

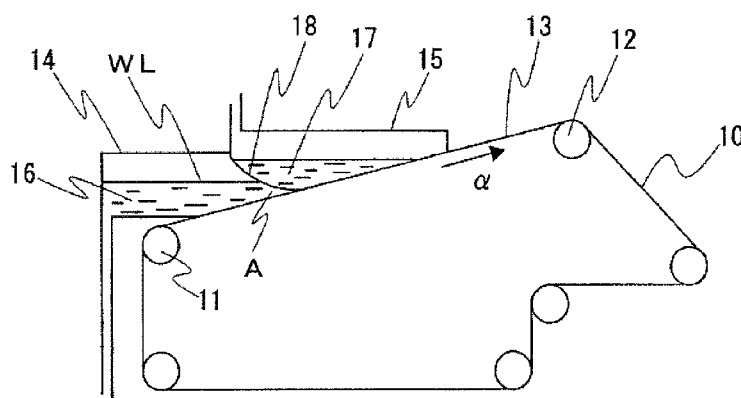
PCT

- (74) 代理人: 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

- (54) 発明の名称：蓄電デバイス用セパレータ

[図1]



(57) 要約: 本発明は、耐熱性、耐溶剤性、寸法安定性をもった薄膜化した蓄電デバイス用セパレータを提供する。また本発明は、薄膜化が可能で、イオン透過性に優れて低抵抗であり、且つ、電極間の短絡および自己放電がしにくく、しかも有機溶剤やイオン性液体存在下の高温環境下での長期使用後においても耐久性に優れる蓄電デバイス用セパレータを提供する。



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 : 蓄電デバイス用セパレータ

技術分野

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

本願は、２００８年１０月１５日に日本に出願された特願２００８－２６６７８６号、及び２００８年１１月２６日に日本に出願された特願２００８－３０１４２８号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

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

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

[0004] 電気二重層キャパシタは、活性炭と導電剤及びバインダーを混練したもの

をアルミニウム製正極、負極各集電体の両面に貼り付け、セルロース等により成るセパレータを介して捲回もしくは積層した電極体に駆動用電解液を含浸し、アルミニウムケースと封止体により梱包して短絡しないように正極リードと負極リードを封止体に貫通させ外部に引き出した構造のものである。

[0005] アルミニウム電解コンデンサは、エッチングした後、化成処理を施して誘電体皮膜を形成したアルミニウム製正極箔と、エッチングされたアルミニウム製負極箔とを、セルロース等より成るセパレータを介して捲回もしくは積層した電極体に駆動用電解液を含浸し、アルミニウムケースと封止体により梱包して短絡しないように正極リードと負極リードを封止体に貫通させ外部に引き出した構造のものである。

[0006] 従来、前記リチウムイオン二次電池及びポリマーリチウム二次電池のセパレータとしてはポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔質膜が使用されており、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサのセパレータとしては、セルロースパルプから成る紙や、セルロース繊維から成る不織布が使用されている。

[0007] ところで、先述のような電子部品は高容量化、高機能化の要求がますます大きくなっている。高容量化するためには、充放電時の自己発熱もしくは異常充電時などの異常発熱に耐え得るための耐熱性、機械的強度、寸法安定性をもったセパレータが求められている。一方、高機能化の一つとして急速充放電特性の向上、高出力特性の向上、高温雰囲気下での使用性の向上等が求められており、セパレータには薄膜化、均一性の向上、耐熱性が強く要求されている。しかしながら、従来のセパレータでは、耐熱性が不十分であるばかりか、薄膜化により貫通孔が存在しやすくまた機械的強度が低下し、その結果、電極間で内部短絡を生じたり、均一性が不十分でイオンの移動が局所的に集中する部分が発生しやすく、信頼性の低下等の問題があった。

また上述のリチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタには駆動用電解液に有機溶剤やイオン性液体が使用されており、セルロース等のセパレータでは高温での長期耐久試験で放電容量の低下や膜厚の減少を伴う劣化を生ず

る問題があった。

[0008] このようなセパレータの製造方法は、ポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン系樹脂を材料として使用し乾式不織布や織布とするスパンボンド法、セルロース等を材料とする湿式抄紙法がある。具体的には、繊維長3～25mmの分割型複合繊維で形成した繊維ウェブに流体流を作用させる湿式製造法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、分割型複合繊維で形成した繊維ウェブに流体流を作用させた場合、高圧にて流体を噴射し繊維を分割させる行為がピンホールのような貫通孔を生じさせ、電極間の内部短絡を生じさせていた。また、その他には、フィブリル化された高分子と、フィブリル化された天然繊維を混抄もしくは積層する湿式抄紙法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、フィブリル化された繊維は、繊維表面に空気を抱き込みやすく、不織布層に巻き込まれた泡に起因するピンホールが電極間の内部短絡等の欠陥を生じさせていた。

[0009] また上述のリチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサには駆動用電解液に有機溶剤やイオン性液体が使用されており、セルロース等のセパレータでは高温での長期耐久試験でかなり劣化してしまうという問題があった。

このようなセパレータの要求に対して、例えば、ポリオレフィンを延伸して作製される比較的透気度の値が高い微多孔樹脂フィルム（延伸膜）に針やレーザーで貫通孔を設けたものをセパレータとして使用することが提案されている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、このような微多孔樹脂フィルムは、それを単体で使用すると貫通孔があるが故に正極と負極とが短絡を起こしてしまう恐れがあった。また、シャットダウン温度以上のメルトダウン温度域において収縮しやすい性質を有しており、その結果、高温になった場合、電極間の短絡を起こしやすいという問題を有していた。また、駆動用電解液中での熱劣化が少ない化学繊維を含有するセパレータを用いることにより、耐熱性を高め、高温使用時の寿命を長くすることが提案されている（例えば、特許文献4参照）。この文献には、セパレータ中の化学繊維の

配合割合が10%程度で、残りはセルロース繊維等の繊維を使用することが可能であるとの記述がある。しかしながら、該セパレータは、有機溶剤やイオン性液体存在下の高温環境下では、セパレータの質量減少が起こることにより、強度、耐久性の劣化が起こりやすい。また、耐久性の高い化学繊維と、耐久性の低いセルロース繊維ランダムに抄造されているために、有機溶剤に対してセパレータの劣化が不均一に起こり、電流集中が起こりやすくなる。さらに、該セパレータの構造は単層構造であるがために、薄膜化した場合、内部短絡が発生しやすい。また、別の文献として、内部短絡を防止するために、円網抄紙機を使用して2層以上の層を1層に抄き合わせることが提案されている（例えば、特許文献5参照）。しかしながら、従来のものは、すべての層が天然繊維で構成されているために、有機溶剤やイオン性液体存在下の高温環境下では、セパレータの質量減少により、強度、耐久性の劣化が起こり、製品特性を維持することができなくなるという問題があった。又、円網抄紙機で1層ずつ個別に抄造したものを張り合わせているために、層間に境界が生じ、イオンの移動を阻害する原因ともなりやすい。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開平8-273654号公報
特許文献2：特開2003-168629号公報
特許文献3：国際公開WO01/67536号公報
特許文献4：特開2002-367863号公報
特許文献5：特許第2892412公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、耐熱性、耐溶剤性、寸法安定性をもった薄膜化した蓄電デバイス用セパレータを提供する。

