

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月16日(16.07.2020)



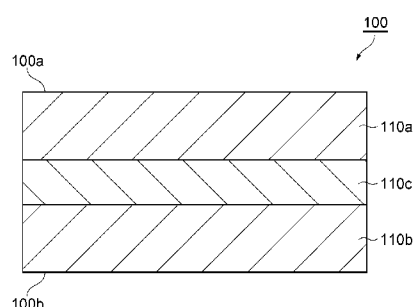
(10) 国際公開番号

WO 2020/144732 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/18 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/000100
- (22) 国際出願日: 2019年1月7日(07.01.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 浅井 祐(ASAI Tasuku); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 昭人(GOTOH Akihito); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 覚野 博司(KAKUNO Hiroshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: SEPARATOR AND LEAD STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: セパレーター及び鉛蓄電池



(57) Abstract: This separator 100 for a lead storage battery has a first layer 110a, a second layer 110b, and a third layer 110c, wherein the first layer 110a is disposed on one surface 100a of the separator 100, the second layer 110b is disposed on the other surface 100b of the separator 100, the third layer 110c is disposed between the first layer 110a and the second layer 110b, the first layer 110a and the second layer 110b have average pore sizes that are smaller than the average pore size of the third layer 110c, and the total thickness of the first layer 110a and the second layer 110b is greater than the thickness of the third layer 110c.

(57) 要約: セパレーター100は、第1の層110a、第2の層110b及び第3の層110cを有する鉛蓄電池用セパレーターであって、第1の層110aがセパレーター100の一方面100a側に配置され、第2の層110bがセパレーター100の他方面100b側に配置され、第3の層110cが第1の層110a及び第2の層110bの間に配置され、第1の層110a及び第2の層110bの平均細孔径が第3の層110cの平均細孔径より小さく、第1の層110a及び第2の層110bの厚さの合計が第3の層110cの厚さより大きい。

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：セパレーター及び鉛蓄電池

技術分野

[0001] 本発明は、鉛蓄電池に使用可能なセパレーター、及び、鉛蓄電池に関する。

背景技術

[0002] 現在、無停電電源及び電力貯蔵用途に、メンテナンスフリーの制御弁式鉛蓄電池が用いられている。また、近年では、制御弁式鉛蓄電池は、電動車用等のサイクル用途でも利用されている。このようなサイクル用途には、高出力化が必要である。高出力化には、電極厚み、セパレーター厚み等を薄くすることで電槽内の電極枚数を増やし対応している。

[0003] 制御弁式鉛蓄電池のセパレーターとしては、ガラス繊維を用いたシートが利用されており、セパレーターは、電解液である硫酸を保持して正極及び負極に電解液を供給する役目も担っている。このように、セパレーターは、その内部に電解液を保持していることから、電池作製工程における、「電槽化成」と呼ばれる放電工程で、セパレーター内に硫酸鉛が溶出しやすく、セパレーターの厚さを薄くすると、充放電によって短絡（浸透短絡）が発生しやすくなるといった課題がある。そのため、浸透短絡を防ぐ目的で、比較的厚いセパレーター（厚さ数mmのセパレーター）が用いられているのが現状であり、セパレーターの薄膜化が困難となっている。

[0004] この課題に対して、下記特許文献1では、ガラス繊維に無機充填剤を添加することで浸透短絡の抑制と薄膜化とを両立するセパレーターが提案されている。また、下記特許文献2では、無機充填剤が片側一面に偏在するガラスシート2枚における、無機充填剤が偏在する面同士を張り合わせたセパレーターが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平 1 1－2 6 0 3 3 5 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 2－1 5 1 0 3 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 及び特許文献 2 のようにセパレーターに無機充填剤を添加する方法では、ガラスシート中の空孔が塞がれてしまうため、電解液を保持しにくくなるといった課題がある。そのため、鉛蓄電池用セパレーターに対しては、セパレーターの厚みを薄くした場合において他の方法により電槽化成時の浸透短絡を防止することが求められている。

[0007] 本発明は、セパレーターの厚みを薄くしても電槽化成時の浸透短絡を防止できる鉛蓄電池用セパレーター、及び、それを用いた鉛蓄電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一側面に係るセパレーターは、少なくとも第 1 の層、第 2 の層及び第 3 の層を有する鉛蓄電池用セパレーターであって、前記第 1 の層が前記セパレーターの一側面に配置され、前記第 2 の層が前記セパレーターの他側面に配置され、前記第 3 の層が前記第 1 の層及び前記第 2 の層の間に配置され、前記第 1 の層及び前記第 2 の層の平均細孔径が前記第 3 の層の平均細孔径より小さく、前記第 1 の層及び前記第 2 の層の厚さの合計が前記第 3 の層の厚さより大きい。

[0009] 本発明の他の一側面に係る鉛蓄電池は、正極と、負極と、上述のセパレーターと、を備え、前記セパレーターが前記正極及び前記負極の間に配置されている。

[0010] これらのセパレーター及び鉛蓄電池によれば、セパレーターの厚みを薄くしても電槽化成時の浸透短絡を防止できる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、鉛蓄電池において、セパレーターの厚みを薄くしても電

槽化成時の浸透短絡を防止できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]セパレーターの一例を示す断面図である。

[図2]鉛蓄電池の一例を示す分解斜視図である。

[図3]ガラス繊維の数平均繊維径の測定方法を説明するための電子顕微鏡写真の模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について説明をするが、本発明はこれらの実施形態に何ら限定されるものではない。

[0014] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「膜」及び「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含される。「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。比重は、温度によって変化するため、本明細書においては、20℃で換算した比重と定義する。

[0015] 本実施形態に係るセパレーターは、少なくとも第1の層、第2の層及び第3の層を有する鉛蓄電池用セパレーターである。本実施形態では、第1の層

がセパレーターの一方面側に配置され、第2の層がセパレーターの他方面側に配置され、第3の層が第1の層及び第2の層の間に配置される。第1の層及び第2の層の平均細孔径は、第3の層の平均細孔径より小さく、第1の層及び第2の層の厚さの合計は、第3の層の厚さより大きい。本実施形態に係るセパレーターは、少なくとも第1の層、第3の層及び第2の層をこの順に積層して得られる構造を有している。

[0016] 本実施形態によれば、鉛蓄電池において、セパレーターの厚みを薄くしても（例えば、厚さ1.5 mm以下であっても）電槽化成時の浸透短絡を防止できる。本実施形態によれば、セパレーターの厚みを薄くしても、空孔を塞ぐ無機充填剤を使用することなく電槽化成時の浸透短絡を防止できる。

[0017] 浸透短絡が防止される要因は、下記のとおりであると推測される。但し、要因は下記内容に限定されない。

すなわち、一般的に鉛蓄電池では、電槽化成時の放電中に、硫酸鉛が生成すると共に電解液の比重（硫酸濃度）が低下する。そして、硫酸鉛が電解液中に溶出してセパレーター内に浸透すると、浸透短絡が生じる場合がある。

本実施形態では、外側層である第1の層及び第2の層の平均細孔径が、中間層である第3の層の平均細孔径より小さいことにより、中間層に比べて外側層中の電解液の拡散が遅い。この場合、拡散性の低い外側層では、放電により比重が低下した電解液が拡散し難いのに対し、拡散性の高い中間層では、放電により比重が低下した電解液が拡散しやすく、外側層よりも電解液の比重が低くなりやすい。これにより、外側層と中間層との間における電解液の比重差が生じやすく、中間層では、比重の小さい電解液が外側層側の比重の大きい電解液と接触する（混ざる）ことで比重が大きくなり、硫酸鉛の溶解度が低下するため硫酸鉛が析出する。一方、外側層では、硫酸鉛が析出しにくくなる。

また、本実施形態では、外側層である第1の層及び第2の層の厚さの合計が、中間層である第3の層の厚さより大きい。この場合、中間層内の全体に硫酸鉛が析出することを抑制しやすいと共に、比重の低い電解液が外側層内

に染み込むことにより外側層でも硫酸鉛が析出することを抑制しやすい。

これらにより、本実施形態では、浸透短絡を防止できる。

[0018] 本実施形態によれば、セパレーターの厚みを薄くすることで、使用する電極（極板等）を増やすことにより鉛蓄電池を高容量化できる。そのため、本実施形態によれば、セパレーターの厚みを薄くしても、電槽化成時の浸透短絡を防止し、かつ、鉛蓄電池を高容量化できる。

[0019] 本実施形態に係る鉛蓄電池は、正極と、負極と、本実施形態に係るセパレーターと、を備え、セパレーターが正極及び負極の間に配置されている。本実施形態に係る鉛蓄電池は、制御弁式鉛蓄電池として用いることができる。本実施形態に係る鉛蓄電池は、電動車に用いることができる。電動車としては、例えば、ＩＳＳ車（start-stop system vehicle）、発電制御車等のマイクロハイブリッド車が挙げられる。本実施形態に係る電動車は、本実施形態に係る鉛蓄電池を備える。

