

(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2016-506017

(P2016-506017A)

(43) 公表日 平成28年2月25日 (2016. 2. 25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 2/16 (2006.01)	H01M 2/16	P 4 L055
D21H 11/18 (2006.01)	D21H 11/18	5 E078
D21H 15/10 (2006.01)	D21H 15/10	5 H021
H01G 11/52 (2013.01)	H01G 11/52	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2015-543142 (P2015-543142)	(71) 出願人	515126330 モリン, ブライアン ジー. アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 2 9607, グリーンビル, スーツ 230 , 2 リサーチ ドライブ
(86) (22) 出願日	平成25年11月20日 (2013. 11. 20)	(74) 代理人	100091683 弁理士 ▲吉▼川 俊雄
(85) 翻訳文提出日	平成27年7月6日 (2015. 7. 6)	(74) 代理人	100179316 弁理士 市川 寛奈
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/071064	(72) 発明者	モリン, ブライアン ジー. アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 2 9607, グリーンビル, スーツ 230 , 2 リサーチ ドライブ
(87) 国際公開番号	W02014/081861		
(87) 国際公開日	平成26年5月30日 (2014. 5. 30)		
(31) 優先権主張番号	13/682, 630		
(32) 優先日	平成24年11月20日 (2012. 11. 20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノファイバとマイクロファイバ構成要素を有する単層リチウムイオンバッテリーセパレータの作製方法

(57) 【要約】

マイクロファイバとナノファイバがメッシュ状になった単層から構成される絶縁（非伝導性）微孔ポリマーバッテリーセパレータを提供する。このようなセパレータは、1枚の不織布によって、有孔率と孔径を所望のレベルに調整可能である。適切な材料の選択と、生産プロセスによって、結果的に得られるセパレータバッテリーは、強い等方性、低い収縮性、高い湿潤性、および層の厚さにダイレクトに応じた孔径を有する。全体的な生産方法は効率性が高く、費用効果の高い高度なせん断処理によって、ポリマーマイクロファイバマトリックス内および／またはその基板上に、ポリマーナノファイバーの組み合わせが得られる。本発明は、セパレータ、該セパレータを含むバッテリー、該セパレータの製造方法、およびバッテリーデバイス内での該セパレータの使用方法を含む。

【選択図】 図1

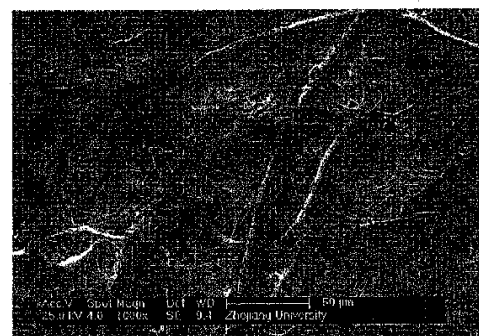


FIG. 3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バッテリーセパレータを形成する方法であって、前記バッテリーセパレータの最大厚さは 250 ミクロンであって、前記バッテリーセパレータはマイクロファイバとナノファイバ成分の組み合わせを有し、前記方法は：

- a) 水性溶媒の用意；
 - b) 複数のナノファイバを前記水性溶媒に導入し、水性溶媒内にナノファイバを拡散；
 - c) 高度せん断条件の下、ナノファイバを混合；
 - d) 水性溶媒内に複数のマイクロファイバを導入して、マイクロファイバ／ナノファイバを水性溶媒内に拡散；
 - e) 前記高度にせん断し拡散させたマイクロファイバ／ナノファイバを製紙マシンに導入；
 - f) マイクロファイバ／ナノファイバ材料のウェブを作製；および、
 - g) 前記ウェブを乾燥、
- するステップを有する、バッテリーセパレータを形成する方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、前記ステップ「f」で得られたウェブはさらに、カレンダー処理が施され、厚さが最大 100 ミクロン、孔径が最大 2000 nm のセパレータ材料を作製する、方法。

【請求項 3】

前記マイクロファイバはフィブリル化されている請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記マイクロファイバはアイランドインザシーナノファイバである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記ナノファイバはフィブリル化されている請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ナノファイバはアイランドインザシーナノファイバである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記マイクロファイバ長は少なくとも 1 mm である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記拡散したマイクロファイバ／ナノファイバの水に対するファイバ固形物の濃度が 0.5 重量%未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記製紙マシンは、ロトフォーマー、傾斜ワイヤー、およびフォードリニエからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記バッテリーセパレータの面密度は、30 g r a m s / m ² 未満である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 11】

前記バッテリーセパレータの密度は、20 g r a m s / m ² 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

真空手段を使用して、シートの水分を低減するステップをさらに有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

製紙マシンは水分を除去する間に、ファイバを保持する織物製紙マシンワイヤーを有し、前記ワイヤーのゲージは、40 ゲージよりも微細である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

カレンダー処理は、200 F 超の温度に加熱される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 15】

マイクロファイバの平均径がナノファイバの平均径の 10 倍超である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

マイクロファイバの平均径がナノファイバの平均径の 10 倍超である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

セパレータを 240 °C の温度に 1 時間晒すと、縦横両方向に 6 % 未満の熱収縮が発生する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

厚さが 100 ミクロン未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

エネルギー蓄積装置であって、2つの電極、請求項 1 の方法により作成されたセパレータ、および電解質から形成された、エネルギー蓄積装置。

【請求項 20】

請求項 1 に記載の方法であって、高温および／または高圧力下で流れる少なくとも 1 つのファイバと、その同じ高温および／または高圧力下で流れることのない少なくとも 1 つのファイバと、で構成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

長さが 0.5 mm 超であるマイクロファイバを有する、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マイクロファイバおよびナノファイバがメッシュ状になった単層からなる絶縁（非伝導性）微孔ポリマーバッテリーセパレータに関する。本セパレータは、1枚の不織布によって、有孔率と孔径を所望のレベルに調整可能である。適切な材料の選択と、生産プロセスによって、結果的に得られるバッテリーセパレータは、強い等方性、低い収縮性、高い湿潤性、および、層の厚さにダイレクトに応じた孔径を有する。全体的な生産方法は効率性が高く、費用効果の高い高度なせん断処理によって、ポリマーマイクロファイバーマトリックス内および／またはその基板上に、ポリマーナノファイバーとの組み合わせが得られる。本発明は、セパレータ、本セパレータを含むバッテリー、本セパレータの製造方法、およびバッテリーデバイス内での本セパレータの使用方法を含む。

【背景技術】

【0002】

バッテリーは、遠隔地での発電機として長年、使用されてきた。電極間（アノードとカソード）のイオンの制御された動きによって、電力回路が形成されることにより、電力源が提供され、一方の電極内の過剰イオンがなくなり、それ以上、電力生成ができなくなるまで使用できる。より近年においては、遠隔地での電力源として、製品寿命がさらに長い再充電式バッテリーが使用されているが、そのようなバッテリーは、他の電力源に一定の時間、接続する必要がある。しかし、全体として見ると、そのようにバッテリーが再使用できることは、携帯電話やラップトップコンピュータを始めとする様々な用途への可能性が拡がり、さらには、電力のみで機能を果たす自動車まで可能性が広がる。

【0003】

そのようなバッテリーは通常、少なくとも 5 つの個別のコンポーネントを含んでいる。すべてを収納するケース（またはコンテナ）は、安全かつ信頼できる方法によって、外部への漏出と、内部への環境暴露を防止する。ケース内は、セパレータにより効果的に分離されるアノードとカソードと、アノードとカソードの間を、セパレータを介してイオンを移動させる電解質溶液（低粘度液体）とを有する。再充電式バッテリーは現在でも、多分将来においても、小型または携帯可能なデバイスに広く利用されることが考えられるが、発電

10

20

30

40

50

に多くの可能性を有しており、次の充電まで長時間、効果を維持するため、自動車には非常に大きなタイプが存在し、例として、お互いに接触することが許容されない大きな電極（少なくとも表面領域）と、必要な回路を完成するために、一貫してコンスタントに膜を通り抜ける多数のイオンを含みすべては、自動車のモーターを稼働させるために、十分な電力を供給できるレベルの発電を行う。そのため、将来のバッテリーセパレータの能力と多様性は、現在の産業界には提供されていない要件を満たす必要がある。

【0004】

一般的には、バッテリーセパレータは、クロードセルバッテリーの出現以来、使用され、電極間の不要な接触を防止し、発電セル内の電解質を効果的に移動させる。典型的に、そのような材料には、バッテリーデバイスの重量および容積を減らすために十分に薄く、同時に上記の必須の特性を付与するフィルム構造が用いられている。本セパレータは、バッテリーとしての適切な機能を実現するために、他の特性も有する必要がある。これらの特性には、化学安定性、イオン種の適切な孔隙率、電解質移動のための有効な孔径、適切な浸透性、有効な機械的強度、および高温に晒された場合に寸法および機能を安定的に維持する能力（さらに、温度が異常に高いレベルに達した場合の停止）が含まれる。

