエーテルイミドコポリマ類を含むことができる。ポリエーテルイミドは下記から選択することができる：（i）ポリエーテルイミドホモポリマ類、例えば、ポリエーテルイミド類、（ii）ポリエーテルイミドコポリマ類、例えば、ポリエーテルイミドスルホン類、および（iii）それらの組み合わせ。ポリエーテルイミド類は公知のポリマであり、SABIC により、ULTM（商標）、EXTM（商標）、および Siltem（商標）ブランド（SABIC イノベティブプラスチックス（Innovative Plastics）IPB.V. の商標）下で販売されている。

30

【0050】

一態様では、ポリエーテルイミド類は式（1）を有することができ：

【化 1】



（1）、

式中、a は 1 より大きく、例えば 10 から 1,000 以上、またはより特定的には 10 から 500 である。

40

【0051】

式（1）中の V 基はエーテル基（本明細書で使用されるように「ポリエーテルイミド」）またはエーテル基およびアリーレンスルホン基の組み合わせ（「ポリエーテルイミドスルホン」）を含む四価リンカーである。そのようなリンカーとしては下記が挙げられるが、それらに限定されない：（a）5 から 50 個の炭素原子を有し、任意で、エーテル基、アリーレンスルホン基、またはエーテル基およびアリーレンスルホン基の組み合わせで置換された、置換または非置換、飽和、不飽和または芳香族単環および多環基、ならびに（b）1 から 30 個の炭素原子を有し、任意で、エーテル基またはエーテル基、アリーレンスルホン基の組み合わせ、およびアリーレンスルホン基で置換された、置換または非置換

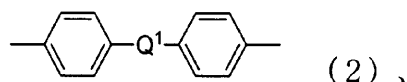
50

、直鎖または分枝、飽和もしくは不飽和アルキル基、または、前記の少なくとも1つを含む組み合わせ。好適な追加の置換基としては下記が挙げられるが、それらに限定されない：エーテル、アミド、エステル、および前記の少なくとも1つを含む組み合わせ。

【0052】

式(1)中のR基としては、置換または非置換二価有機基、例えば下記が挙げられるが、それらに限定されず：(a) 6から20個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基およびそのハロゲン化誘導体、(b) 2から20個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖アルキレン基、(c) 3から20個の炭素原子を有するシクロアルキレン基、または(d) 式(2)の二価基：

【化2】

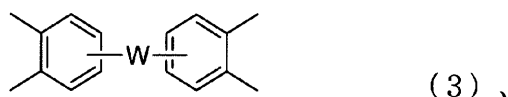


式中、Q1としては、下記が挙げられるが、それらに限定されない：二価部分、例えば—O—、—S—、—C(O)—、—SO₂—、—SO—、—C_yH_{2y}—(yは1から5の整数である)、およびそのハロゲン化誘導体、例えばペルフルオロアルキレン基。

【0053】

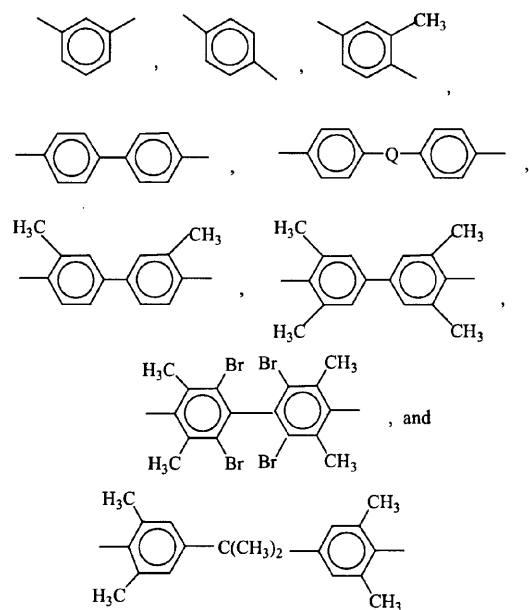
一実施形態では、リンカーVとしては式(3)の四価芳香族基が挙げられるが、それらに限定されず：

【化3】



式中、Wは、二価部分、例えば—O—、—SO₂—、または式—O—Z—O—の基であり、ここで、—O—または—O—Z—O—基の二価結合は3, 3', 3, 4', 4, 3', または4, 4'位にあり、ここでZとしては、式(4)の二価基が挙げられるが、それらに限定されず：

【化4】

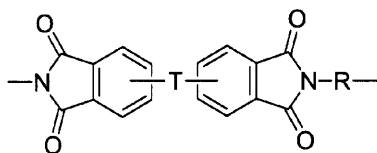


式中、Qとしては、下記が挙げられるが、それらに限定されない：二価部分、例えば—O—、—S—、—C(O)—、—SO₂—、—SO—、—C_yH_{2y}—(yは1から5の整数である)、およびそのハロゲン化誘導体、例えばペルフルオロアルキレン基。

【0054】

一態様では、ポリエーテルイミドは、1を超える、特定的には10から1,000、より特定的には、10から500の式(5)の構造単位を含み：

【化5】



(5)、

式中、Tは—O—または式—O—Z—O—の基であり、ここで、—O—または—O—Z—O—基の二価結合は3,3'、3,4'、4,3'、または4,4'位にあり、Zは上記で規定される式(3)の二価基であり、ならびにRは上記で規定される式(2)の二価基である。

10

【0055】

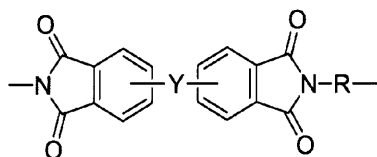
別の態様では、ポリエーテルイミドスルホン類はエーテル基およびスルホン基を含むポリエーテルイミド類であり、ここで、式(1)のリンカーVおよびR基の少なくとも50モル%は二価アリーレンスルホン基を含む。例えば、全てのリンカーVがアリーレンスルホン基を含むことができ、R基は全く含まず、あるいは全てのR基が、アリーレンスルホン基を含むことができ、リンカーVは全く含まず、あるいはアリーレンスルホンはいくらかの割合のリンカーVおよびR基中に存在することができ、ただし、アリーレンスルホン基を含むVおよびR基の総モル分率は、50モル%を超える、またはこれに等しいことを条件とする。

20

【0056】

さらにより特定的には、ポリエーテルイミドスルホン類は1を超える、特定的には10から1,000、より特定的には、10から500の式(6)の構造単位を含むことができ：

【化6】



(6)、

30

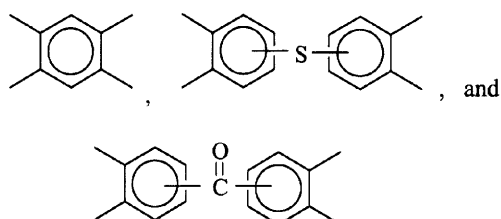
式中、Yは—O—、—SO₂—、または式—O—Z—O—の基であり、ここで、—O—、—SO₂—、または—O—Z—O—基の二価結合は3,3'、3,4'、4,3'、または4,4'位にあり、ここでZは、上記で規定される式(3)の二価基であり、Rは上記で規定される式(2)の二価基であり、ただし、式(2)中のモルY+モルRの合計の50モル%超が—SO₂—基を含むことを条件とする。

【0057】

ポリエーテルイミド類およびポリエーテルイミドスルホン類は、任意で、エーテルまたはエーテルおよびスルホン基を含まないリンカーV、例えば式(7)のリンカーを含むことができることが理解されるべきである：

40

【化7】



(7)。

【0058】

50

そのようなリンカーを含むイミド単位は、一般に単位の総数の0から10モル%、特定的には0から5モル%の範囲の量で存在する。1つの実施形態では、追加のリンカーVはポリエーテルイミド類およびポリエーテルイミドスルホン類中に存在しない。

【0059】

別の態様では、ポリエーテルイミドは10から500の式(5)の構造単位を含み、ポリエーテルイミドスルホンは10から500の式(6)の構造単位を含む。

【0060】

ポリエーテルイミド類およびポリエーテルイミドスルホン類は任意の好適なプロセスにより調製することができる。1つの実施形態では、ポリエーテルイミド類およびポリエーテルイミドコポリマ類は重縮合重合プロセスおよびハロー置換重合プロセスを含む。

10

【0061】

重縮合方法は構造(1)を有するポリエーテルイミド類の調製のための方法を含むことができ、ニトロ置換プロセスと呼ばれる(Xは式(8)中ではニトロである)。ニトロ置換プロセスの1つの例では、N-メチルフタルイミドが99%硝酸によりニトロ化され、N-メチル-4-ニトロフタルイミド(4-NPI)およびN-メチル-3-ニトロフタルイミド(3-NPI)の混合物が得られる。精製後、およそ95部の4-NPIおよび5部の3-NPIを含む混合物が、トルエン中、ビスフェノールA(BPA)の二ナトリウム塩と、相間移動触媒の存在下で反応させられる。この反応により、ニトロ置換工程として知られているものにおいて、BPA-ビスイミドおよびNaNO₂が得られる。精製後、BPA-ビスイミドは、フタル酸無水物とイミド交換反応において反応させられ、BPA-二無水物(BPAD₂)が得られ、これが、次に、ジアミン、例えばメタ-フェニレンジアミン(MPD)とオルト-ジクロロベンゼン中で、イミド化-重合工程において反応させられ、生成物ポリエーテルイミドが得られる。

20

【0062】

他のジアミン類もまた可能である。好適なジアミン類の例としては、下記が挙げられる：m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、1,5-ジアミノナフタレン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(4,4'-メチレンジアニリン)、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-オキシジアニリン)、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチルベンジジン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2,2',3,3'-テトラヒドロ-3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビ[1H-インデン]-6,6'-ジアミン、3,3',4,4'-テトラヒドロ-4,4',4',4'-テトラメチル-2,2'-スピロビ[2H-1-ベンゾピラン]-7,7'-ジアミン、1,1'-ビス[1-アミノ-2-メチル-4-フェニル]シクロヘキサン、およびそれらの異性体ならびに前記の少なくとも1つを含む混合物およびブレンド。1つの実施形態では、ジアミン類は特定的には芳香族ジアミン類、とりわけm-およびp-フェニレンジアミンならびに前記の少なくとも1つを含む混合物である。

30

40

【0063】

ジアミン類と共に使用することができる好適な二無水物としては、下記が挙げられるが、それらに限定されない：2,2'-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゾフェノン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無

50

水物、2, 2-ビス〔4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン二無水物、4, 4'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物、4, 4'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ベンゾフェノン二無水物、4, 4'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニル-2, 2-プロパン二無水物、4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物、4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゾフェノン二無水物、4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、1, 3-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、ナフタル酸二無水物、例えば2, 3, 6, 7-ナフタル酸二無水物、など、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホン酸テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルスルフィノキシド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4', 4'-ビスフェノールA二無水物、ヒドロキノンジフタル酸二無水物、6, 6'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)-2, 2', 3, 3'-テトラヒドロ-3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-ススピロビ〔1H-インデン〕二無水物、7, 7'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)-3, 3', 4, 4'-テトラヒドロ-4, 4, 4', 4'-テトラメチル-2, 2'-ススピロビ〔2H-1-ベンゾピラン〕二無水物、1, 1'-ビス〔1-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)-2-メチル-4-フェニル〕シクロヘキサン二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホキシドテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、3, 4'-オキシジフタル酸二無水物、3, 3'-オキシジフタル酸二無水物、3, 3'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-カルボニルジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(4-(3, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(4-(3, 3-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、(3, 3', 4, 4'-ジフェニル)フェニルホスフィンテトラカルボン酸二無水物、(3, 3', 4, 4'-ジフェニル)フェニルホスフィンオキシドテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジクロロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジメチル-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジシアノ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジブromo-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジヨード-3, 3', 4, 4'-ビフェニル

10

20

30

40

50

テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ジトリフルオロメチル-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(1-メチル-4-フェニル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(1-トリフルオロメチル-2-フェニル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(1-トリフルオロメチル-3-フェニル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(1-フェニル-4-フェニル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビスフェノールA二無水物、3, 4'-ビスフェノールA二無水物、3, 3'-ビスフェノールA二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホキシドテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-カルボニルジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(1, 3-トリフルオロメチル-4-フェニル)-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、およびそれらの全ての異性体、ならびに前記の組み合わせ。

10

【0064】

ポリエーテルイミド類およびポリエーテルイミドスルホン類を製造するためのハロー置換重合法は、式(8)のためのビス(フタルイミド)の反応を含むが、それに限定されず：

【化8】

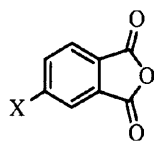


(8)、

20

式中、Rは以上で記載される通りであり、Xはニトロ基またはハロゲンである。ビスフタルイミド類(8)は、例えば、式(9)の対応する無水物：

【化9】



(9)、

30

(式中、Xはニトロ基またはハロゲンである)の式(10)の有機ジアミンとの縮合により形成させることができ：

【化10】



式中、Rは以上で記載される通りである。

【0065】

式(10)のアミン化合物の例示的な例としては下記が挙げられる：エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、1, 18-オクタデカンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4, 4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、4-メチルノナメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、N-メチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、ビス(3-アミノプロピル)スルフィド、1, 4-シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジア

40

50

ミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2-メチル-4, 6-ジエチル-1, 3-フェニレンジアミン、5-メチル-4, 6-ジエチル-1, 3-フェニレンジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、1, 5-ジアミノナフタレン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(2-クロロ-4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 4-ビス(b-アミノ-tert-ブチル)トルエン、ビス(p-b-アミノ-tert-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-b-メチル-o-アミノフェニル)ベンゼン、ビス(p-b-メチル-o-アミノペンチル)ベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-イソプロピルベンゼン、ビス(4-アミノフェニル)エーテルおよび1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン。これらのアミン類の混合物が使用され得る。スルホン基を含む式(10)のアミン化合物の例示的な例としては、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)およびビス(アミノフェノキシフェニル)スルホン(BAPS)が挙げられるが、それらに限定されない。前記アミンのいずれかを含む組み合わせが使用され得る。

10

【0066】

ポリエーテルイミド類は、ビス(フタルイミド)(8)の、式 $\text{HO}-\text{V}-\text{OH}$ のジヒドロキシ置換芳香族炭化水素のアルカリ金属塩(式中、Vは以上で記載される通りである)との、相間移動触媒の存在下、またはそれなしでの反応により合成することができる。好適な相間移動触媒は、米国特許第5, 229, 482号で開示される。特定的には、ジヒドロキシ置換芳香族炭化水素、ビスフェノール例えばビスフェノールA、またはビスフェノールのアルカリ金属塩および別のジヒドロキシ置換芳香族炭化水素のアルカリ金属塩の組み合わせが使用され得る。

20

【0067】

1つの実施形態では、ポリエーテルイミドは式(5)の構造単位を含み、ここで、各Rは独立してp-フェニレンまたはm-フェニレンまたは前記の少なくとも1つを含む混合物であり、ならびにTは式 $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ の基であり、ここで、 $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ 基の二価結合は、3, 3'位にあり、Zは2, 2-ジフェニレンプロパン基(ビスフェノールA基)である。さらに、ポリエーテルイミドスルホンは、式(6)の構造単位を含み、ここで、R基の少なくとも50モル%は式(4)を有し、ここで、Qは $-\text{SO}_2-$ であり、残りのR基は独立してp-フェニレンまたはm-フェニレンまたは前記の少なくとも1つを含む組み合わせであり、ならびにTは式 $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ の基であり、ここで、 $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ 基の二価結合は3, 3'位にあり、Zは2, 2-ジフェニレンプロパン基である。

30

【0068】

ポリエーテルイミドおよびポリエーテルイミドスルホンは、単独で、または互いにおよび/または発明のポリマ構成成分の製造において開示されるポリマ材料の他のものと組み合わせ、使用することができる。1つの実施形態では、ポリエーテルイミドのみが使用される。別の実施形態では、ポリエーテルイミド：ポリエーテルイミドスルホンの重量比は99：1から50：50とすることができる。

【0069】

ポリエーテルイミド類は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定すると5, 000から100, 000グラム/モル(g/mole)の重量平均分子量(Mw)を有することができる。いくつかの実施形態では、Mwは10, 000から80, 000とすることができる。本明細書で使用される分子量は絶対重量平均分子量(Mw)を示す。

40

【0070】

ポリエーテルイミド類は、25℃のm-クレゾール中で測定すると、0.2デシリットル/グラム(dL/g)を超える、またはこれに等しい固有粘度を有することができる。この範囲内で、固有粘度は、25℃のm-クレゾール中で測定すると、0.35から1.0dL/gとなり得る。

【0071】

ポリエーテルイミド類は、ASTM試験D3418毎に、示差走査熱量測定(DSC)

50

を用いて測定すると、180℃超、特定的には200℃から500℃のガラス転移温度を有することができる。いくつかの実施形態では、ポリエーテルイミド、特に、1つのポリエーテルイミドは240から350℃のガラス転移温度を有する。

【0072】

ポリエーテルイミド類は、米国材料試験協会（ASTM） D I 238により340から370℃で、6.7キログラム（kg）重量を使用して測定すると、0.1から10グラム／分（g／min）のメルトインデックスを有することができる。

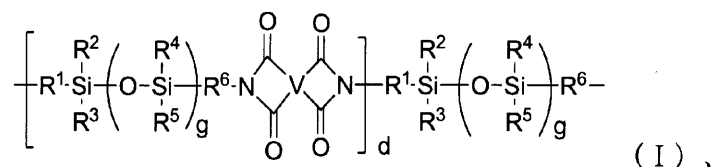
【0073】

ポリエーテルイミド類、例えば、構造（1）を有するポリエーテルイミド類を製造するための別のハロー置換重合プロセスは、クロロ置換プロセスと呼ばれるプロセスである（Xが式（8）ではClである）。クロロ置換プロセスは下記の通り説明される：4-クロロフタル酸無水物およびメターフェニレンジアミンを触媒量のフェニルホスフィン酸ナトリウム触媒の存在下で反応させ、メターフェニレンジアミンのビスクロロフタルイミド（CAS No. 148935-94-8）を生成させる。ビスクロロフタルイミドをその後、触媒の存在下、オルトジクロロベンゼンまたはアニソール溶剤中で、BPAの二ナトリウム塩を用いたクロロ置換反応による重合に供する。あるいは、3-クロロおよび4-クロロフタル酸無水物の混合物を使用して、異性体ビスクロロフタルイミド類の混合物を提供させてもよく、これらは、以上で記載されるように、BPA二ナトリウム塩を用いたクロロ置換により重合されてもよい。

【0074】

シロキサンポリエーテルイミド類は、ブロックコポリマの総重量の基づき0超および40未満の重量パーセント（wt%）のシロキサン量を有するポリシロキサン／ポリエーテルイミドブロックコポリマ類を含むことができる。ブロックコポリマは式（I）のシロキサンプロックを含み：

【化11】



式中、R¹ - 6は独立して、各事象で、5から30個の炭素原子を有する置換または非置換、飽和、不飽和、または芳香族単環基、5から30個の炭素原子を有する置換または非置換、飽和、不飽和、または芳香族多環基、1から30個の炭素原子を有する置換または非置換アルキル基、および2から30個の炭素原子を有する置換または非置換アルケニル基からなる群より選択され、Vは、5から50個の炭素原子を有する置換または非置換、飽和、不飽和、または芳香族単環および多環基、1から30個の炭素原子を有する置換または非置換アルキル基、2から30個の炭素原子を有する置換または非置換アルケニル基および前記リンカーの少なくとも1つを含む組み合わせからなる群より選択される四価リンカーであり、gは1から30に等しく、dは2から20である。市販のシロキサンポリエーテルイミド類はSABICイノベティブプラスチックからブランド名SILTEM^{*}（^{*}SABICイノベティブプラスチックIPB.V.の商標）で入手可能である。

【0075】

ポリエーテルイミド樹脂は、下限および／または上限を有する範囲内の重量平均分子量（Mw）を有することができる。範囲は下限および／または上限を含む、または排除することができる。下限および／または上限は下記から選択することができる：5000、6000、7000、8000、9000、10000、11000、12000、13000、14000、15000、16000、17000、18000、19000、20000、21000、22000、23000、24000、25000、26000、27000、28000、29000、30000、31000、32000、33000、34000、35000、36000、37000、38000、39000、4

0000、41000、42000、43000、44000、45000、46000、47000、48000、49000、50000、51000、52000、53000、54000、55000、56000、57000、58000、59000、60000、61000、62000、63000、64000、65000、66000、67000、68000、69000、70000、71000、72000、73000、74000、75000、76000、77000、78000、79000、80000、81000、82000、83000、84000、85000、86000、87000、88000、89000、90000、91000、92000、93000、94000、95000、96000、97000、98000、99000、100000、101000、102000、103000、104000、105000、106000、107000、108000、109000、および110000ダルトン。例えば、ポリエーテルイミド樹脂は、5,000から100,000ダルトン、5,000から80,000ダルトン、または5,000から70,000ダルトンの重量平均分子量(Mw)を有することができる。一級アルキルアミン修飾ポリエーテルイミドは、開始未修飾ポリエーテルイミドよりも低い分子量および高い溶融流れを有するであろう。

10

【0076】

ポリエーテルイミド樹脂は下記からなる群より選択することができる：例えば、米国特許第3,875,116号、6,919,422号、および6,355,723号に記載されるポリエーテルイミド、例えば、米国特許第4,690,997号および4,808,686号に記載されるシリコンポリエーテルイミド、米国特許第7,041,773号に記載されるポリエーテルイミドスルホン樹脂、またはそれらの組み合わせ。これらの特許の各々は、その全体が、本明細書に組み込まれる。

20

【0077】

ポリエーテルイミド樹脂は、下限および／または上限を有する範囲内のガラス転移温度を有することができる。範囲は下限および／または上限を含む、または排除することができる。下限および／または上限は下記から選択することができる：100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300、310、および320℃。例えば、ポリエーテルイミド樹脂は、約200℃を超えるガラス転移温度(Tg)を有することができる。ポリエーテルイミド樹脂はベンジルプロトンを実質的に含まない(100ppm未満)ことができる。ポリエーテルイミド樹脂はベンジルプロトンを含まないことができる。ポリエーテルイミド樹脂は、100ppm未満のある量のベンジルプロトンを含することができる。1つの実施形態では、ベンジルプロトンの量は0超から100ppm未満の範囲である。別の実施形態では、ベンジルプロトンの量は検出できない。

30

【0078】

ポリエーテルイミド樹脂はハロゲン原子を実質的に含まない(100ppm未満)ことができる。ポリエーテルイミド樹脂は、ハロゲン原子を含まないことができる。ポリエーテルイミド樹脂は、100ppm未満のある量のハロゲン原子を有することができる。1つの実施形態では、ハロゲン原子の量は0超から100ppm未満の範囲である。別の実施形態では、ハロゲン原子の量は検出できない。

40

【0079】

一態様では、電解質108は溶融塩および／またはリチウム塩を含むことができる。一例として、リチウム電池電解質は、高いリチウムイオン伝導率および非常に低い粘度を有し、電極またはセパレータ中への高い浸入を提供することができる。一態様では、電解質108はテトラフルオロホウ酸リチウム(「LiBF₄」と省略)、ヘキサフルオロリン酸リチウム(「LiPF₆」と省略)、ヘキサフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(「LiTFSI」と省略)、リチウムジシアナミド(「LiDCA」と省略)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(「

50

L i T F S」と省略) およびリチウムビス (ペンタフルオロエタンスロニル) アミド (「L i B E T I」と省略) の1つ以上を含むことができる。他の材料および形成プロセスを使用することができる。

【0080】

前記溶融塩中に含まれるカチオンは特に限定されないが、下記からなる群より選択される1つ以上としてもよい：芳香族四級アンモニウムイオン、例えば1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウム、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3, 4-ジメチルイミダゾリウム、N-プロピルピリジニウム、N-ブチルピリジニウム、N-tert-ブチルピリジニウムおよびN-tert-ペンチルピリジニウム、ならびに脂肪族四級アンモニウムイオン、例えばN-ブチル-N, N, N-トリメチルアンモニウム、N-エチル-N, N-ジメチル-N-プロピルアンモニウム、N-ブチル-N-エチル-N, N-ジメチルアンモニウム、N-ブチル-N, N-ジメチル-N-プロピルアンモニウム、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、N-ブチル-N-メチルピロリジニウム、N-メチル-N-ペンチルピロリジニウム、N-プロポキシエチル-N-メチルピロリジニウム、N-メチル-N-プロピルピペリジニウム、N-メチル-N-イソプロピルピペリジニウム、N-ブチル-N-メチルピペリジニウム、N-イソブチル-N-メチルピペリジニウム、N-sec-ブチル-N-メチルピペリジニウム、N-メトキシエチル-N-メチルピペリジニウムおよびN-エトキシエチル-N-メチルピペリジニウム。これらの脂肪族四級アンモニウムイオンの中で、窒素含有5-員環としてのピロリジニウムイオンまたは窒素含有6-員環としてのピペリジニウムイオンが望ましく、というのも、これらは高い耐還元性を有し、これにより副反応が阻止され、貯蔵特性またはサイクル性能が増強されるからである。他の材料および形成プロセスを使用することができる。

【0081】

前記溶融塩中に含まれるアニオンは特に限定されないが、下記からなる群より選択される1つ以上としてもよい：PF₆⁻、(PF₃(C₂F₅)₃)⁻、(PF₃(CF₃)₃)⁻、BF₄⁻、(BF₂(CF₃)₂)⁻、(BF₂(C₂F₅)₂)⁻、(BF₃(CF₃)₂)⁻、(BF₃(C₂F₅)₂)⁻、(B(COOCCOO)₂)⁻ (「BOB-」と省略)、CF₃SO₃⁻ (「Tf-」と省略)、C₄F₉SO₃⁻ (「Nf-」と省略)、((CF₃SO₂)₂N)⁻ (「TFSI-」と省略)、((C₂F₅SO₂)₂N)⁻ (「BETI-」と省略)、((CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)N)⁻、((CN)₂N)⁻ (「DCA-」と省略) および ((CF₃SO₂)₃C)⁻ および ((CN)₃C)⁻。これらの中で、優れたサイクル性能を考慮すると、望ましくは、PF₆⁻、(PF₃(C₂F₅)₃)⁻、(PF₃(CF₃)₃)⁻、BF₄⁻、(BF₂(CF₃)₂)⁻、(BF₂(C₂F₅)₂)⁻、(BF₃(CF₃)₂)⁻、(BF₃(C₂F₅)₂)⁻、Tf⁻、Nf⁻、TFSI⁻、BETI⁻ および ((CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)N) (Fを含む) の少なくとも1つが使用され得る。

【0082】

使用時、正極および負極はセパレータにより互いに分離され、前記電解質を通るイオン移動により互いに電氣的に接続される。前記構成を有する電解質を含む電池を形成させるために、セパレータは、熱可塑性ポリマから形成させることができる。

【0083】

開示される組成物において使用することができる好適なポリエーテルイミド類としてはULTEM (商標) が挙げられるが、それに限定されない。ULTEM (商標) はサウジ基礎産業公社 (Saudi Basic Industries Corporation) (SABIC) により販売されているポリエーテルイミド類のファミリーからのポリマである。ULTEM (商標) は、高い耐熱性、高い強度および剛性、および広い耐薬品性を有することができる。ULTEM (商標) は、本明細書では、他に特に規定がなければ、ファミリーに含まれるULTEM (商標) ポリマ類のいずれかまたは全てを示す。1