[0020] 正極（例えば正極板）は、正極集電体と、正極活物質充填部とを有しており、正極活物質が正極集電体に充填されることにより正極活物質充填部が形成されている。負極（例えば負極板）は、負極集電体と、負極活物質充填部とを有しており、負極活物質が負極集電体に充填されることにより負極活物質充填部が形成されている。本明細書では、化成後の正極から正極集電体を除いたものを「正極活物質」と称し、化成後の負極から負極集電体を除いたものを「負極活物質」と称する。

[0021] 本実施形態に係るセパレーターにおける第１の層及び第２の層のうちの一方は、正極に接し、第１の層及び第２の層のうちの他方は、負極に接する。本実施形態に係るセパレーターは、浸透短絡を防止しやすい観点から、第１の層、第２の層及び第３の層からなることが好ましい。本実施形態に係るセパレーターは、第１の層、第２の層及び第３の層以外の層を第１の層及び第２の層の間に有してよい。

[0022] 本実施形態では、セパレーターの少なくとも一部が正極及び負極の間に配置されている。セパレーターは、袋状であってよい。セパレーターは、正極

及び負極からなる群より選ばれる少なくとも一種を包んでいてよい。セパレーターは、正極及び負極を包んでいなくてもよい。

[0023] 図1は、セパレーターの一例を示す断面図である。本実施形態に係るセパレーター100は、セパレーター100の一方面100a側に配置された第1の層110aと、セパレーター100の他方面100b側に配置された第2の層110bと、第1の層110a及び第2の層110bの間に配置された第3の層110cと、を有している。セパレーター100は、第1の層110a、第2の層110b及び第3の層110cからなる。セパレーター100は、正極及び負極の間に配置される。例えば、第1の層110aは正極に接し、第2の層110bは負極に接する。第1の層110aの一方面は正極に接し、第1の層110aの他方面は第3の層110cに接する。例えば、第2の層110bの一方面は負極に接し、第2の層110bの他方面は第3の層110cに接する。第1の層110a及び第2の層110bの平均細孔径は第3の層110cの平均細孔径より小さく、第1の層110a及び第2の層110bの厚さの合計は第3の層110cの厚さより大きい。

[0024] 図2は、鉛蓄電池の一例を示す分解斜視図である。図2に示す鉛蓄電池1は、複数の正極板2と、複数の負極板3と、複数のセパレーター4と、中空状の電槽5と、電槽5を密閉する蓋体6とを備えている。蓋体6には、電槽5内の圧力を制御する制御弁7と、正極板2を外部に接続する正極端子8と、負極板3を外部に接続する負極端子9とが設けられている。

[0025] 正極板2は、正極集電体と、正極集電体に充填された正極活物質充填部とを有している。負極板3は、負極集電体と、負極集電体に充填された負極活物質充填部とを有している。正極板2と負極板3とが交互に配置されると共に正極板2と負極板3との間にセパレーター4が配置されることにより極板群が構成される。

[0026] 各正極板2に設けられた耳部2a同士がストラップ2bを介して接続されることにより、複数の正極板2は互いに電氣的に接続されている。各負極板3に設けられた耳部3a同士がストラップ3bを介して接続されることによ

り、複数の負極板 3 は互いに電氣的に接続されている。正極板 2 のストラップ 2 b には、正極板 2 を正極端子 8 に接続するための正極柱 2 c が設けられている。負極板 3 のストラップ 3 b には、負極板 3 を負極端子 9 に接続するための負極柱 3 c が設けられている。

[0027] セパレーター 4 は、例えば、電解液を保持する電解液保持体（リテナ）として用いることができる。セパレーター 4 は、上述の第 1 の層、第 2 の層及び第 3 の層を有しており、例えば、第 1 の層が正極板 2 に接すると共に第 2 の層が負極板 3 に接する。

[0028] 電槽 5 は、極板群を収容可能であり、希硫酸等の電解液に対する耐性を有していれば特に制限されない。電槽 5 は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ABS 樹脂等で形成されている。電槽 5 内は、複数のセル室に分けられていてよく、この場合、例えば、各セル室内に極板群が収容される。そして、一のセル室内に収容された極板群と、それに隣接するセル室内に収容された極板群とを、反対の極性のストラップ間が接続されるように互いに接続することにより鉛蓄電池を構成できる。

[0029] 電槽 5 には、極板群と電解液とが収容されている。電解液は、例えば、硫酸を含有している。電解液は、アルミニウムイオンを更に含有していてもよい。アルミニウムイオンを含有する電解液は、例えば、硫酸及び硫酸アルミニウムを混合することにより得ることができる。

[0030] 蓋体 6 は、例えば、電槽 5 と同じ材料で形成されている。蓋体 6 は、例えば、熱融着又は接着剤を用いた接着により電槽 5 に取り付けられる。

[0031] 本実施形態に係るセパレーターは、無機充填剤を含有していなくてよく、無機充填剤を含有していてもよい。第 1 の層、第 2 の層及び第 3 の層からなる群より選ばれる少なくとも一種は、無機充填剤を含有していなくてよく、無機充填剤を含有していてもよい。無機充填剤の含有量は、セパレーター、第 1 の層、第 2 の層又は第 3 の層の全質量を基準として、0.001 質量%以下であってよく、0.0001 質量%以下であってよく、0.00001 質量%以下であってよい。

- [0032] 本実施形態に係るセパレーターは、ガラス繊維を含有できる。第1の層、第2の層及び第3の層からなる群より選ばれる少なくとも一種は、ガラス繊維を含有できる。
- [0033] ガラス繊維としては、鉛蓄電池用セパレーターに通常使用されている市販のガラス繊維を使用できる。ガラス繊維は、優れた耐久性及び耐酸性が得られやすい観点から、アルカリガラスを含むことが好ましい。ガラス繊維は、Cガラスを含んでいてよい。Cガラス組成のガラス繊維は、耐酸性に優れる。ガラス繊維としては、目的とする細孔径のガラスシートを得る等のために1種又は2種以上の繊維を混合して使用してもよい。
- [0034] ガラス繊維の繊維径（例えば数平均繊維径）は、特に制限はないが、下記の範囲であることが好ましい。繊維径は、セパレーターの細孔径を大きくしやすい傾向にある観点から、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。繊維径は、セパレーター内に電解液を保持しやすい傾向にある観点から、 $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。これらの観点から、繊維径は、 $0.3\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ が好ましい。
- [0035] 第1の層及び第2の層からなる群より選ばれる少なくとも一種は、第3の層のガラス繊維より小さい繊維径（例えば数平均繊維径）を有するガラス繊維を含有することができる。
- [0036] 第1の層及び第2の層からなる群より選ばれる少なくとも一種は、繊維径（例えば数平均繊維径）が下記の範囲であるガラス繊維を含有することが好ましい。繊維径は、浸透短絡を防止しやすい観点から、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。繊維径は、浸透短絡を防止しやすい観点、及び、セパレーター内に電解液を保持しやすい傾向にある観点から、 $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。これらの観点から、繊維径は、 $0.3\sim 5\ \mu\text{m}$ が好ましい。
- [0037] 第3の層は、繊維径（例えば数平均繊維径）が下記の範囲であるガラス繊維

維を含有することが好ましい。繊維径は、浸透短絡を防止しやすい観点、及び、細孔径を大きくしやすい傾向にある観点から、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。繊維径は、浸透短絡を防止しやすい観点、及び、セパレーター内に電解液を保持しやすい傾向にある観点から、 $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下が極めて好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下が非常に好ましい。これらの観点から、繊維径は、 $1\sim100\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $1\sim10\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0038] ガラス繊維の繊維長（例えば数平均繊維長）は、特に制限はないが、下記の範囲であることが好ましい。繊維長は、均一な細孔径に調整しやすい傾向にある観点から、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $500\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。繊維長は、十分に高い強度（例えば、 $1\ \text{MPa}$ 以上）を有するセパレーターを製造しやすい傾向にある観点、及び、後述する抄造時に良好な抄造性を得やすい傾向にある観点から、 $30\ \text{mm}$ 以下が好ましく、 $20\ \text{mm}$ 以下がより好ましく、 $10\ \text{mm}$ 以下が更に好ましい。これらの観点から、繊維長は、 $1\ \mu\text{m}\sim30\ \text{mm}$ が好ましい。