【0005】

より詳細には、セパレータ材料は、十分な強度を有し、多くの様々な事象に耐え得る構造を有する必要がある。最初に、バッテリー組立体の応力が掛かる間、セパレータに破れや穴あきが生じないことが必要である。このように、セパレータ全体の機械的強度は非常に重要であり、特に、材料の引張強度が、機械（縦）および水平（つまり横）の両方向に高いと、製造者は、このような重要な工程の間、セパレータに構造的な不具合や損傷を与えないための厳しいガイドラインから解放され、容易にセパレータを扱えるようになる。さらに、化学的な視点から、特にフル充電した場合に、セパレータはバッテリー内の酸化還元環境に耐用性を有する必要がある。異常に大量の電流が通過したり、電極が接触したりするなど、特に構造的保全性に関する使用中の不具合は、発電能力を破壊し、バッテリーを完全に無能力化する。したがって、上記のように化学的露出を防いでも、本セパレータは、上記と同様の理由で、保管、製造、使用の間に、寸法安定性（つまり、歪みや溶解）や、機械的強度を維持する必要がある。

【0006】

同時に、本セパレータは本質的に、バッテリー自体の高エネルギーおよび高電力密度を容易に達成するため、適切な厚さを有する必要がある。セパレータが不均一に摩耗すると、電解質通路の連結が弱くなり、さらに、電解質の接触が防止できなくなるので、製品寿命を延ばすためには、厚さを均一にすることが非常に重要である。

【0007】

さらに、本セパレータは、そのような膜を通してイオンを適切に移動させるため、適切な孔隙率、および孔径を有する必要がある（使用中にそのようなイオン移動を促すために、一定の量の液体電解質を維持することも必要）。孔部自体は、電極成分の膜への入り込みおよび／または通り抜けを妨げる程に十分に小さくするべきであるが、同時に、上記の通り、電解質イオンを適切な速度で移動させる必要がある。また、孔径および間隙径分布が均一であることにより、前述の通り、より不変性の高い発電が長時間提供でき、バッテリー全体の長期的な安定性ももたらされ、バッテリーセパレータの摩耗は、そのようなシステムでは、少なくともムラがなく抑えられるので、製品寿命は長くなる。このことは、バッテリーに不具合が発生した場合に（つまり、発火等による危険を避けるため）、過剰および不要なイオン移動を防ぐため、異常高温に晒された際に内部の孔部が確実に閉じると、さらに有利になり得る。

【0008】

同様に、孔径と間隙径分布はセパレータの空気抵抗を増減するので、バッテリー内に存在する電解質を適切に移動させる性能を示すセパレータの測定が簡単になる。例えば、平均フロー孔径は、ASTM E-1294に基づいて測定し、この測定値は、セパレータのバリア特性を判断するのに使用できる。したがって、孔径が小さいと、孔部自体の剛性（

10

20

30

40

50

つまり、長時間使用されたり、圧力を受けたりしても、孔部が一定の大きさを維持する能力)によって、電極の分離を効果的に制御できる。さらに重要と思われることは、そのようなレベルの孔径は、デンドライトの形成を制限するので、長期間後にバッテリーの発電能力に悪影響を与える可能性のある、アノードにおける水晶(グラファイトアノードのリチウム水晶など)の形成が抑制される。

【0009】

さらに、製造、保管、および使用する間、電解質のセル全体への充填を、セパレータが妨げることはない。したがって、そのような段階でセパレータは、電解質が、膜を介して的確にイオンを確実に移動させるよう、適切なウィッキングおよび／または湿潤性を示す必要があり、もし、そのような状況下でセパレータが機能を果たさないと、電解質がセパレータの孔部上部および内部に適切に存在することができず、必要なイオンの移動が容易に起こらないことが考えられる。さらに、液体電解質を、セパレータ表面およびセル自体の内部に確実に拡散させるため、セパレータにはそのような適切な湿潤性が通常、必要であることを理解されたい。電解質の拡散が均一でないと、セル内部およびセパレータ表面にデンドロイドが形成され、その結果、バッテリーの不具合や内部でショートが発生する可能性が高まる。

【0010】

さらに、前述の通り、本セパレータを、典型的なリチウムイオンセル内部で使用する場合、寸法安定性に大きな懸念がある。セパレータは、バッテリーの寿命が尽きるまで、イオン拡散の多孔性バリアとしての役割を確実に果たす必要がある。しかし、ある状況下で、外部またはバッテリー内部から生じた高温に晒されると、セパレータ材料の脆弱性が露わになって、セパレータが縮む、反る、または溶けることがあり、これらの何れによっても、長期間経過後に、バッテリーの機能性に悪影響が及ぼされることがある。したがって、実際に使用する間に、温度を下げることは非常に困難なので、高温に晒しても相当の影響を示すことなしに、高温に耐え得る材料をセパレータに使用する必要がある。別の方法として、例えば、セパレータを最適な状態で稼働させながらも有益な結果が得られる、例えば一種のファイバのような材料の組み合わせの使用ができれば、非常に理想的である。

【0011】

しかし、上記の通り、現時点でこれらの考慮すべき重要な事項は、対処される段階にない。効果的なバッテリーセパレータの一般的な目的は、単一の薄型シートの材料にすべてを盛り込み、前述の有益な特徴を提供することである。制御下にある電解質をバッテリーセルの一部分から他の部分に移動させながら(つまり、必要な電力を生成するために回路を閉じること)、電極接触の可能性を著しく低減する材料を提供するため、低い空気抵抗、非常に低い孔径および適切な孔径分布、化学および高温環境下での寸法安定性、適切な湿潤性、可能な限り小さな筐体に最大限にバッテリー構成要素を搭載するための最適な厚さ、および、全体に渡る有効な引張強度(および、好ましくは本来備わった等方性)、をすべて提供できることが必要であり、つまり、それによってセルの容積をできる限り小さくして、できる限り最大で最長のバッテリー出力を実現する。現在のところ、これらの特性は、その程度に達した状態で有効に提供されていない。例えば、Celgardは、上記の点において非常に優れた、孔径が非常に小さい膨張フィルムバッテリーセパレータを開示し、販売するが、その材料の空気抵抗は非常に高く、セパレータとしての全体的な効果には限界がある。それとは逆に、duPontは、空気抵抗が非常に低いナノファイバ不織布膜セパレータを商品化しているが、孔径は過度に大きい。さらに、これら2つの材料が示す全体的な機械的強度は、かなり限定されており、Celgardのセパレータは、縦方向の強度は非常に高いが、横方向の強度はほとんどゼロである。

【0012】

そのように横方向の強度が低いと、少なくとも前述の通り、製造時の取り扱い、極めて慎重に行う必要がある。duPontの材料は、幾分良好であるが、両方向の強度がやや低い(横方向はCelgard材料よりも高い)。実際には、duPont製品は、等

10

20

30

40

50

方性材料に近いので、（縦横の両方向とも、強度はほぼ同じ）、C a l g a r d の材料よりも取り扱いの点で、信頼性が高い材料である。しかし、d u P o n t セパレータの引張強度の測定値は実際にはかなり低く、製造時には、ユーザーに、この材料を丁寧に配置し取り扱うように強いるものである。同様に、従来技術のバッテリーセパレータの寸法安定性には、これらの引張強度の点で強い疑問が残り、再充電バッテリーセル内で使用すると、時間の経過と共に構造的保全性が失われる可能性が懸念されている。

【0013】

したがって、長期間使用できる信頼性の高いリチウムバッテリーのための、これらすべての特徴を同時に備えたバッテリーセパレータを提供する必要性は現在も存在する。そのようなセパレータは、低い空気抵抗、小さい孔径、全体的に高い抗張力、比較的高い等方性レベル、適切な化学安定性、構造的保全性、寸法安定性（特に高温に晒された場合）を示すが、強い要望があるにも関わらず、そのような特徴を備えた理想のセパレータ材料は、現在に至っても提供されていない。さらに、特に、材料の選択などを少し変えるだけで、そのような望ましい結果や要件を満たすことができ、効率性の高い製造プロセスを通してそのような所望のレベルの特性を実現するバッテリーセパレータを製造する方法も強く望まれているが、現在のところ、バッテリーセパレータ業界全体を通して、その程度に至るような製造方法の探求はされていない。多様な最終成果（つまり、要求された修正処理に応じて目標の孔隙率と空気抵抗レベルを達成すること）、および、必要なレベルの機械的特性、熱抵抗、浸透性、寸法安定性、遮断特性、溶解特性をもたらし膜を任意の数量を提供することに関し、効果的で簡単かつ分かりやすいバッテリーセパレータの製造方法が充電式バッテリーセパレータ業界において重視されているが、未だにそのような材料の入手はできていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許番号6, 110, 588号