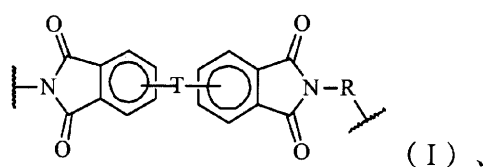
つの態様では、ポリエーテルイミドは、例えば、米国特許第U. S. 4, 548, 997号、U. S. 4, 629, 759号、U. S. 4, 816, 527号、U. S. 6, 310, 145号、ならびにU. S. 7, 230, 066号（これらは全て、様々なポリエーテルイミド組成物および方法を開示する特定の目的で、その全体が本明細書に組み込まれる）において列挙される任意のポリカーボネート材料または材料の混合物を含むことができる。別の態様では、ポリエーテルイミドは、例えば、米国特許第U. S. 4, 141, 927号、U. S. 6, 063, 874号、U. S. 6, 150, 473号、ならびにU. S. 6, 204, 340号（これらは全て、様々なポリエーテルイミド組成物および方法を開示する特定の目的で、その全体が本明細書に組み込まれる）において列挙される任意のポリエステル材料または材料の混合物を含むことができる。

10

【0084】

ある一定の態様では、熱可塑性ポリマは、式（I）の有機ラジカルにより表される構造単位を含む構造を有するポリエーテルイミドポリマであり：

【化12】

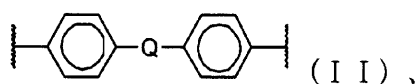


【0085】

ここで、式（I）中のRは置換または非置換二価有機ラジカル、例えば（a）約6から約20個の炭素原子を有する芳香族炭化水素ラジカルおよびそのハロゲン化誘導体、（b）約2から約20個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖アルキレンラジカル、（c）約3から約20個の炭素原子を有するシクロアルキレンラジカル、または（d）一般式（I I）の二価ラジカルを含み：

20

【化13】

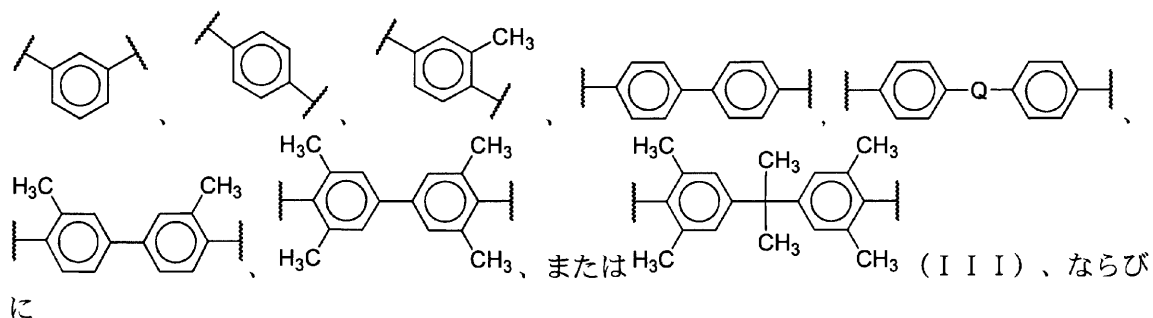


【0086】

式中、Qは単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CyH_{2y}-$ （yは1から5の整数である）からなる群より選択される二価部分、およびそのハロゲン化誘導体、例えばペルフルオロアルキレン基を含み、ここで、Tは $-O-$ または式 $-O-Z-O-$ の基であり、ここで、 $-O-$ または $-O-Z-O-$ 基の二価結合は3, 3'、3, 4'、4, 3'、または4, 4'位にあり、ここで、Zは式（I I I）の二価ラジカルを含むが、それらに限定されず：

30

【化14】



40

ここで、式（I）により含まれるポリエーテルイミド類は少なくとも約40,000のMwを有する。

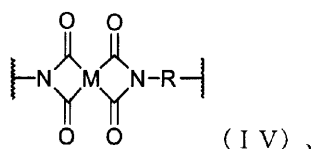
【0087】

さらなる態様では、ポリエーテルイミドポリマは、上記エーテルイミド単位に加えて、

50

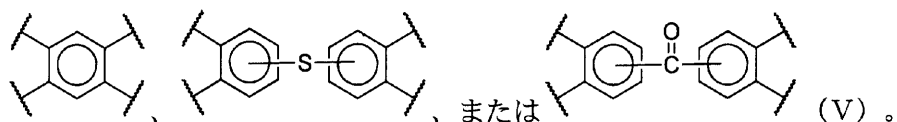
さらに、式 (I V) のポリイミド構造単位を含むコポリマであってもよく：

【化 1 5】



式中、Rは、式 (I) に対して前に規定される通りであり、Mとしては、式 (V) のラジカルが挙げられるが、それらに限定されない：

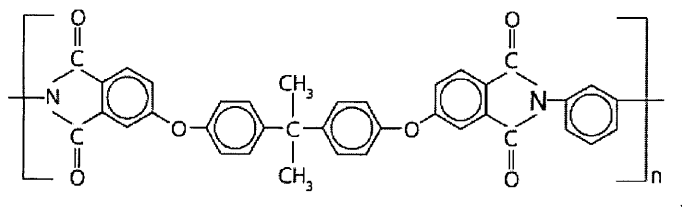
【化 1 6】



【0088】

さらなる態様では、熱可塑性樹脂は、式により表される構造を有するポリエーテルイミドポリマであり：

【化 1 7】

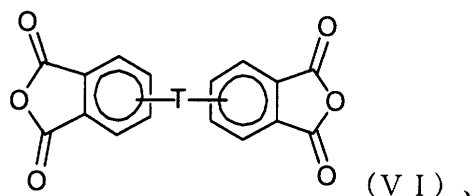


ここで、ポリエーテルイミドポリマは少なくとも40,000ダルトン、50,000ダルトン、60,000ダルトン、80,000ダルトン、または100,000ダルトンの分子量を有する。

【0089】

ポリエーテルイミドポリマは当業者に知られている方法、例えば式 (V I) の芳香族ビス(エーテル無水物)：

【化 1 8】



の式 (I X) の有機ジアミン：

$H_2N-R-NH_2$ (V I I) 、

との反応により調製することができ、ここで、TおよびRは、式 (I) において以上で記載されるように規定される。

【0090】

式 (V I) の芳香族ビス(エーテル無水物)の例示的な、非限定的な例としては下記が挙げられる：2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゾフェノン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、2,2

10

20

30

40

50

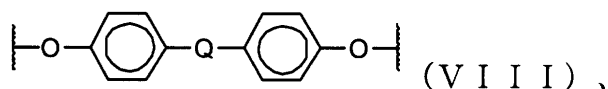
ービス〔4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパン二無水物、4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物、4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ベンゾフェノン二無水物、4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニル-2,2-プロパン二無水物、4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物、4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゾフェノン二無水物および4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)-4'-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、ならびにそれらの様々な混合物。

10

【0091】

ビス(エーテル無水物)類は、ニトロ置換フェニルジニトリルの二価フェノール化合物の金属塩との、双極性、非プロトン溶剤の存在下での反応生成物の加水分解、続いて脱水により調製することができる。上記式(VI)により含まれる有用なクラスの芳香族ビス(エーテル無水物)類としては、Tが式(VIII)を有し：

【化19】



20

エーテル結合が、例えば、有益に3,3'、3,4'、4,3'、or 4,4'位にある化合物、およびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されず、ここで、Qは上記で規定される通りである。

【0092】

任意のジアミノ化合物が、ポリイミド類および／またはポリエーテルイミド類の調製において使用され得る。式(VI)の好適なジアミノ化合物の例示的な、非限定的な例としては下記が挙げられる：エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、4-メチルノナメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2,2-ジメチルプロピレンジアミン、N-メチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、1,2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、ビス(3-アミノプロピル)スルフィド、1,4-シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2-メチル-4,6-ジエチル-1,3-フェニレンジアミン、5-メチル-4,6-ジエチル-1,3-フェニレンジアミン、ベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、1,5-ジアミノナフタレン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(2-クロロ-4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,4-ビス(b-アミノ-t-ブチル)トルエン、ビス(p-b-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-b-メチル-o-アミノフェニル)ベンゼン、ビス(p-b-メチル-o-アミノペンチル)ベンゼン、1,3-ジアミノ-4-イソプロピルベンゼン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)エーテルおよび1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン。これらの化合物の混合物もまた、存在

30

40

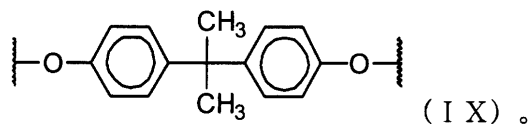
50

し得る。有益なジアミノ化合物は芳香族ジアミン類、とりわけm-およびp-フェニレンジアミンおよびそれらの混合物である。

【0093】

さらなる態様では、ポリエーテルイミド樹脂は、式(I)による構造単位を含み、ここで、各Rは独立してp-フェニレンまたはm-フェニレンまたはその混合物であり、Tは式(IX)の二価ラジカルである：

【化20】



10

【0094】

様々な態様では、反応は、式(VI)の無水物と式(VII)のジアミンの間の、約100℃から約250℃の温度での反応を実施するために、溶剤、例えばo-ジクロロベンゼン、m-クレゾール／トルエン、などを使用して実施することができる。あるいは、ポリエーテルイミドは、式(VI)の芳香族ビス(エーテル無水物)類および式(VII)のジアミン類の溶融重合により、開始材料の混合物を高い温度まで、同時に攪拌しながら加熱することにより、調製することができる。溶融重合は約200℃から約400℃の温度を使用することができる。連鎖停止剤および分岐剤もまた、反応で使用することができる。ポリエーテルイミドポリマ類は、任意で芳香族ビス(エーテル無水物)の有機ジアミンとの反応から調製することができ、この場合、ジアミンは反応混合物中に、約0.2モル過剰以下で、有益には約0.2モル過剰未満で存在する。そのような条件下では、33重量パーセント(wt%)の臭化水素酸を含む水酢酸の溶液を有するクロロホルム溶液による滴定により示されるように、ポリエーテルイミド樹脂は、1つの実施形態では、約15マイクロ当量／グラム(μeq/g)未満の酸滴定可能基を有し、別の実施形態では約10μeq/g未満の酸滴定可能基を有する。酸滴定可能基は、本質的にポリエーテルイミド樹脂中のアミン末端基による。

20

【0095】

さらなる態様では、ポリエーテルイミド樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより、ポリスチレン標準を使用して測定すると、少なくとも約24,000から約150,000グラム／モル(g/mole)の重量平均分子量(Mw)を有する。さらに別の態様では、熱可塑性樹脂は、少なくとも20,000ダルトン、40,000ダルトン、50,000ダルトン、60,000ダルトン、80,000ダルトン、100,000ダルトン、または120,000ダルトンの分子量を有することができる。さらに別の態様では、熱可塑性樹脂は、少なくとも40,000ダルトンの分子量を有することができる。さらに別の態様では、熱可塑性樹脂は、少なくとも45,000ダルトンの分子量を有することができる。さらに別の態様では、熱可塑性樹脂は、少なくとも50,000ダルトンの分子量を有することができる。さらに別の態様では、熱可塑性樹脂は、少なくとも60,000ダルトンの分子量を有することができる。さらに別の態様では、熱可塑性樹脂は、少なくとも70,000ダルトンの分子量を有することができる。さらに別の態様では、熱可塑性樹脂は、少なくとも100,000ダルトンの分子量を有することができる。

30

40

【0096】

さらなる態様では、熱可塑性樹脂は、少なくとも40,000ダルトン、50,000ダルトン、60,000ダルトン、80,000ダルトン、または100,000ダルトンの分子量を有するポリエーテルイミドポリマを含むことができる。さらに別の態様では、ポリエーテルイミドポリマは少なくともダルトン、40,000ダルトンまたは50,000ダルトンの分子量を有する。さらに別の態様では、ポリエーテルイミドポリマは少なくとも40,000ダルトンの分子量を有する。さらに別の態様では、ポリエーテルイミドポリマは少なくとも50,000ダルトンの分子量を有する。さらに別の態様では、

50

ポリエーテルイミドポリマは少なくとも60,000ダルトンの分子量を有する。さらに別の態様では、ポリエーテルイミドポリマは少なくとも70,000ダルトンの分子量を有する。さらに別の態様では、ポリエーテルイミドポリマは少なくとも100,000ダルトンの分子量を有する。

【0097】

ポリ(フェニレンオキシド)(PPO)はポリ(フェニレンエーテル)(PPE)としても知られており、ホモポリマ類(例えば、2,6-ジメチルフェノールに基づく)、コポリマ類(例えば、2,6-ジメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2,4-ジメチル-6-フェニルフェノール、オイゲノール-キャップドシロキサンに基づく)または例えば、ポリスチレン(PS)、高衝撃ポリスチレン(HIPS)、スチレンブロックコポリマ類(例えば、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン、SEBS)またはPPとのブレンドを含むことができる。加えて、安定剤および/または相溶化剤が存在してもよい。

【0098】

ポリ(アミド酸)(PAA)は典型的には、1つ以上の型のアミン類(典型的には、本質的に脂肪族または芳香族である)と組み合わされた、二無水物(例えば、ピロメリット酸二無水物、4,4',5,5'-スルホンジフタル酸無水物、3,3',4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、4,4'-ビフタル酸無水物、ヒドロキノンジフタル酸無水物、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(フタル酸無水物)、など)から構成される(例えばバルンラッタ、PhD論文、「新規高性能半結晶ポリイミド類の結晶化、形態、熱安定性および接着特性」、1999、第1章(Varun Ratta, PhD Thesis, "Crystallization, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides", 1999, Chapter 1)を参照されたい)。そのようなポリ(アミド酸)ポリマ類は、文献、例えば、「ポリアミド酸類およびポリイミド類:合成、変換、および構造」、M. ベソノフ、V. ズブコフ、CRCプレス、1993("Polyamic Acids and Polyimides: Synthesis, Transformations, and Structure", M. Bessonov, V. Zubkov, CRC Press, 1993)に広く記載されているように、閉環を受け、ポリイミドポリマ類(典型的には熱硬化性物質)を形成する。

【実施例】

【0099】

下記実施例は、当業者に、本明細書で特許請求される化合物、組成物、物品、装置および/または方法がどのように製造され、評価されるかの完全な開示および説明を提供するために提示され、純粋に例示であることが意図され、方法およびシステムの範囲を制限することを意図しない。数字(例えば、量、温度、など)に関しては正確さを確保するために努力してきたが、いくらかの誤差および偏差があるはずである。別記されない限り、部は重量部であり、温度は℃で表されるか、周囲温度であり、圧力は大気圧またはそれ近くである。

【0100】

メカニカルスピニング

この開示は、ポリマから、メカニカルスピニングプロセス、例えば溶液せん断スピニング、フォーススピニング、などにより、細繊維を製造するための方法に関する。フォーススピニング(遠心紡糸および回転ジェット紡糸を含む)は細繊維の形成のための駆動力が遠心力である技術とすることができる。米国特許出願第2009/0280207号、2009/0232920号、2009/0269429号、および2009/0280325号は、キャピラリーのアレイを含む回転紡糸口金を使用する装置を記載する。この紡

糸口金は典型的には、500から25000 r p m s の速度で回転し、よって、細繊維の形成に關与する大きな遠心力を生成させる。所定の紡糸口金内のキャピラリーの数を増加させることにより、繊維生成の体積スループットを増加させ、短期間でより多くの繊維を製造させることができる。この技術は典型的にはポリマ溶融物ならびにポリマ溶液に適用することができ、従来のナノ繊維紡糸技術、例えばエレクトロスピンングと比べて著しく高いスループットを有するという利点を有する。ポリマはオリフィスから回転（遠心）力により引き出されるので、最終繊維形状および品質に影響するパラメータとしては紡糸口金角速度およびオリフィス半径、ポリマ粘弾性（材料の粘度および緩和時間を含む）、表面張力、蒸発速度（溶液中の溶剤に対する）および温度（溶融および固化）ならびに紡糸口金オリフィスのコレクターまでの距離が挙げられる。せん断スピニングは、ポリマ溶液が1つまたは複数の小さなオリフィスを通してポリマに対する非溶剤中に注入され、溶剤と非溶剤が混合されると、ポリマが溶剤／非溶剤混合物中ではや可溶性でなくなっている、溶剤／非溶剤組成でポリマの沈殿が誘導されるプロセスとすることができる。ポリマ溶液の注入で、非溶剤がせん断されると（例えば、流れる）、ポリマの沈殿がせん断条件下で起こり、繊維の形成が非常に高いスループットで可能になる。繊維の紡糸は、ポリマ溶液が注入される非溶剤のせん断条件に依存するので、このプロセスは、せん断スピニングとして知られている。他の紡糸および繊維加工技術を使用することができる。

10

【0101】

本開示のある一定の実施形態は、約10nmから約50μmの個々の平均直径を有する細繊維を製造することに関する。一態様では、180℃より高いガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマ類は本開示のシステムおよび方法を使用して、細繊維に紡糸することができる。別の態様では、ポリエーテルイミド、ポリ（アミド酸）、芳香族ポリアミド、ポリ（アミドイミド）およびポリフェニレンオキシドの1つ以上を含むポリマ類は、本開示のシステムおよび方法を使用して、細繊維に紡糸することができる。さらなる態様では、ポリマ溶融物物または溶液は、本開示のシステムおよび方法を使用して細繊維に紡糸することができ、この場合、ポリマ溶融物物または溶液は、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、PE、PP、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリ（4-メチルペンテン）、環状オレフィンコポリマ類、ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリ（アミドイミド）、ポリ（アミド酸）、ポリオキシメチレン、ポリフタルアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、液晶ポリマ類、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、PETテレフタレート、PENテレフタレート、ポリメチルペンテン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、セルロース、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリアクリロニトリル、またはポリ（アクリロニトリル-コ-メタクリレート）、またはそれらのコポリマもしくはブレンドを含む。他の材料を、本開示のシステムおよび方法を使用して紡糸することができる。

20

30

【0102】

材料

一態様では、複数の高温材料は、本明細書で記載されるように、および以下で説明されるように、細繊維の調製において使用することができ、例えば、HTMIセパレータとして使用される：

40

【表 1】

構成成分	化学的説明	供給源
ULTEM 1000	メタ-フェニレンジアミンに基づくポリエーテルイミド	SABIC
ULTEM 1010	メタ-フェニレンジアミンに基づくポリエーテルイミド	SABIC
ULTEM 9011	メタ-フェニレンジアミンに基づくポリエーテルイミド	SABIC
ULTEMCRS 5001K	パラ-フェニレンジアミンに基づくポリエーテルイミド	SABIC
ULTEMCRS 5011K	パラ-フェニレンジアミンに基づくポリエーテルイミド	SABIC
PPO 6130	ポリフェニレンオキシド	SABIC
PAA	ポリ(ピロメリット酸二無水物-コ-4,4'-オキシジアニリン)、アミド酸溶液、11wt%±5wt%を含む NMP/芳香族炭化水素 (80%/20%溶剤比)	シグマ・アルドリッチ (Sigma-Aldrich)
PAA	ポリ(ピロメリット酸二無水物-コ-4,4'-オキシジアニリン)、アミド酸溶液、15wt%±5wt%を含む NMP/芳香族炭化水素 (80%/20%溶剤比)	シグマ・アルドリッチ
PAA	ポリ(ピロメリット酸二無水物-コ-4,4'-オキシジアニリン)、アミド酸溶液、12.8wt%±0.5wt%を含む NMP/芳香族炭化水素 (80%/20%溶剤比)	シグマ・アルドリッチ
NMP	N-メチルピロリドン (HPLC-グレード、含水量 500ppm) [例えば、エレクトロスピンング用]	スペクトロケム Pvt Ltd. (Spectrochem Pvt Ltd.) ムンバイ (インド)
2-Cl-フェノール	2-クロロ-フェノール	シノファームケミカルリエージェント社 (Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd)
HFIP	ヘキサフルオロ-イソプロパノール	シノファームケミカルリエージェント社
DCM	ジクロロメタン	シノファームケミカルリエージェント社
TFA	トリフルオロ酢酸	シノファームケミカルリエージェント社
CMP	4-クロロ-2-メチル-フェノール	シノファームケミカルリエージェント社
A クロロホルム	クロロホルム	シノファームケミカルリエージェント社
TFE	1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン	シノファームケミカルリエージェント社
NMP	N-メチルピロリドン (99%、超純粋) [例えば、溶液フォースピンング用]	アクロスオーガニクス (Acros Organics)
クロロホルム	クロロホルム (99%、超純粋、エタノールで安定化)	アクロスオーガニクス
トルエン	メチルベンゼン (>99.5%、認定 ACS 試薬グレード) [例えば、溶液フォースピンング用]	フィッシャーサイエンティフィック (Fisher Scientific)
グリセロール	グリセロール (99.7%)	ブレンタグサウスウエスト社 (Brenntag Southwest, Inc.)
エタノール	エタノール (無水 ACS/USP グレード、99.5%)	ファーマコーアパー (Pharmaco-Aaper)

【0103】

本明細書で示され、記載されるように、パラ-フェニレンジアミンに基づくポリエーテルイミド類 (SABIC 製の ULTEM (商標) CRS 5000 シリーズ) はリチウムイオン電池用途のための耐溶剤膜として使用することができる。ULTEM CRS 5000 シリーズは、典型的な電解質 (例えば、1:1:1 の EC:DMC:EMC および 1 m

o l / L の L i P F ₆) 中に著しく溶解せず (すなわち、約 90 % 超の正規化乾燥重量)、この場合、正規化乾燥重量は、電解質浸漬後の乾燥重量を、開始重量で割ったものとして計算され、電解質浸漬後の乾燥重量は、材料を電解質中に、21 日間約 55 °C で浸漬し、材料をオープン中で、さらなる重量低減が観察されなくなるまで乾燥させ、乾燥重量を記録することにより測定される。一例として、繊維および膜は、例えば電池セルおよび / またはコンデンサセル、電解エネルギー蓄積装置、透析膜、水濾過膜、脱塩膜、ガス分離膜、などの環境のために、本明細書で開示される材料およびプロセスを使用して調製することができる。

【0104】

一態様では、耐薬品性多孔性膜は、耐溶剤性ポリエーテルイミド類を NMP 中に、高温で (約 140 - 202 °C、図 2 を参照されたい) 溶解し、続いて、溶液を低減された温度で紡糸する (約 30 - 140 °C) ことにより調製することができる。図 2 における溶解温度は、ポリマが溶剤に溶解し、溶液全体が透明になったことを目視観測することにより決定した。図 3 は、溶液が、約 170 °C から徐々に冷却した時に粘度の急な著しい増加 (これはゲル化 (相分離の初期段階) を示す) を示す温度を決定することにより測定される、濃度の関数としての相分離温度を示す。一態様では、溶液は、NMP 溶液をある期間の間 (例えば、3 - 5 分) 煮沸することにより調製することができる。カールフィッシャー滴定装置を使用した NMP の水分分析は、含水量の劇的な低減があることを示し、これは、NMP および水は共沸混合物を形成せず (ラジンスカヤ L. M. : N-メチル-2-ピロリドン-ワッサー. Prom. Sint. Kaucuk (1975) 1-3 (Raginskaya L. M. : N-Methyl-2-Pyrrolidone - Wasser. Prom. Sint. Kaucuk (1975) 1-3) を参照されたい)、よって、水の大部分は煮沸 NMP から蒸発するという事実により説明される。

【0105】

NMP は NFPA ファイア・ダイヤモンド (アメリカ疾病管理予防センター (Centers for Disease Control and Prevention) による <http://www.cdc.gov>) において 2 の健康評点しか有さず、よって、ULTEM CRS 5000 を溶解することができる他の溶剤系、例えば、米国特許出願第 2007/0056901 号および 2007/0060688 号ならびに米国特許第 7,439,291 号に記載されるフェノールおよびクレゾール溶剤系と比べて、よりずっと環境に優しいと考えられる。加えて、NMP は水と完全に混和し、水はポリエーテルイミド類に対して不十分な溶剤であるので、例えば、せん断スピニングプロセスにおける非溶剤は、任意で NMP と組み合わせた、水を基本とすることができる。

【0106】

一態様では、本明細書で記載されるプロセスにより形成される繊維はコレクター基材上に収集させることができ、不織ウェブが形成される。コレクター基材は、固体または多孔性基材とすることができる。コレクター基材は、多孔性ポリマ基材、例えばリチウムイオン電池セパレータに好適な細孔性不織ウェブまたはポリオレフィン多孔性膜とすることができる。加えて、基材コレクターは電極、例えば、電池またはコンデンサ電極とすることができる。あるいは、本明細書で記載されるプロセスにより形成される繊維は、さらに加工処理することができ、最終多孔性ウェブが形成される。そのようなプロセスとしては、乾燥工程、溶剤中への分散工程、ドライレイド (dry laid) プロセス、ウェットレイド (wet laid) プロセス、製紙プロセス、乾式噴霧法、湿式噴霧法、熱処理、加圧処理、またはそれらの組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。

【0107】

サンプル調製

せん断スピニング

一態様では、せん断スピニング法 (例えば、米国特許出願第 2006/0063882 号および米国特許第 7,323,540 号に記載される) が、高温ポリマ類に基づく細または極細繊維をハイスループットで調製するのに特に好適な方法であり、これは、例えば

、H T M I セパレータのために使用することができる。これらの多孔性セパレータは、電解エネルギー蓄積装置、例えばリチウムイオン、リチウム-硫黄および電解二重層コンデンサにおいて特に有用である。

【0108】

ポリフェニレンオキシド繊維を下記手順に従い調製した。P P O 6130 (S A B I C) を、クロロホルムに溶解した。総 P P O 6130 濃度は約 8 w t % であり、溶液を室温で維持した。繊維を生成させるために使用した機器はキサノフィ・キサノシア (X a n o f i X a n o s h e a r) (商標) 紡糸システムとした。図 4 A は約 60 重量%のグリセロール、約 25 重量%のエタノールおよび約 15 重量%の水からなるアンチソルベント中に紡糸させた場合に得られた P P O 6130 繊維の形態を示す図である。図 4 B

10

【0109】

繊維直径の分布をフェノムプロデスクトップ (P h e n o m P r o D e s k t o p) 、走査型電子顕微鏡 (S E M) を使用してサンプルをイメージングすることにより測定した。140X の最小倍率を使用した。最低 4 つの画像を繊維直径分析に対して保持した。繊維直径分析ソフトウェア (例えば、ファイバメトリック (F i b e r m e t r i c) ソフトウェア) を使用して、サンプルの画像を測定し、1 画像につき少なくとも 100 測定がソフトウェアによりランダムに選択され、これらを平均繊維直径および分布を決定するのに使用する。

【0110】

20

図 5 A は約 65 % のグリセロール、約 20 % のエタノールおよび約 15 % の水からなるアンチソルベント中に紡糸させた場合に得られた P P O 6130 繊維の形態を示す図である。サンプルを生成させるために使用した機器はキサノフィ・キサノシア (商標) 紡糸システムとした。図 5 B は、得られた P P O 6130 繊維の繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【0111】