[0039] 本実施形態において、ガラス繊維の繊維径（例えば数平均繊維径）及び繊維長（例えば数平均繊維長）は、動的画像解析法、レーザースキャン法（例えば、JIS L 1081（羊毛繊維試験方法）に準拠）、走査型電子顕微鏡（SEM）等による直接観察などにより求めることができる。具体的には、これらの方法を用いて少なくとも200本程度のガラス繊維を観察し、その平均値をとることで、上記数平均繊維径及び数平均繊維長を求めることができる。

[0040] 本実施形態に係るセパレーターは、有機系バインダーを含有することが可能であり、ガラス繊維及び有機系バインダーを含有してよい。第1の層、第2の層及び第3の層からなる群より選ばれる少なくとも一種は、有機系バインダーを含有することが可能であり、ガラス繊維及び有機系バインダーを含有してよい。

[0041] 有機系バインダーとしては、耐酸性及び耐水性に優れるものが好ましく、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、スチレン系樹脂等が挙げられる。有機系バインダーとしては、セパレーターと電解液との親和性が向上しやすい観点から、スルホ基、カルボキシル基等の親水基を導入した熱可塑性樹脂を用いてもよい。有機系バインダーは、優れた機械的強度及び電解液の保液性を両立しやすい観点から、オレフィン系樹脂及びスチレン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。有機系バインダーは、優れた耐酸性及び耐水性が得られやすい観点、及び、セパレーターの硫酸に対する優れた親和性が得られやすい観点から、ポリプロピレン及びポリエチレンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましく、ポリプロピレンを含むことがより好ましい。有機系バインダーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0042] セパレーター中に含まれる有機系バインダーの含有量は、ガラス繊維の全質量（セパレーター中の全質量）に対して下記の範囲が好ましい。第1の層、第2の層及び第3の層からなる群より選ばれる少なくとも一種に含まれる有機系バインダーの含有量は、ガラス繊維の全質量（第1の層、第2の層又は第3の層中の全質量）に対して下記の範囲が好ましい。有機系バインダーの含有量は、セパレーターの強度が保たれやすいためセパレーターが破れにくい観点から、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、2質量%以上が更に好ましく、3質量%以上が特に好ましく、5質量%以上が極めて好ましく、6質量%以上が非常に好ましい。有機系バインダーの含有量は、電解液をセパレーター内に保持しやすい観点から、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましく、9質量%以下が特に好ましく、7質量%以下が極めて好ましい。これらの観点から、有機系バインダーの含有量は、0.5～20質量%が好ましい。

[0043] 第1の層及び第2の層からなる群より選ばれる少なくとも一種の平均細孔径 D_a は、下記の範囲が好ましい。平均細孔径 D_a は、電解液が拡散しやすい

い観点から、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $2.5\ \mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上が極めて好ましく、 $3.5\ \mu\text{m}$ 以上が非常に好ましく、 $4\ \mu\text{m}$ 以上がより一層好ましい。平均細孔径 D_a は、電解液を保持しやすい観点から、 $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $8\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $7\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $6\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下が極めて好ましく、 $4.5\ \mu\text{m}$ 以下が非常に好ましい。これらの観点から、平均細孔径 D_a は、 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましい。第1の層及び第2の層の平均細孔径は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

[0044] 第3の層の平均細孔径 D_b は、下記の範囲が好ましい。平均細孔径 D_b は、セパレーター内に電解液を保持させやすい観点から、 $5\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ を超えることがより好ましく、 $6\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $7\ \mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、 $8\ \mu\text{m}$ 以上が極めて好ましく、 $9\ \mu\text{m}$ 以上が非常に好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上がより一層好ましく、 $10.5\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $11\ \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。平均細孔径 D_b は、電解液の拡散を遅くすることができる観点から、 $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $80\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下が極めて好ましく、 $18\ \mu\text{m}$ 以下が非常に好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以下がより一層好ましく、 $13\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $12\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $11.5\ \mu\text{m}$ 以下が極めて好ましい。これらの観点から、平均細孔径 D_b は、 $5\sim 100\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0045] 第1の層及び第2の層の平均細孔径は第3の層の平均細孔径より小さい。すなわち、第1の層及び第2の層の平均細孔径の第3の層の平均細孔径に対する比率（第1の層及び第2の層の平均細孔径／第3の層の平均細孔径）は、浸透短絡を防止する観点から、1未満である。各層の平均細孔径は、ガラス繊維の繊維径を大きくすることにより大きくすることができる。

[0046] 第1の層及び第2の層からなる群より選ばれる少なくとも一種の平均細孔

径 D_a の第3の層の平均細孔径 D_b に対する比率 D_a/D_b は、下記の範囲が好ましい。比率 D_a/D_b は、浸透短絡を防止しやすい観点から、0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましく、0.25以上が更に好ましく、0.3以上が特に好ましく、0.35以上が極めて好ましい。比率 D_a/D_b は、浸透短絡を防止しやすい観点から、0.9以下が好ましく、0.8以下がより好ましく、0.7以下が更に好ましく、0.6以下が特に好ましく、0.5以下が極めて好ましく、0.45以下が非常に好ましく、0.4以下がより一層好ましい。これらの観点から、比率 D_a/D_b は、0.1以上1未満が好ましい。

[0047] 本実施形態に係るセパレーターの全厚（膜厚） T は、下記の範囲が好ましい。セパレーターの全厚 T は、一般的な抄造方法でセパレーターを作製しやすく、かつ、必要量の電解液を保持しやすい観点から、0.1 mm以上が好ましく、0.3 mm以上がより好ましく、0.4 mm以上が更に好ましく、0.5 mm以上が特に好ましく、0.6 mm以上が極めて好ましく、0.7 mm以上が非常に好ましい。セパレーターの全厚 T は、使用する電極（極板等）を増やすことができ、鉛蓄電池を高容量化しやすい観点から、1.5 mm以下が好ましく、1.2 mm以下がより好ましく、1.0 mm以下が更に好ましく、0.8 mm以下が特に好ましい。これらの観点から、セパレーターの全厚 T は、0.1～1.5 mmが好ましい。セパレーターの全厚 T は、1.5 mmを超えていてもよい。

[0048] セパレーターの全厚 T に対する、第1の層及び第2の層からなる群より選ばれる少なくとも一種の厚さ T_a の比率 T_a/T は、下記の範囲が好ましい。比率 T_a/T は、浸透短絡を防止しやすい観点から、0.6以下が好ましく、0.5以下がより好ましく、0.45以下が更に好ましく、0.4以下が特に好ましく、0.375以下が極めて好ましい。比率 T_a/T は、浸透短絡を防止しやすい観点から、0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましく、0.25以上が更に好ましく、0.3以上が特に好ましく、1/3以上が極めて好ましく、0.35以上が非常に好ましい。これらの観点から

、比率 T_a/T は、0.1～0.6が好ましい。

[0049] 第1の層及び第2の層からなる群より選ばれる少なくとも一種の厚さ T_a は、下記の範囲であることが好ましい。厚さ T_a は、浸透短絡を防止しやすい観点から、0.01 mm以上が好ましく、0.05 mm以上がより好ましく、0.1 mm以上が更に好ましく、0.2 mm以上が特に好ましく、0.25 mm以上が極めて好ましく、0.3 mm以上が非常に好ましい。厚さ T_a は、浸透短絡を防止しやすい観点から、1 mm以下が好ましく、0.8 mm以下がより好ましく、0.6 mm以下が更に好ましく、0.4 mm以下が特に好ましく、0.35 mm以下が極めて好ましい。これらの観点から、厚さ T_a は、0.01～1 mmが好ましい。第1の層及び第2の層の厚さは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

[0050] セパレーターの全厚 T に対する第3の層の厚さ T_b の比率 T_b/T は、下記の範囲が好ましい。比率 T_b/T は、浸透短絡を防止しやすい観点から、0.1以上が好ましく、0.15以上がより好ましく、0.2以上が更に好ましく、0.25以上が特に好ましい。比率 T_b/T は、浸透短絡を防止しやすい観点から、0.9以下が好ましく、0.7以下がより好ましく、0.5以下が更に好ましく、0.4以下が特に好ましく、 $1/3$ 以下が極めて好ましく、0.3以下が非常に好ましい。これらの観点から、比率 T_b/T は、0.1～0.9が好ましい。

[0051] 第3の層の厚さ T_b は、下記の範囲であることが好ましい。厚さ T_b は、浸透短絡を防止しやすい観点から、0.02 mm以上が好ましく、0.05 mm以上がより好ましく、0.1 mm以上が更に好ましく、0.15 mm以上が特に好ましく、0.2 mm以上が極めて好ましい。厚さ T_b は、浸透短絡を防止しやすい観点から、2 mm以下が好ましく、1.5 mm以下がより好ましく、1 mm以下が更に好ましく、0.8 mm以下が特に好ましく、0.6 mm以下が極めて好ましく、0.5 mm以下が非常に好ましく、0.45 mm以下がより一層好ましく、0.4 mm以下が更に好ましく、0.3 mm以下が特に好ましい。これらの観点から、厚さ T_b は、0.02～2 mm