なお従来の技術は、薄膜化が可能で、且つ、蓄電デバイスの高容量化など、

高性能化、高信頼性が図れるような高分子電解質を用いた蓄電デバイス用セパレータは実現していない。

そこで本発明はさらに、薄膜化が可能で、イオン透過性に優れて低抵抗であり、且つ、電極間の短絡および自己放電がしにくく、しかも有機溶剤やイオン性液体存在下の高温環境下での長期使用後においても耐久性に優れる蓄電デバイス用セパレータを提供する。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の第1の態様である蓄電デバイス用セパレータ（以下、「セパレータ」という。）は、少なくとも熱可塑性合成繊維A（以下、「繊維A」という。）と、耐熱性合成繊維B（以下「繊維B」という。）および天然繊維C（以下、繊維「C」という。）を含有し、繊維Aが、結晶化度が50%以上のポリエステル繊維からなることを特徴とする。

本発明の第2の態様であるセパレータは、2層以上の繊維層を積層してなるセパレータであって、該繊維層の少なくとも1層以上が、結晶化度が50%以上のポリエステル繊維を含有することを特徴とする。

すなわち、本発明は以下の（1）～（20）に関する。

（1）熱可塑性合成繊維A、耐熱性合成繊維Bおよび天然繊維Cを含有し、該熱可塑性合成繊維Aが、結晶化度が50%以上のポリエステル繊維からなることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。

（2）前記熱可塑性合成繊維Aが、結晶化度が50%以上のポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、全芳香族ポリアリレートから選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする（1）に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

（3）前記耐熱性合成繊維Bが、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールから選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする（1）または（2）に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

（4）前記熱可塑性合成繊維Aが25～50質量%、前記耐熱性合成繊維B

が60～10質量%および前記天然繊維Cが15～40質量%の配合比率からなることを特徴とする(1)乃至(3)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(5) 前記熱可塑性合成繊維Aの繊維径が5 μ m以下で、繊維長が10mm以下であることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(6) 前記耐熱性合成繊維Bが、繊維径が1 μ m以下であって、且つ、繊維長が3mm以下にフィブリル化されていることを特徴とする(1)乃至(5)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(7) 前記天然繊維Cが、繊維径が1 μ m以下、繊維長が3mm以下にフィブリル化されている溶剤紡糸セルロースであることを特徴とする(1)乃至(6)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(8) 前記セパレータが、熱可塑性合成繊維Aの熱融着と、フィブリル化された耐熱性合成繊維B及び／又はフィブリル化された天然繊維Cの繊維の絡み合いにより構成されていることを特徴とする(1)乃至(7)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(9) 前記セパレータの膜厚が60 μ m以下であることを特徴とする(1)乃至(8)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(10) 前記セパレータの密度が0.2～0.7g/cm³であることを特徴とする(1)乃至(9)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(11) 前記セパレータの透気度が100秒/100ml以下であることを特徴とする(1)乃至(10)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(12) 前記蓄電デバイスが、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、ポリマー電池もしくは電気二重層キャパシタであることを特徴とする(1)乃至(11)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(13) 2層以上の繊維層を積層してなる蓄電デバイス用セパレータであって、該繊維層の少なくとも1層以上が、結晶化度が50%以上のポリエステ

ル繊維を含有することを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。

(14) 前記結晶化度が50%以上のポリエステル繊維を含む繊維層に、さらにその他合成繊維を含有することを特徴とする(13)に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(15) 前記ポリエステル繊維が、結晶化度が50%以上のポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、全芳香族ポリアリレートから選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする(13)または(14)に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(16) 前記ポリエステル繊維および合成繊維の繊維径が5 μ m以下、繊維長が10mm以下であることを特徴とする(13)乃至(15)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(17) 前記合成繊維が、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリエチレン、ポリプロピレンから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする(14)乃至(16)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(18) 前記繊維層が、2つ以上のヘッドを有する傾斜ワイヤー抄紙機を用い、抄紙ネット上で重ねて抄き合わせてなることを特徴とする(13)乃至(17)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(19) 前記繊維層が、第1のフローボックス内の吃水線と抄紙ネットとの交差部近傍に第2のフローボックス下部が位置する構造を持つ複数層を同時に形成できる多槽傾斜型湿式抄紙機を使用し、抄紙ネット上で重ねて抄き合わせてなることを特徴とする(13)乃至(17)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

(20) 前記蓄電デバイスが、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ、アルミニウム電解コンデンサのいずれかであることを特徴とする(13)乃至(19)のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

発明の効果

[0013] 本発明の第1の態様である蓄電デバイス用セパレータは、薄膜で、有機溶剤やイオン性液体存在下での高温環境下での長期使用時の耐久性に、非常に優れており、電気二重層キャパシタのような蓄電デバイスに好適に用いられ、電極間の短絡防止や自己放電の抑制に優れる。また、耐熱性および耐溶剤性が良好であり高温長期使用に安定である。

また本発明の第2の態様であるセパレータは、薄膜化が可能で、イオン透過性に優れて低抵抗であり、且つ、電極間の短絡防止も自己放電の抑制も優れており、しかも有機溶剤やイオン性液体存在下での高温長期使用後の耐久性に優れている。

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

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明にかかる多槽傾斜型湿式抄紙機の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の第1の態様であるセパレータに使用される繊維Aは、結晶化度が50%以上のポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、全芳香族ポリアリレート等のポリエステル繊維から選ばれた樹脂よりなるものが好ましく使用される。繊維Aの結晶化度が50%以上であることによって、有機溶剤やイオン性液体、更には高温条件に対する耐久性が高くなり、長期間高温雰囲気下で使用され続けても劣化しにくいセパレータを提供することができる。

[0016] 繊維Bは、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールから選ばれた少なくとも1種であればよく、2種以上を使用してもよい。これらの材料は、駆動用電解液に用いる有機溶剤やイオン性液体に対して溶解せず、微細繊維にフィブリル化することができる。

セパレータに繊維Bを含有させることによって、有機溶剤やイオン性液体、更には高温条件に対する耐久性が高くなり、長期間高温雰囲気下で使用し続けても劣化しにくくなる。又、フィブリル化した繊維Bを使用することによって、ピンホールが発生しにくくなるため、短絡防止に優れたセパレータとなる。

[0017] 本発明を構成する繊維Cとしては、例えば、綿、麻、ケナフ、バナナ、パイナップル、羊毛、絹、アンゴラ、カシミア、レーヨン、キュプラ、ポリノジック、溶剤紡糸セルロース等を使用することができる。繊維Cを構成する材料は1種でもよいし、2種以上であってもよい。これらの材料を使用したセパレータは、電解液の含浸性が向上する。本発明においては繊維Cとして、微細繊維にフィブリル化したものを使用することが好ましく、特に、フィブリル化された溶剤紡糸セルロースを使用することが好ましい。フィブリル化された溶剤紡糸セルロースは、電解液の含浸性に優れ、又、繊維の絡み合いも十分であることから、機械的強度にも優れたセパレータとなる。

[0018] 本発明において、繊維Aの繊維径は $5\mu\text{m}$ 以下、繊維長は 10mm 以下が好ましく、特に好ましくは繊維径が $3\mu\text{m}$ 以下、繊維長が 7mm 以下である。繊維径が $5\mu\text{m}$ 未満、繊維長が 10mm 超になると、薄膜化した際に貫通孔ができる可能性が高くなり、内部短絡の原因となりやすい。また、繊維Aの結晶化度は 50% 以上であり、特に好ましくは 70% 以上である。結晶化度が 50% 未満になると、有機溶剤やイオン性液体に溶解しやすくなり、長期間高温雰囲気下で使用されると劣化の原因となる。