一態様では、ポリエーテルイミド繊維を下記手順に従い調製した。U L T E M 1010 (S A B I C) を、クロロホルム (C H C L ₃) に溶解し、溶液を約室温で維持した。繊維を生成させるために使用した機器はキサノフィ・キサノシア (商標) 紡糸システムとした。

30

【0112】

図 6 A は U L T E M 1010 を C H C L ₃ に約 15 w t % で溶解することにより製造させた U L T E M 1010 繊維の形態を示す図であり、この場合、溶液をシステム中に約室温で注入し、アンチソルベントは約 60 % のグリセロール、約 25 % エタノールおよび約 15 % の水から生成させた。サンプルを生成させるために使用した機器は、キサノフィ・キサノシア (商標) 紡糸システムとした。図 6 B は図 6 A で示されるサンプルの繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【0113】

図 7 A は U L T E M 1010 を C H C L ₃ に約 25 w t % で溶解することにより製造させた U L T E M 1010 繊維の形態を示す図であり、この場合、溶液をシステム中に約室温で注入し、アンチソルベントは約 60 % のグリセロール、約 25 % のエタノールおよび約 15 % の水から生成させた。サンプルを生成させるために使用した機器は、キサノフィ・キサノシア (商標) 紡糸システムとした。図 7 B は図 7 A で示されるサンプルの繊維カウント対繊維直径のグラフである。

40

【0114】

図 8 A 、 8 B 、 および 8 C は、下記手順に従い調製された、アンチソルベント中に U L T E M C R S 5001 K を含む溶液から生成された繊維の形態を表す図である。U L T E M C R S 5001 K ペレットを、N M P に、約 12 w t % および約 205 °C で溶解した。サンプルを生成させるために使用した機器は、キサノフィ・キサノシア (商標) 紡糸システムとした。溶液をシステム中に高い温度で注入し (例えば、室温まで冷却する

50

前)、アンチソルベントは約30%のNMP、49%のグリセロール、約14%のエタノールおよび約7%の水から生成させた。

【0115】

図9A、9B、および9Cは、下記手順に従い調製された、アンチソルベント中にULTEM CRS 5001Kを含む溶液から生成された繊維の形態を表す図である。ULTEM CRS 5001Kペレットを、NMPに、約12wt%および約205℃で溶解した。サンプルを生成させるために使用した機器は、キサノフィ・キサノシア(商標)紡糸システムとした。溶液をシステム中に高い温度で注入し、アンチソルベントは約50%のNMP、35%のグリセロール、約10%のエタノールおよび約5%の水から生成させた。

10

【0116】

図10A、10B、および10Cは、下記手順に従い調製された、アンチソルベント中にULTEM CRS 5001Kを含む溶液から生成された繊維の形態を表す図である。ULTEM CRS 5001Kペレットを、NMPに、約12wt%および約205℃で溶解した。サンプルを生成させるために使用した機器は、キサノフィ・キサノシア(商標)紡糸システムとした。溶液をシステム中に高い温度で注入し、アンチソルベントは約70%のNMP、21%のグリセロール、約6%のエタノールおよび約3%の水から生成させた。

【0117】

図11Aは下記手順に従い調製された、アンチソルベント中に約12%のULTEM CRS 5001Kを含む溶液から生成された繊維の形態を示す図である。ULTEM CRS 5001Kペレットを、NMPに、約12wt%および約205℃で溶解した。サンプルを生成させるために使用した機器は、キサノフィ・キサノシア(商標)紡糸システムとした。溶液をシステム中に高い温度で注入し、アンチソルベントは約70%のNMP、14%のグリセロール、約10%のエタノールおよび約6%の水から生成させた。

20

【0118】

図11Bおよび11Cは、下記手順に従い調製された、アンチソルベント中に約12%のULTEM CRS 5001Kを含む溶液から生成された繊維の形態を表す図である。ULTEM CRS 5001Kペレットを、NMPに、約12wt%および約205℃で溶解した。サンプルを生成させるために使用した機器は、キサノフィ・キサノシア(商標)紡糸システムとした。溶液をシステム中に高い温度で注入し、アンチソルベントは約85%のNMP、7%のグリセロール、約5%のエタノールおよび約3%の水から生成させた。

30

【0119】

図12Aは、下記手順に従い調製された、アンチソルベント中に約12%のULTEM CRS 5001Kを含む溶液から生成された繊維の形態を示す図である。ULTEM CRS 5001K粉末を、NMPに約12wt%および約205℃で溶解した。サンプルを生成させるために使用した機器は、キサノフィ・キサノシア(商標)紡糸システムとした。溶液をシステム中に高い温度で注入し、アンチソルベントは約80%のNMP、17%のグリセロール、約2%のエタノールおよび約1%の水から生成させた。

40

【0120】

図12Bは下記手順に従い調製された、アンチソルベント中に約12%のULTEM CRS 5001Kを含む溶液から生成された繊維の形態を示す図である。ULTEM CRS 5001K粉末を、NMPに、約12wt%および約205℃で溶解した。サンプルを生成させるために使用した機器は、キサノフィ・キサノシア(商標)紡糸システムとした。溶液をシステム中に高い温度で注入し、アンチソルベントは約80%のNMP、17%のグリセロール、約1%のエタノールおよび約2%の水から生成させた。

【0121】

図12Cは下記手順に従い調製された、アンチソルベント中に約12%のULTEM CRS 5001Kを含む溶液の繊維の形態を示す図である。ULTEM CRS 50

50

0 1 K粉末を、NMPに、約12wt%および約205℃で溶解した。サンプルを生成させるために使用した機器は、キサノフィ・キサノシア（商標）紡糸システムとした。溶液をシステム中に高い温度で注入し、アンチソルベントは約80%のNMP、15%のグリセロール、約3%のエタノールおよび約2%の水から生成させた。

【0122】

図12Dは下記手順に従い調製された、アンチソルベント中に約12%のULTEM CRS 5001Kを含む溶液から生成された繊維の形態を示す図である。ULTEM CRS 5001K粉末を、NMPに、約12wt%および約205℃で溶解した。サンプルを生成させるために使用した機器は、キサノフィ・キサノシア（商標）紡糸システムとした。溶液をシステム中に高い温度で注入し、アンチソルベントは約85%のNMP、7%のグリセロール、約5%のエタノールおよび約3%の水から生成させた。図12Eは、図12Dで示されるサンプルの繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【0123】

フォーススピニング

一態様では、フォーススピニング法（例えば、米国特許出願第2009/0280207号、2009/0232920号、2009/0269429号、および2009/0280325号に記載される機器を使用して、すなわち、回転紡糸口金を使用して、細繊維を遠心力により紡糸する）が高温ポリマ類に基づいてハイスループットで細または極細繊維を調製するのに特に好適な方法であり、これは例えば、HTMIセパレータのために使用することができる。これらの多孔性セパレータは電解エネルギー蓄積装置、例えばリチウムイオン、リチウム-硫黄および電解二重層コンデンサにおいて特に有用である。

【0124】

表Aは、NMPに溶解したULTEM 1000（SABIC）を含むポリマ溶液を紡糸した例示的な結果を示す。表Aは、特定のオリフィス直径および総重量溶液中のポリマ（例えば、ULTEM 1000）のwt%に対する紡糸口金速度（例えば、12,000回転/分（RPM）（12K））を示す。表Aは繊維がうまく形成された、異なるポリマ濃度およびオリフィス直径に対する紡糸口金速度の範囲を示す。

【表2】

表A

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解させた ULTEM 1000(SABIC)			
オリフィス直径	25wt%	30wt%	35wt%
14G(1600μm)			6K-2K
16G(1194μm)		12K-2K	6K-2K
20G(603μm)	12K-4K	12K-4K	12K-4K
23G(337μm)	12K-4K		
27G(210μm)	12K-8K	12K-6K	12K-8K
30G(159μm)	12K-8K	12K-8K	

【0125】

実施例A1：一例として、NMPに溶解した約35wt%ULTEM 1000を含み、約295,000センチポアズ（cP）の溶液粘度を有する溶液を、1,600μm（14G）のオリフィス直径を通して2,000RPMの紡糸口金速度で紡糸した。この実施例では、約1.24μmと約35.3μmの間の繊維直径、約11.4μmの平均直径が得られた。図13Aは、実施例の繊維形態を表す。図13Bは、繊維直径分布のヒストグラムを示す。

【0126】

溶液粘度をブルックフィールドエンジニアリング（Brookfield Engineering）粘度計を使用して約24℃の溶液温度で試験した。

【0127】

実施例A2：さらなる例として、NMPに溶解した約25wt%ULTEM 1000を含み、約10,000cPの溶液粘度を有する溶液を、159μm（30G）のオリフ

ィス直径を通して、12,000RPMの紡糸口金速度で紡糸した。この実施例では、約50.0nmと約2.62μmの間の繊維直径、約1.02μmの平均繊維直径が得られた。図14Aは、実施例の繊維形態を表す。図14Bは、繊維直径分布のヒストグラムを示す。

【0128】

表Bは、NMPに溶解したULTEM 1010 (SABIC)を含むポリマ溶液を紡糸した例示的な結果を示す。特に、表Bは、特定のオリフィス直径および総重量溶液中のポリマ（例えば、ULTEM 1000）のwt%に対する紡糸口金速度（例えば12,000回転/分(RPM) (12K)）を示す。表Bは、繊維がうまく形成された、異なるポリマ濃度およびオリフィス直径に対する紡糸口金速度の範囲を示す。

【表3】

表B

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解させた ULTEM1010 (SABIC)

オリフィス直径	25wt%	30wt%	35 wt%
14G (1600μm)			4K - 2K
16G (1194μm)			4K - 2K
20G (603μm)	12K-2K	6K-2K	8K - 4K
23G (337μm)	12K-4K	8K-2K	12K - 10K
27G (210μm)	12K-6K		
30G (159μm)	12K-8K	10K-2K	

【0129】

実施例B1：一例として、NMPに溶解した約35wt%ULTEM 1010からなり、約190,000cPの溶液粘度を有する溶液を、603μm (20G)のオリフィス直径を通して、8,000RPMの紡糸口金速度で紡糸した。この実施例では、約410nmと約28.8μmの間の繊維直径、約5.35μmの平均が得られた。図15Aは、実施例の繊維形態を表す。図15Bは、繊維直径分布のヒストグラムを示す。

【0130】

実施例B2：さらなる例として、NMPに溶解した約25wt%ULTEM 1010からなり、約6,200cPの溶液粘度を有する溶液を、159μm (30G)のオリフィス直径を通して、12,000RPMの紡糸口金速度で紡糸した。この実施例では、約379nmと約4.95μmの間の繊維直径、約1.37μmの平均直径が得られた。図16Aは、実施例の繊維形態を表す。図16Bは、繊維直径分布のヒストグラムを示す。

【0131】

表Cは、クロロホルムに溶解したPPO 6130 (ポリフェニレンオキシド (SABIC))を含むポリマ溶液を紡糸した例示的な結果を示す。特に、表Cは、特定のオリフィス直径および総重量溶液中のポリマ（例えば、PPO 6130）のwt%に対する紡糸口金速度（例えば4,000回転/分(RPM) (4K)）を示す。表Cは、繊維がうまく形成された、異なるポリマ濃度およびオリフィス直径に対する紡糸口金速度の範囲を示す。

【表4】

表C

クロロホルムに溶解させた PPO 6130 (ポリフェニレンオキシド)

オリフィス直径	2.5wt%	5wt%	8wt%	10wt%
23G (337μm)	12K-6K	12K-2K	12K-10K	12K
27G (210μm)	12K-2K	12K-2K	12K-4K	
30G (159μm)	12K-2K	12K-2K	12K-4K	

【0132】

実施例C1：一例として、クロロホルムに溶解した約10wt%PPO 6130を含み、約2,500cPの溶液粘度を有する溶液を、337μm (23G)のオリフィス直

径を通して、12,000RPMの紡糸口金速度で紡糸した。この実施例では、約267nmと約10.3μmの間の繊維直径、約2.51μmの平均直径が得られた。図17Aは、実施例の繊維形態を表す。図17Bは、繊維直径分布のヒストグラムを示す。

【0133】

実施例C2：さらなる例として、クロロホルムに溶解した約2.5wt%を含み、約14cPの溶液粘度を有する溶液を、210μm(27G)のオリフィス直径を通して、12,000RPMの紡糸口金速度で紡糸した。この実施例では、約63.7nmと約2.98μmの間の繊維直径、約965nmの平均直径が得られた。図18Aは、実施例の繊維形態を表す。図18Bは、繊維直径分布のヒストグラムを示す。

【0134】

表Dは、トルエンに溶解したPPO 6130(ポリフェニレンオキシド)を含むポリマ溶液を紡糸した例示的な結果を示す。特に、表Dは、特定のオリフィス直径および総重量溶液中のポリマ(例えば、PPO 6130)のwt%に対する紡糸口金速度(例えば、4,000回転/分(RPM)(4K))を示す。

【表5】

表D

トルエンに溶解させた PPO 6130 (ポリフェニレンオキシド)		
オリフィス直径	5wt%	8wt%
23G (337μm)	12K-10K	12K-6K
27G (210μm)	12K-10K	12K-6K
30G (159μm)	12K-10K	12K-6K

【0135】

実施例D1：一例として、トルエンに溶解した約8wt%PPO 6130を含み、約100cPの溶液粘度を有する溶液を、337μm(23G)のオリフィス直径を通して、6,000RPMの紡糸口金速度で紡糸した。この実施例では、約50nmと約4.62μmの間の繊維直径、約871nmの平均繊維直径が得られた。図19Aは、実施例の繊維形態を表す。図19Bは、繊維直径分布のヒストグラムを示す。

【0136】

表Eは、溶剤系の総重量の約50wt%トルエンおよび約50wt%クロロホルムを含む溶剤系に溶解したPPO 6130(ポリフェニレンオキシド)を含むポリマ溶液を紡糸した例示的な結果を示す。特に、表Eは、特定のオリフィス直径および総重量溶液中のポリマ(例えば、PPO 6130)のwt%に対する紡糸口金速度(例えば、2,000回転/分(RPM)(2K))を示す。表Eは、繊維がうまく形成された、異なるポリマ濃度およびオリフィス直径に対する紡糸口金速度の範囲を示す。

【表6】

表E

50%トルエン/50%クロロホルム溶剤系に溶解させた PPO 6130 (ポリフェニレンオキシド)			
オリフィス直径	5wt%	8wt%	10wt%
23G (337μm)	12K-6K	12K-2K	12K-2K
27G (210μm)	12K-2K	12K-2K	12K-2K
30G (159μm)	12K-6K	12K-2K	12K-2K

【0137】

実施例E1：一例として、溶剤系の総重量の約50%トルエンおよび約50%クロロホルムを含む溶剤系に溶解した約8wt%PPO 6130を含み、約380cPの溶液粘度を有する溶液を、159μm(30G)のオリフィス直径を通して、12,000RPMの紡糸口金速度で紡糸した。この実施例では、約70.6nmと約6.19μmの間の繊維直径、約1.62nmの平均繊維直径が得られた。図20Aは、実施例の繊維形態を表す。図20Bは、繊維直径分布のヒストグラムを示す。

【0138】

表 F は、溶剤系の総重量の約 70 wt % トルエンおよび約 30 wt % クロロホルムを含む溶剤系に溶解した PPO 6130 (ポリフェニレンオキシド) を含むポリマ溶液を紡糸した例示的な結果を示す。特に、表 F は、特定のオリフィス直径および総重量溶液中のポリマ (例えば、PPO 6130) の wt % に対する紡糸口金速度 (例えば 4,000 回転/分 (RPM) (4K)) を示す。表 F は、繊維がうまく形成された、異なるポリマ濃度およびオリフィス直径に対する紡糸口金速度の範囲を示す。

【表 7】

表 F

70%トルエン/30%クロロホルム溶剤系に溶解させた PPO 6130 (ポリフェニレンオキシド)			
オリフィス直径	8wt%	10wt%	12wt%
30G (159μm)	11K-9K	11K-9K	7K

10

【0139】

実施例 F1 : 一例として、溶剤系の総重量の約 70 % トルエンおよび約 30 % クロロホルムを含む溶剤系に溶解した約 8 wt % PPO 6130 を含み、約 200 cP の溶液粘度を有する溶液を、159 μm (30G) のオリフィス直径を通して、11,000 RPM の紡糸口金速度で紡糸した。実施例では、約 158 nm と約 3.51 μm の間の繊維直径、約 979 nm の平均直径が得られた。図 21A は、実施例の繊維形態を表す。図 21B は、繊維直径分布のヒストグラムを示す。

【0140】

表 G は、溶剤系の総重量の約 80 wt % NMP および約 20 wt % 芳香族炭化水素を含む溶剤系に溶解したポリ (アミド酸) (シグマ・アルドリッチ) を含むポリマ溶液を紡糸した例示的な結果を示す。特に、表 G は、特定のオリフィス直径および総重量溶液中のポリマ (例えば、ポリ (アミド酸)) の wt % に対する紡糸口金速度 (例えば 2,000 回転/分 (RPM) (2K)) を示す。表 G は、繊維がうまく形成された、異なるポリマ濃度およびオリフィス直径に対する紡糸口金速度の範囲を示す。一態様では、ポリ (アミド酸) 溶液は、繊維を生成するために紡糸チャンバの内側で高い温度を要求した。温度は、表 G において、紡糸口金速度と共に示す。一例として、高い温度では、溶剤蒸発速度が増加した。

20

【表 8】

表 G

約 80wt%NMP および約 20wt%芳香族炭化水素からなる溶剤系に溶解させたポリ (アミド酸)		
オリフィス直径	11wt%	15wt%
20G (603μm)		7K@68℃
23G (337μm)		
27G (210μm)	12K-6K@70℃	
30G (159μm)	12K-6K@60-70℃	2K@47℃

30

【0141】

実施例 G1 : 一例として、約 80 wt % NMP および約 20 wt % 芳香族炭化水素を含む溶剤系に溶解した約 11 wt % ポリ (アミド酸) を含み、約 13,225 cP の溶液粘度を有する溶液を、159 μm (30G) のオリフィス直径を通して、10,000 RPM の紡糸口金速度で紡糸した。紡糸サイクル中に紡糸口金および繊維捕集装置が封入された環境を 60 °C の高い温度まで加熱させ、この高い温度は、溶剤蒸発速度を増加させることにより、繊維の製造を助けた。実施例では、約 89.0 nm と約 4.79 μm の間の繊維直径、約 865 nm の平均繊維直径が得られた。図 22A は、実施例の繊維形態を表す。図 22B は、繊維直径分布のヒストグラムを示す。

40

【0142】

実施例 G2 : 一例として、約 80 wt % NMP および約 20 wt % 芳香族炭化水素を含

50

む溶剤系に溶解した約 11 wt % ポリ (アミド酸) を含み、約 13, 225 cP の溶液粘度を有する溶液を、159 μm (30 G) のオリフィス直径を通して 6,000 RPM の紡糸口金速度で紡糸した。紡糸サイクル中に紡糸口金および繊維捕集装置が封入された環境を 70 $^{\circ}\text{C}$ の高い温度まで加熱させ、この高い温度は、溶剤蒸発速度を増加させることにより、繊維の製造を助けた。実施例では、約 50.7 nm と約 4.34 μm の間の繊維直径、約 1.13 μm の平均繊維直径が得られた。図 23A は、実施例の繊維形態を表す。図 23B は、繊維直径分布のヒストグラムを示す。

【0143】

図 24A は溶融プロセスを用いて、フォーススピニングにより、改良 Fiberio FE 型機械において生成させた ULTEM 9011 (SABIC) 繊維を示す図である。材料を、約 450 $^{\circ}\text{C}$ で、3500 rpm の紡糸口金速度にて、0.5 mm 直径オリフィスを通して紡糸した。図 24B は、図 24A で示されるサンプルの繊維カウント対繊維直径のグラフである。

【0144】

エレクトロスピニング

この開示は、耐溶剤性ポリエーテルイミド、すなわち、パラフェニレンジアミンに基づくポリエーテルイミド (SABIC により製造される ULTEM CRS 5000 シリーズとして知られている) から、エレクトロスピニングプロセス、例えば静電溶液紡糸プロセスにより細繊維を製造するための方法に関する。エレクトロスピニング (エレクトロブローイング、溶融ブローイング、フラッシュ紡糸またはエアエレクトロスピニングを含む) は、ポリマ溶液が電場下で、微細な穴 (例えば、1 つ以上のニードルまたはノズル) を通して押し出され、溶剤が溶液から揮発または固化され、これにより、あらかじめ決められた距離で配置されたコレクター表面上で繊維が形成される技術である。エレクトロスピニング法、セットアップ、処理条件および適用についての詳細は下記文献において広く記載されている: 例えば、例として、ドシおよびレネカーによる「エレクトロスピニングプロセスおよびエレクトロスピニングされた繊維の適用」(J. 静電学、35、151-160 (1995)) (“Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers” by Doshi and Reneker (J. Electrostatics, 35, 151-160 (1995))), ハギによる「テキスタイルにおけるナノ繊維のエレクトロスピニング」(CRC プレス、2011 年 10 月 31 日) (“Electrospinning of Nanofibers in Textiles” by Hagi (CRC Press, Oct 31 2011)), H. フォングによる「エレクトロスピニング中に形成されたビーズナノファイバ」(ポリマ、40、4585-4592 (1999)) (“Beaded nanofibers formed during electrospinning” by H. Fong (Polymer, 40, 4585-4592 (1999))) および米国特許第 6616435、6713011 号、7083854 および 7134857。本開示のある一定の実施形態は、ポリマを溶解し、これを室温で可溶性とすることができる単一溶剤を使用して、または 2 つまたは 3 つの溶剤の組み合わせを使用して、耐溶剤性多孔性膜を製造する方法に関する。一態様では、ULTEM シリーズ (例えば、ULTEM CRS 5001K) ポリエーテルイミド類の自立、ナノ繊維マットを、そのような溶液から、静電紡糸プロセスを使用して製造させることができ、本開示のある一定の実施形態は、そのようなマットは、リチウムイオン電池におけるセパレータフィルムとして適用するのに非常に好適であることを示すことを対象にする。

【0145】

例示的な試験手順

一態様では、ポリエーテルイミド (例えば、ULTEM CRS 5001K) を、溶剤または溶剤の混合物に約 5 から約 20 wt % の範囲のポリマ固体ローディングで溶解した。使用される溶剤としては、2-クロロフェノール、ヘキサフルオロイソプロパノール

ル（H F I P）、ジクロロメタン（D C M）、トリフルオロ酢酸（T F A）、4-クロロ-2-メチルフェノール、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンおよびNMPが挙げられる。N-セチルトリメチルアンモニウムブロミド（C T A B）を塩として使用した。得られた溶液は全て、U L T E M C R S 5 0 0 0 シリーズを含むNMPに基づく溶液を除いて、室温で安定であり、それは、ある一定の時間量の間（例えば、ポリマ／溶剤濃度および調製方法によって、数分から数時間まで）のみ安定である。溶液粘度は典型的には、濃度および溶剤型によって、1 0 0 から 5 5 0 c P まで変動する。溶液は、U L T E M C R S 5 0 0 1 K を含むNMP（これはU L T E M C R S 5 0 0 1 K をNMPに約 2 0 5 °C で溶解することにより調製した）を除き、U L T E M C R S 5 0 0 1 K 樹脂を溶剤または混合物中で一晚磁気攪拌することにより調製し、透明な溶液を得、溶液を約 3 3 °C まで冷却した。溶液を 3 m L シリンジ（紡糸口金 I D : 0 . 4 5 m m）中にロードし、それらを高電圧システムに接続させた。エレクトロスピンングを 1 0 - 3 0 k V の範囲の高い電圧下で実施した。紡糸口金とコレクターの間の距離は約 1 0 から約 3 0 c m の範囲である。接地した、導電性シリンダをコレクターとして使用し、回転速度は 0 - 1 3 0 0 R P M で変動する。実験は、特に指定がない限り室温で実施し、湿度は約 3 0 から約 7 5 % まで変動する。表 H は、以下で示す実施例のいくつかの主なエレクトロスピンングプロセスパラメータを列挙する。

10

【0146】

一態様では、繊維形態を、F E I クオンタ（Q u a n t a）F E G 2 5 0 冷陰極電界放出走査型電子顕微鏡（S E M）およびオックスフォード（O x f o r d）E D S により特徴付けた。画像は全て二次電子イメージング（S E I）モードで、3 - 1 0 k V の加速電圧にて記録した。

20

【0147】

繊維直径をクレメックスビジョン（C l e m e x V i s i o n）画像解析ソフトウェアにより分析した。1 0 0 0 本の繊維を繊維直径および分布の統計解析のために少なくとも 5 つの個々の画像からランダムに選択した。

【0148】

見かけの多孔度

フィルムをダイにより 1 9 m m 直径を有する円形切片に切断し、サンプル厚さをスパイラルマイクロメータ（ミットヨ（M i t u t o y o））により測定し、その重量を電気天秤により ± 0 . 0 5 % 分散で測定する。見かけの多孔度（P）をその後、下記式により計算し：

30

【数1】

$$P(\%) = \left(1 - \frac{M_m}{V_m \times \rho_s}\right) \times 100$$

ここで、 M_m は乾燥膜の質量であり、 V_m は乾燥膜の体積であり、 ρ_s は固体ポリマの密度である。

40

【0149】

H T M I

T M A を、典型的には、N A S A / T M - 2 0 1 0 - 2 1 6 0 9 9 試験方法に従い、セパレータの H T M I を特徴づけるために使用する。T M A を使用すると、セパレータは一定の小さな負荷下で維持され、変形（伸長）の程度は、温度の関数として測定される。セパレータが機械的完全性を失う温度で、伸長が劇的に増加する。典型的には、縮み開始（約 2 % 縮む温度）、変形温度（約 5 % 変形する温度）および破裂温度（材料が壊れる温度）を報告する。T A 機器 Q 8 0 0 D M A を、フィルム引張セットアップと共に使用した。約 1 0 m m の長さおよび約 3 m m の幅のフィルムを試験した。サンプルを一定の 0 . 0 2 N 負荷下で維持し、その間、温度を約 5 °C / 分で、サンプルの故障まで傾斜させる。実験

50

パラメータは下記の通りである：

- a. 試験：温度傾斜／制御された力
- b. 前負荷力：0.02 N
- c. 開始温度：約30℃
- d. 最終温度：約300℃（またはサンプルの破裂）
- e. 傾斜率：約5℃／分

マクマリン数 (MacMullin number)

セパレータ導電率試験では、2016コイン電池 (coin cell) を試験媒体として使用した。リチウム金属薄片 (ウィズダム・オプトエレクトロニック・テクノロジー社 (Wisdom Optoelectronic Technology Co., Ltd.) 製の純粋リチウム金属 (99.9%) を電極として使用した。シェンツェン・カプケム・テク (Shenzhen Capchem Tech) 製のLBC3015Bを、電解質として使用した。電気化学インピーダンススペクトロスコーピー (EIS、バイオロジック・サイエンス・インスツルメンツ (BioLogic Science Instruments) 製のVMP2マルチポテンシオスタット (MultiPotentiostat)) を使用して、セル抵抗を試験した。比導電率はオームの法則 (Ohmic Law) に従って計算し：セパレータ導電率 = (フィルム厚さ) / (セパレータ抵抗 × 試験した面積)、ここで、フィルム厚さはマイクロメータにより測定することができ、セパレータ抵抗はEISナイキスト (Nyquist) プロットから読み取ることができ、ならびに試験した面積は電極により制限することができる (例えば、直径は15.6 mmである)。