が好ましい。

[0052] 第1の層及び第2の層からなる群より選ばれる少なくとも一種の厚さ T_a の第3の層の厚さ T_b に対する比率 T_a/T_b は、下記の範囲が好ましい。比率 T_a/T_b は、浸透短絡を防止しやすい観点から、0.1以上が好ましく、0.3以上がより好ましく、0.5以上が更に好ましく、0.7以上が特に好ましく、0.9以上が極めて好ましく、1以上が非常に好ましく、1を超えることがより一層好ましく、1.25以上が更に好ましく、1.5以上が特に好ましい。比率 T_a/T_b は、浸透短絡を防止しやすい観点から、3以下が好ましく、2.5以下がより好ましく、2以下が更に好ましく、1.75以下が特に好ましく、1.5以下が極めて好ましい。これらの観点から、比率 T_a/T_b は、0.1～3が好ましい。

[0053] 第1の層及び第2の層の厚さの合計 T_t は、第3の層の厚さ T_b より大きい。すなわち、第3の層の厚さ T_b に対する第1の層及び第2の層の厚さの合計 T_t の比率 T_t/T_b は、浸透短絡を防止する観点から、1を超えている。比率 T_t/T_b は、浸透短絡を防止しやすい観点から、1.2以上が好ましく、1.5以上がより好ましく、1.75以上が更に好ましく、2以上が特に好ましく、2.5以上が極めて好ましく、2.75以上が非常に好ましく、3以上がより一層好ましい。比率 T_t/T_b は、浸透短絡を防止しやすい観点から、10以下が好ましく、8以下がより好ましく、6以下が更に好ましく、5以下が特に好ましく、4以下が極めて好ましく、3以下が非常に好ましい。これらの観点から、比率 T_t/T_b は、1を超え10以下が好ましい。

[0054] セパレーターを構成する各層の細孔径及び厚さは、実施例に記載の方法により測定できる。

[0055] 本実施形態に係るセパレーターの製造方法は、少なくとも上述の第1の層、第2の層及び第3の層を有する鉛蓄電池用セパレーターの製造方法である。本実施形態に係るセパレーターの製造方法によれば、本実施形態に係るセパレーターを得ることができる。

[0056] 本実施形態に係るセパレーターの製造方法は、少なくとも上述の第1の層、第2の層及び第3の層を有するセパレーターを作製するセパレーター作製工程を備える。セパレーター作製工程は、例えば、第1の層を得る第1の層作製工程と、第2の層を得る第2の層作製工程と、第3の層を得る第3の層作製工程と、を有してよい。第1の層作製工程（又は、第2の層作製工程、第3の層作製工程）は、ガラス繊維及び有機系バインダーを含むスラリーを用いて抄造を行うことにより第1の層（又は、第2の層、第3の層）を得る工程であってよい。この場合、ガラス繊維は、上述の好ましい範囲の繊維径（例えば数平均繊維径）を有することができる。第1の層作製工程、第2の層作製工程及び／又は第3の層作製工程において用いるガラス繊維の繊維径を調整することにより第1の層、第2の層及び／又は第3の層の細孔径を調整することができる。第1の層作製工程、第2の層作製工程及び／又は第3の層作製工程において用いるガラス繊維及び有機系バインダーの量を調整することにより第1の層、第2の層及び／又は第3の層の厚さを調整することができる。セパレーター作製工程は、第1の層、第2の層及び第3の層を互いに積層することにより、第1の層、第2の層及び第3の層を有する積層物を得る積層工程を有していてもよい。

[0057] 本実施形態に係るセパレーターの製造方法としては、特に制限はなく、湿式抄造、乾式抄造等が挙げられる。これらの中でも、湿式法に基づく抄造法（湿式抄造）を採用することが好ましい。この製造方法は、ガラス繊維、有機系バインダー等を含むスラリーを調製するスラリー調製工程と、スラリーを抄紙して抄造体を作製する抄造体作製工程と、加圧機を用いて抄造体を厚み方向に圧縮して圧縮体を作製する圧縮体作製工程と、必要に応じ圧縮体を樹脂（有機系バインダー）の軟化点以上の温度で熱処理する熱処理工程と、を備える。この方法により、低コストかつ薄い鉛蓄電池用セパレーターを容易に製造することができる。ここで、スラリーを抄紙して得られる抄造体は、ガラス繊維を有機系バインダーで接着したシート状又はマット状の成形体であり、以下、「ガラスシート」ということがある。また、圧縮体は、このガ

ラスシートを厚み方向に圧縮したものである。圧縮体を作製するのに用いるガラスシートは、1枚であってもよく、複数枚を厚み方向に積み重ねたものでもよい。

[0058] スラリー調製工程においては、ガラス繊維及び有機系バインダーを所定の分散媒体に分散させる。スラリーの調製は、例えば、ミキサー、ボールミル、パルパー等により行うことができる。分散媒体としては、水を用いることができる。スラリー中の各原料成分の含有量は、例えば、得られる鉛蓄電池用セパレーター中の各原料成分の含有量が上記の範囲となるように調整することができる。

[0059] スラリー調製工程における有機系バインダーの配合量は、ガラス繊維の全質量に対して下記の範囲が好ましい。有機系バインダーの配合量は、強度が保たれやすいため破れにくいセパレーターを得やすい観点から、0.75質量%以上が好ましく、1.5質量%以上がより好ましく、3質量%以上が更に好ましく、4.5質量%以上が特に好ましく、7.5質量%以上が極めて好ましく、9質量%以上が非常に好ましい。有機系バインダーの配合量は、電解液を保持しやすいセパレーターが得られやすい観点から、30質量%以下が好ましく、22.5質量%以下がより好ましく、15質量%以下が更に好ましく、13.5質量%以下が特に好ましく、10.5質量%以下が極めて好ましい。これらの観点から、有機系バインダーの配合量は、0.75～30質量%が好ましい。

[0060] スラリーは、界面活性剤を含んでいてもよい。スラリーが界面活性剤を含むことで、鉛蓄電池用セパレーターを製造する際に原料成分を分散させやすい。界面活性剤は、後の熱処理において分解されてもよい。界面活性剤は、シランカップリング剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等のいずれであってもよい。界面活性剤の含有量は、スラリーの全質量を基準として、0.01～5質量%であることが好ましい。

[0061] カチオン性界面活性剤としては、アルキルアンモニウム塩を用いることが好ましい。カチオン性界面活性剤としては、塩化ジオクチルジメチルアンモ

ニウム、塩化ジデシルジメチルアンモニウム、塩化ジココジメチルアンモニウム、塩化ココ（精留）ベンジルジメチルアンモニウム、塩化オクタデシルトリメチルアンモニウム、塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム、塩化ジヘキサデシルジメチルアンモニウム、塩化ジ（水素化牛脂）ジメチルアンモニウム、塩化ジ（水素化牛脂）ベンジルメチルアンモニウム、塩化（水素化牛脂）ベンジルジメチルアンモニウム、塩化ジオレイルジメチルアンモニウム、塩化ジ（エチレンヘキサデカンカルボキシレート）ジメチルアンモニウム、塩化ジアリルジメチルアンモニウム、二塩化N－オクタデシル－N－ジメチル－N’－トリメチル－プロピレン－ジアンモニウム、ポリ（塩化ジオクチルジメチルアンモニウム）、ポリ（塩化ジデシルジメチルアンモニウム）、ポリ（塩化ジココジメチルアンモニウム）、ポリ（塩化ココベンジルジメチルアンモニウム）、ポリ（塩化オクタデシルトリメチルアンモニウム）、ポリ（塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム）、ポリ（塩化ジヘキサデシルジメチルアンモニウム）、ポリ（塩化ジオレイルジメチルアンモニウム）、ポリ（塩化ジ（エチレンヘキサデカンカルボキシレート）ジメチルアンモニウム）、ポリ（塩化ジアリルジメチルアンモニウム）等が挙げられる。

[0062] アニオン性界面活性剤としては、カルボキシレート類、N－アシルサルコシネート類、アルカンシルホネート類、直鎖及び分岐鎖アルキルアリアルスルホネート類、ジアルキルスルホスクシネート類、アリアルスルホネート類、ナフタリンスルホネート類、N－アシル－N－アルキルラウレート類、脂肪酸類の2－スルホエチルエステル類、オレフィンスルホネート類、アルキルサルフェート類、サルフェート化した天然オイル類、サルフェート化したアルキルフェノールアルコキシレート類、アルカノール類、フェノール及びアルキルフェノールアルコキシレート類のホスフェートエステル類、アルキル（アリアル）スルホネート類、サルフェートエステル類、ホスフェートエステル類、アルキル（アリアル）ホスフェート類、アルキル（アリアル）ホスホネート類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート類、カル