【特許文献2】米国特許番号6, 432, 347号

【特許文献3】米国特許番号6, 432, 532号

【特許文献4】米国特許番号7, 112, 389号

【発明の概要】

【発明の効果】

【0015】

本発明による明確な利点として、湿式不織布製造プロセスを介する本発明の製造方法の容易さがある。別の明確な利点として、製造プロセスの間に使用される、構成要素であるファイバの割合を単に変え、製造された単層材料にカレンダー処理を施すことによって、孔径、孔隙率、および空気抵抗を所望のレベルに変えることができる。本発明によるバッテリーセパレータの別の利点として、等方性の強度があり、ユーザーは長期間信頼して使用することができ、バッテリーの製造段階においても有利となる。本発明によるセパレータが、同時に低い空気抵抗と小さな孔径を提供できることは、本発明のさらなる利点である。本発明によるバッテリーセパレータのさらなる別の利点として、電荷のセパレータボディの通り抜けは許容せず、電荷イオンのみにセパレータボディの孔部からの通り抜けを許容する、特別な非伝導性（絶縁性）のファブリック（または紙）を備えていることがある。さらなる別の利点として、材料の高空孔率があり、これによって、より多くのイオンが流れ、電極を再充電することにより、多くのライフサイクルに渡ってエネルギーを保持するための耐久性が増す。他の利点として、限定するものではないが、層形成の前にファイバ材料を適切に選択することによって、特定の物理的特性に調整できること、最初からすべてのマイクロファイバが使用できること、および、高度なせん断処理を施すことによってそこからナノファイバが生成できる（フィブリル化された形状）ことによって、すべての必要なセパレータ構成要素が、一つの出発材料から形成できることがある。

【0016】

したがって、本発明はバッテリーセパレータを形成する方法に関連し、前記バッテリーセパレータの最大厚さは250ミクロンであり、前記バッテリーセパレータは、マイクロファイバとナノファイバ成分の組み合わせを含み、前記方法は以下のステップを含む：a) 水性溶媒の用意；b) 複数のナノファイバを水性溶媒に導入し、水性溶媒内にナノファイバ拡散物を形成；c) 高度せん断条件の下、ナノファイバ拡散物を攪拌；d) 水性溶媒内に複数のマイクロファイバを導入して、マイクロファイバ／ナノファイバ拡散物を水性溶媒内に形成；e) 前記高度にせん断した拡散物を製紙マシンに導入；f) マイクロファイバ／ナノファイバ材料のウェブを作製；および、g) 前記ウェブを乾燥。本発明は、前記ステップ「f」で得られたウェブをさらに、カレンダー処理を施すことにより、厚さが最大100ミクロン、最大孔径が2000nmのセパレータ材料を作製する方法をさらに含む。

10

【0017】

本発明の方法によって結果的に得られるポリマーバッテリーセパレータは、マイクロファイバとナノファイバの組み合わせの不織布からなり、前記セパレータの前記単層は、等方性の引張強度を示し、縦方向の引張強度は、横方向の引張強度の3倍未満である。前記セパレータの縦方向(MD)引張強度は、90 kg/cm²を超え、1,000 kg/cm²未満であり、横方向(CD)引張強度は30 kg/cm²を超え、1,000 kg/cm²未満であり、平均フロー孔径は0.80 μm未満である。さらに、本発明の前述のバッテリーセパレータは単層のファイバを含み、前記層はナノファイバとマイクロファイバの両方を含み、前記ナノファイバの平均最大幅は1,000 nm未満であり、前記マイクロファイバの最大幅は、3,000ナノメートルを超え、前記ナノファイバおよびマイクロファイバは、前記ナノファイバの少なくとも一部が、前記マイクロファイバ間のすきまに配置されるように混合される。

20

【0018】

本発明の開示全般を通して、マイクロファイバという用語は、任意のポリマーのファイバのうち、マイクロメートルで測定した幅が一般に、最大幅が1,000 nm、または3,000 nm超、あるいは5,000 nm超、さらには10,000 nm超で、約40ミクロンまでのマイクロファイバを意図する。同様に、ナノファイバという用語は、任意のポリマーのファイバのうち、ナノメートルで測定した幅が一般に、最大幅が1,000 nm未満、または700 nm未満、あるいは500 nm未満、さらには300 nm未満(約1 nmまで)の、ナノファイバを意図する。しかし、このような状況では、ファイバ構造の均一性を達成することは典型的に極めて困難であるので、直径は平均直径と理解されることがあるが、マイクロファイバまたはナノファイバのどちらの材料であっても、幅は直径を意図することを理解されたい。したがって、最大幅は、特にファイバ自体の形状が円筒形でない場合に、主要な定義として利用されるので、そのようなファイバは、正方形、長方形、三角形、または他の幾何学的形状を取る可能性があり、このことは、適切なマイクロおよびナノファイバ測定値が得られる限り、全面的に、本発明の範囲に含まれる。さらに、絶縁(insulating)とは、電気伝導が感知できないレベルにあることを意味し、したがって、本発明のファブリック構造は、ファブリック本体全域に渡って電荷が存在することを許容せず、孔部を通して電解イオンの移動のみを許容する。

30

40

【0019】

このようなマイクロファイバとナノファイバの組み合わせは、特に、このような目的を達成するために、これら2種類の材料を基本構成要素とする単層不織布の提供に関し、バッテリーセパレータ技術における研究は現時点でなされていない。ファイバ径およびファイバ長が双峰分布された不織布が提供されるので、組み合わせは特に重要であり、マイクロファイバの平均長はナノファイバの平均長の少なくとも5倍であり、さらに好ましくは、ナノファイバの平均長の10倍以上であり、最も好ましくは、ナノファイバの長さの20倍以上である。さらに、直径も、双峰分布されており、マイクロファイバの平均径はナノファイバの平均径の3倍以上であり、好ましくは、ナノファイバの平均径の5倍以上であ

50

り、最も好ましくは、ナノファイバの平均径の10倍以上である。この双峰分布により、マイクロファイバは、ナノファイバ自体では提供できない、強度、ロフト、浸透性、モジュラス、破断および孔開き抵抗、湿潤強度、加工性などの特徴を提供する。

【0020】

マイクロファイバの構成要素として、前述の必要な化学的および熱抵抗を有し、マイクロファイバ構造を形成することができる適切なものであれば、如何なるポリマーをも用いることができる。同様に、不織布作製プロセス中に、複数のマイクロファイバ間の所望の絡まり具合が得られるよう、その表面領域を増大させるため、そのようなマイクロファイバは、ファイバ形成中あるいは、形成後に、フィブリル化されてもよい（あるいは、プラズマ照射などの同様の処理をしてもよい）。そのようなポリマー構成要素には以下の成分が含まれる。ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレン、ポリブチレンおよび共重合体を含むその他、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレン・テレフタレート、ポリブチレン・テレフタレート樹脂、ポリスルフホン、ポリフッ化ビニル、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニリデンフルオライド・ヘキサフルオロプロピレン、ポリメチル・ペンテン、硫化ポリフェニレン、ポリアセチル、ポリウレタン、芳香族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、ポリプロピレン・テレフタル酸塩、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、セルロースのポリマー（1つの制限しない例としてレーヨン）、パラアラミドおよびメタアラミドを含むポリアラミド、およびこれらのポリマーを含む混合物およびコポリマー。ポリアクリレートセルロースのポリマーおよびポリアラミドが好ましい場合がある。これらの材料は非常に望ましい特性を幅広く有しており、類似したマイクロファイバ基部にナノファイバの構成要素として含まれた場合は特に、引張強度、耐高温性、湿潤性の観点から有益な結果が得られるよう、他のタイプのポリマーの特性と組み合わせられて機能する。このようなマイクロファイバは、作製後の不織布構造全体に所望の接触度と寸法安定性を確保するため、接着剤をあらかじめ塗布してもよい。

【0021】

さらに、マイクロファイバは、バッテリーセパレータ全体に所望の特性を供与できるような材料の組み合わせが得られるように、個々のファイバ特性に基づいて選択してもよい。したがって、ポリアラミド、メタアラミド、およびセルロースファイバーは、優れた耐熱性と一定の強度を有するので、これらのファイバを、単独で（例えば、湿式組成物として）、あるいは、絡み合わせるなどの方法で、組み込んでもよい。そのようなファイバは、セパレータ全体に必要な強度を確保するために、十分な長さを有している必要があるが、適確に一体化できるように十分に短くすることも必要である（例えば、湿式手順内）。例えば、ファイバ長は、好ましくは0.5 mm超であり、さらに好ましくは、1 mm超であり、最も好ましくは、2 mm超である。

【0022】

マイクロファイバまたはナノファイバは、圧力や高温の下で、溶けるか流れる材料であることが好ましい場合がある。他の成分よりも低い温度で溶けるか、流れる成分を有することは、特に有益である。例えば、ポリエステルマイクロファイバーは、溶解温度の260℃に近づくと、流れるようにすることができる。

【0023】

さらに、ポリアクリロニトリルマイクロファイバまたはナノファイバは、高圧力および高温の下で、流れるようにすることが可能である。セルロース、レーヨン、アラミド、および他のマイクロまたはナノファイバは、このような温度条件下で流れることはない。したがって、高温および／または高圧力の下で流れる少なくとも1つのファイバと、同じ高温および／または高圧力の下で流れることのない、少なくとも1つのファイバと、で構成される材料の組み合わせによって、前者のファイバは後者のファイバに結合することができるので、不織布セパレータの強度がさらに高まる。