【0150】

マクマリン数は、マクマリンおよびムッチーニの研究に基づき (R. B. MacMullin および G. A. Muccini, AICHE J., 2, 393, 1956 (R. B. MacMullin and G. A. Muccini, AICHE J., 2, 393, 1956)) $NM = C / C_0$ として規定され、ここで、Cは電解質で飽和された多孔性媒体の導電率であり、C₀は同じ電解質のバルク導電率である。セパレータ導電率をマクマリン数で記載する明らかな利点はマクマリン数が使用した電解質から大きく独立しているという事実である。電解質のバルク導電率 (C₀) は8.5 ± 0.5 mS / cmであった。

【0151】

セル試験

電池サイクル試験を2016コイン電池を使用して、VMP電池テスター上で室温にて実施した。グラファイトを、アノード原料として使用し、MTI Co. から入手した。リン酸鉄リチウム (LiFePO₄、フォステック・リチウム社 (Phostech Lithium Inc.)、カナダから購入) を、カソード原料として使用し、寿命劣化を試験した。シェンツェン・カプケム・テク製のLBC3015Bを、電解質として使用した。劣化サイクルを下記の通り試験した：

- a) 電圧が3.8 Vに達するまで1.5 mAで一定電流充電
- b) 電流が0.075 mAに達するまで3.8 Vで一定電圧充電
- c) 5分間開回路
- d) 電圧が2.5 Vに達するまで-1.5 mAで一定電流放電
- e) 5分間開回路、手順を100サイクル繰り返す。放電容量を記録する。形成サイクル中の放電容量に対するその比を容量保持としてパーセンテージの単位で記録する。

【0152】

電解質濡れ性

セパレータサンプルの電解質濡れ性を接触角測定により評価した。接触角をデータフィジックス (Dataphysics) OCA上で、標準手順に従い測定した。各サンプルを少なくとも5回測定し、表面上に液滴を分散させた後に画像を記録し、ここで、数式を液滴の形状にフィッティングさせ、液体-固体-蒸気 (LSV) 界面線での液滴に対する

接線の傾きを計算した。接触角を、別記されない限り、液滴を表面上に分散させた後 2 - 3 秒で記録した。

【0153】

細孔サイズ

細孔サイズおよび細孔サイズ分布を水銀圧入ポロシメトリーにより、オートポア (AutoPore) IV9500 機器を用いて測定した。

結果

表 H. エレクトロスピンニングされた ULTEM CRS 5001K セパレータを製造するためのプロセスパラメータ

【表 9】

実施例	溶剤系	濃度 (wt%)	送り速度 (μ L/分)	電圧 (kV)	温度 ($^{\circ}$ C)	相対湿度 (%)	平均繊維直径 (nm)
Ex. 1C	2-C1-フェノール /HFIP 25/75	8%	2	20	33	41%	343 $\pm$ 121
Ex. 2C	2-C1-フェノール /HFIP 25/75	10%	2	30	33	40%	661 $\pm$ 170
Ex. 3C	2-C1-フェノール /HFIP 25/75 + 1wt% CTAB	10%	2	20	33	56%	416 $\pm$ 120
Ex. 4C	2-C1-フェノール /HFIP 20/80	10%	2	30	33	50%	1419 $\pm$ 568
Ex. 5C	2-C1-フェノール /HFIP 50/50	10%	1	30	33	35%	205 $\pm$ 75
Ex. 6C	2-C1-フェノール /DCM/HFIP 40/15/45	8%	5	20	33	38%	438 $\pm$ 106
Ex. 7C	2-C1-フェノール /DCM/HFIP 25/10/65	8%	5	20	23	72%	257 $\pm$ 52
Ex. 8C	2-C1-フェノール /DCM/HFIP 25/37.5/37.5	8%	5	20	23	70%	2042 $\pm$ 342
Ex. 9C	2-C1-フェノール /TFA 50/50	8%	5	20	23	75%	\
Ex. 10C	クロロホルム /HFIP 90/10	5%	50	20	23	55%	1176 $\pm$ 430
Ex. 11C	DCM/HFIP 50/50	5%	100	20	23	55%	165 $\pm$ 94
Ex. 12C	4-クロロ-2-メチル-フェノール /DCM/HFIP 33.3/33.3/33.3	10%	1	30	33	35%	197 $\pm$ 57
Ex. 13C	1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン	7%	2	30	33	40%	107 $\pm$ 59
Ex. 14C	NMP	15%	5	30	33	55%	386 $\pm$ 126
Ex. 15C	NMP	10%	2	30	33	55%	186 $\pm$ 51

【0154】

実施例 1C : ULTEM CRS 5001K を、2-クロロフェノール (2-C1

ーフェノール) およびヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) の混合物に約 8 wt % の固体ローディングで溶解した。2つの溶剤の比は重量で約 25/75 とした。エレクトロスピンニング条件: 溶液送り速度を約 2 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を約 20 cm とし、コレクターの回転速度を約 1300 RPM とし、印加電圧を約 20 kV とし、実験を約 33 $^{\circ}$ C にて、約 41 % の相対湿度で実施した。

【0155】

実施例 2C: ULTEM CRS 5001K を、2-クロロフェノール (2-CP) および HFIP の混合物に約 10 wt % の固体ローディングで溶解した。2つの溶剤の比は、重量で約 25/75 とした。エレクトロスピンニング条件: 溶液送り速度を約 2 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を、約 20 cm とし、コレクターの回転速度を、約 1300 RPM とし、印加電圧を、約 30 kV とし、実験を約 33 $^{\circ}$ C にて、約 40 % の相対湿度で実施した。

10

【0156】

実施例 3C: ULTEM CRS 5001K を、2-クロロフェノール (2-CP) および HFIP の混合物に、約 10 wt % の固体ローディングで溶解した。2つの溶剤の比を重量で約 25/75 とした。約 1 wt % のセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を添加し、溶液の導電率を増加させた。エレクトロスピンニング条件: 溶液送り速度を約 2 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を、約 20 cm とし、コレクターの回転速度を、約 1300 RPM とし、印加電圧を、約 20 kV とし、実験を約 33 $^{\circ}$ C にて、約 56 % の相対湿度で実施した。

20

【0157】

実施例 4C: ULTEM CRS 5001K を、2-クロロフェノール (2-CP) および HFIP の混合物に、約 10 wt % の固体ローディングで溶解した。2つの溶剤の比を重量で約 20/80 とした。エレクトロスピンニング条件: 溶液送り速度を、2 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を、約 20 cm とし、コレクターの回転速度を、約 1300 RPM とし、印加電圧を、約 30 kV とし、実験を約 33 $^{\circ}$ C にて、約 50 % の相対湿度で実施した。

【0158】

実施例 5C: ULTEM CRS 5001K を、2-クロロフェノール (2-CP) および HFIP の混合物に、約 10 wt % の固体ローディングで溶解した。2つの溶剤の比を、重量で約 50/50 とした。エレクトロスピンニング条件: 溶液送り速度を、約 1 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を、約 20 cm とし、コレクターの回転速度を、約 1300 RPM とし、印加電圧を、約 30 kV とし、実験を約 33 $^{\circ}$ C にて、約 35 % の相対湿度で実施した。

30

【0159】

実施例 6C: ULTEM CRS 5001K を、2-クロロフェノール (2-CP) およびジクロロメタン (DCM) および HFIP の混合物に、約 8 wt % の固体ローディングで溶解した。3つの溶剤の比を重量で約 40/15/45 とした。エレクトロスピンニング条件: 溶液送り速度を、約 5 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を、約 20 cm とし、コレクターの回転速度を、約 1300 RPM とし、印加電圧を、約 20 kV とし、実験を約 33 $^{\circ}$ C にて、約 38 % の相対湿度で実施した。

40

【0160】

実施例 7C: ULTEM CRS 5001K を、2-クロロフェノール (2-CP) および DCM および HFIP の混合物に、約 8 wt % の固体ローディングで溶解した。3つの溶剤の比を重量で約 25/10/65 とした。エレクトロスピンニング条件: 溶液送り速度を、約 5 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を、約 20 cm とし、コレクターの回転速度を、約 1300 RPM とし、印加電圧を、約 20 kV とし、実験を約 23 $^{\circ}$ C にて、約 72 % の相対湿度で実施した。

【0161】

実施例 8C: ULTEM CRS 5001K を、2-クロロフェノール (2-CP

50

ーフェノール)、DCMおよびHFIPの混合物に、約8wt%の固体ローディングで溶解した。3つの溶剤の比を重量で約25/37.5/37.5とした。エレクトロスピンニング条件：溶液送り速度を、約5 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を、約20cmとし、コレクターの回転速度を、約1300RPMとし、印加電圧を、約20kVとし、実験を約23℃にて、約70%の相対湿度で実施した。

【0162】

実施例9C：ULTEM CRS 5001Kを、2-クロロフェノール（2-C1-フェノール）およびトリフルオロ酢酸（TFA）の混合物に約8wt%の固体ローディングで溶解した。2つの溶剤の比を、重量で約50/50とした。エレクトロスピンニング条件：溶液送り速度を、約5 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を、約20cmとし、コレクターの回転速度を、約1300RPMとし、印加電圧を、約20kVとし、実験を約23℃にて、約75%の相対湿度で実施した。

10

【0163】

実施例10C：ULTEM CRS 5001Kを、クロロホルムおよびヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）の混合物に約5wt%の固体ローディングで溶解した。2つの溶剤の比を、重量で約90/10とした。エレクトロスピンニング条件：溶液送り速度を、約50 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を、約15cmとし、コレクターの回転速度を、約1300RPMとし、印加電圧を、約20kVとし、実験を約23℃にて、約55%の相対湿度で実施した。

20

【0164】

実施例11C：ULTEM CRS 5001Kを、ジクロロメタン（DCM）およびHFIPの混合物に約5wt%の固体ローディングで溶解した。2つの溶剤の比を、重量で約50/50とした。エレクトロスピンニング条件：溶液送り速度を、約100 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を、約15cmとし、コレクターの回転速度を、約1300RPMとし、印加電圧を、約20kVとし、実験を約23℃にて、約55%の相対湿度で実施した。

【0165】

実施例12C：ULTEM CRS 5001Kを、4-クロロ-2-メチルフェノール、DCMおよびHFIPの混合物に約10wt%の固体ローディングで溶解した。3つの溶剤の比を重量で約33/33/33とした。エレクトロスピンニング条件：溶液送り速度を、約1 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を、約20cmとし、コレクターの回転速度を、約1300RPMとし、印加電圧を、約30kVとし、実験を約33℃にて、約35%の相対湿度で実施した。

30

【0166】

実施例13C：ULTEM CRS 5001Kを、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに約7wt%の固体ローディングで溶解した。エレクトロスピンニング条件：溶液送り速度を、約2 μ L/分とし、紡糸口金とコレクターの間の距離を、約20cmとし、コレクターの回転速度を、約1300RPMとし、印加電圧を、約30kVとし、実験を約33℃にて、約40%の相対湿度で実施した。

【0167】

実施例14C：ULTEM CRS 5001Kを、煮沸NMP（202℃）に、15wt%の固体ローディングで、窒素雰囲気下で溶解した。ULTEM CRS 5001Kを含むNMP溶液を室温まで冷却させ、高電圧システムに接続させた3mLシリンジ中にロードさせた（紡糸口金ID：0.45mm）。エレクトロスピンニングを30kVの高い電圧下で実施した。溶液送り速度を、5 μ L/分とした。紡糸口金とコレクターの間の距離を、約30cmとした。接地した、導電性シリンダをコレクターとして使用した。実験を約33℃にて、約55%の環境相対湿度で実施した。

40

【0168】

実施例15C：ULTEM CRS 5001Kを、煮沸NMP（202℃）に、10wt%の固体ローディングで、窒素雰囲気下で溶解した。ULTEM CRS 5001

50

Kを含むNMP溶液を室温まで冷却させ、高電圧システムに接続させた3 mLシリンジ中にロードさせた（紡糸口金ID：0.45 mm）。エレクトロスピンングを30 kVの高い電圧下で実施した。溶液送り速度を、2 μ L/分とした。紡糸口金とコレクターの間の距離を、約20 cmとした。接地した、導電性シリンダをコレクターとして使用した。実験を約33 $^{\circ}$ Cにて、約55%の環境相対湿度で実施した。

【0169】

形態

図24-25は、表Hで提示される異なる溶剤系およびエレクトロスピンング条件から得られたエレクトロスピンングされたULTEM CRS 5001Kの繊維形態を示すSEM顕微鏡写真を示す（図中の番号は表H中の実施例番号と相関する）。倍率は、それぞれ、約10 kおよび1 kである。

10

【0170】

図25-26（それぞれ高（約10 k）および低（約1 k）倍率を有する）で示されるSEM顕微鏡写真は、繊維直径および形態が選択した溶剤系およびエレクトロスピンング条件に大きく依存することを示す。ULTEM CRS 5001Kは、幅広い溶剤比（例えば、重量で約100/0から約10/90）の2-クロロフェノールおよびHFIPの混合物に溶解させることができるが、欠陥数（例えば、ビーズ、滴および不均一な繊維厚として規定される）が最小のナノサイズ繊維は、典型的には約40%未満の2-クロロフェノール量を有するそれらの溶液から得られる。一定ポリマ濃度では、紡糸性はHFIP量の増加と共に増加し、すなわち、より少ない欠陥が観察される。しかしながら、2-クロロフェノール/HFIP混合物中のHFIP量が高いと、繊維直径の増加につながる。例えば、実施例2C、4Cおよび5Cを比較されたい。これらは、それぞれ、約50、75および80%のHFIP量で、約205、661および1419 nmの平均繊維直径を示す。25/75比の2-クロロフェノール/HFIP混合物の使用が適性バランスであると考えられ、良好な紡糸性（すなわち、欠陥なしおよび均一な繊維）および661 nmの小さな平均繊維直径が提供される。ポリマ濃度を約8 wt%まで低減させても（実施例1C）良好な紡糸性（すなわち、欠陥なしおよび均一な繊維）が提供され、さらに平均繊維直径が343 nmまで低減される。対照的に、50/50の2-クロロフェノール/HFIP溶液（実施例5C）から紡糸されたウェブはナノ繊維ウェブ上で大きな液体様滴を示したが、平均繊維直径は比較的小さい（約205 nm）。

20

30

【0171】

1つの態様では、溶液中で可溶性の塩は溶液の導電率を改善することを助け、よって、紡糸性を改善し（より少ない欠陥）、平均繊維直径およびそのサイズ分布を低減させるように助ける。実施例3Cは、HFIP/2-クロロフェノール溶剤混合物中、室温で可溶性である例として、有機塩（セチルトリメチルアンモニウムブロミド、CTAB）を使用する。約1 wt%のCTABの使用により、約661 nm（実施例2C）から約416 nm（実施例3C）への平均繊維直径の著しい低減が得られる。

【0172】

2-クロロフェノールの一部をDCMにより置き換えても（実施例6C）、依然として、室温で安定なULTEM CRS 5001K溶液が提供される。しかしながら、形態中で観察される欠陥の数は、2-クロロフェノール/HFIP溶液（実施例1C）と比べて増加する。実施例7Cは、2-クロロフェノール/DCM混合物中のHFIP量を増加させると平均繊維直径が低減するが、かなりの量の欠陥にもつながることを示す。さらに、溶剤混合物中のDCM濃度を増加させると（実施例8C）、ずっと厚い繊維ならびにより多くの欠陥につながる。

40

【0173】

ULTEM CRS 5001Kはまた、2-クロロフェノール/TFAの混合物中、室温で安定な溶液を形成する（実施例9C）。TFAは非常に極性の溶剤であるので、溶液の導電率が増加することが予測される。導電率が高いほど、典型的には溶液のエレクトロスピンング紡糸性が助けられる。しかしながら、SEM結果は、かなりの数の欠陥（

50

ビーズ)が形成されることを示す。高い欠陥率のために、平均繊維直径に関する正確な分析を実施することができない。

【0174】

ULTEM CRS 5001KはまたHFIPと混合させたDCMまたはクロロホルムに溶解させることができる(実施例10Cおよび11C)。しかしながら、DCM/HFIP溶液からはマイクロサイズ繊維のみが得られ、クロロホルム/HFIP溶液では、かなりの数の欠陥が引き起こされた(図25-26)。

【0175】

実施例12Cは、ナノ繊維ウェブはDCMおよびHFIPと混合された4-クロロ-2-メチルフェノールに基づくULTEM CRS 5001K溶液から調製することができることを示す。平均繊維直径は約197nmにすぎない。4-クロロ-2-メチルフェノールを使用する不利点はその低い揮発性であり、このため、エレクトロスピンングプロセス中の不十分な溶剤蒸発により欠陥が引き起こされる。

【0176】

ULTEM CRS 5001Kはまた、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに、約室温で溶解させることができる(実施例13C)。非常に小さな平均直径を有するナノ繊維が得られる(約107nm)が、それらはビーズを伴う。

【0177】

実施例14Cおよび15CのSEM結果は、NMP溶液中のULTEM CRS 5001Kのエレクトロスピンングにより、繊維ウェブが得られることを示す。これにより、ポリマ溶液が室温で制限された安定性しか示さない場合であっても、これらの溶液は依然として、極細繊維を室温で紡糸するためにうまく使用することができることが証明される。個々の繊維は、 386 ± 126 (実施例14C)および 186 ± 51 (実施例15C)の平均繊維直径を有し、すなわち、形成された繊維は真にナノ繊維である。図27Aは、実際のナノ繊維ウェブが実施例14Cにより形成することができることを示す。図27Bは、実施例15Cによる繊維の非常に薄い層のみを示し、すなわち、実際のもつれたウェブは形成されていない。しかしながら、エレクトロスピンングプロセスについて一般に知られているように、ナノ繊維多孔性ウェブの厚さは紡糸条件、例えば総紡糸時間により容易に調整することができる。

【0178】

実施例1C、2Cおよび5Cの厚さ、見かけの多孔度およびマクマリン数を、表Iにおいて提示する。

【表10】

表I

実施例	厚さ(μm)	見かけの多孔度(%)	マクマリン
実施例1C	44	75	3
実施例2C	44	73	4
実施例5C	63	67	6

【0179】

表Iにおけるデータは、実施例1Cおよび2Cのナノ繊維ウェブは比較的高い見かけの多孔度(約75%)および非常に低いマクマリン数(3または4)を有することを示す。実施例5Cは少し低い見かけの多孔度および高いマクマリン数を示し、これは、欠陥の存在に起因し、これにより、より開いていない細孔構造となり、その結果として、より高いマクマリン数となる。ナノ繊維のエレクトロスピンングされたULTEM CRS 5001Kセパレータは、市販のポリオレフィンに基づくセパレータを超えるイオン伝導率の観点から著しい利点を有することに注意されたい。それらは、典型的には著しく高いマクマリン数を有し、例えば、セルガード(Celgard)2400およびセルガード2500は、それぞれ、16および9のマクマリン数を有する(K. K. Patelら、電源ジャーナル、122(2003)、144-152(K. K. Patel et al.,

Journal of Power Sources, 122 (2003), 144-152)。

図28は、実施例1Cの細孔サイズ分布を示し、この場合、微分積算細孔体積を、細孔サイズ直径に対してプロットする。これはエレクトロスピンニングされたULTEM CRS 5001Kセパレータの非常に狭い細孔サイズ分布、約4ミクロンの平均細孔サイズを明確に示す。

【0180】

溶剤濡れ性

図29は電解質滴をエレクトロスピンニングされたULTEM CRS 5001K膜上に置く前(a)および後(b)の画像を示す(実施例1C)。電解質液は直ちに、すなわち、<1秒以内に、膜に吸収された。迅速な吸収のために、実際の接触角測定を実行することは不能となるが、これらの膜が電解質に対しことのほか良好な濡れ性を有することが示される。これは一部には、ULTEM CRS 5001Kの電解質溶液との固有の適合性に帰することができ、これは、5秒の接触時間後、約20°を超える電解質接触角を示すが、接触角は、エレクトロスピンニングされた(e-spin)ULTEM CRS 5001Kセパレータの非常に開いた多孔性構造および小さな細孔サイズによりさらに低減される。ナノ繊維のエレクトロスピンニングされたULTEM CRS 5001Kセパレータは市販のポリオレフィンに基づくセパレータを超える電解質濡れ性の観点から著しい利点を有することに注意されたい。それらは典型的には約40°を超える著しく高い電解質接触角を有する。

【0181】

高温溶融完全性

図30は、エレクトロスピンニングされたULTEM CRS 5001のTMAにより測定された温度の関数としての変形を示し、これは重量で25/75の2-クロロフェノール/HFIPからなる溶剤混合物からULTEM CRS 5001Kをエレクトロスピンニングすることにより得た(実施例1C)。膜は約210°Cで約5%変形を示し、膜は高温で優れた寸法安定性を有することが示される。ナノ繊維のエレクトロスピンニングされたULTEM CRS 5001Kセパレータは、市販のポリオレフィンに基づくセパレータを超える高温寸法安定性の観点から著しい利点を有することに注意されたい。それらは、典型的には約160°Cを超える約5%変形温度を有する。前に記載されるように、そのようなHTMI性能はリチウムイオン電池セルの安全性を改善するのに鍵となる。

【0182】

電池サイクル性能

図31は、市販のセルガード2320セパレータ(厚さ約20μm、見かけの多孔度約39%、マクマリン数11)と比べた、エレクトロスピンニングされたULTEM CRS 5001Kセパレータのセルサイクル性能を示す(実施例1C)。実施例1Cは、市販のセパレータと比べて、著しく低い劣化速度(より良好な容量保持)を示す。方法およびシステムについて、好ましい実施形態および具体例と関連させて説明してきたが、範囲が明記された特定の実施形態に制限されることは意図されず、というのも、本明細書における実施形態は全ての点において、制限するものではなく例示であることが意図されるからである。

【0183】

本明細書で開示される方法のいくつかの実施形態を以下で明記する。

【0184】

実施形態1：ポリマを溶剤中に溶解させ、ポリマ溶液を提供する工程であって、ポリマはポリエーテルイミド、ポリ(アミド酸)、芳香族ポリアミド、ポリ(アミド-イミド)およびポリフェニレンオキシドの1つ以上を含む工程、ならびにポリマ溶液をメカニカルスピニング法により紡糸して細繊維にする工程、を含む方法。

【0185】

実施形態2：ポリマを溶剤中に溶解させ、ポリマ溶液を提供する工程であって、ポリマ

は約180℃より高いガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマ類を含む工程、ならびにポリマ溶液をメカニカルスピニング法により紡糸して細繊維にする工程、を含む方法。

【0186】

実施形態3：ポリマは、ポリエーテルイミド、ポリ（アミド酸）、芳香族ポリアミド、ポリ（アミドイミド）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンズイミダゾール、およびポリフェニレンオキシドの1つ以上を含む、実施形態2の方法。

【0187】

実施形態4：ポリ（4-メチルペンテン）、ポリ（アミドイミド）、ポリオキシメチレン、ポリフタルアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、またはそれらのコポリマもしくはブレンドを含むポリマを溶融させる工程、ならびにポリマ溶融物をメカニカルスピニング法により紡糸して細繊維にする工程、を含む方法。

【0188】

実施形態5：メカニカルスピニングプロセス中のポリマ溶融物の温度は約200℃以上である、実施形態4の方法。

【0189】

実施形態6：ポリマはポリエーテルイミドを含む、実施形態1ないし5のいずれかの方法。

【0190】

実施形態7：ポリエーテルイミドは、パラフェニレンジアミン類に基づく構造単位を含む、実施形態6の方法。

【0191】

実施形態8：ポリマは、ポリエーテルイミド、ポリ（アミド酸）、およびポリフェニレンオキシドの1つ以上を含む、実施形態1ないし7のいずれかの方法。

【0192】

実施形態9：溶剤は、アセトン、クロロホルム、エタノール、イソプロパノール、メタノール、ブタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジクロロメタン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ジメチル、水、ベンゼン、スチレン、エチルベンゼン、ベンジルアルコール、1,4-ジオキサン、プロパノール、四塩化炭素、テトラクロロエチレン、シクロヘキサン、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサノン、シクロペンタン、塩化メチレン、フェノール溶剤、ピリジン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、N,N-ジメチルホルムアミド、二塩化エチレン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、ピロリドンに基づく溶剤、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、アセトニトリル、N-メチルモルホリン-N-オキシド、炭酸ブチレン、1,4-ブチロラクトン、炭酸ジエチル、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジオキサラン、炭酸エチルメチル、ギ酸メチル、3-メチルオキサゾリジン-2-オン、プロピオン酸メチル、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、アニソール、イソホロン、キシレン、二硫化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、硫酸、またはジクロロエタン、またはそれらの組み合わせを含む、実施形態1ないし8のいずれかの方法。

【0193】

実施形態10：メカニカルスピニングプロセスは、細繊維の調製に参与する遠心力を生成させて、ポリマ溶液を紡糸口金に通して、微細ゲージキャピラリーのアレイを用いて紡糸する工程を含む遠心力紡糸法を含む、実施形態1ないし9のいずれかの方法。

【0194】

実施形態11：メカニカルスピニングプロセスはポリマ溶液をアンチ溶溶媒中へ注入する工程を含むせん断溶液スピニング法を含む、実施形態1ないし10のいずれかの方法。

10

20

30

40

50

【0195】

実施形態12：ポリマ溶液は、沈殿中に細繊維を形成させるのに十分な圧力および流れ下で、アンチソルベント媒質中に注入される、実施形態7の方法。

【0196】

実施形態13：アンチソルベントは、水、エチレングリコール、グリセロール、アセトン、クロロホルム、エタノール、イソプロパノール、メタノール、ブタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジクロロメタン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ジメチル、水、ベンゼン、スチレン、エチルベンゼン、ベンジルアルコール、1, 4-ジオキサン、プロパノール、四塩化炭素、テトラクロロエチレン、シクロヘキサン、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサノン、シクロペンタン、塩化メチレン、フェノール溶剤、ピリジン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、N, N-ジメチルホルムアミド、二塩化エチレン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、ピロリドンに基づく溶剤、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、アセトニトリル、N-メチルモルホリン-N-オキシド、炭酸ブチレン、1, 4-ブチロラクトン、炭酸ジエチル、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジオキソラン、炭酸エチルメチル、ギ酸メチル、3-メチルオキサゾリジン-2-オン、プロピオン酸メチル、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、アニソール、イソホロン、キシレン、二硫化炭素、クロロベンゼン、またはジクロロベンゼン、またはそれらの組み合わせを含む、実施形態11ないし12のいずれかの方法。