[0019] ポリエステル繊維の結晶化度は、DSC（示差走査熱量計）を用いて、結晶化に由来する吸熱ピークを定量することにより、測定することが出来る。また、FT-IR分光法を用いて、結晶性の違いが現れるピークバンドと密度との相関を得ることにより、測定することが出来る。

本発明において、フィブリル化された繊維Bの繊維径は $1\mu\text{m}$ 以下、繊維長は 3mm 以下が好ましく、特に好ましくは繊維長が 1mm 以下である。繊維径が $1\mu\text{m}$ 超、繊維長が 3mm 超になると、薄膜化した際に貫通孔ができ

る可能性が高くなり、内部短絡の原因となりやすく、繊維同士の絡み合いが弱くなり、機械的強度が弱くなる傾向にある。

[0020] 本発明において、フィブリル化された繊維Cの繊維径は $1\mu\text{m}$ 以下、繊維長は 3mm 以下が好ましく、特に好ましくは繊維長が 1mm 以下である。繊維径が $1\mu\text{m}$ 超、繊維長が 3mm 超になると、薄膜化した際に貫通孔ができる可能性が高くなり、内部短絡の原因となりやすく、繊維同士の絡み合いが弱くなり、機械的強度が弱くなる傾向にあり、且つ電解液の含浸性も十分に得られにくい。

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

また、繊維Bは、セパレータを構成する全繊維の $60\sim 10$ 質量%の範囲で混合されていることが好ましい。 10 質量%未満であるとフィブリル化された微細繊維の量が足りず、セパレータの孔径を制御することができず、内部短絡を起こしやすい。 60 質量%超になると、フィブリル化された微細繊維の量が多すぎてセパレータが緻密に成りすぎ、その結果内部抵抗の増大に繋がる。

さらにまた、繊維Cはセパレータを構成する全繊維の $15\sim 40$ 質量%の範囲で混合されていることが好ましい。 15 質量%未満であると、繊維同士の絡み合いが弱くなり、機械的強度が弱くなる傾向にあり、且つ電解液の含浸性も十分に得られにくい。 40 質量%超になると、高温雰囲気条件下での

有機溶剤やイオン性液体により耐久性の低下を招きやすい。

[0021] 本発明において、繊維層の細孔径は、バブルポイント法による平均孔径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 5.0\ \mu\text{m}$ の範囲である。平均孔径が $0.1\ \mu\text{m}$ より小さいと、イオン伝導性が低下し、内部抵抗が高くなりやすい。また、セパレータの製造の際に水が抜けにくいため、製造しにくくなる。 $15\ \mu\text{m}$ を超えると、薄膜化した場合に内部短絡を生じやすくなる。尚、バブルポイント法による孔径の測定は、西華産業社製のポロメーターを使用すればよい。

[0022] 本発明の第1の態様であるセパレータには、十分な引っ張り強度、圧縮強度があるが、更に高強度を得るために、バインダー樹脂又はバインダー繊維を混合することも可能である。バインダー樹脂又はバインダー繊維としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、それらの誘導体等さまざまなものがあり、これらに限定されるものではない。

[0023] 本発明の第1の態様であるセパレータの膜厚は $60\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。セパレータの膜厚が $60\ \mu\text{m}$ を超えると、蓄電デバイスの薄型化に不利になると同時に、一定のセル体積に入れられる電極材の量が少なくなり、容量が小さくなってしまいうばかりでなく、抵抗が高くなり好ましくない。

また、本発明の第1の態様であるセパレータの密度は、 $0.20\ \text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.70\ \text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。 $0.25\ \text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.65\ \text{g}/\text{cm}^3$ であることがさらに好ましく、 $0.30\ \text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.60\ \text{g}/\text{cm}^3$ であることが特に好ましい。 $0.20\ \text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると、セパレータの空隙部分が過多となり、短絡の発生や、耐自己放電性が悪化しやすいなどの不具合を生じやすい。一方、密度が $0.70\ \text{g}/\text{cm}^3$ より大きいと、セパレータを構成する材料の詰まり方が過多となるために、イオン移動が阻害され抵抗が高くなりやすい。

[0024] 本発明の第1の態様であるセパレータの透気度は、 $100\ \text{秒}/100\ \text{ml}$ 以下であることが好ましい。イオン伝導性を好適に維持することができる。

なお、本発明のセパレータにおける透気度は、ガーレ透気度測定器を用いて測定した値をいう。

[0025] 以上説明したように、本発明の第1の態様であるセパレータは、繊維A、繊維Bおよび繊維Cを含有し、繊維Aが、結晶化度が50%以上のポリエステル繊維からなるため、高温雰囲気下においても有機溶剤やイオン性液体による劣化が起きにくく、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、ポリマー電池及び電気二重層キャパシタなどの蓄電デバイスに好適に使用することができる。なお、本発明のセパレータを用いて蓄電デバイスを作製する場合、正極、負極、電解液など電気化学素子を構成する材料は、従来周知のものなら如何なるものでも使用することができる。

[0026] 次に、本発明の第1の態様であるセパレータの製造方法について説明するが、これのみに限定されるものではなく、他の方法でも本発明のセパレータを製造することは可能である。まず、繊維径5 μm 以下、繊維長10 mm以下に裁断もしくは叩解された一種類以上の繊維Aと、繊維径1 μm 以下、繊維長3 mm以下にフィブリル化された繊維Bと、繊維径1 μm 以下、繊維長3 mm以下にフィブリル化された繊維Cを水に分散する。水に投入する順序は決まっていない。本発明に用いる繊維は、非常に微細なために離解工程では均一に分散しにくいため、パルパーやアジテータのような分散装置や、超音波分散装置を用いることによって、良好な分散が可能である。また、この分散工程で使用する水は、イオン性不純物をできるだけ少なくするために、イオン交換水を用いた方が好ましい。次に、上記と同一の合成繊維又は異種繊維を上記とは別のパルパーやアジテータのような分散装置で水に分散する。叩解は、一般的な叩解機であるボールミル、ビーター、ランペルミル、PFIミル、SDR（シングルディスクリファイナー）、DDR（ダブルディスクリファイナー）、高圧ホモジナイザー、ホモミクサー、あるいはその他のリファイナー等を使用して叩解することができる。

[0027] 上記で得られた繊維の分散体を、長網式、短網式、円網式、傾斜式などの湿式抄紙機を適用し、抄造する。連続したワイヤーメッシュ状の脱水パート

で脱水する。湿式抄紙機の中で、2つのヘッドを有する傾斜ワイヤー抄紙機を用いると、2層以上の繊維層を重ね抄き合わせする場合、繊維層間の境界もできにくく、また、ピンホールのない均一なセパレータが得られる。重ね抄き合わせした後、多筒式やヤンキー式ドライヤー等の乾燥パートを通すことによって、本発明の第1の態様であるセパレータを得ることができる。

[0028] 上記の乾燥パートを通すことによって、繊維Aの熱融着が生じ、該繊維Aがフィブリル化された繊維B及び／又はフィブリル化された繊維Cに絡み合う。これによって、機械的強度に優れたセパレータを提供することができる。