ボキシル化アルキルエトキシレート類、カルボキシル化ドデシルベンゼンスルホネート類、アンモニウムポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート類等が挙げられる。

[0063] ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンジアルキルエステル類、ポリオキシアルキレンアルキルエステル類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ソルビタンアルキルエステル類等が挙げられる。

[0064] スラリーは、凝集剤を含んでいてもよい。スラリーが凝集剤を含むことで、製造されるセパレーターの歩留まりを向上させることができる。凝集剤は、無機系凝集剤（硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、ポリ硫酸第二鉄、塩化第二鉄等）、カチオン性高分子凝集剤、アニオン性高分子凝集剤などのいずれであってもよい。凝集剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。凝集剤の含有量は、スラリーの固形分の全量を基準として、0.01～10質量%が好ましい。凝集剤の含有量は、ガラス繊維の全質量に対して、1～10質量%が好ましく、2～8質量%がより好ましく、3～6質量%が更に好ましい。

[0065] 例えば、抄造体作製工程において、一般的な抄紙機を用いてスラリーを抄紙することにより抄造体（ガラスシート）を作製した後、圧縮体作製工程において、加圧機を用いて抄造体を厚み方向に圧縮することにより圧縮体（鉛蓄電池用セパレーター）を作製する。所望の圧縮体を得るためには、抄造体を1～30MPaにて1～5分間圧縮することが好ましい。圧縮体を作製するのに用いる抄造体（ガラスシート）は、1枚を単独で用いてよく、複数枚を厚み方向に積み重ねて用いてもよい。

[0066] 熱処理工程は必ずしも行う工程ではないが、セパレーターの材料構成に合わせて必要に応じて行うことができる。熱処理工程において樹脂（有機系バインダー）の軟化点以上の温度で圧縮体を熱処理することで、有機系バインダーが軟化してガラス繊維、粘土鉱物等同土を確実に結着させることができ、また、ガラス繊維、粘土鉱物等の表面の一部又は全部を樹脂（有機系バインダー）で被覆することで、セパレーターに柔軟性を付与することができる。

。さらに、樹脂（有機系バインダー）が一部分解してテンプレートとして機能し、電解液の保持力を向上させることができる。処理温度は、樹脂（有機系バインダー）の軟化点に依存するため必ずしも限定されないが、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。処理温度が 100°C 以上であることで、ガラス繊維、粘土鉱物等同土を結着させやすい傾向にある。処理温度が 200°C 以下であることで、製造工程を簡略化しやすい。熱処理工程は、鉛蓄電池用セパレーターの構成材料に応じて、適宜加圧しながら行ってもよい。

[0067] 正極活物質は、Pb成分として $\beta\text{-PbO}_2$ を含むことができる。正極活物質は、 $\alpha\text{-PbO}_2$ を含んでいてよく、 $\alpha\text{-PbO}_2$ を含んでいなくてもよい。正極活物質は、必要に応じて、 PbO_2 以外のPb成分（例えば PbSO_4 ）及び後述の添加剤を含むことができる。

[0068] 正極活物質は、正極活物質の原料を含むペースト状正極活物質（正極活物質ペースト）を熟成及び乾燥することにより未化成の正極活物質を得た後に未化成の正極活物質を化成することで得ることができる。正極は、正極集電体（鑄造格子体、エキスパンド格子体等）に充填されたペースト状正極活物質を熟成及び乾燥することにより未化成の正極活物質を得た後に未化成の正極活物質を化成することで得ることができる。未化成の正極活物質は、主成分として三塩基性硫酸鉛を含んでいてよい。正極活物質の原料としては、鉛粉、鉛丹（ Pb_3O_4 ）等が挙げられる。

[0069] 正極集電体は、正極活物質からの電流の導電路となり、かつ、正極活物質を保持するものである。正極集電体は、例えば格子状を呈している。正極集電体の組成としては、例えば、鉛－カルシウム－錫系合金、鉛－アンチモン－ヒ素系合金等の鉛合金が挙げられる。用途に応じて適宜セレン、銀、ビスマス等を正極集電体に添加してもよい。これらの鉛合金を重力鑄造法、エキスパンド法、打ち抜き法等で格子状に形成することにより正極集電体を得ることができる。

[0070] 正極活物質に含まれ得る添加剤としては、例えば、炭素材料（炭素繊維を除く）及び補強用短繊維が挙げられる。炭素材料としては、例えば、カーボ

ンブラック及び黒鉛が挙げられる。カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック及びケッチェンブラックが挙げられる。補強用短繊維としては、例えば、アクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、及び、炭素繊維が挙げられる。

[0071] 負極活物質は、Pb成分としてPbを含むことができる。負極活物質は、必要に応じて、Pb以外のPb成分（例えばPbSO₄）及び後述の添加剤を含むことができる。負極活物質は、多孔質の海綿状鉛（Spongy Lead）を含んでいてよい。

[0072] 負極活物質は、負極活物質の原料を含むペースト状負極活物質（負極活物質ペースト）を熟成及び乾燥することにより未化成の負極活物質を得た後に未化成の負極活物質を化成することで得ることができる。負極は、負極集電体（鑄造格子体、エキスパンド格子体等）に充填されたペースト状負極活物質を熟成及び乾燥することにより未化成の負極活物質を得た後に未化成の負極活物質を化成することで得ることができる。未化成の負極活物質は、主成分として三塩基性硫酸鉛を含んでいてよい。負極活物質の原料としては、鉛粉等が挙げられる。

[0073] 負極集電体は、負極活物質からの電流の導電路となり、かつ、負極活物質を保持するものである。負極集電体は、上述した正極集電体と同一であってもよく、異なってもよい。

[0074] 負極活物質に含まれ得る添加剤としては、例えば、スルホ基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂、硫酸バリウム、炭素材料（炭素繊維を除く）及び補強用短繊維が挙げられる。スルホ基及び／又はスルホン酸塩基を有する樹脂としては、例えば、リグニンスルホン酸、リグニンスルホン酸塩、及び、フェノール類とアミノアリールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物（例えば、ビスフェノールとアミノベンゼンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物）が挙げられる。炭素材料としては、例えば、カーボンブラック及び黒鉛が挙げられる。カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブ

ラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック及びケッチェンブラックが挙げられる。補強用短繊維としては、例えば、アクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、及び、炭素繊維が挙げられる。

[0075] ペースト状正極活物質及び／又はペースト状負極活物質は、溶媒及び／又は硫酸を含んでいてもよい。溶媒としては、例えば、水（例えばイオン交換水）及び有機溶媒が挙げられる。

実施例

[0076] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0077] <実施例 1>

（数平均繊維径測定）

後述するガラス繊維の数平均繊維径は、予め下記の手順で測定した。ガラス繊維をエポキシ樹脂で注型した後、ダイヤモンドカッターで厚さ 4 mm にスライスした。スライス後、ガラス繊維の断面部分（ガラス繊維の長さ方向に垂直な断面部分）を直径 9 μm のダイヤモンド砥粒で研磨した。さらに、直径 5 μm のダイヤモンド砥粒で研磨した後に直径 1 μm のダイヤモンド砥粒で研磨することにより測定サンプルを作製した。測定サンプルにイオンスパッタ（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、商品名：E-1030）で白金を蒸着後、SEM（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、商品名：S-8020）を用いてガラス繊維の断面を観察した。計 200 本のガラス繊維の繊維径を測定し、この平均値を数平均繊維径として得た。このとき、ガラス繊維の断面が真円状である場合は、真円の直径を繊維径として取得し、ガラス繊維の断面が楕円形状である場合は、短径を繊維径として取得した（図 3 参照。符号 A 及び B は繊維径を表す）。ガラス繊維の長さ方向に平行な断面は繊維径の測定からは除外した。

[0078] （セパレーターの作製）

数平均繊維径 0.8 μm のガラス繊維 A（含水率：5 質量%、L a u s c

h a社製、商品名：C-08-R) 210 gに水を加えて20 kgに調整した後、界面活性剤（分散剤、明成化学工業株式会社製、商品名：パスコールHA-52、「パスコール」は登録商標）20 gを加えて混合液Aを得た。この混合液Aを20 L用のパルパー（熊谷理機工業株式会社製）に投入した後、混合液Aを10分間攪拌した。数平均繊維径4.1 μ mのガラス繊維Bについても、同様の手順で混合液（混合液B）を調製した後に攪拌した。攪拌後、ガラス繊維Aを含む混合液Aから4.5 kgを分取し、ガラス繊維Bを含む混合液Bから0.5 kgを分取した後、これらを混合して混合液Cを得た。つまり、この混合液Cは、ガラス繊維の全質量を基準として、数平均繊維径0.8 μ mのガラス繊維90質量%、及び、数平均繊維径4.1 μ mのガラス繊維10質量%を含んでいた。