10

20

【0197】

実施形態14：メカニカルスピニングプロセス中のポリマ溶液の温度は、約23℃から溶剤の約沸点の範囲にある、実施形態1ないし13のいずれかの方法。

【0198】

実施形態15：ポリマ溶液の調製において使用されるポリマの量は、溶剤の量に基づき、約2.5wt%から約35wt%である、実施形態1ないし14のいずれかの方法。

【0199】

実施形態16：ポリマは約14cPから約290,000cPの粘度を有する、実施形態1ないし15のいずれかの方法。

【0200】

実施形態17：溶剤中に耐薬品性ポリマを含むポリマ溶液を提供する工程、ならびにポリマ溶液をエレクトロスピンニング法により紡糸して細繊維にする工程、を含む方法。

30

【0201】

実施形態18：溶剤は、フェノール溶剤、ヘキサフルオロイソプロパノール、ジクロロメタン、トリフルオロ酢酸、クロロホルム、テトラクロロエタン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ピロリドンに基づく溶剤、またはそれらの組み合わせを含む、実施形態17の方法。

【0202】

実施形態19：耐薬品性ポリマは、溶剤中で約1%から約20%の重量対体積濃度を有する、実施形態17ないし18のいずれかの方法。

40

【0203】

実施形態20：細繊維から繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、繊維に基づく構造は10以下のマクマリン数を有する、実施形態17ないし19のいずれかの方法。

【0204】

実施形態21：細繊維から繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、繊維に基づく構造は、約30°以下の電解質接触角を有する、実施形態17ないし20のいずれかの方法。

【0205】

実施形態22：溶剤またはアンチソルベント媒質中の細繊維をスラリーとして収集する工程をさらに含む、実施形態1ないし21のいずれかの方法。

50

【0206】

実施形態23：実施形態22の方法、繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、繊維に基づく構造を形成する工程は、スラリーをウェットレイド不織製造プロセスに供する工程を含む。

【0207】

実施形態24：繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、繊維に基づく構造を形成する工程は、スラリーをドライレイド製造プロセスに供する工程を含む、実施形態21ないし23のいずれかの方法。

【0208】

実施形態25：繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、繊維に基づく構造を形成する工程は、細繊維をコレクター上に収集させる工程を含む、実施形態1ないし24のいずれかの方法。

10

【0209】

実施形態26：コレクターは、織ポリマ、不織基材、多孔性ポリマ基材、ポリエチレン細孔性基材、電池電極またはコンデンサ電極、またはそれらの組み合わせを含む、実施形態25の方法。

【0210】

実施形態27：乾燥工程、溶剤中への分散工程、ドライレイドプロセス、ウェットレイドプロセス、製紙プロセス、乾式噴霧法、湿式噴霧法、熱処理、加圧処理、またはそれらの組み合わせにより、繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、実施形態1ないし26のいずれかの方法。

20

【0211】

実施形態28：細繊維から繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、そのプロセスは乾燥工程、ドライレイドプロセス、熱処理、加圧処理、またはそれらの組み合わせを含むことができる、実施形態1ないし27のいずれかの方法。

【0212】

実施形態29：繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、繊維に基づく構造の多孔度は約10%から約90%の範囲にある、実施形態1ないし28のいずれかの方法。

【0213】

実施形態30：繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、繊維に基づく構造は、約10 μm から約200 μm の厚さを有する、実施形態1ないし29のいずれかの方法。

30

【0214】

実施形態31：繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、繊維に基づく構造は、約10 nmから約50 μm の個々の平均直径を有する繊維を含む、実施形態1ないし30のいずれかの方法。

【0215】

実施形態32：繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、繊維に基づく構造は約150 $^{\circ}\text{C}$ の温度で約5%未満の変形を示す、実施形態1ないし31のいずれかの方法。

【0216】

実施形態33：細繊維から繊維に基づく構造を形成する工程をさらに含み、繊維に基づく構造は約0.01 μm から約20 μm の範囲の平均細孔サイズを有する、実施形態1ないし32のいずれかの方法。

40

【0217】

明示的に別記されない限り、本明細書で明記されるいずれの方法も、その工程が特定の順序で実施されることを必要とすると解釈されることは決して意図されない。したがって、方法クレームがその工程が従う順序を実際に列挙しない場合、または、特許請求の範囲または記載において工程が特定の順序に制限されることが特定の別記されない限り、いずれの点においても、順序が暗示されることは決して意図されない。これは、解釈のための全ての可能な明確でない基礎にも当てはまり、例えば、工程の配列または動作フローに関する論理の問題、文法構成または句読点から誘導される平易な意味、明細書で記載され

50

る実施形態の番号または型が挙げられる。

【0218】

本出願を通して、様々な刊行物が参照される。これらの刊行物の全体としての開示は、これにより、方法およびシステムが属する技術分野の状態をより完全に説明するために、参照により本出願に組み込まれる。

【0219】

範囲または精神から逸脱せずに様々な改変および変更が可能であることは、当業者には明らかであろう。本明細書で開示される明細および実施を考慮すれば、他の実施形態は、当業者に明らかであろう。明細および実施例は例示にすぎないと考えられ、真の範囲および精神は、下記特許請求の範囲により示されることが意図される。

10

【図4A】

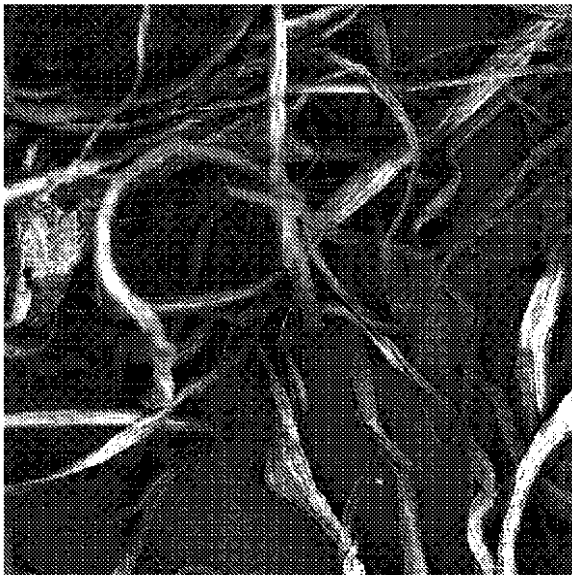


FIG. 4A

【図5A】



FIG. 5A

【図 6 A】

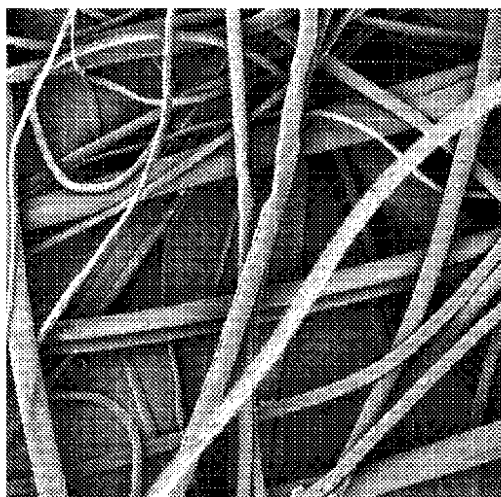


FIG. 6A

【図 7 A】



FIG. 7A

【図 8 A】



FIG. 8A

【図 8 C】



FIG. 8C

【図 8 B】

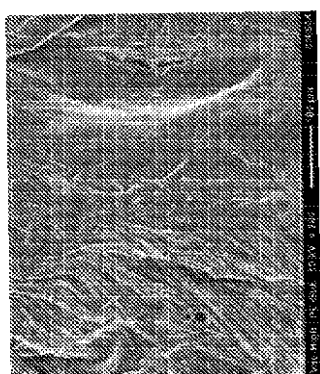


FIG. 8B

【図 9 A】



FIG. 9A

【図 9 B】

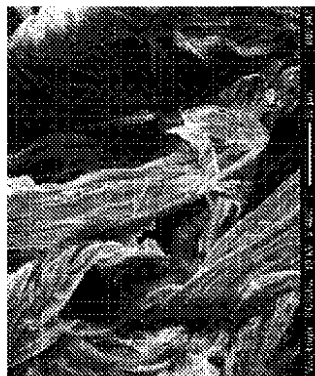


FIG. 9B

【図 10 A】

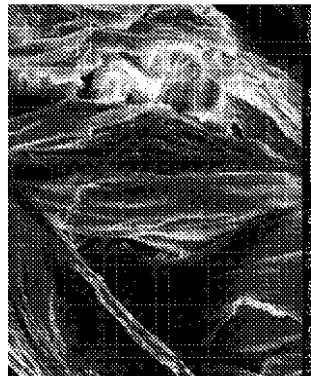


FIG. 10A

【図 9 C】



FIG. 9C

【図 10 B】



FIG. 10B

【図 10 C】



FIG. 10C

【図 11 B】

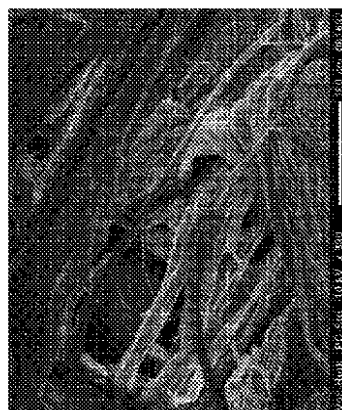


FIG. 11B

【図 11 A】

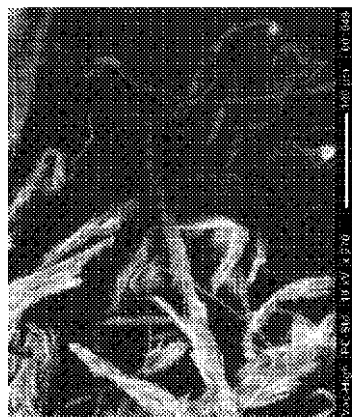


FIG. 11A

【図 1 1 C】

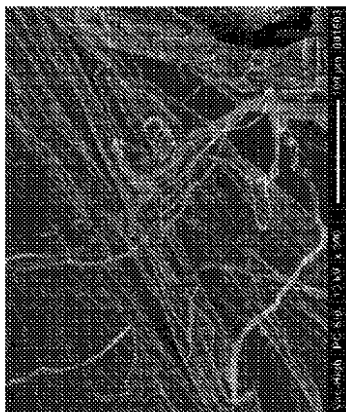


FIG. 11C

【図 1 2 A】

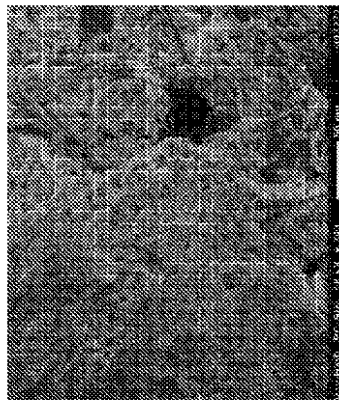


FIG. 12A

【図 1 2 B】

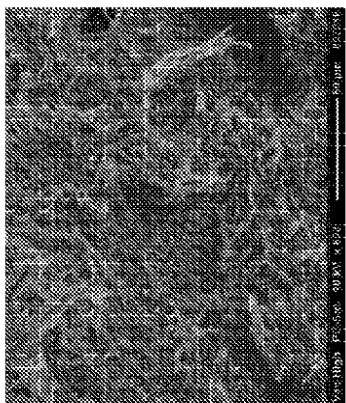


FIG. 12B

【図 1 2 C】



FIG. 12C

【図 1 2 D】

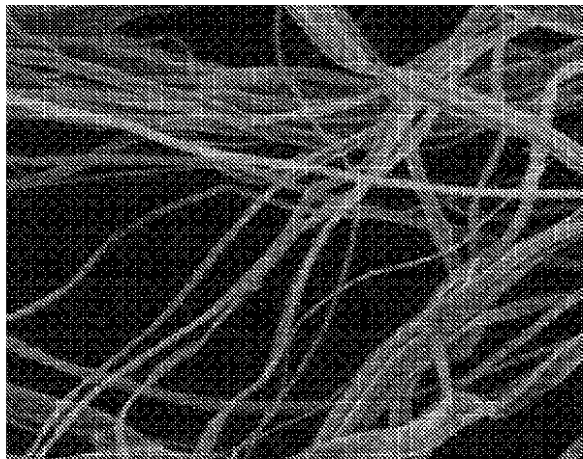


FIG. 12D

【図 1 3 A】

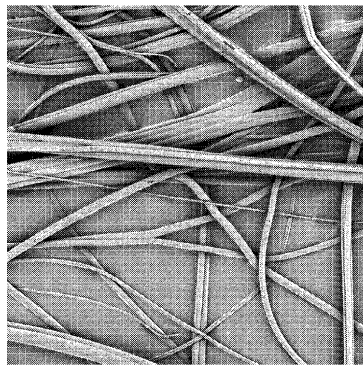


FIG. 13A

【図 1 4 A】

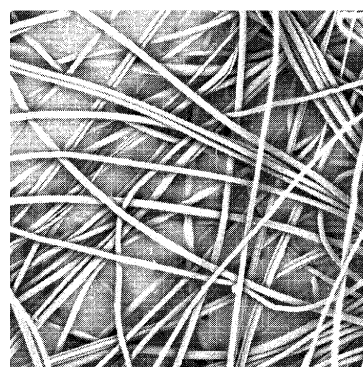


FIG. 14A

【図 1 5 A】

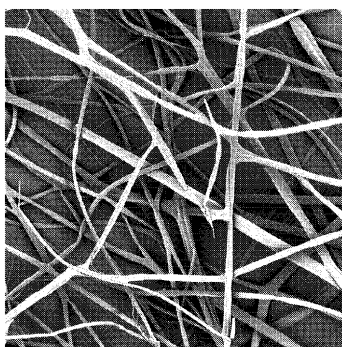


FIG. 15A

【図 1 7 A】

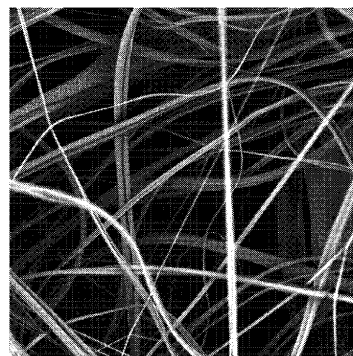


FIG. 17A

【図 1 6 A】

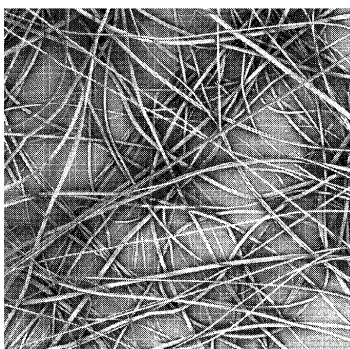


FIG. 16A

【図 1 8 A】

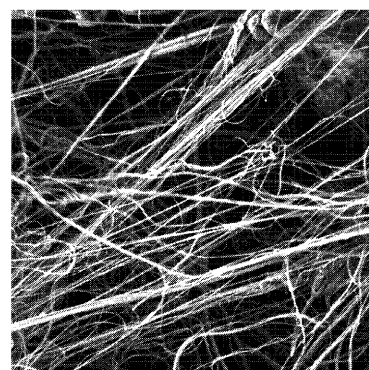


FIG. 18A

【図 19 A】

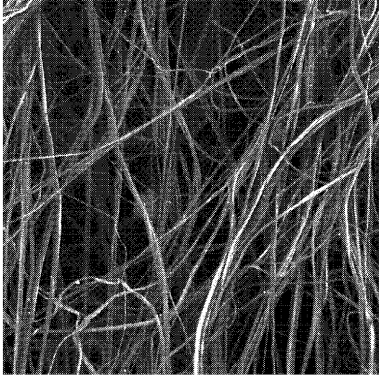


FIG. 19A

【図 20 A】



FIG. 20A

【図 21 A】

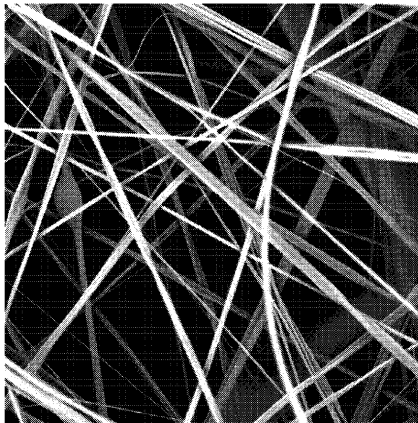


FIG. 21A

【図 22 A】

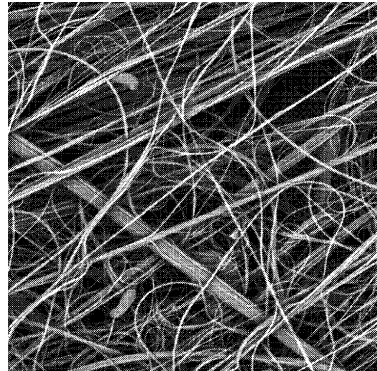


FIG. 22A

【図 23 A】

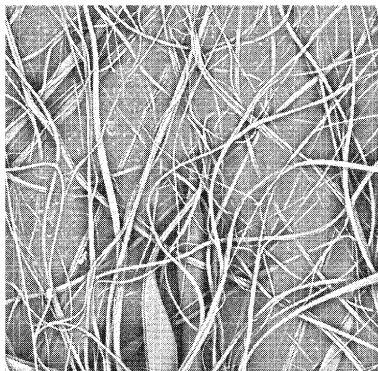


FIG. 23A

【図 24 A】

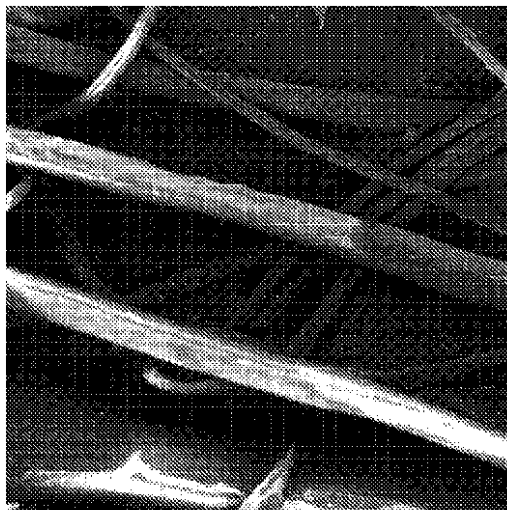


FIG. 24A

【図 25】

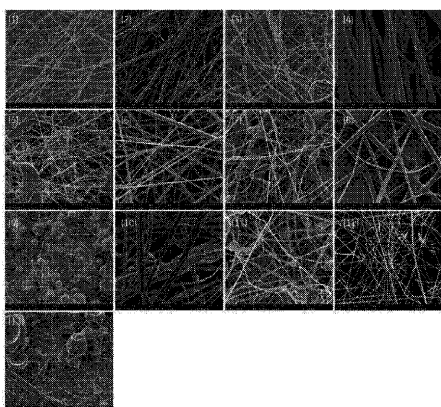


FIG. 25

【図 26】

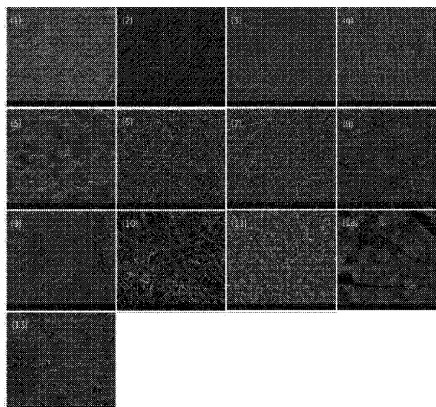


FIG. 26

【図 27 A】

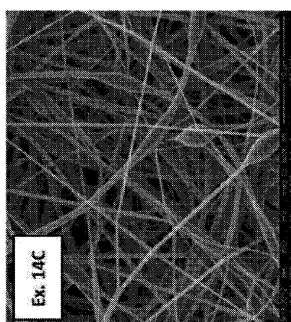


FIG. 27A

【図 27 B】

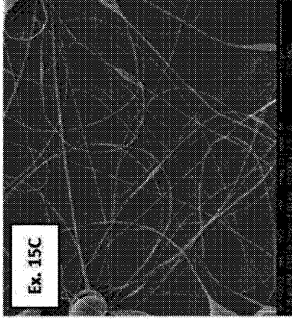
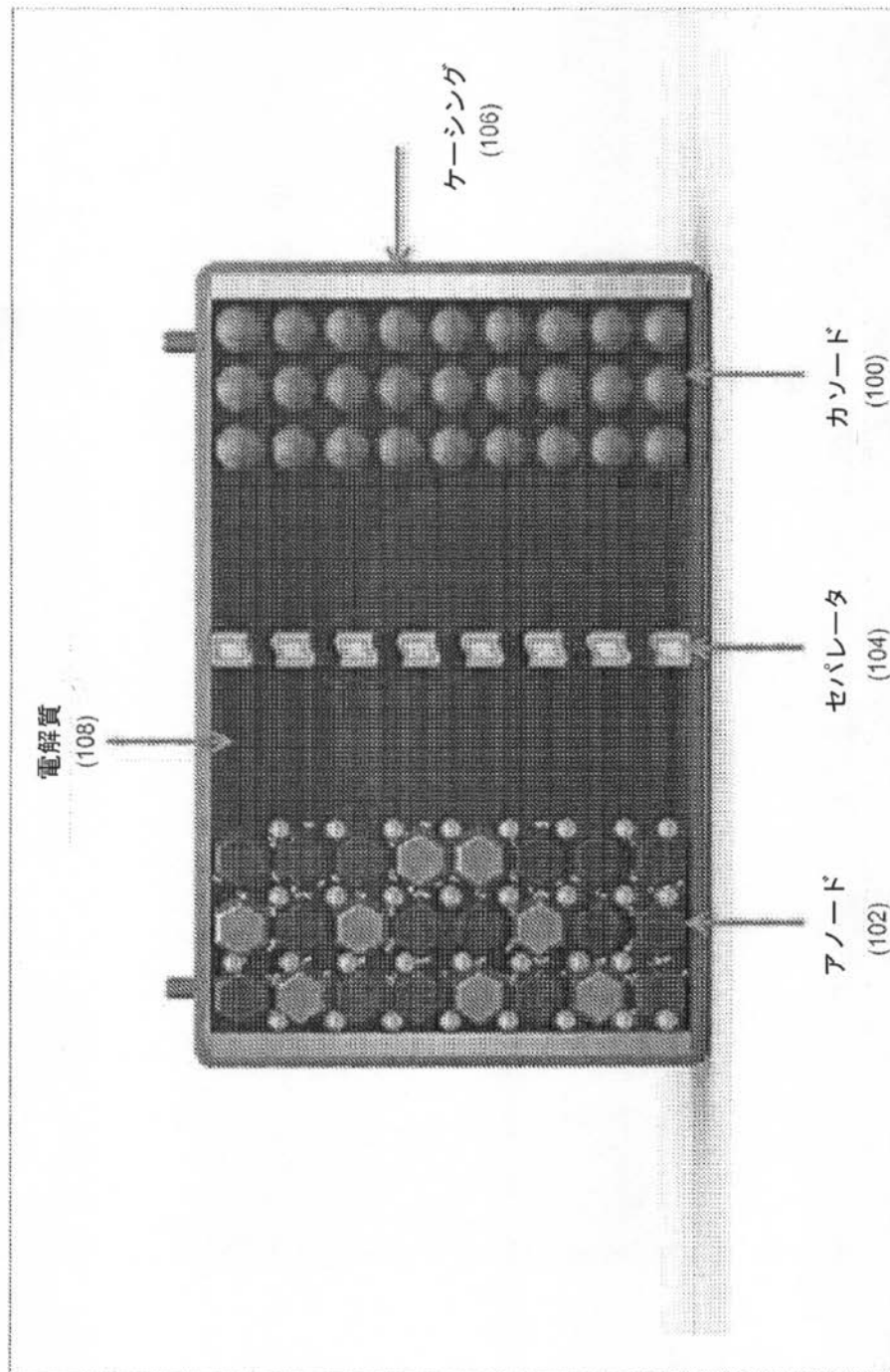
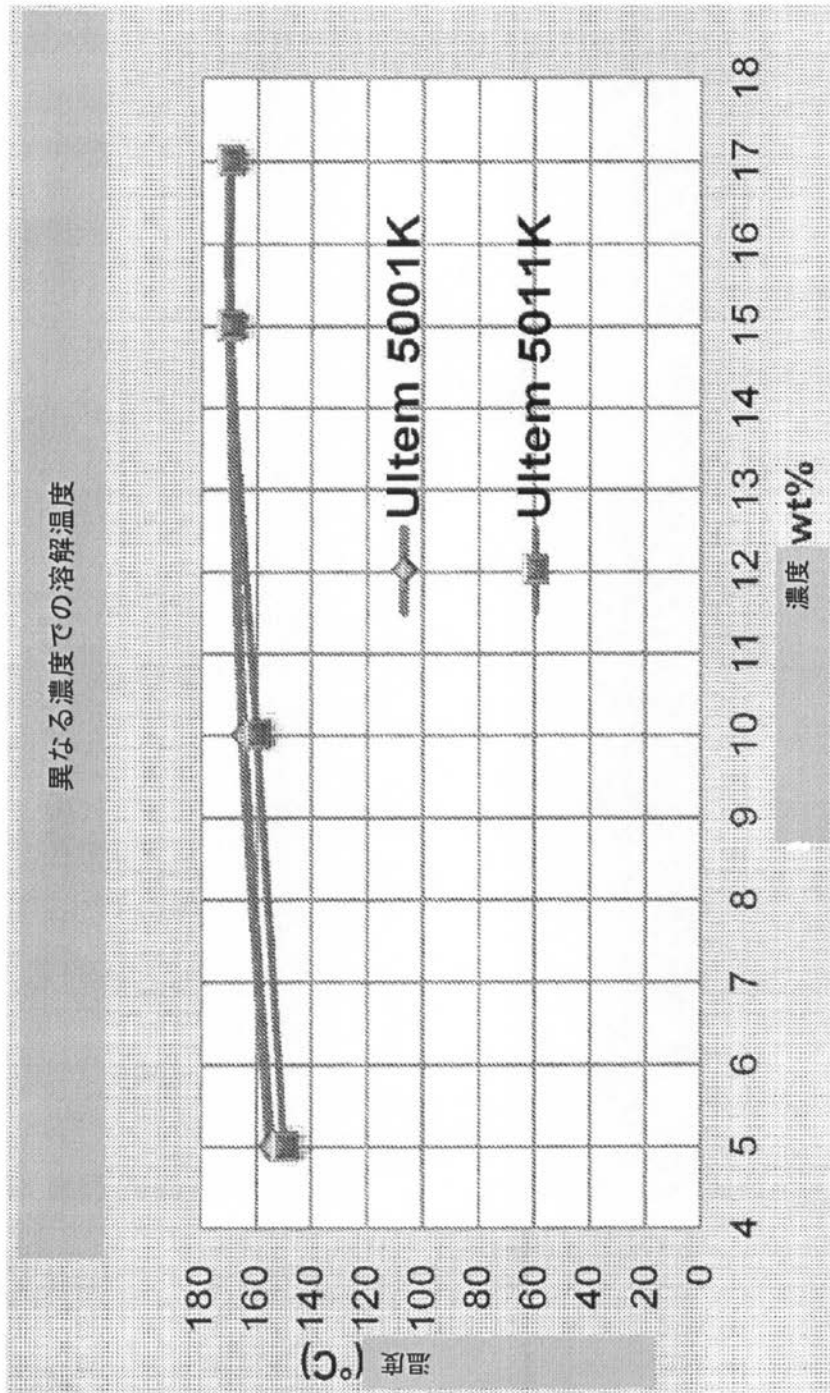