[0029] 本発明の第2の態様であるセパレータは、少なくとも1層は、結晶化度が50%以上のポリエステル繊維を含有するものである。結晶化度が50%以上のポリエステル繊維としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、全芳香族ポリアリレート等のポリエステル繊維から選ばれた少なくとも1種以上の樹脂よりなるものが好ましく使用される。ポリエステル繊維の結晶化度が50%以上であることによって、有機溶剤やイオン性液体、更には高温条件に対する耐久性が高くなり、長期間高温雰囲気下で使用され続けても劣化しにくいセパレータを提供することができる。ポリエステル繊維の結晶化度は50%以上であり、特に好ましくは70%以上である。結晶化度が50%未満になると、有機溶剤やイオン性液体に溶解しやすくなり、長期間高温雰囲気下で使用されると劣化の原因となりやすい。

[0030] ポリエステル繊維の結晶化度は、DSC（示差走査熱量計）を用いて、結晶化に由来する吸熱ピークを定量することにより、測定することが出来る。また、FT-IR分光法を用いて、結晶性の違いが現れるピークバンドと密度との相関を得ることにより、測定することが出来る。

前記ポリエステル繊維以外にその他合成繊維を含有しても良い。その他合成繊維としては、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリエチレン、ポリプロピレンから選ばれた少なくとも1種以

上であることが好ましく使用されるが、必ずしもこれらに限定されるものではなく、耐熱性が高く、駆動用電解液に用いる有機溶剤やイオン性液体に対して溶解しないものであれば用いることができる。該合成繊維を含有する繊維層を積層することによって、有機溶剤やイオン性液体に対する耐久性が高くなり、長期間高温雰囲気下で使用され続けても劣化しにくくなる。

[0031] ポリエステル繊維およびその他合成繊維の繊維径が $5\mu\text{m}$ 以下、繊維長が 10mm 以下であることが好ましい。特に好ましくは繊維径が $3\mu\text{m}$ 以下、繊維長が 3mm 以下である。繊維径が $5\mu\text{m}$ より大きく、繊維長が 10mm より長くなると、薄膜化した際に貫通孔ができる可能性が高くなり、内部短絡の原因となりやすい。

[0032] 本発明において、前記ポリエステル繊維を含有する繊維層と積層される繊維層に用いられる繊維としては、前記合成繊維の中から選択しても良く、また、前記以外の他の合成繊維あるいは天然パルプからなるセルロース繊維等のいずれも用いることができる。これらの合成繊維およびセルロース繊維等は、電解液の保持性を良くするため、また、均一な繊維層を形成するために叩解可能であることが好ましい。

本発明の第2の態様であるセパレータにおける繊維層の細孔径は、バブルポイント法による平均孔径が $0.1\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ の範囲である。平均孔径が $0.1\mu\text{m}$ より小さいと、イオン伝導性が低下し、内部抵抗が高くなりやすい。また、セパレータの製造の際に水が抜けにくいため、製造しにくくなる。 $15\mu\text{m}$ を超えると、薄膜化した場合に内部短絡を生じやすくなる。尚、バブルポイント法による孔径の測定は、西華産業社製のポロメーターを使用すればよい。

[0033] 本発明の第2の態様であるセパレータには、十分な引っ張り強度、圧縮強度があるが、更に高強度を得るために、バインダー樹脂又はバインダー繊維を混合することも可能である。バインダー樹脂又はバインダー繊維としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、それらの

誘導体等さまざまなものがあり、これらに限定されるものではない。

本発明の第2の態様であるセパレータの厚さは、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。セパレータの厚さが $50\mu\text{m}$ を超えると、蓄電デバイスの薄型化に不利になると同時に、一定のセル体積に入れられる電極材の量が少なくなり、容量が小さくなってしまいうばかりでなく、抵抗が高くなり好ましくない。

[0034] また、本発明の第2の態様であるセパレータの密度は、 $0.20\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.75\text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると、セパレータの空隙部分が過多となり、短絡の発生や、耐自己放電性が悪化しやすいなどの不具合を生じやすい。一方、密度が $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ より大きいと、セパレータを構成する材料の詰まり方が過多となるために、イオン移動が阻害され抵抗が高くなりやすい。

[0035] 本発明の第2の態様であるセパレータの空隙率は、 $30\% \sim 90\%$ の範囲にあることが、短絡を防止することと抵抗が高くなるのを抑えることを両立させるために好ましい。

ここでいう空隙率は、坪量 M (g/m^2)、厚さ T (μm)、真密度 D (g/cm^3)を用いて次式により求められる。

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

[0036] 次に、本発明の第2の態様であるセパレータの製造方法について説明するが、これのみに限定されるものではなく、他の方法でも本発明のセパレータを製造することは可能である。まず、繊維径 $5\mu\text{m}$ 以下、繊維長 10mm 以下に裁断もしくは叩解された1種類以上の結晶化度が 50% 以上のポリエステル繊維を、水に分散する。本発明に用いる繊維は、非常に微細なために離解工程では均一に分散しにくいため、パルパーやアジテータのような分散装置や、超音波分散装置を用いることによって、良好な分散が可能である。また、この分散工程で使用する水は、イオン性不純物をできるだけ少なくするために、イオン交換水を、特に好ましくは、純水を用いた方が好ましい。

[0037] 次に、上記と同一の合成繊維又は異種繊維を上記とは別のパルパーやアジ

テータのような分散装置で水に分散する。叩解は、一般的な叩解機であるボールミル、ビーター、ランペルミル、PFIミル、SDR（シングルディスクリファイナー）、DDR（ダブルディスクリファイナー）、高圧ホモジナイザー、ホモミクサー、あるいはその他のリファイナー等を使用して叩解することができる。

[0038] 上記で得られた繊維の分散体（スラリー）を、長網式、短網式、円網式、傾斜式などの湿式抄紙機を適用し、抄造する。次に連続したワイヤーメッシュ状の脱水パートで脱水した後、多筒式やヤンキー式ドライヤー等の乾燥パートを通すことによって、本発明の第2の態様であるセパレータを得ることができる。上記抄紙機としては、2つ以上のヘッドを有する傾斜ワイヤー抄紙機を用い、抄紙ネット上で繊維層を重ねて抄き合わせてなることが、繊維層どうしの剥離を防ぐことができるため好ましい。

[0039] 特に、第1のフローボックス内の吃水線と抄紙ネットとの交差部近傍に第2のフローボックス下部が位置する構造を持つ複数層を同時に形成できる多槽傾斜型湿式抄紙機を使用し、抄紙ネット上で繊維層を重ねて抄き合わせてなるセパレータが、繊維層どうしの繊維が積層間で絡み合い剥離しがたくなっているので更に好ましい。また、多槽傾斜型湿式抄紙機で得られたセパレータは、繊維層間の境界もできにくく、ピンホールのない均一なセパレータが得られる。

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

0の走行にともない第1のフローボックス14から流れ出された分散体16は、この間隙を通過して第2のフローボックス15内の分散体17と混合されるものである。

- [0040] 本発明の第2の態様であるセパレータは、2層以上の繊維層が積層された積層体であり、そのうち少なくとも1層以上は、結晶化度が50%以上のポリエステル繊維を含有している。本発明においては、2層以上の繊維層の積層体にすることによって、ピンホールが発生しにくくなり、従って短絡防止に優れた効果を有する。また、結晶化度が50%以上のポリエステル繊維を含有することにより、有機溶剤やイオン性液体、更には高温条件に対する耐久性が高くなり、長期間高温雰囲気下での劣化に優れた効果を有する。また、高温雰囲気下での有機溶剤やイオン性液体に劣化しにくく、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサなどの蓄電デバイスに好適に使用することができる。なお、本発明のセパレータを用いて蓄電デバイスを作製する場合、正極、負極、電解液など蓄電デバイスを構成する材料は、従来周知のものなら如何なるものでも使用することができる。