[0079] ガラス繊維の全質量に対して4質量%の硫酸アルミニウム（凝集剤、日本軽金属株式会社製）を混合液Cに加えた後、攪拌機で10分間攪拌した。そして、有機系バインダーとしてポリプロピレンエマルジョン（株式会社ユニチカ製、商品名：TC-4010、プロピレン-アクリル酸共重合体をアミン中和した水分散体）を、ガラス繊維の全質量に対して、樹脂分が9質量%となるように混合液Cに加えた後に2分間攪拌することによりスラリーAを調製した。

[0080] 同様に、数平均繊維径2.4 μ mのガラス繊維Cのみを用いた場合についても同様の手順でスラリーBを調製した。

[0081] 80メッシュの金網を設置した ϕ 160 mm丸型シートマシン（熊谷理機工業株式会社製）に、水を注入しながらスラリーA 140 gを流し入れた。シートマシン内部の水量が80%程度（7 L）になるまで水を注入した後、攪拌棒で数回攪拌した。その後、水を抜き、抄紙してガラスシートA1を得た。また、同様の操作を繰り返すことにより、ガラスシートA1と同様のガラスシートA2を得た。次に、100 gのスラリーBも同様に抄紙してガラスシートBを得た。

[0082] ガラスシートA1に第1のろ紙（アドバンテック株式会社製、26-WA

）を被せてクーチングロールで十分に脱水した後、ガラスシート A 1 を第 1 のろ紙と一緒に上述の 80 メッシュの金網から剥がし取った。次に、ガラスシート A 1 とガラスシート B とを接触させた後、第 1 のろ紙に第 2 のろ紙（アドバンテック株式会社製、26-WA）を被せてクーチングロールで十分に脱水した。その後、第 1 のろ紙及び第 2 のろ紙を剥がし取るにより積層物を得た。そして、ガラスシート A 2 を上述の積層物におけるガラスシート B と重ね合わせた。さらに、ガラスシート A 1 に第 3 のろ紙（アドバンテック株式会社製、26-WA）を被せてクーチングロールで十分に脱水した。続いて、第 3 のろ紙を剥がし取るにより 3 層構成のガラスシートを作製した。

[0083] このガラスシートをプレス機（熊谷理機工業株式会社製）にて 410 kPa 下で 5 分間プレスした後に脱水した。脱水後、回転ドライヤ（熊谷理機工業株式会社製）で 120℃ 4 分加熱乾燥し、さらに、105℃ の恒温槽で十分に乾燥することにより鉛蓄電池用セパレーターを得た。

[0084] （厚さ測定）

ショッパー形厚さ測定器（安田精機株式会社製）を用い、20 kgf/cm²（1.96 MPa）加圧下で厚さを 6 点測定し、その平均値を鉛蓄電池用セパレーターの厚さとして得た。複数層のセパレーターの各層の厚さについては、それぞれの層のみでセパレーターを作製し、その厚さを各層の厚さとして得た。

[0085] （細孔径分析）

全自動細孔分布測定装置（Poros Master 60-GT、Quantachrome Co. 社製）を用い、セパレーター 0.05 g をスモールセル（径：10 mm×30 mm）に加えてセパレーターの平均細孔径を測定した。水銀パラメータについては、水銀接触角を 140 degrees に設定し、水銀表面張力を 480 dyn/cm に設定した。細孔径の測定範囲を 0.0036～1000 μm の範囲に設定してそれぞれの値を算出し、メジアン細孔径をセパレーターの平均細孔径として得た。複数層のセパレ

ーターの各層の細孔径については、それぞれの層のみでセパレーターを作製し、その細孔径を各層の細孔径として得た。

[0086] (バインダー量の測定)

セパレーターにおけるバインダー量（基準：ガラス繊維の全質量）を下記手順で測定した。まず、セパレーター 3 g を 105℃ の恒温槽で完全乾燥した。次に、デシケータ中で室温に冷却後、セパレーターの加熱前の質量を測定した。測定後、セパレーターをるつぽに入れ、約 500℃ で 30 分以上加熱乾燥した。次に、デシケータ中で室温に冷却後、セパレーターの加熱後の質量を測定した。加熱前後の質量差からバインダー量を得た。

[0087] (極板の作製)

正極活物質の原料として、鉛粉及び鉛丹 (Pb_3O_4) を用いた（鉛粉：鉛丹 = 96 : 4（質量比））。正極活物質の原料と、正極活物質の原料の全質量を基準として 0.07 質量% の補強用短繊維（アクリル繊維）と、水とを混合して混練した。続いて、希硫酸（比重 1.280）を少量ずつ添加しながら混練して、ペースト状正極活物質を調製した。

負極活物質の原料として鉛粉を用いた。リグニン系樹脂（リグニンスルホン酸塩）を 0.2 質量%（固形分換算）、補強用短繊維（アクリル繊維）を 0.1 質量%、硫酸バリウムを 1.0 質量%、炭素材料（ファーネスブラック）を 0.2 質量% 含む混合物を前記鉛粉に添加した後に乾式混合した（前記配合量は、負極活物質の原料の全質量を基準とした配合量である）。次に、水を加えた後に混練した。続いて、希硫酸（比重 1.280）を少量ずつ添加しながら混練して、ペースト状負極活物質を調製した。

満充電状態である制御弁式鉛蓄電池内の負極活物質の総質量（N）と正極活物質の総質量（P）との比率（ N/P ）が 0.7 となるように、極板（正極集電体）にペースト状正極活物質を充填すると共に極板（負極集電体）にペースト状負極活物質を充填した。極板として、鉛合金からなる鑄造格子体を用いた。

[0088] ペースト状正極活物質を充填した極板を用いて、下記熟成条件 1～3 の熟

成工程、及び、下記乾燥条件の乾燥工程を経ることにより未化成正極板を作製した。

熟成条件 1 「温度：80℃、湿度：98%、時間：10時間」

熟成条件 2 「温度：65℃、湿度：75%、時間：13時間」

熟成条件 3 「温度：40℃、湿度：65%、時間：40時間」

乾燥条件 「温度：60℃、時間：24時間」

[0089] ペースト状負極活物質を充填した極板を用いて、熟成条件「温度：40℃、湿度：98%、時間：40時間」の熟成工程、及び、乾燥条件「温度：60℃、時間：24時間」の乾燥工程を経ることにより未化成負極板を作製した。

[0090] (鉛蓄電池の作製)

セパレーターの一方面を上述の未化成負極板へ当接させると共に、セパレーターの他方面を上述の未化成正極板へ当接させた状態で、未化成正極板3枚及び未化成負極板4枚を上述のセパレーターを介して交互に積層することにより極板群を作製した。極板群を電槽へ挿入した後に正極端子及び負極端子を極板群に溶接し、さらに、電槽を密閉した。次に、比重1.28の希硫酸を主成分とする電解液を排気栓口から電槽に注入した後に制御弁を取り付けることにより計3個の鉛蓄電池を作製した。

[0091] (浸透短絡評価)

浸透短絡評価として、上述の鉛蓄電池3個を水槽中、「水温度：35℃、課電量：正極活物質の理論化成電気量に対し250%、時間：60時間」の条件で電槽化成し、電槽化成後の開放電圧が2V以上の場合を「浸透短絡なし」と判定した。3個の鉛蓄電池が全て浸透短絡しなかった場合を「A」と評価し、1個の鉛蓄電池が浸透短絡した場合を「B」と評価し、2個の鉛蓄電池が浸透短絡した場合を「C」と評価し、全ての鉛蓄電池が浸透短絡した場合を「D」と評価した。

[0092] <実施例2>

ポリプロピレンエマルションを、ガラス繊維の全質量に対して、樹脂分が

15質量%となるように混合液Cに加えた後に2分間攪拌することによりスラリーAを調製したこと以外は、実施例1と同様に行うことにより各評価を行った。

[0093] <実施例3>

ガラスシートA1及びA2の作製の際に、ガラス繊維A及びBに加えて数平均繊維径2.4 μm のガラス繊維を用いることにより、ガラス繊維の全質量を基準として、数平均繊維径0.8 μm のガラス繊維70質量%、数平均繊維径4.1 μm のガラス繊維7質量%、及び、数平均繊維径2.4 μm のガラス繊維23質量%を含む混合液Cを調製した以外は、実施例1と同様に行うことにより各評価を行った。

[0094] <実施例4>

ガラスシートA1及びA2の作製の際に、ガラス繊維A及びBに加えて数平均繊維径2.4 μm のガラス繊維を用いることにより、ガラス繊維の全質量を基準として、数平均繊維径0.8 μm のガラス繊維55質量%、数平均繊維径4.1 μm のガラス繊維10質量%、及び、数平均繊維径2.4 μm のガラス繊維35質量%を含む混合液Cを調製した以外は、実施例1と同様に行うことにより各評価を行った。