FIG. 27B

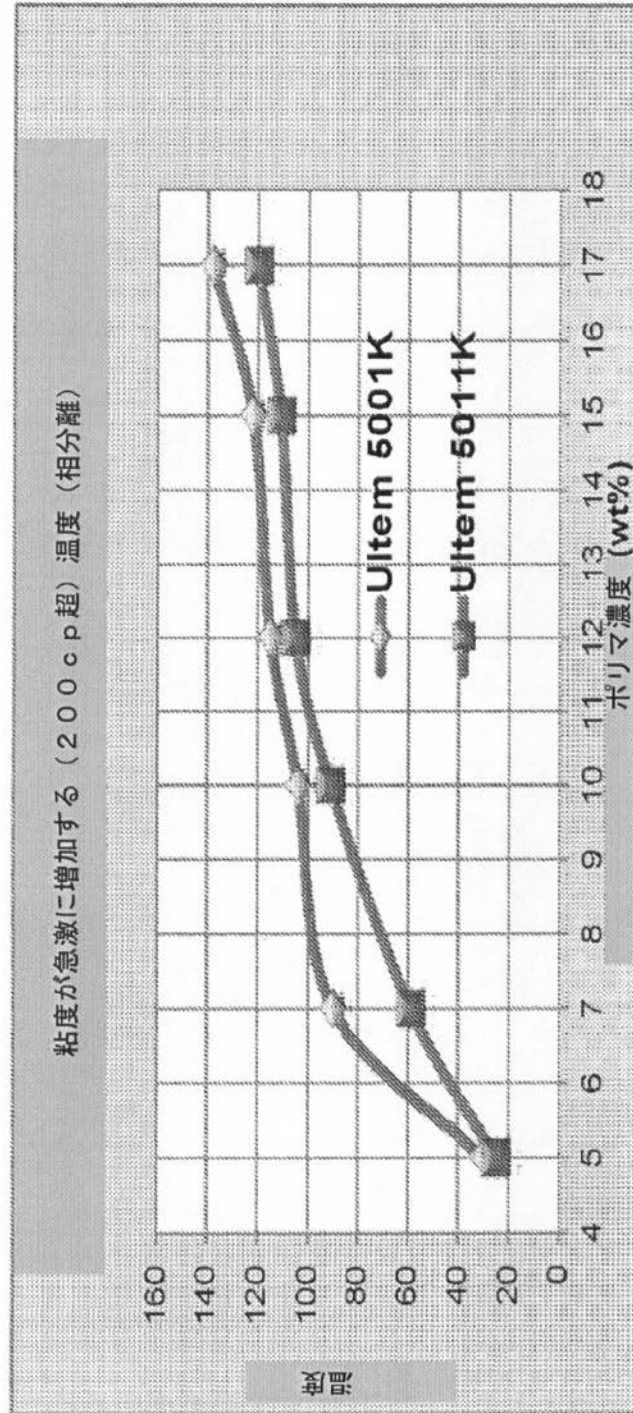
【図 1】



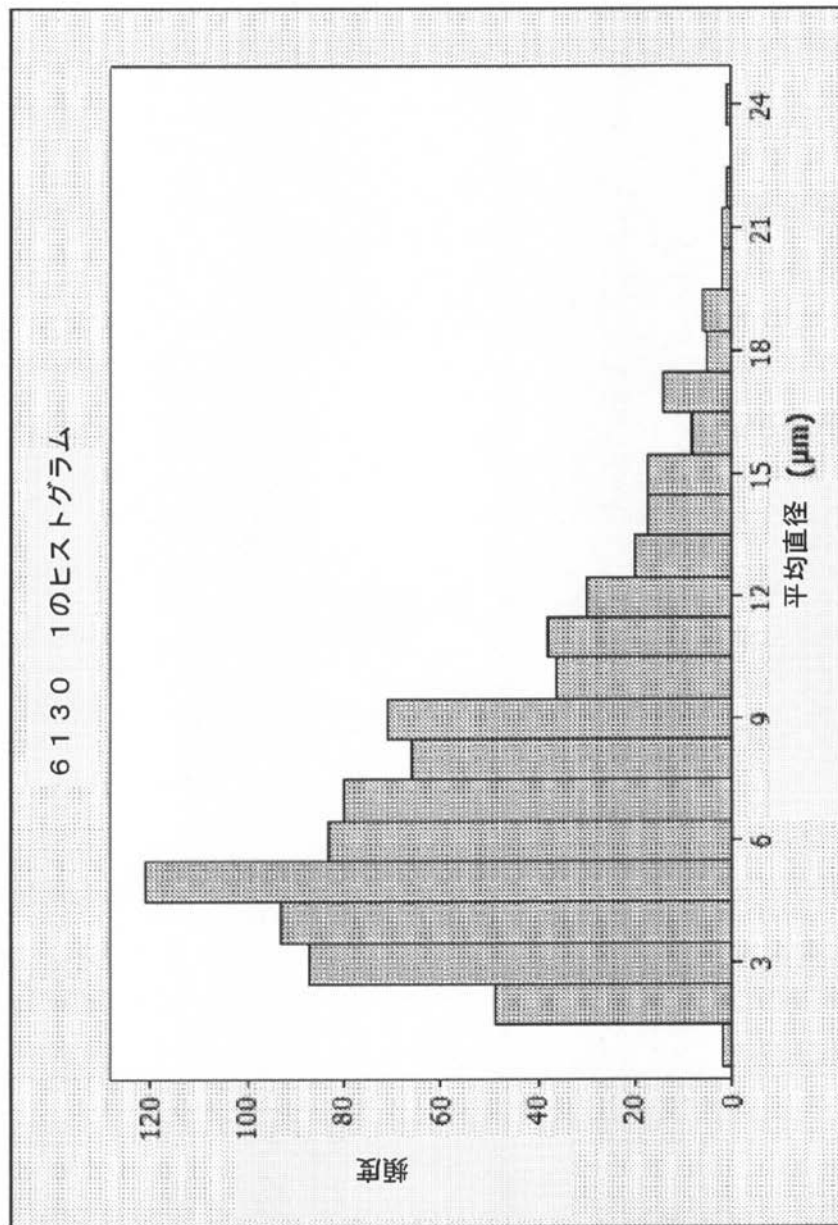
【図 2】



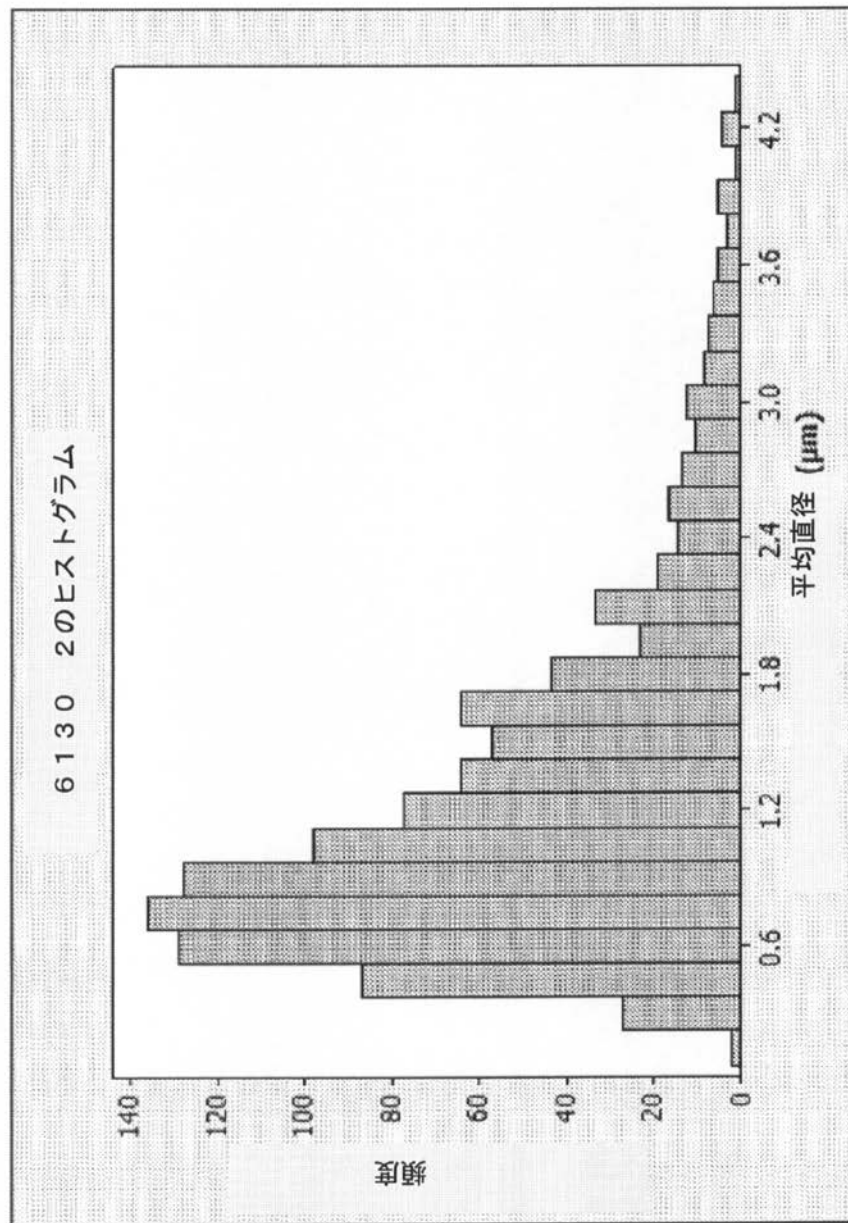
【図 3】



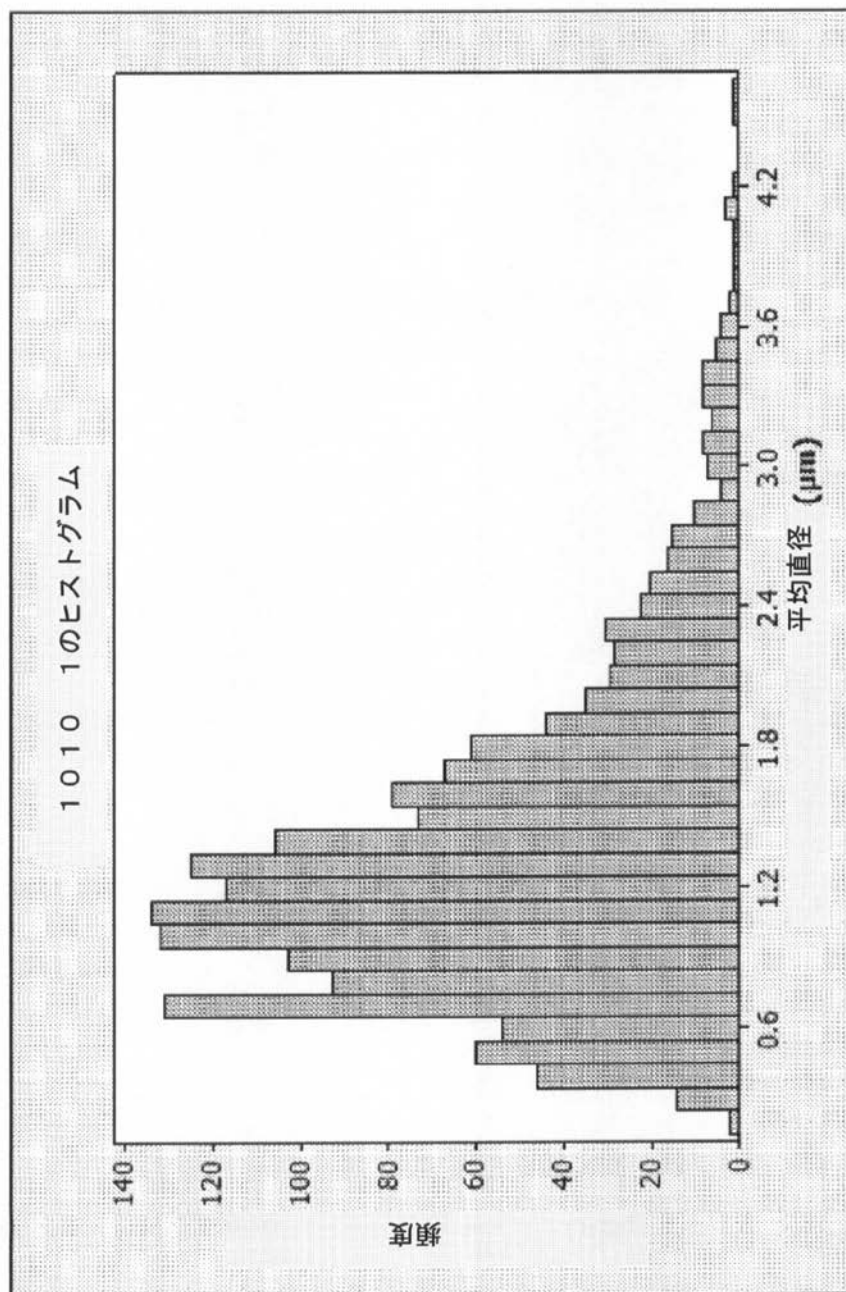
【図 4 B】



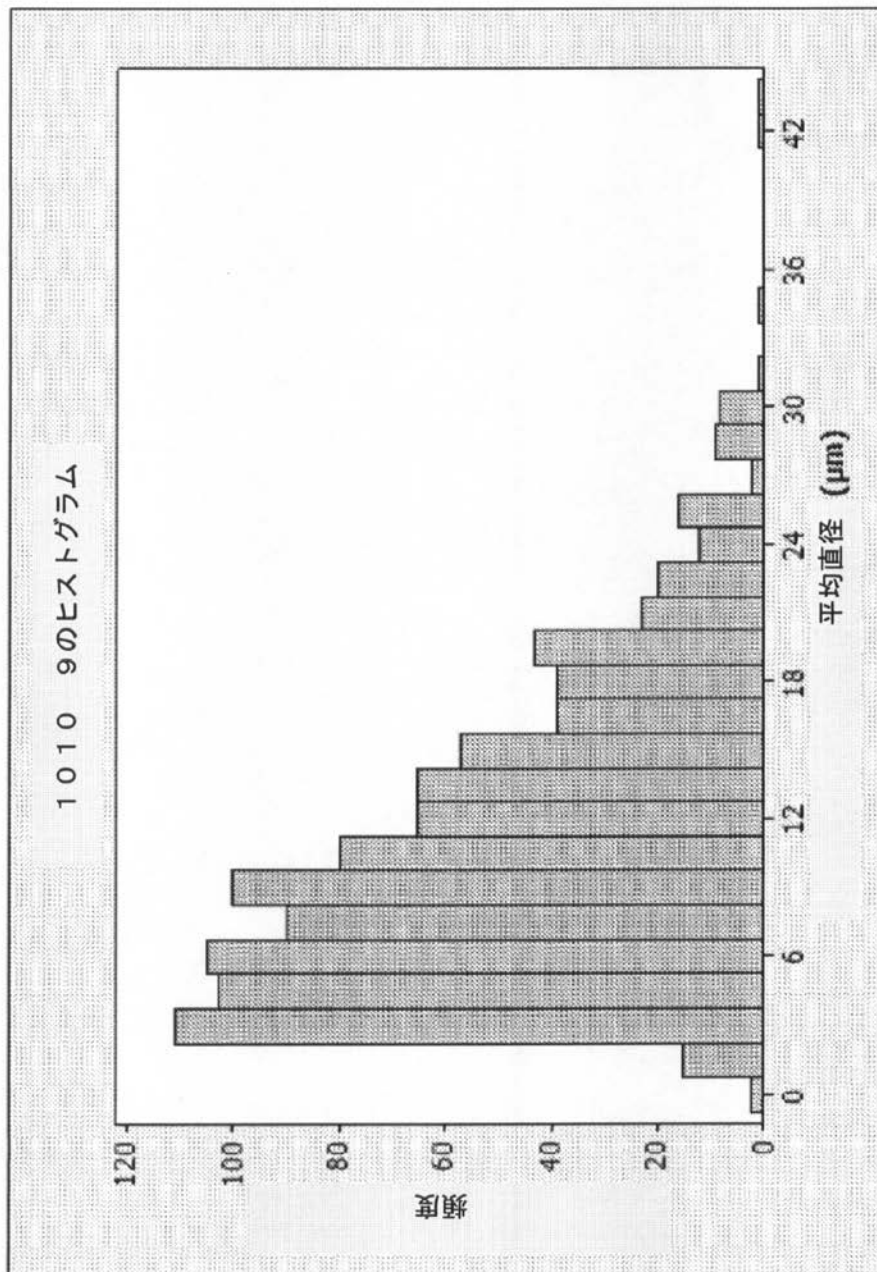
【図 5 B】



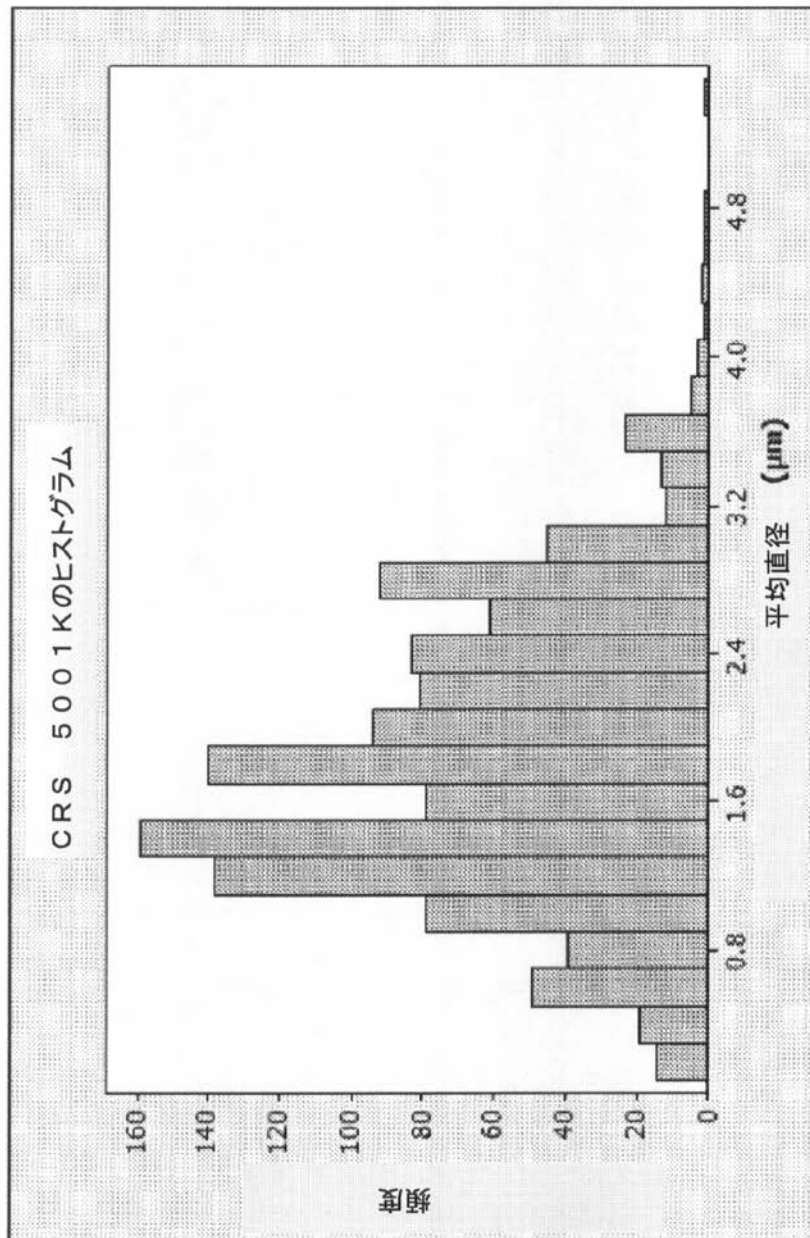
【図 6 B】



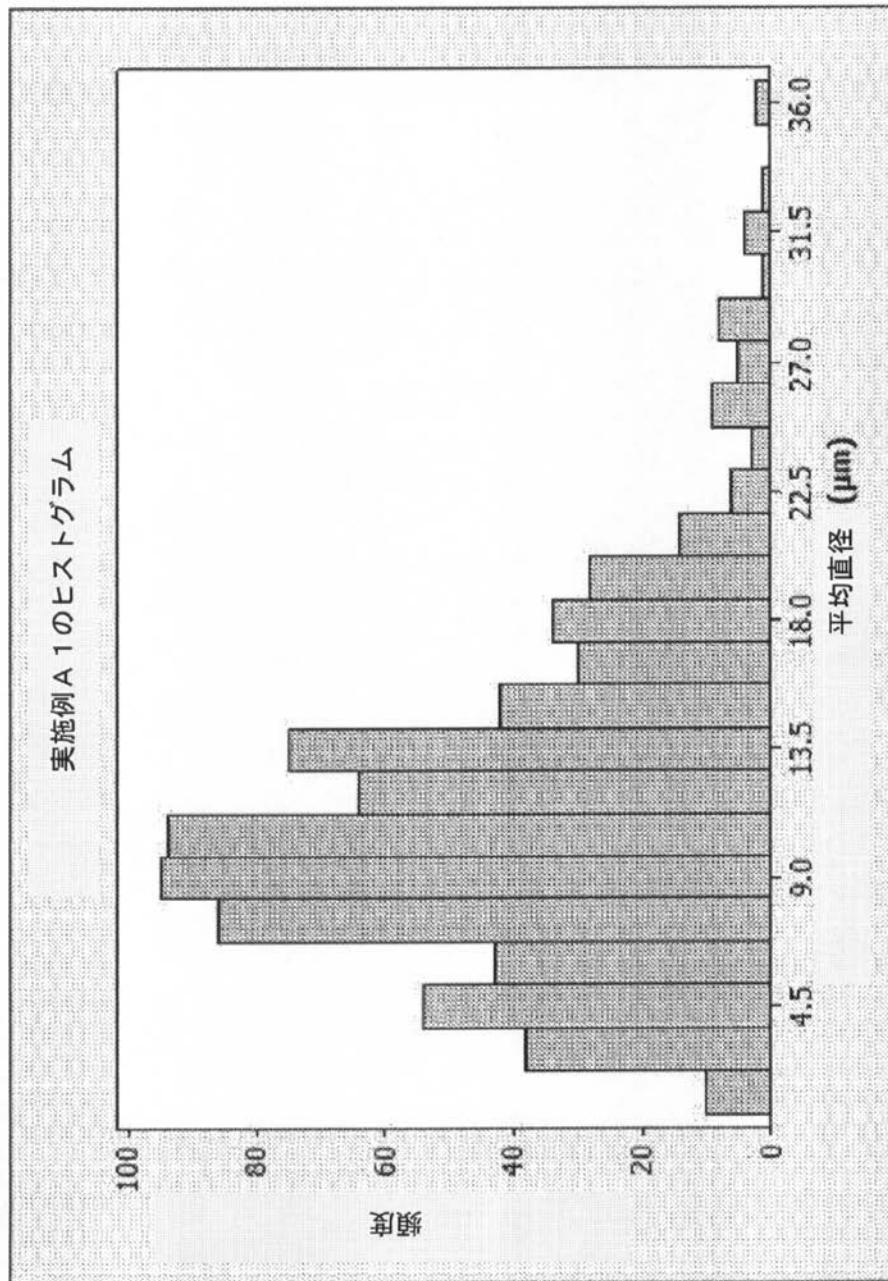
【図 7 B】



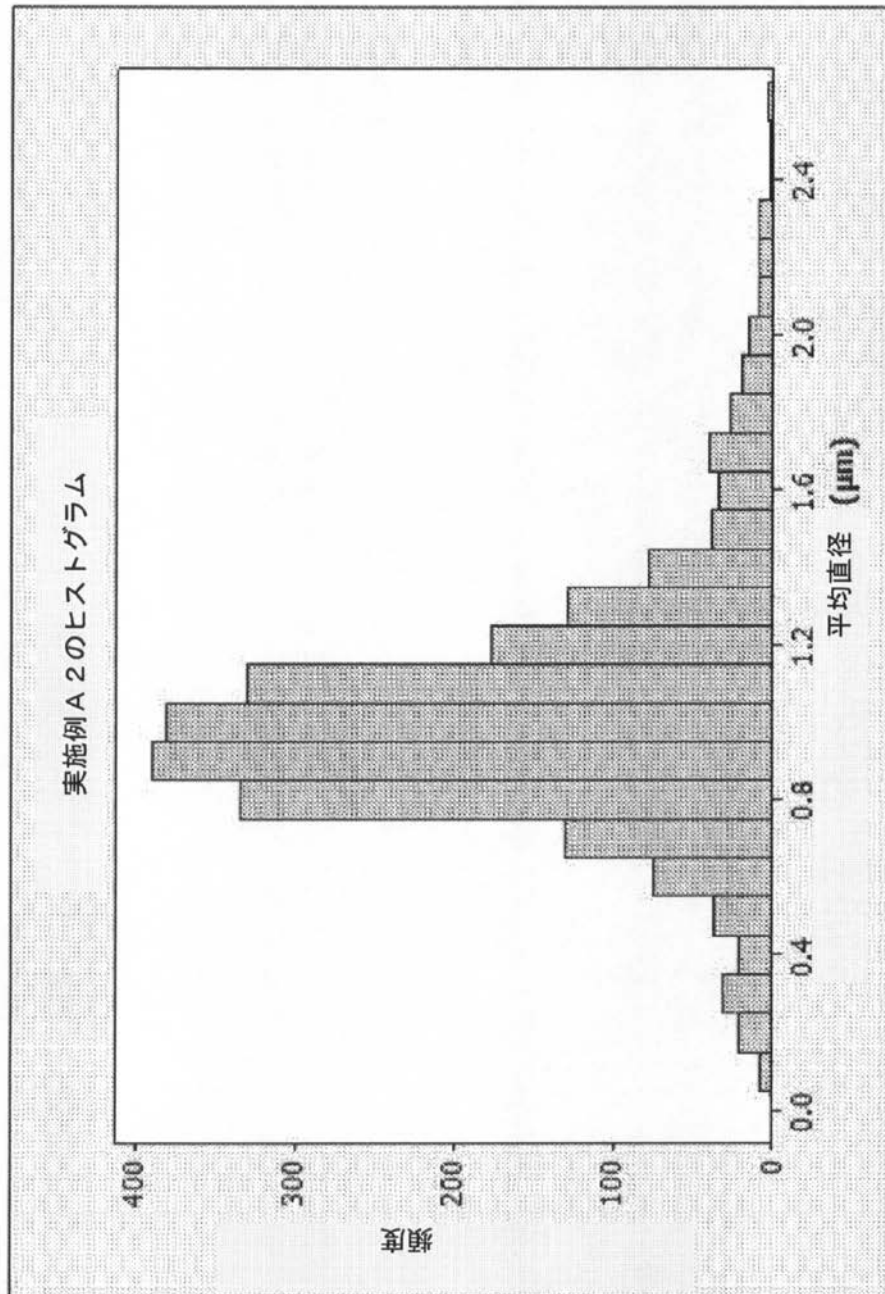
【図 1 2 E】



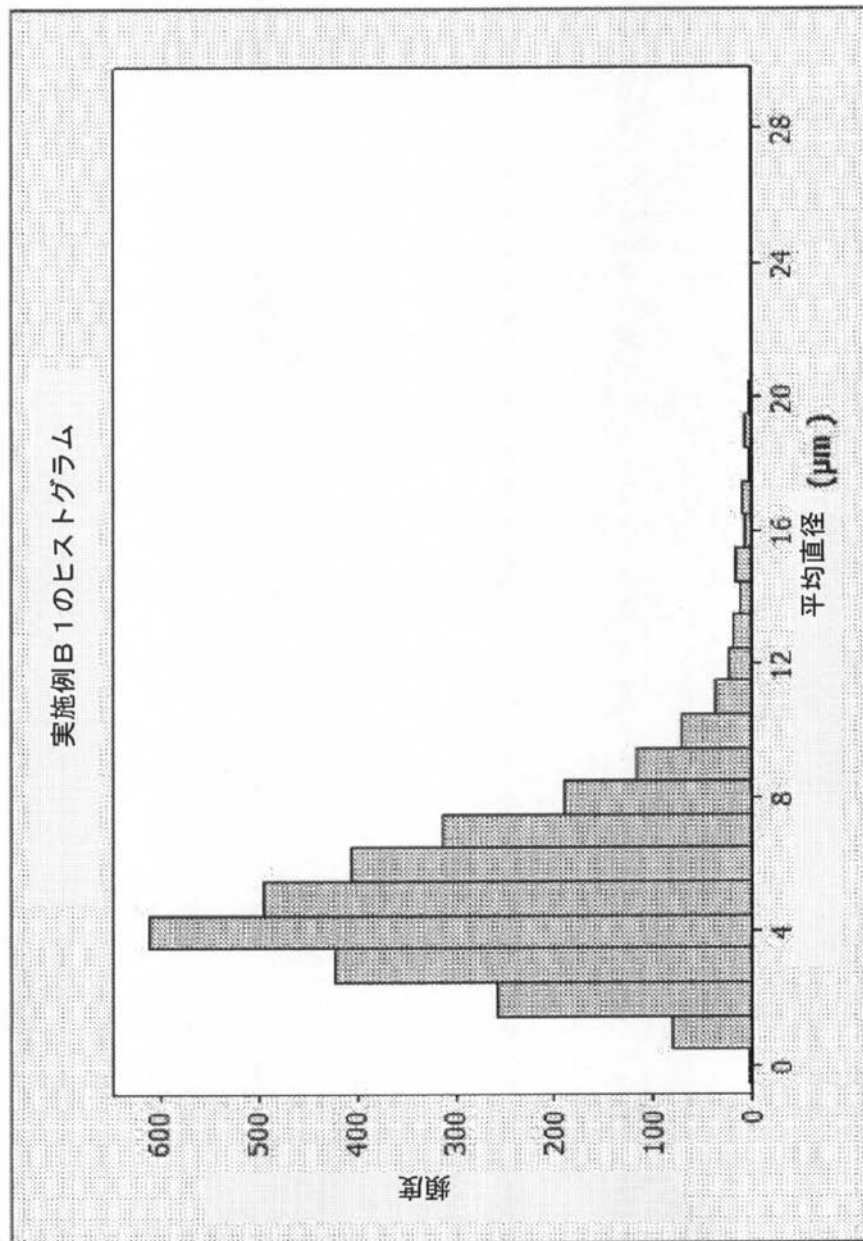
【図 1 3 B】



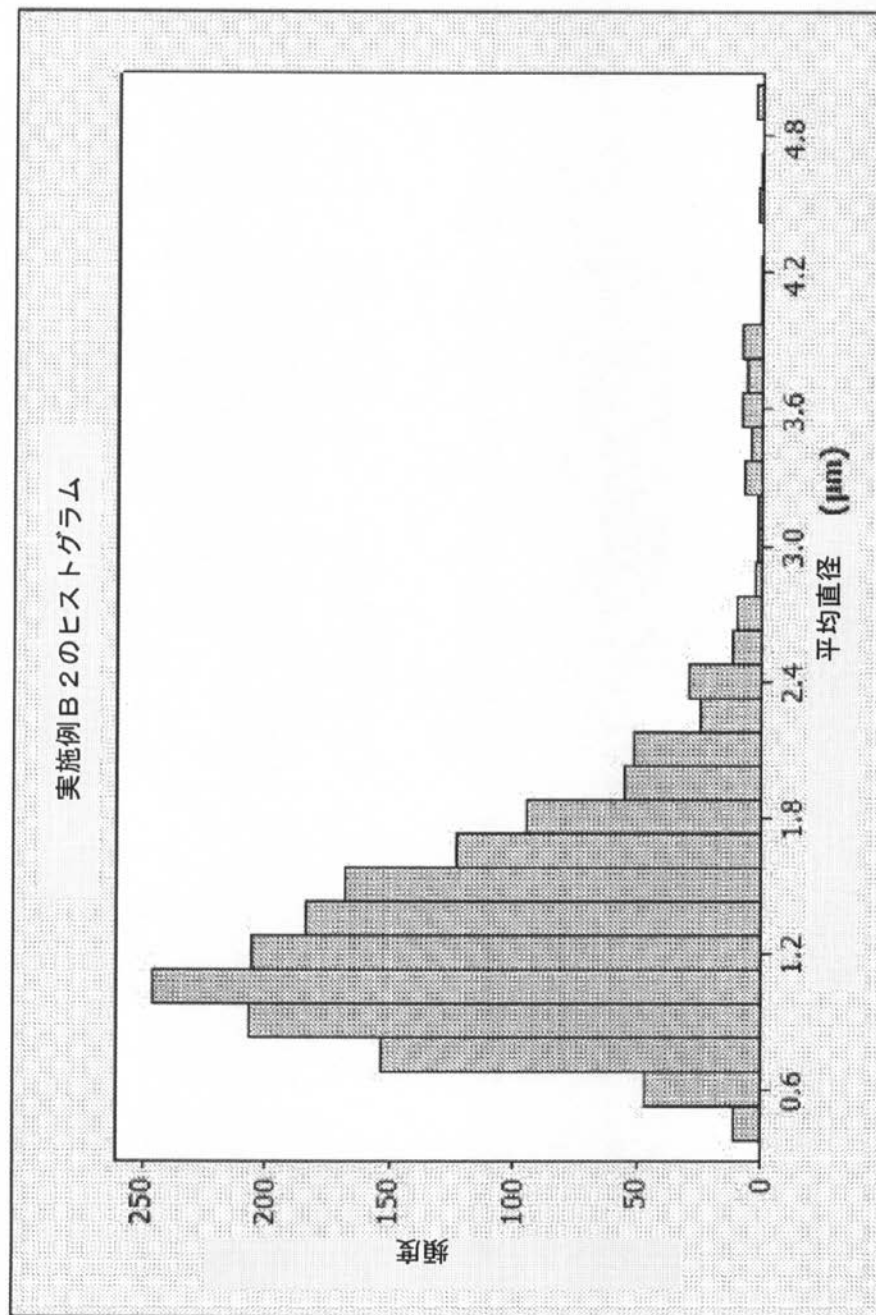
【図 1 4 B】



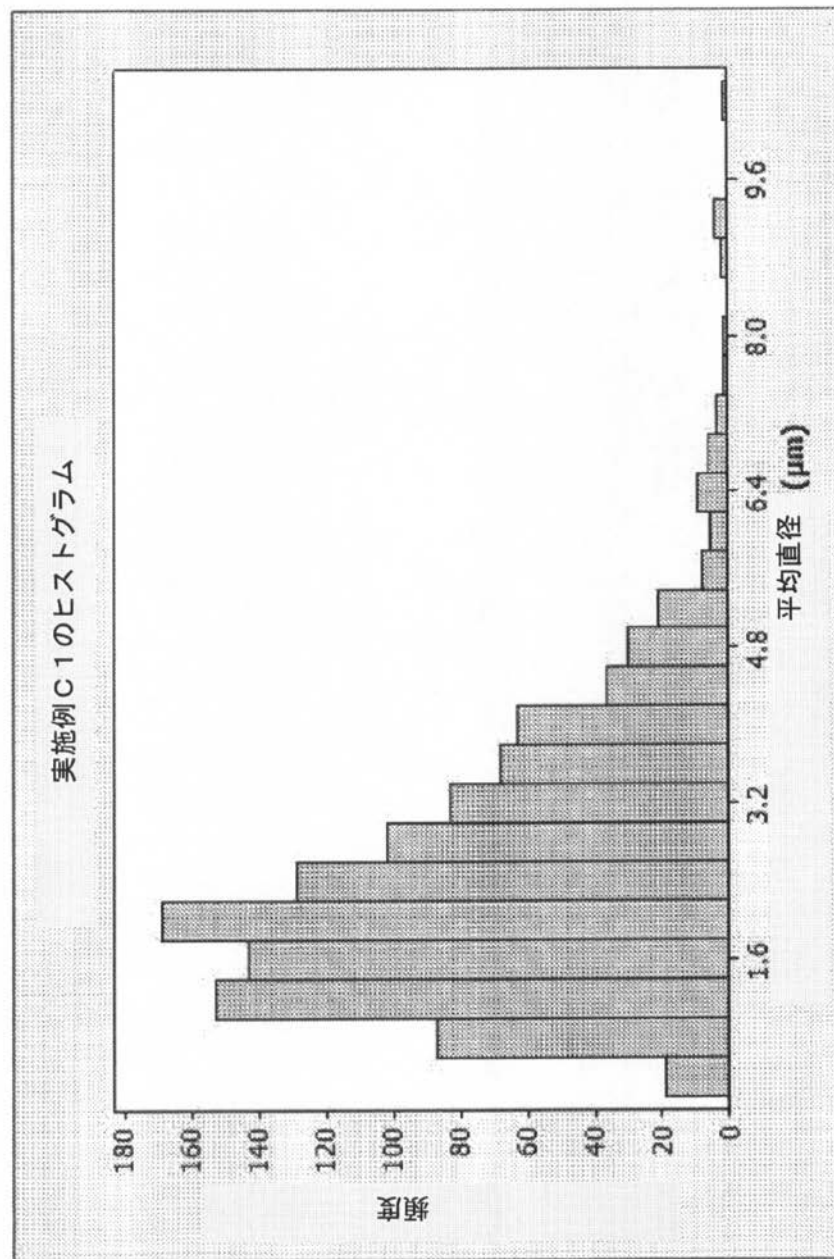
【図 15 B】



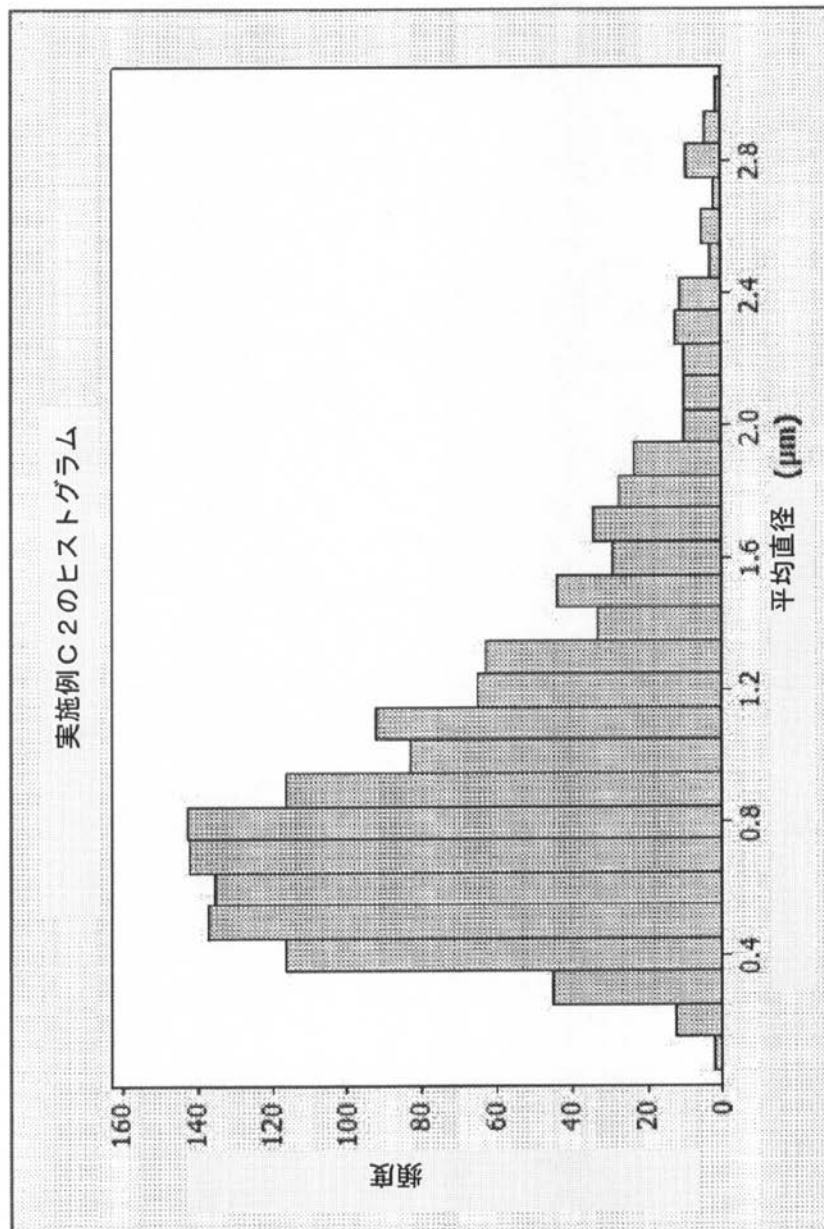
【図 16 B】



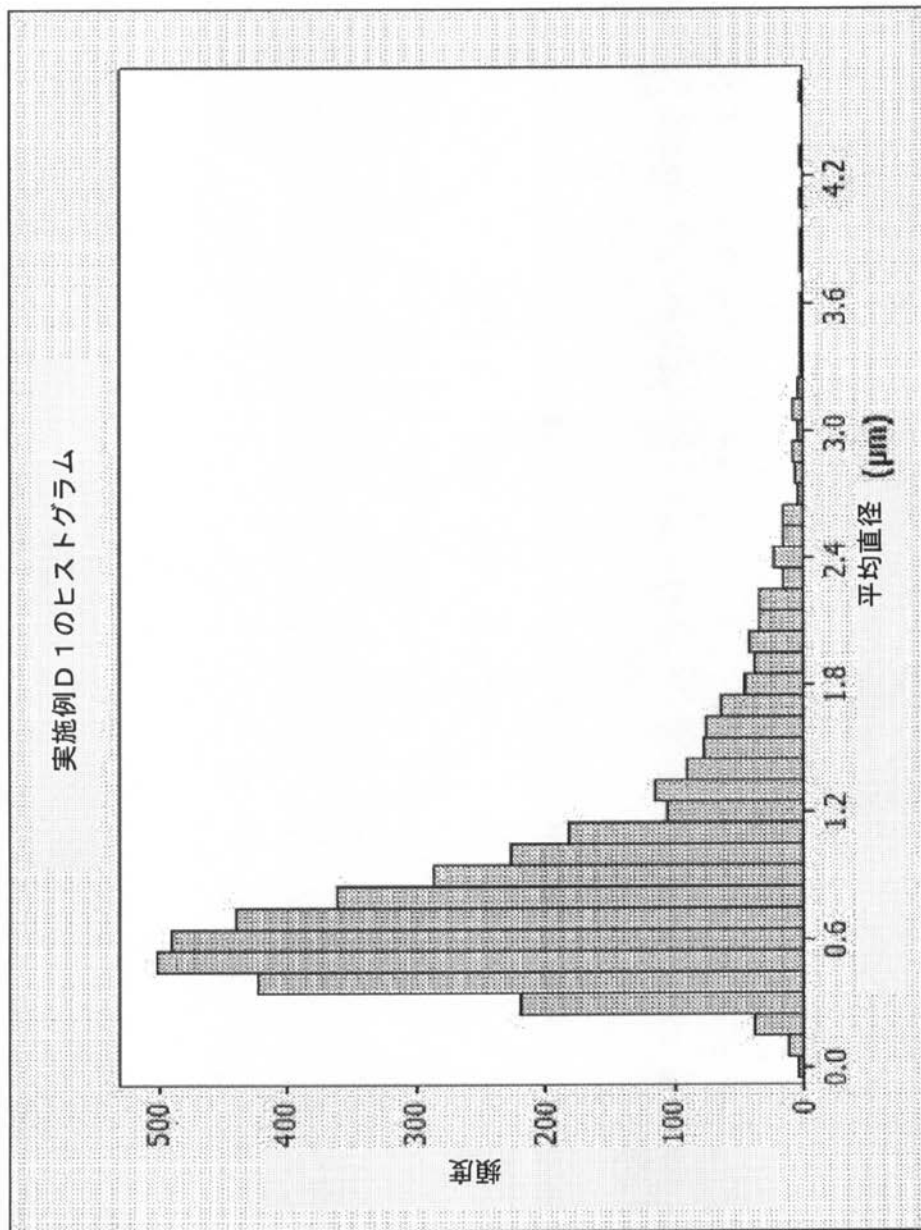
【図 17 B】



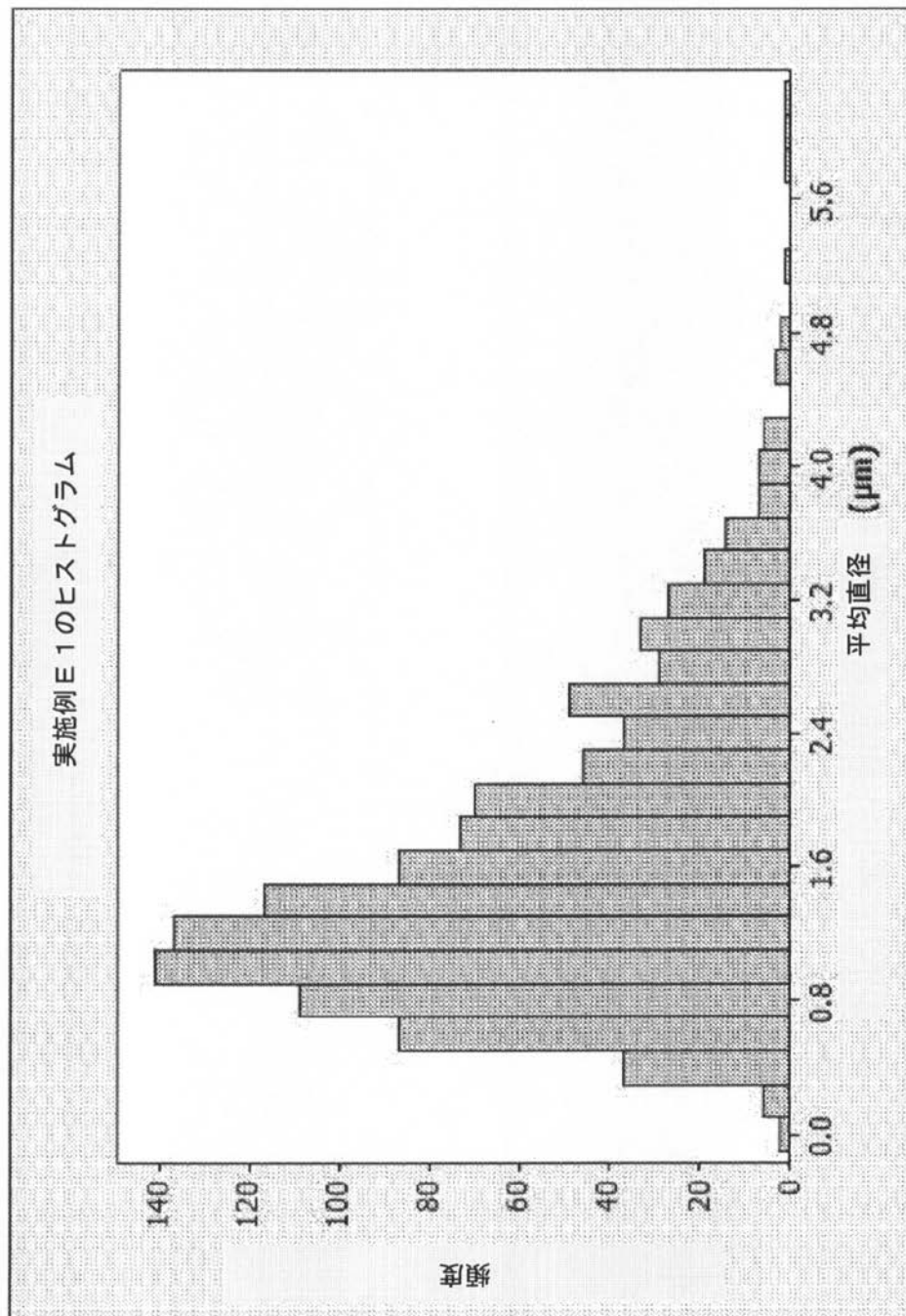
【図 18 B】



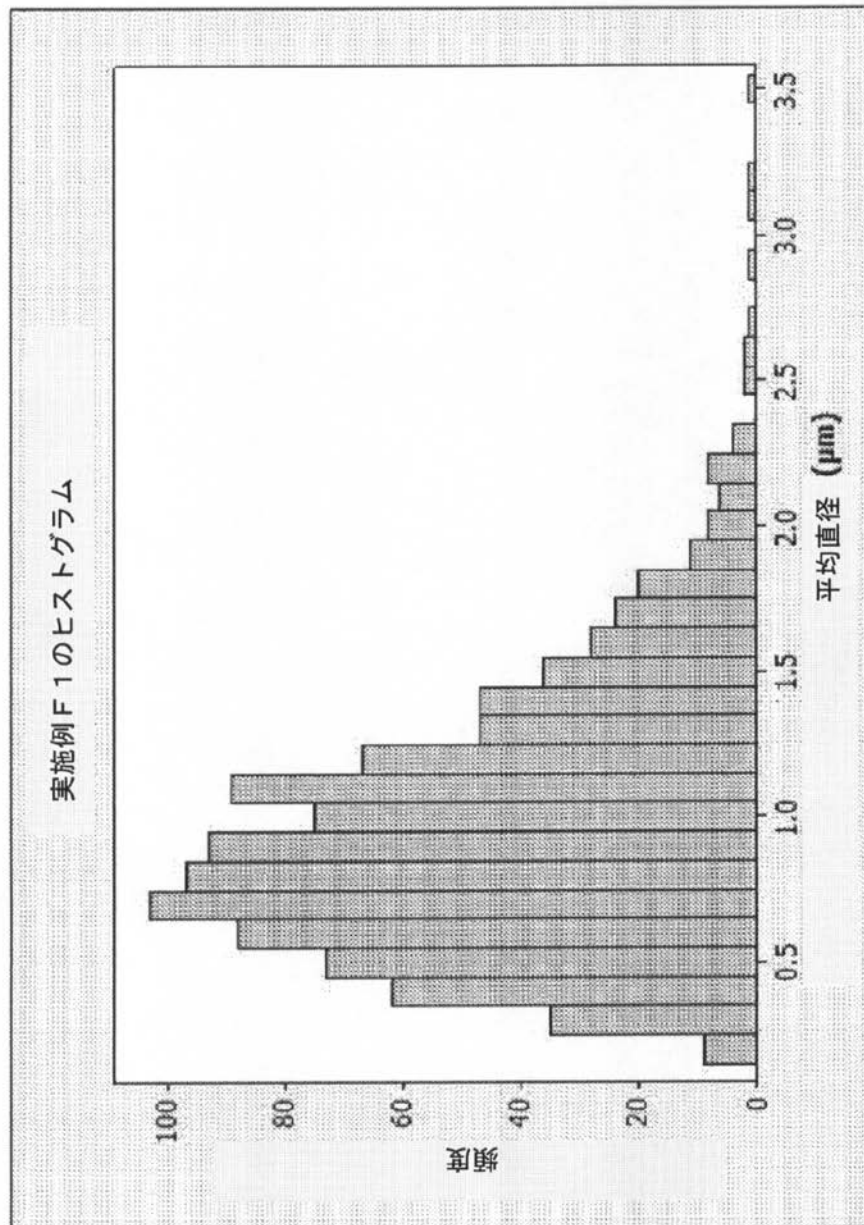
【図 19 B】



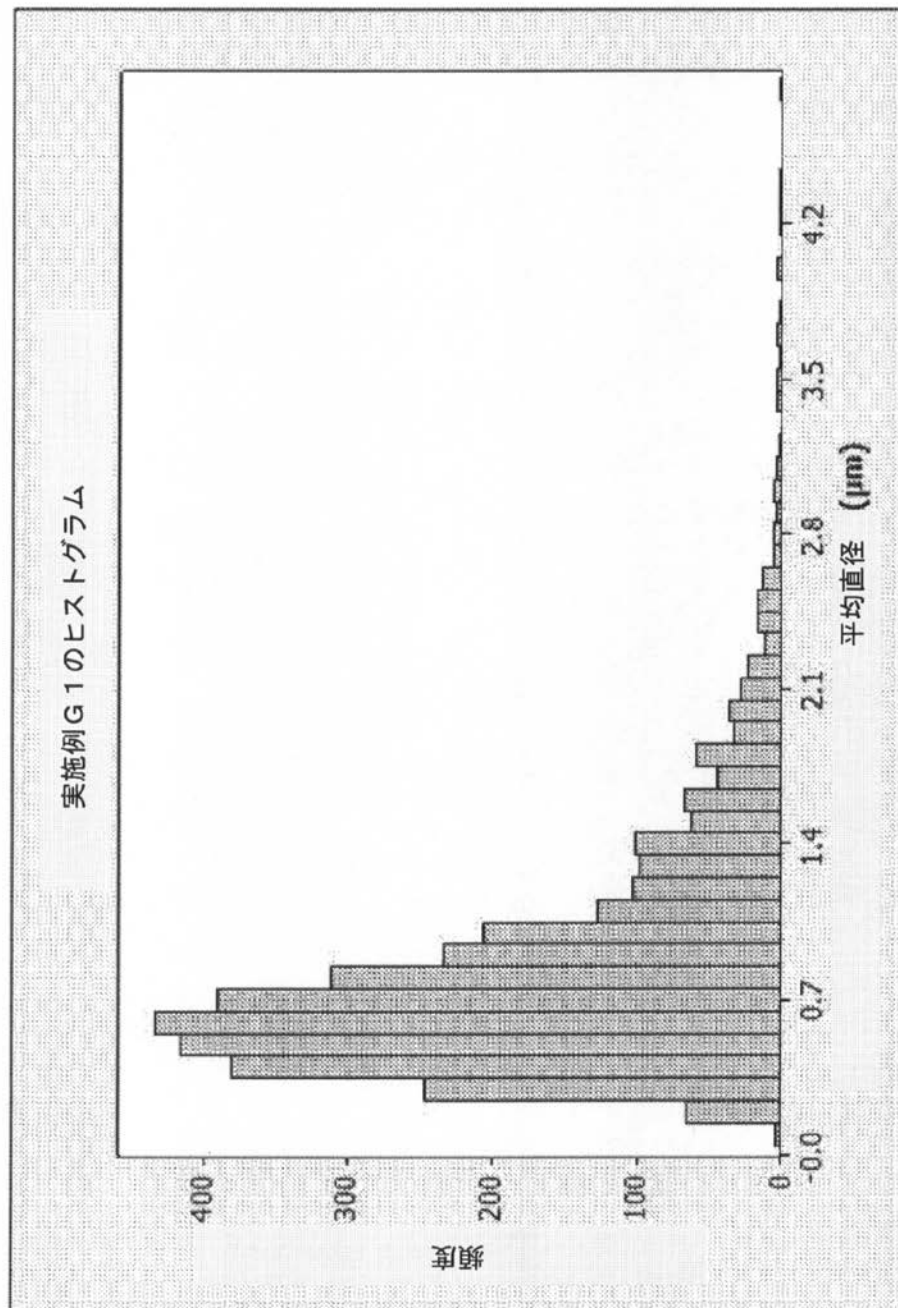
【図 20 B】



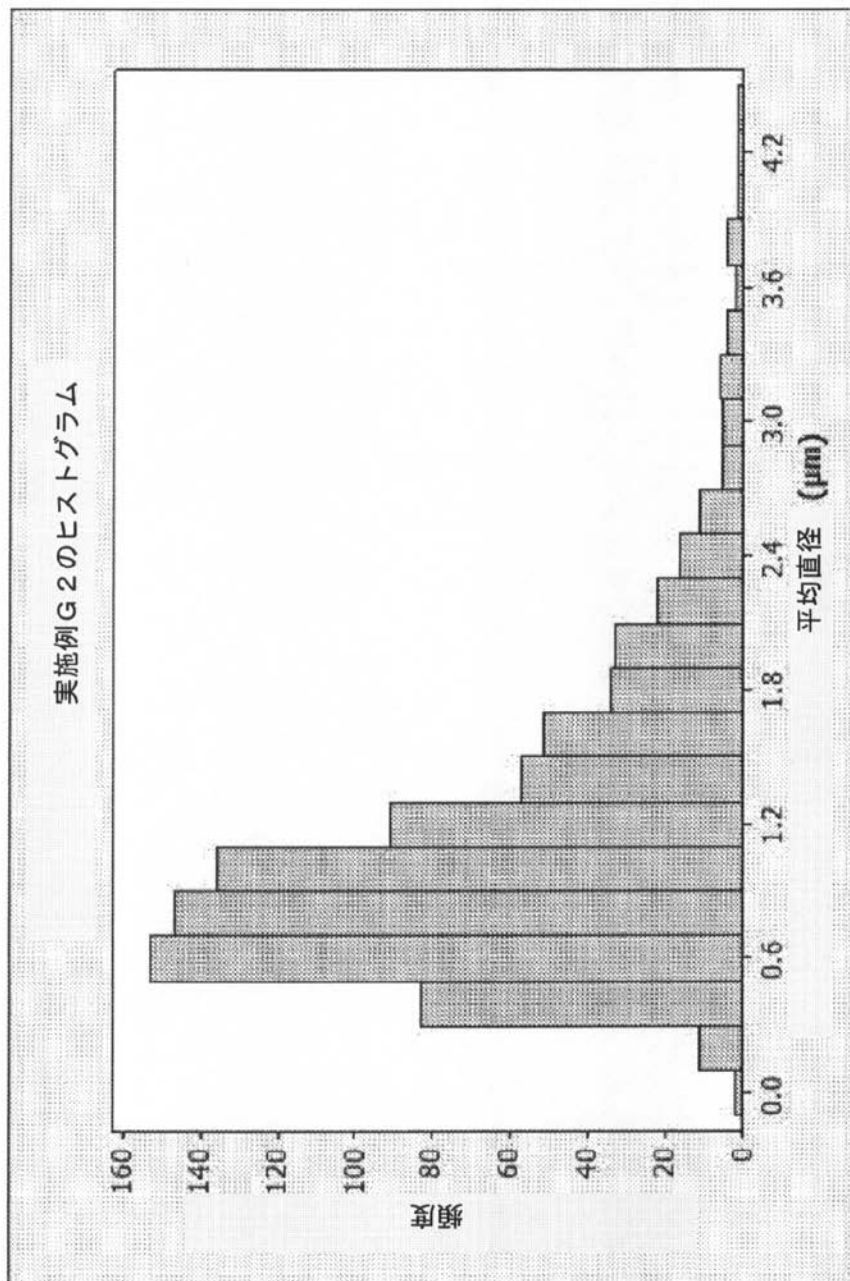
【図 2 1 B】



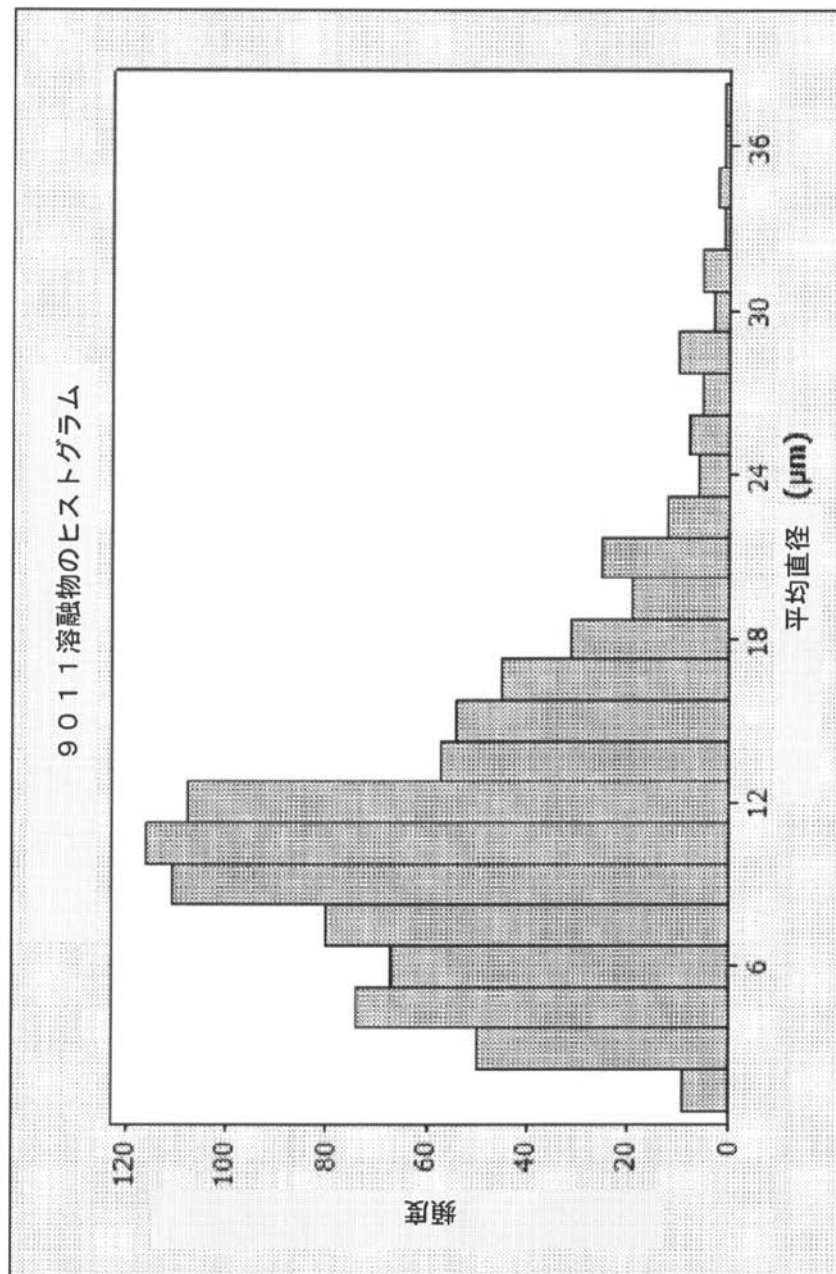
【図 2 2 B】



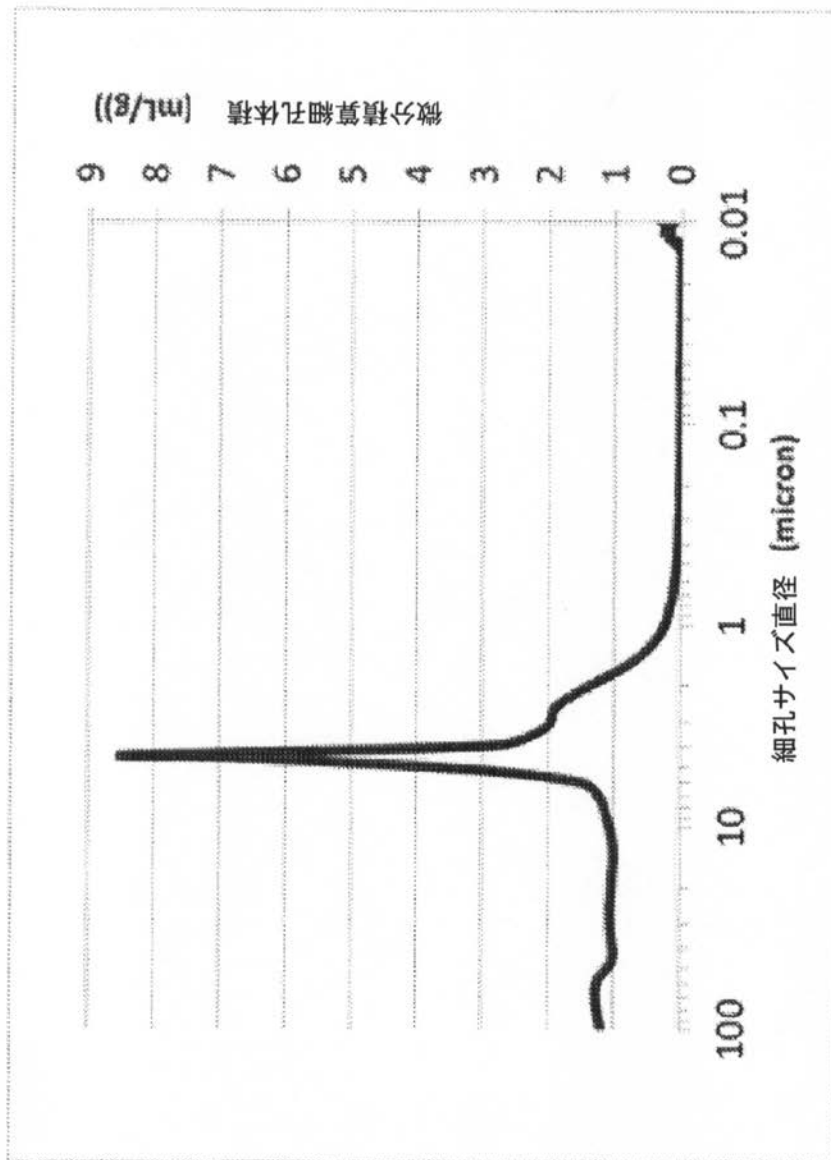
【図 2 3 B】



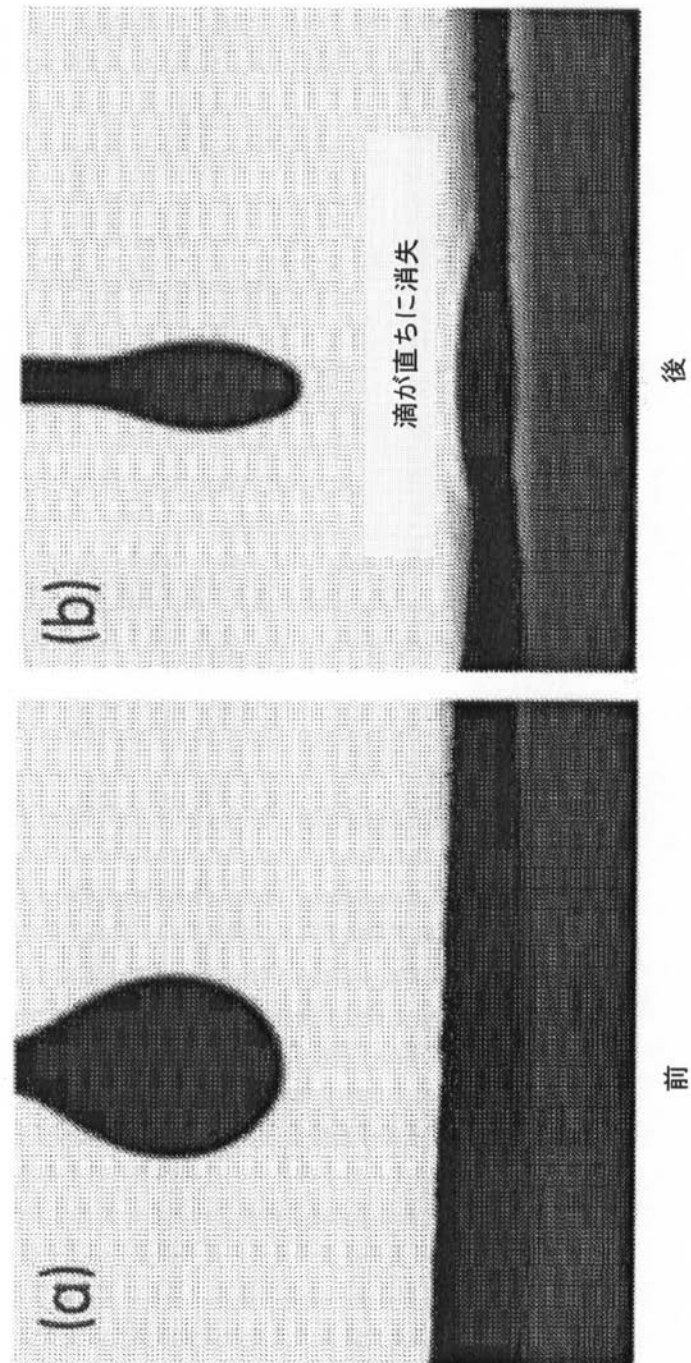
【図 2 4 B】



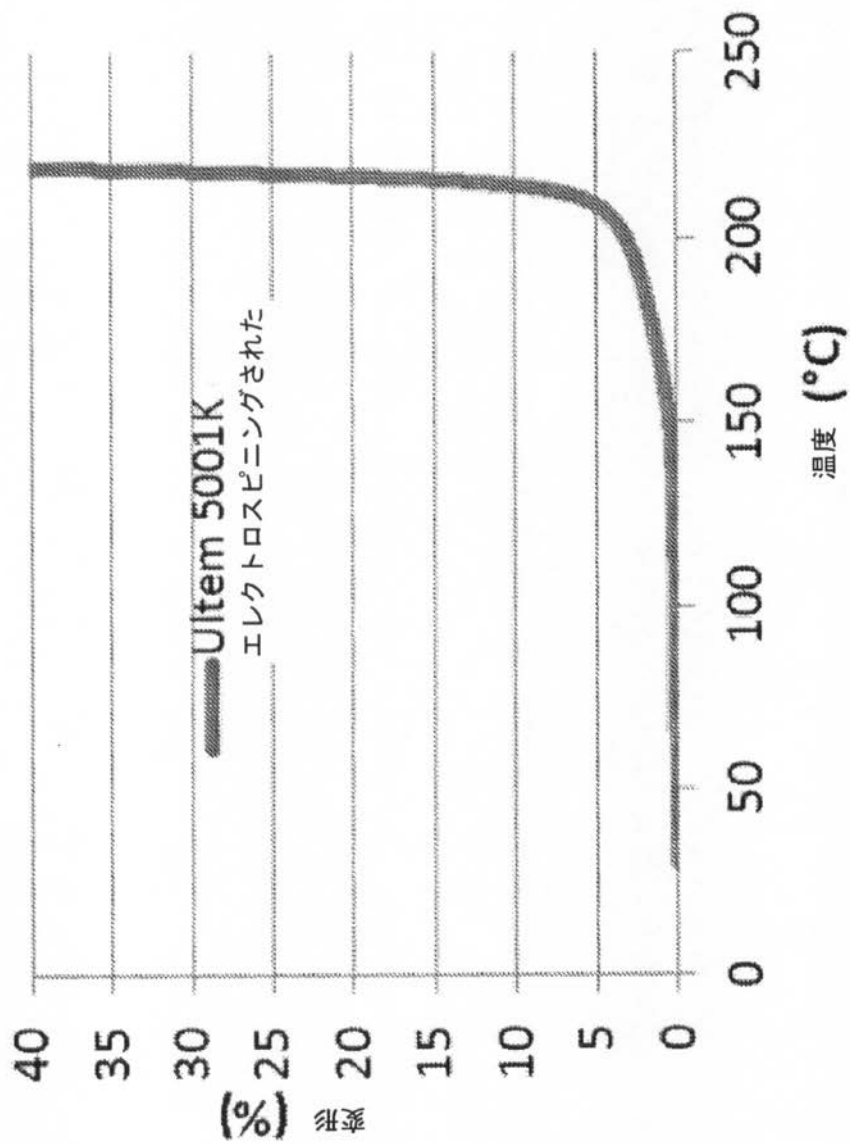
【図 28】



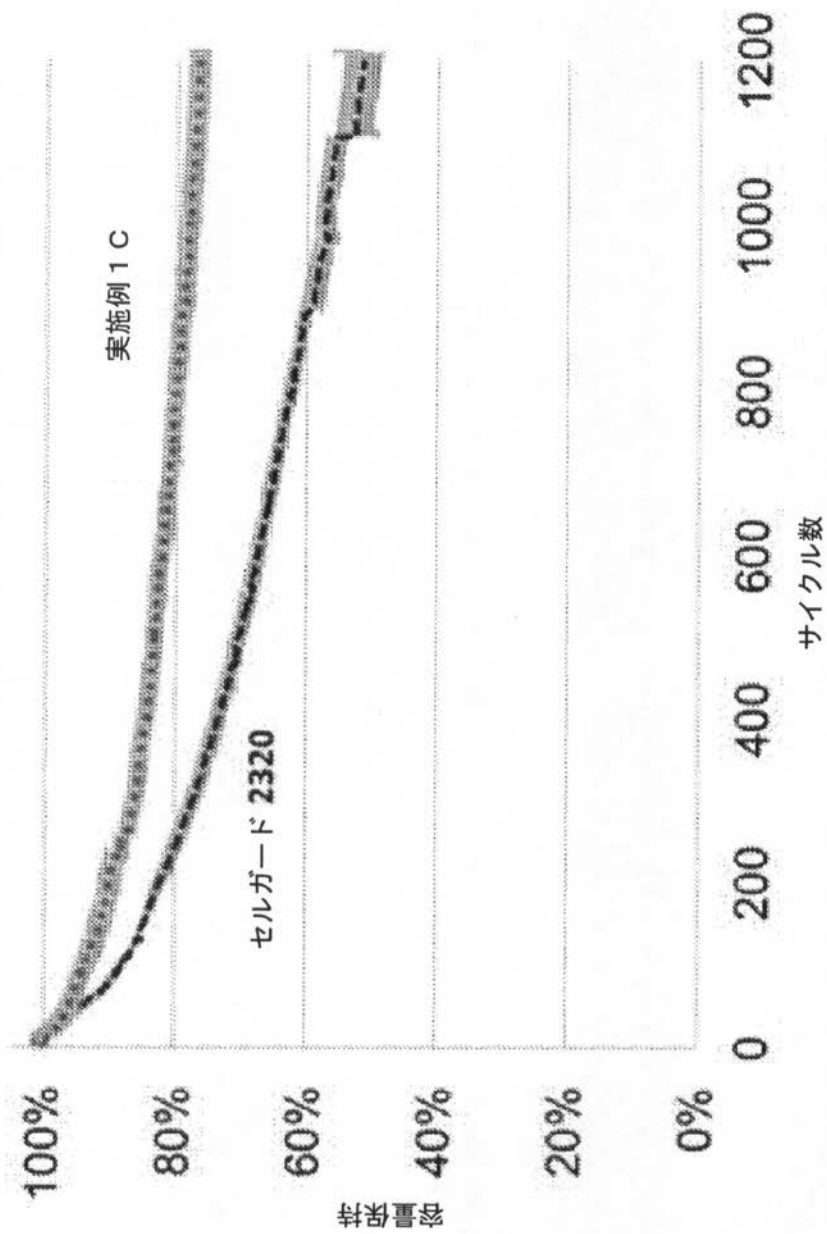
【図 29】



【図 30】



【図 3 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2013/076187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D01D5/00 D01D5/06 D01D5/18 D01D5/40 H01M2/14
H01M2/16
ADD. D01F6/74

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)

D01D D01F H01M

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/079523 A2 (DU PONT [US]; HUANG TAO [US]) 25 June 2009 (2009-06-25) page 1, line 10 - line 13 page 2, line 1 - line 15 page 3, line 26 - page 5, line 2 page 6, line 22 - page 7, line 14 examples claims ----- -/--	1-3,9, 10, 14-21, 25-33

☒ 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

20 June 2014

Date of mailing of the international search report

02/07/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fiocco, Marco

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/076187

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 2008/004712 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]; TAKAHASHI MITSUHIRO) 10 January 2008 (2008-01-10) page 6, line 17 - page 7, line 2 page 11, line 15 - line 20 page 20, line 24 - page 22, line 7 page 39, line 23 - page 40, line 8 -----	1-3,9, 10, 14-21, 25-33