実施例 1

- [0041] 繊維径2.5 μm 、繊維長6 mm、結晶化度55%のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維Aと、繊維径0.2 μm 、繊維長0.6 mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維Bと、繊維径0.5 μm 、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維Cを、各々25:60:15の質量比率でイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。

上記抄紙材料を、JIS P8222に規定する標準型手抄き装置を用いて湿体シートを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。得られたセパレータの物性として、セパレータの膜厚は31 μm

m、密度は 0.41 g/cm^3 、透気度は $8 \text{ 秒}/100 \text{ ml}$ であった。

実施例 2

[0042] 繊維径 $2.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 6 mm 、結晶化度 73% のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維Aと、繊維径 $0.2 \mu\text{m}$ 、繊維長 0.6 mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維Bと、繊維径 $0.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維Cを、各々 $25:60:15$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量%の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を製した。

上記抄紙材料を、JIS P8222に規定する標準型手抄き装置を用いて湿体シートを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて 130°C で乾燥して本発明のセパレータを得た。得られたセパレータの物性として、セパレータの膜厚は $30 \mu\text{m}$ 、密度は 0.41 g/cm^3 、透気度は $8 \text{ 秒}/100 \text{ ml}$ であった。

実施例 3

[0043] 繊維径 $3.2 \mu\text{m}$ 、繊維長 6 mm 、結晶化度 55% のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維Aと、繊維径 $0.2 \mu\text{m}$ 、繊維長 0.6 mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維Bと、繊維径 $0.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維Cを、各々 $40:40:20$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量%の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を製した。その後、実施例1と同様にして本発明のセパレータを得た。得ら・B R>黠スセパレータの物性として、セパレータの膜厚は $49 \mu\text{m}$ 、密度は 0.32 g/cm^3 、透気度は $15 \text{ 秒}/100 \text{ ml}$ であった。

実施例 4

[0044] 繊維径 $2.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 6 mm 、結晶化度 55% のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維Aと、繊維径 $0.8 \mu\text{m}$ 、繊維長 1.5 mm にフィブリル化されたポリフェニレンサルファイドからなる繊維Bと、繊維径 0

． 5 μm 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 30 : 30 : 40 の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量 % の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、実施例 1 と同様にして本発明のセパレータを得た。得られたセパレータの物性として、セパレータの膜厚は 22 μm 、密度は 0.45 g/cm^3 、透気度は 5 秒 / 100 ml であった。

実施例 5

[0045] 繊維径 3 μm 、繊維長 6 mm、結晶化度 55 % のポリブチレンテレフタレート繊維からなる繊維 A と、繊維径 0.2 μm 、繊維長 0.6 mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維 B と、繊維径 0.5 μm 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 50 : 30 : 20 の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量 % の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、実施例 1 と同様にして本発明のセパレータを得た。得られたセパレータの物性として、セパレータの膜厚は 57 μm 、密度は 0.36 g/cm^3 、透気度は 19 秒 / 100 ml であった。

実施例 6

[0046] 繊維径 3 μm 、繊維長 6 mm、結晶化度 55 % の全芳香族ポリアリレート繊維からなる繊維 A と、繊維径 0.4 μm 、繊維長 1 mm にフィブリル化された全芳香族ポリエステルからなる繊維 B と、繊維径 0.5 μm 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 25 : 60 : 15 の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量 % の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、実施例 1 と同様にして本発明のセパレータを得た。得られたセパレータの物性として、セパレータの膜厚は 32 μm 、密度は 0.45 g/cm^3 、透気度は 11 秒 / 100 ml であった。

実施例 7

[0047] 繊維径 2.5 μm 、繊維長 6 mm、結晶化度 55 % のポリエチレンテレフ

タレート繊維からなる繊維Aと、繊維径 $0.3\mu\text{m}$ 、繊維長 1mm にフィブリル化されたポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる繊維Bと、繊維径 $0.5\mu\text{m}$ 、繊維長 1mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維Cを、各々 $25:50:25$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量%の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、実施例1と同様にして本発明のセパレータを得た。得られたセパレータの物性として、セパレータの膜厚は $38\mu\text{m}$ 、密度は $0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 、透気度は $42\text{秒}/100\text{ml}$ であった。

[0048] (比較例1)

繊維径 $2.5\mu\text{m}$ 、繊維長 6mm 、結晶化度 20% のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維Aと、繊維径 $0.2\mu\text{m}$ 、繊維長 0.6mm にフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維Bと、繊維径 $0.5\mu\text{m}$ 、繊維長 1mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維Cを、各々 $25:60:15$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量%の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体からなる抄紙材料を作製した。

上記抄紙材料を、JIS P8222に規定する標準型手抄き装置を用いて湿体シートを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて 130°C で乾燥して本発明のセパレータを得た。得られたセパレータの物性として、セパレータの膜厚は $30\mu\text{m}$ 、密度は $0.41\text{g}/\text{cm}^3$ 、透気度は $8\text{秒}/100\text{ml}$ であった。

[0049] (比較例2)

繊維径 $0.5\mu\text{m}$ 、繊維長 1mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維Cをイオン交換水に 0.05 質量%の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維A及び繊維Bを含まない繊維Cのみの分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、実施例1と同様にして比較用のセパレータを得た。得られたセパレータの物性として、セパレータの膜厚は $35\mu\text{m}$ 、密度は $0.41\text{g}/\text{cm}^3$ 、透気度は $5\text{秒}/100\text{ml}$ であった。

[0050] (比較例 3)

繊維径 $2.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 6 mm 、結晶化度 55% のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維 A と、繊維径 $0.5 \mu\text{m}$ 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 $80:20$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維 B を含まない繊維 A 及び繊維 C の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、実施例 1 と同様にして比較用のセパレータを得た。得られたセパレータの物性として、セパレータの膜厚は $70 \mu\text{m}$ 、密度は 0.32 g/cm^3 、透気度は $39 \text{ 秒}/100 \text{ ml}$ であった。

[0051] (比較例 4)

繊維径 $3 \mu\text{m}$ 、繊維長 6 mm 、結晶化度 55% のポリエチレン繊維と、繊維径 $0.4 \mu\text{m}$ 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維 C を、各々 $30:70$ の質量比率でイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維 B を含まないポリエチレン繊維と繊維 C の分散体からなる抄紙材料を作製した。その後、実施例 1 と同様にして比較用のセパレータを得た。得られたセパレータの物性として、セパレータの膜厚は $51 \mu\text{m}$ 、密度は 0.72 g/cm^3 、透気度は $104 \text{ 秒}/100 \text{ ml}$ であった。

[0052] 前記実施例 1～7 及び比較例 1～4 で得られたセパレータにおいて下記評価を行い、蓄電デバイス用セパレータとしての特性を評価した。なお、それぞれのセパレータについて、繊維の配合割合、膜厚、密度、透気度の物性値を表 1 に示す。

[0053]

[表1]

	配合割合(質量%)			膜厚 (μm)	密度 (g/cm^3)	透気度 (秒/100ml)
	繊維A	繊維B	繊維C			
実施例1	25	60	15	31	0.41	8
実施例2	25	60	15	30	0.41	8
実施例3	40	40	20	49	0.32	15
実施例4	30	30	40	22	0.45	5
実施例5	50	30	20	57	0.36	19
実施例6	25	60	15	32	0.45	11
実施例7	25	50	25	38	0.62	42
比較例1	25	60	15	30	0.41	8
比較例2	—	—	100	35	0.41	5
比較例3	80	—	20	70	0.32	39
比較例4	30	—	70	51	0.72	104