[0095] <実施例5>

ガラスシートA1及びA2の作製の際に、ガラス繊維Bに代えて数平均繊維径5.5 μm のガラス繊維を用いることにより、ガラス繊維の全質量を基準として、数平均繊維径0.8 μm のガラス繊維90質量%、及び、数平均繊維径5.5 μm のガラス繊維10質量%を含む混合液Cを調製すると共に、スラリーAの使用量を90gに変更したこと以外は、実施例1と同様に行うことにより各評価を行った。

[0096] <実施例6>

ガラスシートBの作製の際に、ガラス繊維Cに加えて数平均繊維径0.8 μm のガラス繊維を用いることにより、ガラス繊維の全質量を基準として、数平均繊維径2.4 μm のガラス繊維70質量%、及び、0.8 μm のガラ

ス繊維 30 質量%を含む混合液 C を調製した以外は実施例 3 と同様に行うことにより各評価を行った。

[0097] <比較例 1>

ガラスシート A 1 及び A 2 の作製の際にスラリー A の使用量を 90 g に変更すると共に、ガラスシート B の作製の際にスラリー B の使用量を 160 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に行うことにより各評価を行った。

[0098] <比較例 2>

ガラスシート A 2 を作製せずにガラスシート A 1（負極側層）及びガラスシート B（正極側層）の二層構造のセパレーターを用いると共に、ガラスシート A 1 の作製の際にスラリー A の使用量を 250 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に行うことにより各評価を行った。

[0099] <比較例 3>

下記の事項以外は、比較例 2 と同様に行うことにより各評価を行った。すなわち、ガラスシート B の作製の際にスラリー B の使用量を 125 g に変更した。ガラスシート A 1 の作製の際に、ガラス繊維 B に代えて数平均繊維径 $5.5 \mu\text{m}$ のガラス繊維を用いることにより、ガラス繊維の全質量を基準として、数平均繊維径 $0.8 \mu\text{m}$ のガラス繊維 90 質量%、及び、数平均繊維径 $5.5 \mu\text{m}$ のガラス繊維 10 質量%を含む混合液 C を調製すると共に、スラリー A の使用量を 125 g に変更した。これらにより、ガラスシート A 1（負極側層）及びガラスシート B（正極側層）の二層構造のセパレーターを用いた。

[0100] <比較例 4>

セパレーターのガラスシート A 1 を正極側に配置し、ガラスシート B を負極側に配置したこと以外は、比較例 3 と同様に行うことにより各評価を行った。

[0101] <比較例 5>

単層構造のセパレーターとして、スラリー A の使用量を 250 g に変更して得られたガラスシートを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に行うことに

より各評価を行った。

[0102] セパレーターの各層の細孔径及び厚さ、セパレーターの全厚及びバインダー量、並びに、浸透短絡評価の結果を表 1 に示す。

[0103] [表1]

		層数	正極側層		中間層		負極側層		全厚 [mm]	バインダー量 [質量%]	浸透短絡 評価
			平均細孔径 [μm]	厚さ [mm]	平均細孔径 [μm]	厚さ [mm]	平均細孔径 [μm]	厚さ [mm]			
実施例	1	3	4.3	0.3	11.3	0.2	4.3	0.3	0.8	6	A
	2	3	4.3	0.3	11.3	0.2	4.3	0.3	0.8	10	A
	3	3	5	0.3	11.3	0.2	5	0.3	0.8	6	A
	4	3	7	0.3	11.3	0.2	7	0.3	0.8	6	A
	5	3	4.8	0.2	11.3	0.2	4.8	0.2	0.6	6	A
	6	3	5	0.3	10.1	0.2	5	0.3	0.8	6	B
比較例	1	3	4.3	0.2	11.3	0.4	4.3	0.2	0.8	6	C
	2	2	11.3	0.2	—	—	4.3	0.6	0.8	6	C
	3	2	11.3	0.3	—	—	4.8	0.3	0.6	6	D
	4	2	4.8	0.3	—	—	11.3	0.3	0.6	6	D
	5	1	平均細孔径:4.3μm, 厚さ:0.6mm						0.6	6	D

符号の説明

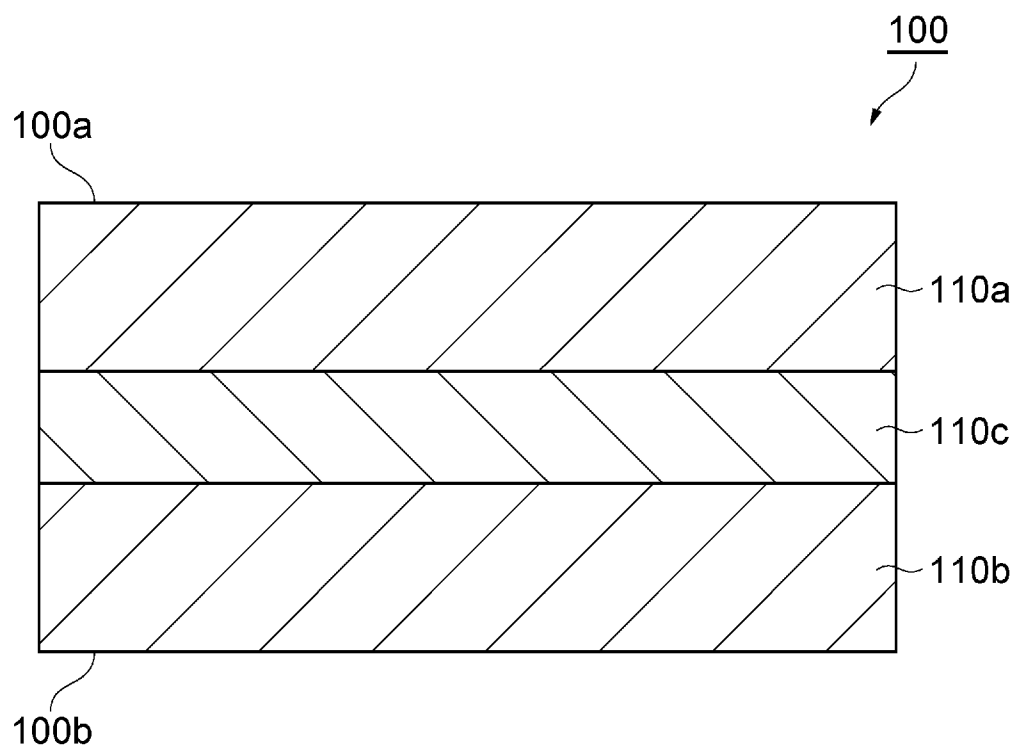
[0104] 1…鉛蓄電池、2…正極板（正極）、3…負極板（負極）、4, 100…セパレーター、100a…一方面、100b…他方面、110a…第1の層、110b…第2の層、110c…第3の層。