【0024】

したがって、このナノファイバは、マイクロファイバが化学的および高温に晒された場

10

20

30

40

50

合の同様の状況に耐えるため、類似したポリマー成分および／または同ポリマー成分の組み合わせでよい。サイズに関し、作製後の不織布表面または隙間内の絡まり具合を増すために、これらのナノファイバ材料に対する作製後の処理は必要ない。しかしながら、ナノファイバの生成は、マイクロファイバ材料に高度なせん断処理を施すことにより実行してもよく、それにより、上記のナノファイバの定義に見合う材料として、ナノサイズの成分が切り取られる。このような方法において、剥がされて切り取られたナノファイバは、フィブリル化された外観と動作を示し、セパレータを作製する間、マイクロファイバの隙間内の絡まり具合が向上する。（同じセパレータの作製手順の前および／または、その間の、個々のナノファイバ間の絡まり具合が向上する可能性は言うまでもない）。そのような状況では、したがって、マイクロファイバおよびナノファイバは、同じ材料を用いてもよく、マイクロファイバ材料が部分的に取り除かれることによってナノファイバ成分を形成し、そのようなナノファイバは複数の長さに変えることができ、横方向、および全体的なサイズも変えられる。どのような場合であっても、ナノファイバの作製は、このナノファイバを製作したマイクロファイバからだけではなく、他のタイプのマイクロファイバと合わせて、マイクロファイバ源から切り離した該形状の組成物を収集および、利用するような方法で行ってよい。本発明によるバッテリーセパレータの一実施形態において、本発明の目的を達成するため、どのようなタイプのナノファイバを用いてもよい。しかし、高温安定性や引張強度などの潜在的に有益な特性を示すナノファイバを提供できることが好ましく、それによって、特定のタイプのファイバが用いられる状況が創出されることがある。

【0025】

そのような「フィブリル化」されたナノファイバの利用が記載されているが、作製されたナノファイバ構成要素は、そのようなマイクロファイバ基部材料に組み込まれ、湿式プロセスを介して一定の孔径を有するという独創的なセパレータシートが得られる。したがって、このような作製プロセスは、ナノファイバ構成要素を希釈され湿潤状態のマイクロファイバ溶液に入れ、高いせん断状態の下で混合し、次に乾燥することによって、目的のシートを形成する。次に、このシートは、所望の厚さまで薄くするために、さらに、シート内の孔径および間隙径分布になるよう調整するために、カレンダー処理が実行される。この湿式による工程では、マイクロファイバ構成要素およびナノファイバ構成要素が適正に分散され取り込まれた弾力あるシートを使用し、適するシートを製作できるが、ナノファイバ量によってマイクロファイバ組成物同士の隙間を充填できる能力が決まり、得られるシート内に所望の細孔を作り出せる。特に、湿式プロセス後のシートの全体的な引張強度のために、カレンダー処理によって、孔径に対するシート厚さの相関値を決めることもある。そのようなプロセスは、比較的簡素、かつ、好適な方法であり、破る、歪める、および／または寸法安定性を損ねたりするような方法で、全体の構造を押し出したり、いじったりすることなく、間隙径分布と孔径を最適化する。さらに、シート作製に、単にマイクロファイバ／ナノファイバ／水溶液を使用するだけの簡素かつ好適な方法を可能にするが、所望の生産計画に他の化学薬品を付与する必要性を減少させ、または不要にさえする方法も可能にする。そのような純粋出発原料、および全体の生産方法はさらに、本発明品に採用されている方法だけでなく、本目的のためのマイクロファイバ、ナノファイバ、および水溶液の簡素な組み合わせによって、さらに、以前には達成できなかった、要求に応じたバッテリーセパレータ材料を作製でき、多くのエンドユーザーが使用できるよう多様性を持ったバッテリーセパレータを提供できるという、おおいに予期しない利点が明確にされる。

【0026】

したがって、ナノファイバの成分が十分に高度なせん断環境の下でマイクロファイバに結合する本発明の方法および製品では、実際に不織布を作製する間に、ナノファイバを同時に、結果的に得られるマイクロファイバ不織布基板上および基板内に導入することは重要である。つまり、不織布作製プロセスに、両方のタイプのファイバ材料を投入する際に、製造者は、所望の単層ファブリック構造を形成するため、異なるファイバ間で適切な程度の絡み具合を最も確実に得られるような十分な混合量、および高度なせん断条件にあわ

せる必要がある。さらに、本作製方法は、高度なせん断環境に加えて、湿式不織布作製手順が潜在的に好適であるが、表面的には、ナノファイバをマイクロファイバの隙間へ適切に導入し、適切な位置に残存させる方法も好適である。作製中に水の流れが増すことで、極めて小さなナノファイバが、乾式による絡み合わせ方法よりも高率に、そのような隙間に導入されるので前述の隙間充填能力が実現する。さらに、その目的達成のため、水のレベルを上げると、マイクロファイバ基部のナノファイバが適切に絡みあう純度（水および余分なファイバを回収し、これに関しては別のバッテリーセパレータの製造プロセスに再度使用できる）および信頼度が高まる。したがって、結果的に得られる不織布構造は、厚さ、孔隙間率、および最も肝心な内部の孔径に関し、高い均一性が示され、上記の通り、厚さおよび孔径を最適化するカレンダー処理の安定性に信頼度が増す。

10

【0027】

そのような湿式手順に続く方法として、パルプのような形状の、あらかじめフィブリル化したマイクロファイバを用意することがあり、水とファイバの比率は例えば、50：1から10,000：1となる（水のみであることが好ましいが、必要であれば、例えば、無極性のアルコールなど、湿式処理および、後続の蒸発の促進を可能にする他の溶剤を用いることが好ましい）。あらかじめフィブリル化されたマイクロファイバは、そのような処理が施されるので、すでに存在する、一定の量のナノファイバが示される。（フィブリル化の後に、マイクロファイバの結果的に得られたメッシュ全体から取り除かれたのではなく、フィブリル化の間に、マイクロファイバ自体から、取り除かれた残存生成物）そのような、あらかじめフィブリル化されたマイクロファイバおよびナノファイバは、フィブリル化の結果、パルプ形状となり、あらかじめフィブリル化されたマイクロファイバおよびナノファイバの、上記の水ベースの溶剤を含んだスラリー状の生成物が得られる。次に、このスラリー状の生成物は、選択した量の他のマイクロファイバおよび／またはナノファイバと混合（好ましくは、同様にパルプまたはスラリー状で）し、または、元のスラリー状生成物単独で混合し、結果的に得られた生成物を、少なくとも60℃、好ましくは少なくとも70℃、最も好ましくは少なくとも80℃の湯で熱し、固形分の実際の濃度が非常に低いファイバが得られる（つまり、水または他の水ベースの溶媒に対する重量パーセントは、1%未満で、0.5%未満である程低く、または0.1%未満とする）。この熱せられた拡散物は、次に、平らな表面に配置され高度なせん断環境に置かれる。そのような表面は、溶質を溶出するために、十分に多孔性である必要があり、それによって、所望の湿式単層不織布が、互いに絡み合うフィブリル化されたマイクロファイバを含み、このマイクロファイバ間には隙間があり、ナノファイバは、そのような隙間と、より大きいマイクロファイバの表面に存在する。あらかじめフィブリル化されたマイクロファイバパルプに加えられるナノファイバの量は、マイクロファイバの隙間を充填するより多くして全体的に小さな平均孔径にするが、特に、あらかじめフィブリル化されたパルプのみで作られる湿式不織布と比較すると、全体的な平均孔径は小さくなる。

20

30

【0028】

反対に、マイクロファイバをあらかじめフィブリル化されたファイバスラリーに添加すると、あらかじめフィブリル化されたスラリーのみよりも、結果として得られた湿式単層不織布の平均孔径は大きくなる。ナノファイバおよび／またはマイクロファイバの添加レベルによって異なる平均孔径を目標とすることができるので、製造者は、任意の所望の平均孔径レベルを達成できるようになる。

40

【0029】

この高度なせん断混合ステップに続いて、結果として得られた拡散物を、ペーパーマシン（単なる例として、Fourdrinier, Incline Wire, Rotoformerのデバイスなど、破断することなく軽量シートを作製できる任意のタイプであってよい）のヘッド部に投入してもよい。そのような軽量シートは、ラインスピードを制御しながら、ヘッドエンドに投入されたファイバ拡散物を同時に制御することによって、作製可能となる。このような方法には、開いたドロワーが存在しないセットアップが好ましい（つまり、湿式ファイバーウェブが支持されない）。この状況では、真空手段（製紙

50

業界では一般的なステップ)によって高水位は少なくとも最初は緩和させる(つまり、表面の湿分を一定のレベルに取り除く)ことができる。適切な薄さのシートを得るため、特に、ゲージが最大40、より好ましくはゲージが最大80である、ファインゲージ製紙ワイヤーを必要とする。ペーパー(拡散物シート)幅は、生産スピードが最終的な結果に影響せず、全体的な引張強度(特に、等方性)が損なわれない限り、任意でよい。効率性向上のため、ラインスピードは、 $25 \sim 1,500 \text{ ft/min}$ の範囲内に設定し、より好ましくは、最低50に設定し、最も好ましくは、100に設定してもよい。

【0030】

そのような製紙(シート)ステップの完了後は、形成されたシートを乾燥装置内に導入してもよい。加熱スチーム缶や熱風オーブンなど、標準的な乾燥手段であれば、どのタイプを用いてもよい。そのような加熱は、水分(または他の溶媒)を蒸発させるのに必要な温度を超過する必要があるが、シート自体を溶かしたり、変形させたりしない程度的高温にする必要がある。特定の材料は他の材料よりも寸法安定性に関して高い温度に耐えることがあり、典型的にはシートが厚ければ、より温度抵抗に優れ歪みなどの影響を受けないので、このような乾燥温度は、使用する材料やシートの厚さに依存する。