[0054] <電気二重層キャパシタの組み立てと高温長期試験中の放電容量の変化の評価>

実施例1～7及び比較例1～4のセパレータについて、正極、負極の電極を用いて電気二重層キャパシタを組み立てて、各々100個ずつ捲回型セルを作製した。なお、捲回型セルの作製においては、電極として電気二重層キャパシタ用の活性炭電極（宝泉株式会社製）を用いた。また、電解液としてプロピレンカーボネートに、 1mol/L となるようにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（キシダ化学株式会社製）を溶解したものをを用いた。

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

得られた結果を表2に示す。

[0055]

[表2]

	放電容量(F)		
	初期	2000時間後	4000時間後
実施例1	9.8	9.5	9.2
実施例2	10.5	10.4	10.1
実施例3	10.2	9.8	9.2
実施例4	9.9	9.4	8.9
実施例5	10.0	9.5	9.0
実施例6	10.1	9.9	9.7
実施例7	10.4	10.1	9.7
比較例1	9.9	9.0	8.1
比較例2	10.0	8.8	7.5
比較例3	10.2	9.2	内部短絡
比較例4	9.8	8.8	4.5

[0056] 表2の結果から明らかなように、本発明のセパレータを用いた電気二重層キャパシタは、80℃、2.5V電圧印加の4000時間後も8.9F以上の十分な放電容量を維持し耐久性に優れることが確認できた。これに対して、比較例1～4のセパレータを用いた電気二重層キャパシタは、放電容量の低下が非常に大きく、又内部短絡を起こすものもあり、特性が著しく劣るものであった。

[0057] <高温長期試験4000時間終了後のセパレータの膜厚比較>

前記の高温長期試験4000時間終了した電気二重層キャパシタを分解し

、素子内からセパレータを取り出し、メタノールで洗浄し乾燥した後にセパレータの膜厚を測定した。得られた結果を表 3 に示す。

[0058]

[表3]

	膜厚(μm)	
	初期	4000時間後
実施例1	31	31
実施例2	30	29
実施例3	49	46
実施例4	22	19
実施例5	57	54
実施例6	32	31
実施例7	38	36
比較例1	30	24
比較例2	35	20
比較例3	70	32
比較例4	51	32

- [0059] 表3の結果から明らかなように、本発明のセパレータは、80℃、2.5V、4000時間電圧印加後も初期の膜厚との差が3μm以内で保持しており、耐熱性、耐溶剤性が良好であり、高温長期試験に安定であることが確認された。これに対して比較例1～4のセパレータは4000時間電圧印加後の膜厚と初期の膜厚との差が6μm以上あり大幅に薄くなっており、高温長期試験に対する安定性に劣る。

実施例 8

- [0060] 繊維径2.5μm、繊維長6mm、結晶化度55%のポリエチレンテレフタレート繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Aを作製した。次に、繊維径0.2μm、繊維長0.6mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドと、繊維径0.5μm、繊維長1mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースを質量比で1対1の割合で混合し、イオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Bを作製した。
- [0061] 上記分散体Aを、JIS P8222に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Bを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。
- 得られたセパレータの物性は、密度は0.40g/cm³、空隙率は73%、セパレータの厚さは30μmであった。

実施例 9

- [0062] 繊維径2.5μm、繊維長6mm、結晶化度73%のポリエチレンテレフタレート繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Cを作製した。次に、繊維径0.2μm、繊維長0.6mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドと、繊維径0.5μm、繊維長1mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースを質量比で1対1の割合で混合し、イオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Dを作製した。

[0063] 上記分散体Cを、J I S P 8 2 2 2に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Dを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.41 g/cm³、空隙率は73%、セパレータの厚さは30 μmであった。

実施例 10

[0064] 繊維径2.5 μm、繊維長6 mm、結晶化度55%のポリエチレンテレフタレート繊維と繊維径0.2 μm、繊維長0.6 mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドを質量比で1対1の割合で混合し、イオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Eを作製した。次に、繊維径0.5 μm、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースをイオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Fを作製した。

[0065] 上記分散体Eを、J I S P 8 2 2 2に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Fを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.39 g/cm³、空隙率は74%、セパレータの厚さは30 μmであった。

実施例 11

[0066] 繊維径2.5 μm、繊維長6 mm、結晶化度55%のポリエチレンテレフタレート繊維と繊維径0.8 μm、繊維長1.5 mmにフィブリル化されたポリフェニレンサルファイドを質量比で1対1の割合で混合し、イオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Gを作製した。次に、繊維径0.5 μm、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースをイオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Hを作製した。

[0067] 上記分散体Gを、J I S P 8 2 2 2に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Hを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.40 g/cm³、空隙率は74%、セパレータの厚さは30 μmであった。

実施例 12

[0068] 繊維径0.2 μm、繊維長0.6 mmにフィブリル化された、結晶化度85%の全芳香族ポリエステル繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Iを作製した。次に、繊維径0.5 μm、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースをイオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Jを作製した。

[0069] 上記分散体Iを、J I S P 8 2 2 2に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Jを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.40 g/cm³、空隙率は73%、セパレータの厚さは30 μmであった。

実施例 13

[0070] 繊維径0.2 μm、繊維長0.6 mmにフィブリル化された、結晶化度85%の全芳香族ポリエステル繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Kを作製した。次に、繊維径0.2 μm、繊維長0.6 mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドと、繊維径0.5 μm、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースを質量比で1対1の割合で混合し、イオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Lを作製した。

[0071] 上記分散体Kを、J I S P 8 2 2 2に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Lを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.40 g/cm³、空隙率は73%、セパレータの厚さは30 μmであった。

実施例 14

[0072] 繊維径0.5 μm、繊維長5 mm、結晶化度55%のポリエチレンテレフタレート繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Mを作製した。次に、繊維径0.2 μm、繊維長0.6 mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドと、繊維径0.5 μm、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースを質量比で1対1の割合で混合し、イオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Nを作製した。

[0073] 上記分散体Mを、J I S P 8 2 2 2に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Nを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.40 g/cm³、空隙率は73%、セパレータの厚さは30 μmであった。

実施例 15

[0074] 繊維径2.5 μm、繊維長6 mm、結晶化度55%のポリエチレンテレフタレート繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Pを作製した。次に、繊維径0.2 μm、繊維長0.6 mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドと、繊維径0.5 μm、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースを質量比で1対1の割合で混合し、イオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Qを作製した。

[0075] 上記分散体Pを、J I S P 8 2 2 2に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Qを抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.40 g/cm³、空隙率は73%、セパレータの厚さは19 μmであった。

実施例 16

[0076] 繊維径2.5 μm、繊維長6 mm、結晶化度55%のポリエチレンテレフタレート繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Rを作製した。次に、繊維径0.6 μm、繊維長1.5 mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドをイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Sを作製した。

さらに、繊維径0.5 μm、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースをイオン交換水に0.05質量%の濃度で上記とは別のパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体Tを作製した。

[0077] 上記分散体Rを、J I S P 8 2 2 2に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体Sを抄造した。その後、該シート上に分散体Tを抄造した。得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して本発明のセパレータを得た。