請求の範囲

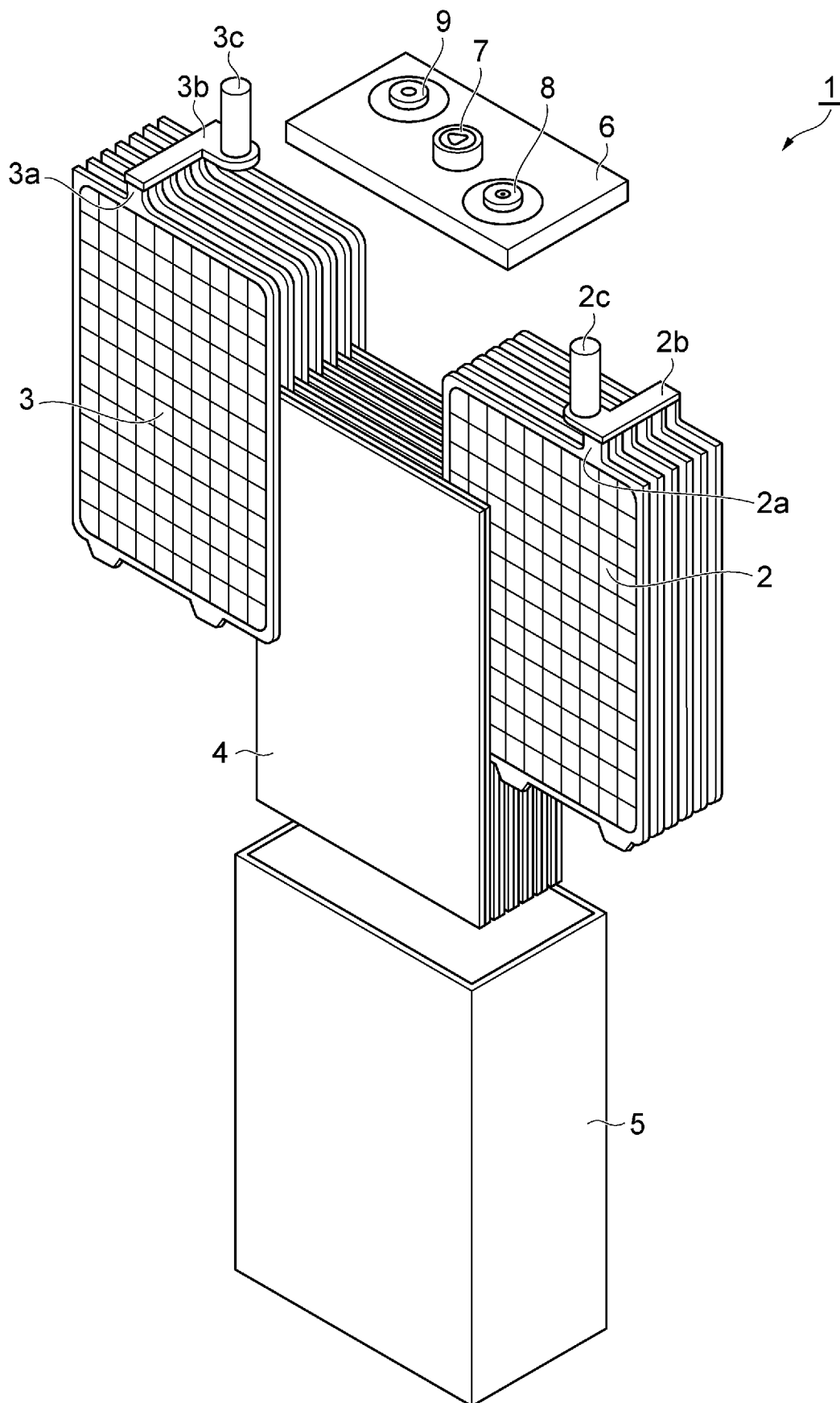
- [請求項1] 少なくとも第1の層、第2の層及び第3の層を有する鉛蓄電池用セパレーターであって、
- 前記第1の層が前記セパレーターの一方向側に配置され、
- 前記第2の層が前記セパレーターの他方面側に配置され、
- 前記第3の層が前記第1の層及び前記第2の層の間に配置され、
- 前記第1の層及び前記第2の層の平均細孔径が前記第3の層の平均細孔径より小さく、
- 前記第1の層及び前記第2の層の厚さの合計が前記第3の層の厚さより大きい、セパレーター。
- [請求項2] 前記セパレーターの全厚が1.5 mm以下である、請求項1に記載のセパレーター。
- [請求項3] 前記第1の層及び前記第2の層からなる群より選ばれる少なくとも一種の平均細孔径が1～10 μm である、請求項1又は2に記載のセパレーター。
- [請求項4] 前記第3の層の平均細孔径が5～20 μm である、請求項1～3のいずれか一項に記載のセパレーター。
- [請求項5] 前記第1の層及び前記第2の層からなる群より選ばれる少なくとも一種の厚さ T_a の前記第3の層の厚さ T_b に対する比率 T_a/T_b が0.1～3である、請求項1～4のいずれか一項に記載のセパレーター。
- [請求項6] 前記第1の層及び前記第2の層からなる群より選ばれる少なくとも一種の厚さが0.01～1 mmである、請求項1～5のいずれか一項に記載のセパレーター。
- [請求項7] 前記第3の層の厚さが0.02～2 mmである、請求項1～6のいずれか一項に記載のセパレーター。
- [請求項8] 前記セパレーターがガラス繊維と有機系バインダーとを含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載のセパレーター。

- [請求項9] 前記有機系バインダーがポリプロピレンを含む、請求項8に記載のセパレーター。
- [請求項10] 前記セパレーターが前記第1の層、前記第2の層及び前記第3の層からなる、請求項1～9のいずれか一項に記載のセパレーター。
- [請求項11] 正極と、負極と、請求項1～10のいずれか一項に記載のセパレーターと、を備え、
前記セパレーターが前記正極及び前記負極の間に配置されている、鉛蓄電池。

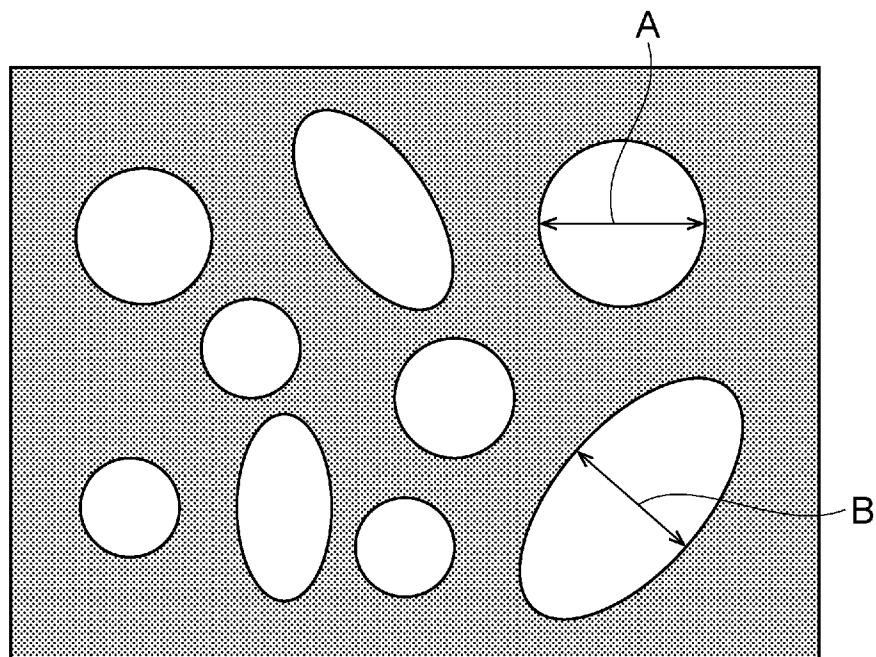
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/000100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M2/18 (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)

Int.Cl. H01M2/18, H01M2/16

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/0272535 A1 (HOLLINGSWORTH & VOSE COMPANY) 18 September 2014, claims, paragraphs [0004], [0005], [0046]-[0051], [0057]-[0062], examples & WO 2014/149703 A1 & CN 105144431 A	1-11
Y	JP 52-14835 A (YUASA BATTERY CO., LTD.) 04 February 1977, claims, pp. 1-3 (Family: none)	1-11
Y	JP 55-10737 A (YUASA BATTERY CO., LTD.) 25 January 1980, claims, pp. 1-4 (Family: none)	1-11

☒ 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
24 January 2019 (24.01.2019)

Date of mailing of the international search report
05 February 2019 (05.02.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/000100

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-190249 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 05 August 1988, claims, pp. 1-3 (Family: none)	1-11
Y	JP 53-8741 A (YUASA BATTERY CO., LTD.) 26 January 1978, claims, pp. 1-4 (Family: none)	1-11
Y	JP 2011-238492 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 24 November 2011, paragraphs [0004]-[0009], [0025], [0027], [0028], [0032], [0033], examples, comparative examples & US 2013/0101887 A1: paragraphs [0003]-[0009], [0025], [0027], [0028], [0032], [0033], examples & WO 2011/142096 A1 & EP 2571079 A1 & CN 102884654 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/18(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（IPC））

Int.Cl. H01M2/18, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2014/0272535 A1 (HOLLINGSWORTH & VOSE COMPANY) 2014.09.18, Claims, [0004][0005][0046]-[0051][0057]-[0062], Examples & WO 2014/149703 A1 & CN 105144431 A	1-11
Y	JP 52-14835 A (湯浅電池株式会社) 1977.02.04, 特許請求の範囲、1～3頁（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 55-10737 A (湯浅電池株式会社) 1980.01.25, 特許請求の範囲、1～4頁（ファミリーなし）	1-11

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

24.01.2019

国際調査報告の発送日

05.02.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小川 知宏

4 X

3 3 4 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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	JP 63-190249 A (松下電器産業株式会社) 1988. 08. 05, 特許請求の範囲、1～3頁 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 53-8741 A (湯浅電池株式会社) 1978. 01. 26, 特許請求の範囲、 1～4頁 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2011-238492 A (日本板硝子株式会社) 2011. 11. 24, [0004] - [0009] [0025] [0027] [0028] [0 032] [0033]、実施例、比較例 & US 2013/0101887 A1: [0003]-[0009] [0025] [0027] [0028] [0032] [0033], Examples & WO 2011/142096 A1 & EP 2571079 A1 & CN 102884654 A	1-11