X	W0 2010/014986 A2 (DU PONT [US]; JONES DAVID CHARLES [US]; LIM HYUN SUNG [US]) 4 February 2010 (2010-02-04) claims -----	1-10, 14-17, 19-21, 25-33
X	GB 1 552 313 A (BASF AG) 12 September 1979 (1979-09-12) page 1, line 6 - line 9 page 1, line 28 - line 31 page 1, line 36 - page 2, line 11 examples -----	1-3,9, 11-16, 22-33
X	JP 2007 211378 A (MITSUI CHEMICALS INC) 23 August 2007 (2007-08-23) cited in the application abstract examples -----	4,5,16, 25-33
X	JP 2007 039840 A (TORAY INDUSTRIES) 15 February 2007 (2007-02-15) abstract examples -----	4,5,16, 22-33
X	JP H05 230712 A (TORAY INDUSTRIES) 7 September 1993 (1993-09-07) abstract example -----	4,5,16, 25-33
X	W0 2008/018657 A1 (KOREA INST SCI & TECH [KR]; JO SEONG-MU [KR]; KIM DONG-YOUNG [KR]; CHI) 14 February 2008 (2008-02-14) cited in the application example 4 page 27, line 1 - line 14 claims -----	17-33
X	US 2011/180972 A1 (LEE JAE ROCK [KR] ET AL) 28 July 2011 (2011-07-28) paragraph [0005] examples claims -----	17-33
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/076187

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 911 864 A1 (TOYO BOSEKI [JP]) 16 April 2008 (2008-04-16) paragraph [0001] paragraph [0042] examples claims	17-21, 25-33
X	----- US 2011/236744 A1 (KIM SUN OK [KR] ET AL) 29 September 2011 (2011-09-29) paragraph [0018] - paragraph [0023] paragraph [0055] - paragraph [0058] paragraph [0071] - paragraph [0076] claims 9-14 -----	17, 19-21, 25-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2013/076187**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2013/ 076187

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-3(completely); 6-16, 22-33(partially)

Production of fine fibres by mechanical spinning of a polymer solution

2. claims: 4, 5(completely); 6-16, 22-33(partially)

Production of fine fibres by mechanical spinning of a polymer melt

3. claims: 17-21(completely); 22-33(partially)

Production of fine fibres by electrostatic spinning of a polymer solution

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/076187