【0031】

したがって製造者は、単層構造の厚さを必要に応じて変更可能にすることで、本発明のバッテリーセパレータの所望の特性を調整してもよい。そのような厚さの特性は、最初の湿式生産方法のプロセスパラメータのみで実現するか、または、製造者は結果的に得られたファブリックにカレンダー処理を施して所望の厚さを得てもよい。カレンダー処理や他の方法を通して、結果的に得られる単層ファブリックの厚さを変えられることによって、製造者は、空気抵抗および平均孔径の両方で多様性をさらに広げることができる。そのような調整的プロセス(ダイアルインプロセス)は、バッテリーセパレータ業界ではまだ、行われていない。単なる例示として、硬鋼ロール、または、単一の硬鋼ロールと第二の硬質ゴムロールの組み合わせなど典型的なデバイスを用いるカレンダー処理を採用してもよい。カレンダーステップは、好ましくは200F超、さらに好ましくは250F超、最も好ましくは300F超に加熱する。カレンダーステップは、上記の通り、引張強度が明確に損なわれることなく材料が耐えられる限り、本目的に対して複数回行ってもよい。

【0032】

結果的に得られる厚さは、250マイクロメートル未満であり、好ましくは、100マイクロメートル未満であり、さらに好ましくは、50マイクロメートル未満であり、それよりも好ましくは、35マイクロメートル未満であり、最も好ましくは、25マイクロメートル未満にする。シートの面密度も重要であり、これらの方法によって、特に、小型軽量バッテリーの作製に有用なバッテリーセパレータの軽量シートが達成される。そのため、シート重量は、 30 g/m^2 未満、さらには、 20 g/m^2 未満、それよりもさらには、 15 g/m^2 未満が望ましい。上記の通り、バッテリー使用中のショートを避けるため、バッテリーのカソードとアノードの接触を防止することが必要なので、そのような結果を得るためには、セパレータの厚さと内部の孔径を調整することが不可欠である。しかしながら、バッテリーセパレータの厚さはさらに、閉じられたバッテリーセル内の他の構成部品の使用可能容積、および閉じられたバッテリーセル内に供給される電解質溶液の量に影響することがある。このように関連する状況全体は、様々な変数において有効なセパレータを必要とする。本発明の製造方法により、製造が容易であること、要求に応じた孔径、および空気抵抗特性を提供でき、それにより作成される単層バッテリーセパレータにより、現在使用され販売されている現在のバッテリーセパレータ技術の状態から、この技術発展は明確に異なることが分かる。

【0033】

ナノファイバとマイクロファイバの組み合わせの交絡を可能とする不織布シートの別の製造方法を、本発明のバッテリーセパレータを製作するのに用いてもよい。1つの方法として、別々のナノファイバとマイクロファイバから始めて、上記の方法でこれらを組み合わせることである。他の方法は、カージング、クロスラッピング、ハイドロエンタングリン

グ、エアレイド、ニードルパンチ、メルトブローン、スパンボンドなどの方法、およびマイクロファイバが絡み合ったメッシュを形成し、ナノファイバを前記マイクロファイバ間の隙間に充填する方法、またはその方法の組み合わせがある。

【0034】

実際に、上記の通り、マイクロファイバの隙間が「孔部」自体を形成し、ナノファイバがその開き口に充填されるので、開き口のサイズが小さくなり、不織布構造の全体に渡って略均一となる。要求に応じた異なる孔隙率を目指すことに特に関して、本発明全体に渡る予期しない利点として、ナノファイバ単独に対するマイクロファイバの濃度を単に変更するだけで、得られる不織布内の孔径を調整できることがある。したがって、不織布製造プロセスにおいて、例えば、最初の割合が、マイクロファイバが30%、ナノファイバが70%の場合、孔径は700 nm~195 nmとなり、マイクロファイバが10%、ナノファイバが90%の組み合わせの場合、効果的により小さい間隙径分布が得られる。(例えば、230 nm~130 nmの、より均一な領域も得られる)。このような予期しない結果によって、上記の通り、むしろ製造方法に簡単な修正を加えるだけで、エンドユーザーに対して要求に応じた孔隙率を提供する。生じたこの孔径は測定可能なので、平均フロー孔径が得られる。そのような平均フロー孔径は、2000 nm未満、または1000 nm未満、好ましくは、700 nm未満、より好ましくは500 nm未満である。

【0035】

さらに、マイクロファイバとナノファイバを合わせて含む単層セパレータは本発明に含まれるが、そのようなファブリック構造の複数層を使用すること、または、異なるタイプのファブリックの少なくとも一層と一緒に、本発明のバッテリーセパレータファブリックの単層を使用することを採用してもよく、このことは、本明細書に記載の発明全体の範囲に含まれることに留意されたい。

【0036】

このような本明細書に記載のバッテリーセパレータは、一次バッテリー、および充電式バッテリーの技術向上に明確に寄与するが、コンデンサー、スーパーコンデンサー、およびウルトラコンデンサーなどの、他の形式の電解質伝導エネルギー貯蔵技術に用いてもよい。本発明のセパレータの孔径が調整できることにより、これらのデバイスの、エネルギーロス、放電率、およびその他の特性が著しく向上する。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】先行技術である膨張膜バッテリーセパレータのSEM(電子顕微鏡)マイクロ写真である。

【図2】先行技術であるナノファイバ不織布バッテリーセパレータのSEMマイクロ写真である。

【図3】本発明の潜在的に好適な一実施形態におけるマイクロファイバ/ナノファイバ不織布バッテリーセパレータ構造を、1、000倍、および2、000倍に拡大したSEMマイクロ写真である。

【図4】本発明の潜在的に好適な一実施形態におけるマイクロファイバ/ナノファイバ不織布バッテリーセパレータ構造を、1、000倍、および2、000倍に拡大したSEMマイクロ写真である。

【図5】本発明の潜在的に好適な別の一実施形態におけるマイクロファイバ/ナノファイバ不織布バッテリーセパレータ構造を、5、000倍、および10、000倍に拡大したSEMマイクロ写真である。

【図6】本発明の潜在的に好適な別の一実施形態におけるマイクロファイバ/ナノファイバ不織布バッテリーセパレータ構造を、5、000倍、および10、000倍に拡大したSEMマイクロ写真である。

【図7】本発明によるバッテリーセパレータを含む再充電可能なリチウムイオンバッテリーの分解組立図である。

【発明を実施するための形態】

【0038】

本発明のすべての特徴および好適な実施形態を、以下の図を用いて詳細に説明するが、本発明はこれらの図および実施例に限定されない。

【0039】

マイクロファイバおよびナノファイバの作製

上記の通り、マイクロファイバは、バッテリーセルの内部状態と併せて、適切な化学耐性および熱耐性を示し、示された範囲内で適切なファイバ構造を形成することができるポリマーであれば、任意のポリマー（またはポリマーブレンド）から作製してもよい。

10

【0040】

そのようなファイバはさらに、不織布作製の間に、ファイバ自体の表面積を増大させて、絡み合いを促すため、フィブリル化などの技術による処理が施されてもよい。そのようなファイバは、融解紡糸、湿式紡糸、共加水分解紡糸、メルトブローなどの長年用いられているファイバ作製方法によって作製してもよい。さらに、これらのファイバは複合ファイバとして始めてもよく、分割可能なパイファイバやアイランドインザシーファイバなどの処理によって、サイズおよび／または、形状を、縮小または変更してもよい。そのようなファイバは後続の処理のために、適切な長さ（50 mm未満、または25 mm未満、さらには12 mm未満）に裁断してもよい。そのようなファイバの長さは、高度な処理を実行するため、または、強度を高めるため、0.5 mm超、または1 mm超、さらには2 mm超にしてもよい。そのようなファイバは、フィブリル化によって、より細かなファイバにするか、湿式不織布を有利に形成できるファイバにしてもよい。

20

【0041】

本発明で使用されるナノファイバは、アイランドインザシー、遠心紡糸法、エレクトロスピンニング、フィルムまたはファイバフィブリル化などの、長年用いられている技術によって作製してもよい。TeijinおよびHillsの両社は、潜在的に好適なアイランドインザシーナノファイバを販売している。（Teijinは、直径が500～700 nmのNanoFrontファイバポリエチレンテレフタレートファイバとして販売）。DienesおよびFiberRioの両社も、遠心紡糸法技術を使用してナノファイバを提供する機器を販売する。Xanofiは、ファイバと、高度せん断液分布技術を用いてファイバを作製する機器とを販売している。DuPontが製造するナノファイバ状態のポリアラミドは、高温耐性に優れる他、非常に好ましいその他の特性を示す。

30

【0042】

エレクトロスピンニングによるナノファイバの作製は、DuPontとE-Spin Technologiesが行っており、この目的に対応する機器の販売は、Elmarcoが行っている。フィルムからフィブリル化されたナノファイバは、

【特許文献5】～

【特許文献3】に開示されており、その開示内容全体を本明細書に引用して援用する。他のファイバからフィブリル化されたナノファイバは、高度なせん断処理と研磨の処理を施してもよい。フィブリル化されたセルロースから作製されたナノファイバと、アクリルファイバは、Engineered Fiber TechnologiesからEFTEC（登録商標）のブランド名で販売されている。そのようなナノファイバは何れも、ファイバを分離して湿式不織布処理を行えるようにするため、裁断および高度せん断スラリー処理を施してもよい。必要とするマイクロファイバが存在する場合、そのようなせん断処理が行われないこともある。