得られたセパレータの物性は、密度は0.40 g/cm³、空隙率は73%、セパレータの厚さは35 μmであった。

実施例 17

[0078] 繊維径2.5 μm、繊維長6 mm、結晶化度55%のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維と、繊維径0.2 μm、繊維長0.6 mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維と、繊維径0.5 μm、繊維長1 mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維を、各々

25 : 60 : 15の質量比率でイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、分散体Uを作製した。

- [0079] 上記分散体Uを、図1の多槽傾斜型湿式抄紙機における第1のフローボックス14と第2のフローボックス15の両者に供給し、抄紙ネット10を走行させ傾斜走行部13に各フローボックスから流し出した。このように、同一繊維組成の繊維層を順次積層させた湿体シートを抄造し、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して厚さ20 μ m、密度は0.45 g/cm³、空隙率は70%のピンホールのないセパレータを得た。

実施例 18

- [0080] 繊維径2.5 μ m、繊維長6mm、結晶化度55%のポリエチレンテレフタレート繊維からなる繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、分散体Vを作製した。繊維径0.2 μ m、繊維長0.6mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドからなる繊維と、繊維径0.5 μ m、繊維長1mmにフィブリル化された溶剤紡糸セルロースからなる繊維を、各々80 : 20の質量比率でイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、分散体Wを作製した。
- [0081] 上記分散体Vを、図1における多槽傾斜型湿式抄紙機の第1のフローボックス14に供給し、上記分散体Wを第2のフローボックス15に供給した。次に抄紙ネット10を走行させ傾斜走行部13に各フローボックスから分散体を流し出した。このように、繊維種の異なる繊維層を順次積層させた湿体シートを抄造し、ヤンキードライヤーにて130℃で乾燥して厚さ20 μ m、密度は0.45 g/cm³、空隙率は69%のピンホールがなく、表裏で繊維種の異なるセパレータを得た。

- [0082] (比較例5)

繊維径2.5 μ m、繊維長6mm、結晶化度20%のポリエチレンテレフタレート繊維をイオン交換水に0.05質量%の濃度でパルパー内に投入し30分間分散し、繊維の分散体aを作製した。次に、繊維径0.2 μ m、繊維長0.6mmにフィブリル化された全芳香族ポリアミドと、繊維径0.5

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

- [0083] 上記分散体 a を、JIS P 8222 に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、目付量 6 g/cm^2 の湿紙シートを得た。さらに、該シート上に分散体 b を目付量 6 g/cm^2 で抄造した。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて 130°C で乾燥して比較用セパレータを得た。

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

- [0084] (比較例 6)

繊維径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、繊維長 1 mm にフィブリル化された溶剤紡糸セルロースをイオン交換水に 0.05 質量% の濃度でパルパー内に投入し 30 分間分散し、繊維の分散体 c を作製した。

- [0085] 上記分散体 c を、JIS P 8222 に規定する標準型手抄き装置を用いて抄造し、目付量 6 g/cm^2 の湿紙シートを得た。その後、得られた湿体シートを手抄き装置から取り出した後に、ヤンキードライヤーにて 130°C で乾燥して比較用セパレータを得た。

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

- [0086] 実施例 8～18 及び比較例 5～6 で得られたセパレータにおいて下記評価を行い、セパレータとしての特性を評価した。なお、それぞれのセパレータについて、膜厚、密度、空隙率の物性値を表 4 に示す

- [0087]

[表4]

	膜厚 (μm)	密度 (g/cm^3)	空隙率 (%)
実施例8	30	0.40	73
実施例9	30	0.41	73
実施例10	30	0.39	74
実施例11	30	0.40	74
実施例12	30	0.40	73
実施例13	30	0.40	73
実施例14	30	0.40	73
実施例15	19	0.40	73
実施例16	35	0.40	73
実施例17	20	0.45	70
実施例18	20	0.45	69
比較例5	30	0.40	73
比較例6	32	0.41	74

[0088] <電気二重層キャパシタの組み立てと放電容量および電圧保持性の評価>

実施例8～18及び比較例5～6のセパレータについて、正極、負極の電極を用いて電気二重層キャパシタを組み立てて、各々100個ずつ捲回型セ

ルを作製した。なお、捲回型セルの作製においては、電極として電気二重層キャパシタ用の活性炭電極（宝泉株式会社製）を用いた。また、電解液としてプロピレンカーボネートに、 1 mol/L となるようにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（キシダ化学株式会社製）を溶解したものをを用いた。

[0089] 作製された捲回型セルについて、初期放電容量、2000時間試験後の放電容量、4000時間試験後の放電容量についてLCRメーターで測定した。また、各々のセルについて、2000時間試験後に2.5Vにて充電した後に、電気回路を開放して24時間後の保持電圧を調べた。なお、試験条件は、80℃、2.5V印加で行った。

得られた結果を表5に示す。

[0090] [表5]

	初期 放電容量 (F)	2000時間後 放電容量 (F)	4000時間後 放電容量 (F)	保持電圧 (V)
実施例8	10.0	9.0	7.4	2.36
実施例9	10.3	9.2	7.5	2.39
実施例10	9.9	8.4	6.7	2.31
実施例11	9.8	8.2	6.6	2.29
実施例12	10.4	9.6	8.0	2.42
実施例13	10.5	9.3	8.1	2.42
実施例14	9.9	8.4	7.3	2.28
実施例15	10.1	8.5	7.5	2.27
実施例16	9.8	8.3	7.0	2.26
実施例17	10.0	9.1	7.5	2.41
実施例18	10.2	9.2	7.5	2.45
比較例5	9.9	7.4	4.8	2.00
比較例6	10.0	6.9	3.8	1.86

[0091] 表5の結果から明らかなように、本発明のセパレータを用いた電気二重層キャパシタは、80℃、2.5Vによる4000時間試験後も6.6F以上の十分な放電容量を維持し、且つ2.26V以上の電圧を保持しており、優れた性能を有することが確認された。これに対して、比較例のセパレータを用いた電気二重層キャパシタは、放電容量の低下が大きく、電圧保持性能も非常に悪く、著しく劣るものであった。

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

産業上の利用可能性

[0092] 本発明の蓄電デバイス用セパレータは、薄膜で、有機溶剤やイオン性液体存在下での高温環境下での長期使用時の耐久性に、非常に優れており、電気二重層キャパシタのような蓄電デバイスに好適に用いられ、電極間の短絡防止や自己放電の抑制に優れているため、産業上極めて有用である。

また本発明のセパレータは、薄膜化が可能で、イオン透過性に優れて低抵抗であり、且つ、電極間の短絡防止も自己放電の抑制も優れており、しかも有機溶剤やイオン性液体存在下での高温長期使用後の耐久性に優れている。従って、本発明のセパレータは、蓄電デバイス用、特に、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ及びアルミニウム電解コンデンサ用として好適に用いることができるため、産業上極めて有用である。