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009079523 A2	25-06-2009	CN 101896650 A EP 2222903 A2 JP 5501249 B2 JP 2011506797 A KR 20100108382 A US 2009160099 A1 WO 2009079523 A2	24-11-2010 01-09-2010 21-05-2014 03-03-2011 06-10-2010 25-06-2009 25-06-2009
WO 2008004712 A2	10-01-2008	CN 101484619 A DE 112007001483 T5 KR 20090040872 A US 2009127748 A1 WO 2008004712 A2	15-07-2009 04-06-2009 27-04-2009 21-05-2009 10-01-2008
WO 2010014986 A2	04-02-2010	CN 102112197 A EP 2321028 A2 JP 2011529779 A KR 20110049836 A US 2010025892 A1 WO 2010014986 A2	29-06-2011 18-05-2011 15-12-2011 12-05-2011 04-02-2010 04-02-2010
GB 1552313 A	12-09-1979	FR 2326481 A1 GB 1552313 A IT 1069812 B JP S56522 B2 JP S5242917 A	29-04-1977 12-09-1979 25-03-1985 08-01-1981 04-04-1977
JP 2007211378 A	23-08-2007	NONE	
JP 2007039840 A	15-02-2007	JP 4692129 B2 JP 2007039840 A	01-06-2011 15-02-2007
JP H05230712 A	07-09-1993	NONE	
WO 2008018657 A1	14-02-2008	JP 5031836 B2 JP 2010500718 A KR 20080013209 A US 2010304205 A1 WO 2008018657 A1	26-09-2012 07-01-2010 13-02-2008 02-12-2010 14-02-2008
US 2011180972 A1	28-07-2011	JP 5124616 B2 JP 2011153397 A KR 20110087031 A US 2011180972 A1	23-01-2013 11-08-2011 02-08-2011 28-07-2011
EP 1911864 A1	16-04-2008	CN 101228303 A EP 1911864 A1 KR 20080033444 A US 2010151333 A1 WO 2007013552 A1	23-07-2008 16-04-2008 16-04-2008 17-06-2010 01-02-2007
US 2011236744 A1	29-09-2011	JP 2012209234 A KR 20120109257 A US 2011236744 A1 US 2013300033 A1	25-10-2012 08-10-2012 29-09-2011 14-11-2013

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
D 0 1 F 6/74 (2006.01) H 0 1 G 9/02 3 0 1
D 0 1 F 6/74 A

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 トーチェ エリック オットー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ リッチモンド サミット ロード 488

(72)発明者 ウー ホウイチン
中華人民共和国 シャンハイ ミンハン ディストリクト ドンチュワン ロード 800

(72)発明者 ワン イエンジュイ
中華人民共和国 シャンハイ ジャン ヤン ロード 1050 ビルディング #3 ルーム 2108

(72)発明者 ホワーン チュインジエン
中華人民共和国 シャンハイ シュイホウイ ディストリクト サウス ホーン ツァオ ロード 99 ビルディング 2 ルーム 1203

(72)発明者 ロン ウージュイン
中華人民共和国 シャンハイ ミンハン ディストリクト サウス リアン ホワ ロード 565 ビルディング 59 ルーム 401

(72)発明者 ラベル ジェイコブ スコット
アメリカ合衆国 マサチューセッツ ピッツフィールド リビングストン アヴェニュー 92

Fターム(参考) 4L035 AA05 AA07 BB41 DD13 EE20 FF01 FF05 MD01
4L045 AA11 BA03 BA34 BA60 CA01 CA40 DA60
5E078 AA09 CA02 CA06 CA08 CA12 CA20 ZA02
5H021 BB01 BB02 BB07 BB12 BB13 BB17 BB19 CC01 CC02 CC04
EE01 EE02 EE04 EE07 EE15 HH00 HH01 HH02 HH03 HH06