40

【0043】

フィブリル化によって作製されたナノファイバは、一般的に、典型的な方法（例えばアイランドインザシー）で当初作製されたナノファイバとは横方向のアスペクト比が異なる。そのような横方向のアスペクト比は、

50

【特許文献 1】に詳細に開示されており、本明細書に引用して援用する。そのため、好適な一実施形態において、ナノファイバの横方向のアスペクト比は、好ましくは、1.5 : 1 超であり、さらに好ましくは、3.0 : 1 超であり、よりさらに好ましくは、5.0 : 1 超である。

【0044】

そのため、アクリル樹脂、ポリエステル、およびポリオレフィン系ファイバが特に、本目的に好適であり、フィブリル化されたアクリル樹脂ファイバは潜在的に最も好適である。しかしこれは、この目的のための潜在的に好適な種類のポリマーを示すに過ぎず、本目的を可能にするポリマー材料またはポリマーブレンドの範囲を限定する意図はない。

【0045】

図 1 および 2 は、それぞれ、先述した、Celgard の膨張フィルム材料と duPont のナノファイバ不織布バッテリーセパレータ材料の典型的な構造の顕微鏡写真である。Celgard セパレータのフィルム構造は、孔径に類似性が顕著に見られ、これらすべてはフィルム押し出しによって形成されたのが明らかであり、結果的に現れた表面の離開は、どちらかと言えば均一的である。duPont のセパレータは、厳格にナノファイバのみから作製されていて、ファイバのサイズおよび直径の均一性が明白となっている。そのようなナノファイバ自体の構造が不織布であると、このセパレータの縦横両方向の全体的な引張強度は、両方向に大まかに均一であるものの、非常に低い。したがって、このような材料は均一的に取り扱う必要があり、その結果、このようなセパレータをバッテリーセルに導入する場合、全体的な強度は製造者が直面する他の困難に結びつく。それとは反対に、図 1 のセパレータは、孔部生成に同じ方向の細溝を示し（したがって、フィルムの押し出しは一方向である）、縦方向に極めて高い引張強度を示すが、残念ながら、同じ材料の横方向の引張強度は非常に低く、前述の通り、バッテリー製造において実際にバッテリーセパレータ材料として使用するには、非常に困難で適用性に疑問が残る。図 3 および 4 の顕微鏡写真に示した本発明の材料は、先行技術のこれら 2 製品の構造とは全く異なる（および下記の実施例 39 に基づく）。マイクロファイバとナノファイバの最初の組み合わせの好適な実施形態は、ポリアクリルニトリル系ファイバをフィブリル化した EFTEC（登録商標）A-010-4 であり、これには、ナノファイバおよび残存するマイクロファイバが凝集されている。その組み合わせの中に存在する、結果として得られるナノファイバは、最初のマイクロファイバのフィブリル化によって得られる結果である。これらの材料により作製される不織布シートを、図 3 および 4 に示す。例として、これらのファイバは、マイクロファイバおよびナノファイバをさらに追加できる基部材料として使用可能であり、それによって、不織布の孔径などの特性を調整することができ、または、この材料は、不織布バッテリーセパレータ自体として使用できる。マイクロファイバがさらに追加された、そのようなシートの実施例を図 5、6、および 7 に示す。アクリルマイクロ／ナノファイバの典型的な特性を以下に示す。

【0046】

10

20

30

【表 1】

アクリルマイクロ／ナノファイバ特性

密度：g／cm	1.17
引張強度：MPa	450
モジュラス：GPa	6.0
伸び：%	15
典型的ファイバ長：mm	4.5～6.5
カナダ標準湿度：ml	10～700
BET表面積：m ² ／g	50
水分率：%	<2.0
表面電荷：	陰イオン

10

【0047】

前述の通り、このようなファイバは実際に、パルプ形状で存在するので、湿式不織布作製方法への導入が促進される。

【0048】

不織布生産方法

20

次に、両材料と一緒に湿式製造プロセスに導入する前に、材料を量り分けて、両構成要素の濃度を異なるようにする。

【0049】

ハンドシートはTAPPIテスト方法T-205によって作製し、本発明にここで引用し、援用する。（基本的に、上記の通り非常に高濃度の水性溶媒に混合し、高度なせん断条件下に置くことが湿式製造方法に典型的に用いられ、ファイバは、「精製」されると記述されるように、最終的に濡れた構造体を平らな表面に置いて溶剤を蒸発させる）。様々な組み合わせによって、最終的な不織布構造を得る。この方法は、各シートに組み入れる材料の最初の量を調整することによって、異なる重量基準を適用するためのみに調整される。材料とその割合を表2に示す。

30

【0050】

図5および図6は、下記実施例39の構造に関連する。構造の類似性（大きなマイクロファイバと小さなナノファイバ）が明らかにされており、これらの顕微鏡写真から、これらの構造内ではナノファイバの量が少ないことも明らかにされている。

【0051】

ファブリックは、厚さが測定され、リチウムイオン充電式バッテリーセルに導入するため、適切な大きさと形状に裁断された。この導入前に、バッテリーセパレータファブリックのサンプルを分析および試験して、適切なバッテリーセパレータとしての性能に関して様々な特性を測定した。さらに、ここで引用して援用される

40

【特許文献4】によるバッテリーセパレータナノファイバー膜、およびCelgardのバッテリーセパレータフィルムが比較例として、該特許およびCelgard製品文献における試験で報告される。

【実施例】

【0052】

実施例36～51は、TAPPI試験法（TAPPI Test Method）T-205に基づいて実施し：Engineered Fiber Technologiesのフィブリル化されたアクリルファイバ（マイクロファイバとナノファイバの組み合わせ）であるEFTEC（登録商標）A-010-04（Base Fiberとして記載）；およびポリプロピレンとポリエチレンから作製された複合ファイバであるFibe

50

r V i s i o n s の T 4 2 6 ファイバ（2 デニール／フィラメント、5 mm 長に裁断、直径：約 17 ミクロン）（A d d e d F i b e r として記載）を使用した。シートは、室温（25℃以下）環境の下、2つの硬鋼ロール（2, 200 ポンド／リニアインチ）の間を通してカレンダー処理を実施した。実施例内の各ファイバの量、条件付き基準重量、カリパス測定値（または厚さ）、見掛密度、および孔隙率を表 4 に示す。条件付き基準重量、カリパス測定値、見掛密度、張力のテストは、本明細書に引用して援用する T A P P I T 2 2 0 によって実施する。

【0053】

セパレータの特性

【表 2】

実施例	ベースフ アイバ (%)	追加ファ イバ (%)	条件付き 基準重量	カリパス 測定値	見掛密度	孔隙率
			g/m ²	mm	g/cm ³	%
36	100	0	39.9	0.065	0.614	56.2%
37	90	10	40.2	0.067	0.600	55.6%
38	80	20	39.8	0.068	0.585	55.0%
39	70	30	39.9	0.07	0.570	54.4%
40	100	0	29.98	0.051	0.588	58.0%
41	90	10	29.89	0.053	0.564	58.2%
42	80	20	28.91	0.054	0.535	58.8%
43	70	30	30.9	0.074	0.418	66.6%
44	100	0	23.58	0.044	0.536	61.7%
45	90	10	24.8	0.046	0.539	60.1%
46	80	20	24.75	0.047	0.527	59.5%
47	70	30	24.15	0.053	0.456	63.5%
48	100	0	14.8	0.03	0.493	64.8%
49	90	10	16.6	0.036	0.461	65.8%
50	80	20	16.4	0.033	0.497	61.8%
51	70	30	16.5	0.037	0.446	64.3%

【0054】

孔隙率が高いほど、対象バッテリー内のピーク電力出力は高くなる。そのような結果に基づくと、理論的には少なくとも、個々のバッテリーからの使用可能な電力量を増やすことによって、一定のデバイス（例えばハイブリッド車）を稼働させるために必要な電力レベルを提供するために必要とするバッテリーの数を減らすことができる。そのような利点は、空気抵抗バリアにも活かされることが考えられる。本発明のセパレータの孔隙率も、ナノファイバとマイクロファイバの割合、ナノファイバのタイプ、下記に示すようなカレンダー処理などの後処理によって調整可能となる。

【0055】

バッテリーセパレータベース分析とテスト

テストプロトコルを以下に示す。孔隙率は、

【特許文献 4】に記載の方法に基づいて計算し、本明細書に引用し援用する。結果は、空気、または電解質などの非固体の物質（バッテリー内の場合）が充填されたセパレータの部分に対する割合（%）で示される。

【0056】

ガーレー透気抵抗度 (Gurley Air Resistance) の試験は、TAPPI 試験法 (TAPPI Test Method) T460 に基づいて実施され、本明細書に引用して援用する。本試験に使用する器具は、ガーレー式デンソメータ (Gurley Densometer) モデル4110である。試験を実施するため、デンソメータ内にサンプルを挿入し、固定した。シリンダー勾配は100 cc (100 ml) ラインまで上げ、自重により落下させた。100 ccの空気がサンプルを通り抜ける時間 (単位: 秒) を記録した。結果は、秒/100 ccで示され、これは100立方センチメートルの空気がセパレータを通り抜けるのに必要な時間を意味する。