符号の説明

- [0093] 10 抄紙ネット
11 ガイドローラー
12 ガイドローラー
13 傾斜走行部

1 4 第 1 のフローボックス

1 5 第 2 のフローボックス

1 6 分散体

1 7 分散体

1 8 隔壁

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性合成繊維 A、耐熱性合成繊維 B および天然繊維 C を含有し、該熱可塑性合成繊維 A が、結晶化度が 50% 以上のポリエステル繊維からなることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項2] 前記熱可塑性合成繊維 A が、結晶化度が 50% 以上のポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、全芳香族ポリアリレートから選ばれた少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項3] 前記耐熱性合成繊維 B が、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールから選ばれた少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項4] 前記熱可塑性合成繊維 A が 25～50 質量%、前記耐熱性合成繊維 B が 60～10 質量% および前記天然繊維 C が 15～40 質量% の配合比率からなることを特徴とする請求項 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項5] 前記熱可塑性合成繊維 A の繊維径が 5 μ m 以下で、繊維長が 10 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項6] 前記耐熱性合成繊維 B が、繊維径が 1 μ m 以下であって、且つ、繊維長が 3 mm 以下にフィブリル化されていることを特徴とする請求項 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項7] 前記天然繊維 C が、繊維径が 1 μ m 以下、繊維長が 3 mm 以下にフィブリル化されている溶剤紡糸セルロースであることを特徴とする請求項 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項8] 前記セパレータが、熱可塑性合成繊維 A の熱融着と、フィブリル化された耐熱性合成繊維 B 及び／又はフィブリル化された天然繊維 C の繊維の絡み合いにより構成されていることを特徴とする請求項 1 乃至

7のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項9] 前記セパレータの膜厚が $60\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項10] 前記セパレータの密度が $0.2\sim 0.7\text{g}/\text{cm}^3$ であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項11] 前記セパレータの透気度が $100\text{秒}/100\text{ml}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項12] 前記蓄電デバイスが、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタ、ポリマー電池もしくは電気二重層キャパシタであることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項13] 2層以上の繊維層を積層してなる蓄電デバイス用セパレータであって、該繊維層の少なくとも1層以上が、結晶化度が50%以上のポリエステル繊維を含有することを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項14] 前記結晶化度が50%以上のポリエステル繊維を含む繊維層に、さらにその他合成繊維を含有することを特徴とする請求項13に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項15] 前記ポリエステル繊維が、結晶化度が50%以上のポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、全芳香族ポリアリレートから選ばれた少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項13または14に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項16] 前記ポリエステル繊維および合成繊維の繊維径が $5\mu\text{m}$ 以下、繊維長が 10mm 以下であることを特徴とする請求項13乃至15のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項17] 前記合成繊維が、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、半

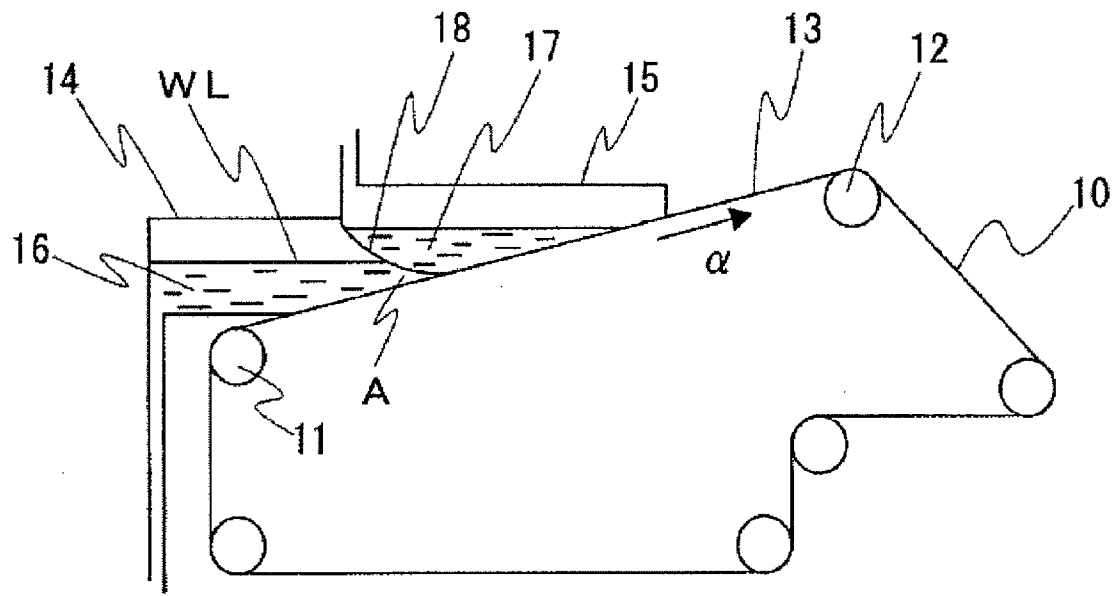
芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリエチレン、ポリプロピレンから選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする請求項１４乃至１６のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項18] 前記繊維層が、２つ以上のヘッドを有する傾斜ワイヤー抄紙機を用い、抄紙ネット上で重ねて抄き合わせてなることを特徴とする請求項１３乃至１７のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項19] 前記繊維層が、第１のフローボックス内の吃水線と抄紙ネットとの交差部近傍に第２のフローボックス下部が位置する構造を持つ複数層を同時に形成できる多槽傾斜型湿式抄紙機を使用し、抄紙ネット上で重ねて抄き合わせてなることを特徴とする請求項１３乃至１７のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項20] 前記蓄電デバイスが、リチウムイオン二次電池、ポリマーリチウム二次電池、電気二重層キャパシタ、アルミニウム電解コンデンサのいずれかであることを特徴とする請求項１３乃至１９のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005365

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/02(2006.01) i, H01M2/16(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G9/02, H01M2/16

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-176932 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 06 July 2006 (06.07.2006), claims; paragraphs [0057] to [0060], [0065] to [0067], [0095], [0123] to [0124], [0138] to [0149], [0168] (Family: none)	1-20
Y	JP 2006-188770 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 20 July 2006 (20.07.2006), claims; paragraphs [0047] to [0048], [0056], [0104], [0119] to [0132], [0151] to [0152] (Family: none)	1-20

☒ 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
05 January, 2010 (05.01.10)

Date of mailing of the international search report
12 January, 2010 (12.01.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005365

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/101432 A1 (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; paragraphs [0013] to [0028], [0040] to [0047] & US 2006/0167091 A1 & EP 1737004 A1 & KR 10-2007-0004965 A & CN 1942983 A	1-20
Y	WO 2007/061108 A1 (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims; paragraphs [0023] to [0096] & EP 1956617 A1 & CN 101317240 A	1-20
Y	JP 2008-186707 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), claims (Family: none)	13-20
P,A	JP 2009-076486 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G9/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G9/02, H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-176932 A（日本バイリーン株式会社）2006.07.06, 特許請求の範囲, 段落【0057】-【0060】, 【0065】-【0067】, 【0095】, 【0123】-【0124】, 【0138】-【0149】, 【0168】（ファミリーなし）	1 - 2 0
Y	JP 2006-188770 A（日本バイリーン株式会社）2006.07.20, 特許請求の範囲, 段落【0047】-【0048】, 【0056】, 【0104】, 【0119】-【0132】, 【0151】-【0152】（ファミリーなし）	1 - 2 0

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

桑原 清

5 R

9 3 7 5

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2005/101432 A1 (三菱製紙株式会社) 2005. 10. 27, 請求の範囲, 段落【0013】 - 【0028】, 【0040】 - 【0047】 & US 2006/0167091 A1 & EP 1737004 A1 & KR 10-2007-0004965 A & CN 1942983 A	1 - 2 0
Y	WO 2007/061108 A1 (三菱製紙株式会社) 2007. 05. 31, 請求の範囲, 段落【0023】 - 【0096】 & EP 1956617 A1 & CN 101317240 A	1 - 2 0
Y	JP 2008-186707 A (株式会社巴川製紙所) 2008. 08. 14, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1 3 - 2 0
P A	JP 2009-076486 A (株式会社巴川製紙所) 2009. 04. 09, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1 - 2 0