【0057】

平均孔径の試験は、「自動液体ポロシメータを使用するメンブレンフィルター孔径特性の標準試験方法 (Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Porosimeter)」であるASTM E-1294に基づいて実施され、これは、毛細管流動ポロシメータを使用するASTM F 316からの自動バブルポイント方法を使用する。試験は、Porous Materials, Inc., (ニューヨーク州イサカ) により実施された。

【0058】

セパレータの透気度は、一定の容積の空気が軽圧下で標準域を抜けるのに要する時間の測定値である。この手順は、ASTM D-726-58に記載されている。

【表3】

実施例	縦方向張力 kg/c m ²	横方向張力 kg/c m ²	平均フロー孔径 ミクロン
36	94	94	0.13
37	85	85	0.13
38	67	67	0.15
39	59	59	0.20
40	88	88	0.15
41	69	69	0.18
42	51	51	0.25
43	29	29	0.62
44	74	74	0.19
45	65	65	0.23
46	56	56	0.27
47	40	40	0.69
48	52	52	
49	57	57	
50	42	42	
51	34	34	

【0059】

したがって、本発明の実施例における平均孔径は非常に小さいので、対象のバッテリーの充電回数が増えることが示される。さらに、孔径の調整は、ナノファイバとマイクロファイバ材料の割合を変更し、孔径を変更して行えることが示される。これは、先行技術にはなかった主要な利点であり、この技術によって、バッテリー製造者は、エンドユーザーの求めに応じて孔径を調整できる。したがって、セパレータは、パワーツールまたは自動車向けに設計され、再充電可能な時計用バッテリー、携帯電話、またはラップトップコンピュー

タなどとは異なる、様々な特徴を提供することができる。

【0060】

本実施例における張力特性は、縦横方向に関係なく、全方向が同一である等方性である。比較例は、縦方向（MD：machine direction）と横方向（CD：cross direction）の間の張力の大きな変動を示す。一般的に、ナノファイバベースのバッテリーセパレータはかなり脆弱である。したがって、本発明の利点の1つは引張強度であり、これにより、バッテリー製造工程が加速され、バッテリーの巻きがより強固となり、使用時の耐久性が向上する。このような縦方向の引張強度は、好ましくは、25 kg/cm超であり、より好ましくは50 kg/cm超であり、最も好ましくは、100 kg/cm超である。このような横方向の引張強度は、それよりも低く、好ましくは、10 kg/cm超であり、より好ましくは25 kg/cm超であり、最も好ましくは、50 kg/cm超である。

10

【0061】

上記の通り、カレンダー処理、およびマイクロファイバに対するナノファイバの割合を高めることにより、平均孔径は小さくなるので、前述通り、本発明の技術によって目標に応じた所定寸法が得られる。初期セパレータのシート生産は次に、カレンダー処理などと共に、製紙マシンによる処理が施された（この方法により生産は簡素であることがわかる）。

【0062】

ペーパーマシンによる生産

20

2つの材料は、ロトフォーマー（rotiformer）ペーパーマシンによる処理を受けた。1番目の実施例52では、75%のEFTec A-010-4と、25%のポリエチレンテレフタレートファイバー（PET）（0.5デニール／フィラメント；切断長：6 mm）から作製した。2番目の実施例53では、37.5%のEFTec A-010-4、37.5%のEFTec L-010-4、および25%のPETから作製した（切断長：6 mm）。ファイバ材料は、高度なせん断混合によって拡散し、水と高濃度に混合し、ロトフォーマヘッドボックスに投入して重量20グラム／m²のシートを作製し、熱風オーブンによって乾燥した。結果的に得られたロールは、カレンダー処理（325 F、2,200ポンド／リニアインチ）が施され、1枚目に、厚さが40ミクロン以下のシートが、2枚目に、厚さが30ミクロン以下のシートが得られた。収縮は、縦横方向がそれぞれ12インチのシートをオーブンに入れ、測定温度（90℃、130℃、および160℃）を安定的に1時間維持して測定した。これらの収縮は、長さの変化を、元の長さに対する割合で示している。シートの特性を下の表4に示す。

30

【0063】

【表 4】

膜の基本特性	測定単位	実施例 5 2	実施例 5 3
厚さ	μm	40	30
ガーレー (J I S)	秒	20	110
孔隙率	%	60%	55%
平均フロー孔径	μm	0.5	0.5
横方向収縮@90 C1時間	%	0	0
縦方向収縮@90 C1時間	%	0	0
横方向収縮@13 0C1時間	%	0	0
縦方向収縮@13 0C1時間	%	2	1
横方向収縮@16 0C1時間	%	1	0
縦方向収縮@16 0C1時間	%	4	2
横方向収縮@19 0C1時間	%	5	0
縦方向収縮@19 0C1時間	%	7	2
横方向強度	Kg/cm^2	70	100
縦方向強度	Kg/cm^2	190	170
伸び	%	4%	4%

10

20

【0064】

30

膜の特性

記載の通り、アクリル樹脂 (EFTec A-010-4) およびリオセル (EFTec L-010-4) の両材料とも、高温に対し非常に好適な特性を示す。例えば、現在の延伸フィルムセパレータの多くは、ポリエチレンまたはポリプロピレンから作製されており、前者は135℃で溶解し、110℃超で相当に収縮し、後者は160℃で溶解し、130℃超で相当に収縮する。業界内で知られている問題の1つに、電気自動車で使用される可能性のある大型フォーマットセルが特に挙げられており、このセルが高温に晒されてセパレータが収縮すると、電極が露出し、端部で電極同士が接触し、ショートや、爆発に至るような致命的な熱暴走が発生する恐れがある。したがって、高温でも安定性を保つセパレータがこのような状況では安全であり、セルあたりのエネルギー量が高い大型セルの使用が可能となる。セパレータの性能として、130℃、160℃、または190℃における縦横両方向の好適な収縮率は10%未満であり、さらに好ましくは6%未満であり、最も好ましくは3%未満である。さらに、セパレータは、構成要素として、高温安定性を有するリオセル、レーヨン、パラアラミド、メタアラミドなどのファイバと一緒に作製することができ、他の材料と共にシートを形成すると、収縮率を下げるができる (実施例 5 3 参照)。

40

【0065】

他の実施例では、異なるカレンダー処理条件の下で検証した。製紙は、Herty Foundation施設のRotoformerにより行い、その割合は、EFTec

50

A-010-04 アクリルナノファイバが 27%、EFTec L-010-04 リオセルナノファイバが 53%、ポリエステルファイバ（0.5 デニール／フィラメント）が 20%であった（切断長：5 mm）。これらの材料は、1,000 ガロンのハイドロパルパーに 40 分間、混合攪拌し、次に、約 0.25% のファイバ成分を同機に投入し、面密度が 15 グラム／m² のシートを作製した。このペーパーは、異なる条件下でカレンダー処理が施され、これらを以下の表 5 の実施例 56～60 に示す。

【0066】

実施例 56～60 の凡例

- 56：ロールを加熱しないことを除く、上記条件によるカレンダー処理；
 57：実施例 56 の第 2 シートと重ね合わせ、一緒にカレンダー処理されたシート；
 58：実施例 56 のシートをコピー紙のロール（重量要？）と一緒にカレンダー処理し、コピー紙から剥がす；
 59：実施例 56 のシートを第 2 パスと一緒に、同じ条件下でカレンダー処理；
 60：実施例 57 の重ね合わせは剥がして分離し、2 枚の別々のシートを得る。

【0067】

下記の実施例から、2 つのことが判明される。一番目に、2 枚のシートを重ね合わせると、ガーレー透気抵抗度は、1 枚の場合の 2 倍以上になるが、総合孔隙率は下がる。二番目に、2 回目のカレンダー処理を行うと、孔隙率は上がり、ガーレー透気抵抗度は下がる。最後に、他のシートと一緒に投入された 2 枚のシートは、ガーレー透気抵抗度と孔隙率が同時に上がった。カレンダー処理を追加すると、どの場合も引張強度は下がった。

【表 5】

実施例	条件付き基準重量	カリパス測定値	見掛密度	孔隙率	縦方向張力	横方向張力	ガーレー透気抵抗度
	g/m ²	mm	g/c m ³	%	kg/cm ²	kg/cm ²	秒
56	14.7	0.031	0.474	59.6%	155	69	38
57	30.0	0.060	0.500	57.4%	136	53	105
58	15.2	0.037	0.412	64.9%	102	44	48
59	15.1	0.036	0.419	64.2%	99	40	34
60	15.0	0.036	0.415	64.6%	94	43	40

【0068】

湿潤性試験

実施例 39 の四角片を Celgard 2320 の四角片と共に切り取り、EC：DMG：DEC が 1：1：1 の容量で混合された電解質である 1 M LiPF₆ を一滴、表面にたらした。

【0069】

5 秒後、電解質は実施例 39 の四角片に完全に吸収され、スペクトル反射率（つまり、表面の液滴の光沢面から生じる、異なるスペクトル測定値および異なる角度）は観察されなかった。それとは反対に、Celgard 2320 上の電荷質の液滴は、構造全体に

ウィッキングすることなしに5秒以上も残った。本発明材料に対するこのスペクトル反射率結果は、電解質を拡散させる処理速度を上げ、電解質をセパレータ上およびセパレータ内に均一に拡散することを確実にするので、リチウムイオンバッテリーセパレータにとって非常に好適である。電解質の拡散が不均一であると、繰り返し充電および放電することにより、デンドライトの形成が進み、セルの故障やショートに至ることが知られている。

【0070】

そのため、セパレータの表面のスペクトル反射率が、液体電解質を浸して（滴下）して5分後に均一になることが好ましく、より好ましくは2分未満、さらにより好ましくは1分未満である。さらに、セパレータが同じ方法で、同じスペクトル反射率測定値を示すように、セパレータと電解質の2つの電極からエネルギー貯蔵デバイスを作製することが望ましい。

10

【0071】

本発明のセパレータは、各測定において最大5秒であるスペクトル反射率測定値を示したので、（ほとんどの試験では、この結果の測定値は2秒以下であった）液体電解質がセパレータ全体に行き渡り、有効なウィッキング（拡散も均一である）が示された。

【0072】

他に、湿潤性測定のための示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimetry）および熱重量分析（Thermogravimetric Analysis）について試験を実施した。実施例53は、室温から1,000℃までの熱重量分析試験を行った。本試料は、1.39%の質量損失（100℃付近で停止）があり、それはセルロースナノファイバとマイクロファイバの水分損失と一致する。本材料は、約300℃までさらなる劣化が観察されなかったが、335～400℃で、酸化が始まり、質量が約60%急速に減少した。実施例53は、室温から300℃までの示差走査熱量測定も行った。100℃前後で幅広い発熱があり、これは水分の放出と一致し、250℃から始まり266℃で急激に高まった発熱があり、これはPETの融点と一致する。

20

【0073】

実施例52は、室温から1,000℃までの熱重量分析試験を行った。

【0074】

本試料は、300℃以下では質量損失がほとんど見られず、335℃で質量損失が始まり、400℃までに約40%の質量損失が見られた。実施例52は、室温から300℃までの示差走査熱量測定も行った。室温から266℃の急激な発熱までは、ほぼ何の兆候も見られなかったが、250℃で始まったこの発熱PETの融点と一致する。つまり、曲線は、PETマイクロファイバの融点以外の兆候を示さなかった。

30

【0075】

バッテリー形成と、実際のバッテリーテスト結果

図7は、外部ハウジング12を有する典型的なバッテリー10の構造を示し、このハウジングは、他のすべての構成要素を含み、強固に密閉され、セル内部への環境汚染と、セル内部からの電解質の漏出を防止する。したがって、アノード14は、カソード16と対になって提供され、これらの間には、少なくとも1つのバッテリーセパレータ18が設けられる。電解質20は、密閉前にセルに追加され、必要なイオン生成を行う。したがって、セパレータ18は、アノード14とカソード16が接触することを防止し、電解質20を通じた選択されたイオンの移動を可能にする。バッテリーセルの一般的な形式は、この構造についての記述にしたがうが、バッテリーセル自体のサイズおよび構造に応じて、各内部構成要素の構造体のサイズおよび形状が異なる。このような状況の下、実質的に円形固体構成要素であるボタンバッテリーを作製し、そのようなセル内でのセパレータの効果を試験した。

40

【0076】

その目的のため、最初に、対称リチウム箔／セパレータ／リチウム箔2016コインセ

50

ルを作製し、次に、非対称不斉炭素電極／セパレータ／リチウム箔2016コインセルを作製し、セパレータの電気的特質と電気抵抗を試験した。試験は、Georgia Institute of Technology School of Materials Science and EngineeringのNanotechnology Laboratoryで実施された。

【0077】

対称のリチウム／セパレータ／リチウム2016コインセルは、5／8インチ円形部分を選択したセパレータから切り出され、アルゴンが満たされたグローブボックスの70℃の真空チャンバ内で約12時間、乾燥され、以下の通りに組み立てられた：(a) 対称リチウム箔／セパレータ／リチウム箔2016コインセル；および(b) 非対称炭素電極／セパレータ／リチウム箔2016コインセル。

10

【0078】

使用された電解質は、1 M LiPF₆ (EC：DMC：DECが容積ベースで1：1：1の割合で混合)である。

【0079】

リチウム箔は、厚さが0.45 mmになるようロール圧延され、1層または2層のセパレータがこの研究で使用された。Celgard 2325セパレータも、比較試験に使用された。

【0080】

2日間保管した後、0.01 Hz～100 kHzの周波数範囲で、定電位電気化学的インピーダンス分光法(EIS)測定を、組み立てた2つの電極Li／セパレータ／Liコインセルのそれぞれに対して実施した。

20

【0081】

各セルは、全抵抗に対し、以下の要素を含んでいた：(i) 電解質／セパレータ内でLiイオンを移動(ii) 各Li電極の固体電解質インターフェーズ(SEI)層内をLiイオンが移動(iii) Li／セル／コンタクト内を電子が移動。これらの抵抗成分の内、(iii) 電子の移動は通常は無視され、(i) 電解質内のLiイオンの移動は、それらの高い固有振動数のため、現在の振動数領域内では半円ではない。

【0082】

(i) 電解質／セパレータ内のLiイオン移動に主な関心が持たれているので、それに関連するナイキスト線図の高振動数領域に注意が向けられた。セパレータ全域のイオン移動の全抵抗は、複素インピーダンスの想像上の成分がゼロになる高振動数の、全抵抗Zの実数部の値に近似する。前述の通り、インタフェースと電極の電気抵抗は、イオン抵抗よりもかなり小さく、無視できる。

30

【0083】

さらなるバッテリー製品および試験

追加のパウチセルバッテリーを以下の通り組み立てた：標準携帯電話バッテリー電極の皮膜重量は約2.5 mAh/cm²である。電極は試験手順のために作製され、電極の皮膜重量は4 mAh/cm² (NCA)であり、セパレータの能力的限界は、速度能力に関して、標準を上回るものであることが示された。各セパレータタイプの1つのセル(手製)はCelgard 2325(下記実施例54)および実施例53(下記実施例55)によって作製された。電極は、被覆、カレンダー処理、乾燥、タブによる溶接、ラミネートパッケージの処理が施され、1 M Li塩と一緒に標準バッテリー溶解電解質に充填され、密閉された。セルは、放電容量をC/10、C/4、C/2、およびCレートの、それぞれのレートで、数回の放電によって試験を行い、その結果は、下の表7に示し、C/10での一番目の放電を基準とした割合で示した。実施例54のC/10の特定の放電容量は、141 mAh/gであり、実施例55は、145 mAh/gであった。

40

【0084】

パウチバッテリー測定

50

【表 6】

割合	実施例 5 4	実施例 5 5
C / 1 0	1 0 0 . 3 %	1 0 1 . 3 %
C / 4	9 5 . 5 %	9 8 . 3 %
C / 2	6 9 . 5 %	8 8 . 7 %
C	3 6 . 4 %	5 7 . 1 %

【0085】

これらの実施例からも分かるように、本発明のセパレータを使用して作製したバッテリーは、高速で高い放電容量を示し、C / 4での利点は小さいが、C / 2およびCのレートでは、利点はより大きく有意であった。

10

【0086】

本発明の範囲内におけるいくつかの修正は、本発明の精神から逸脱することなく、通常の当業者によって行うことができることを理解されたい。したがって、本発明は追加された請求項の範囲によって、先行技術が許容できる範囲でより広義に、必要であれば仕様の観点から定義されることが望まれる。

【図 3】

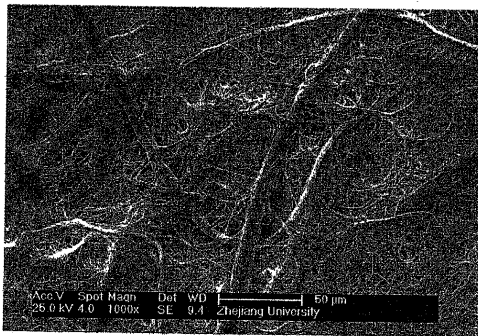


FIG. 3

【図 5】

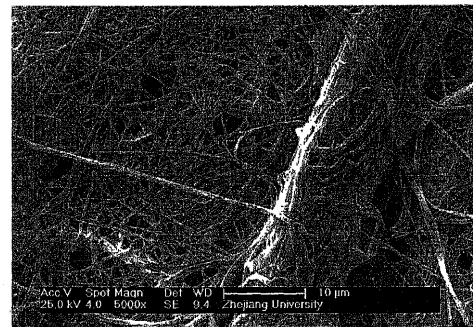


FIG. 5

【図 4】

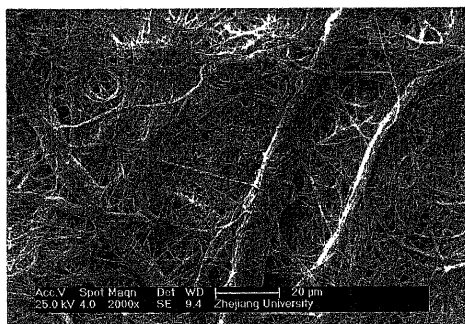


FIG. 4

【図 6】

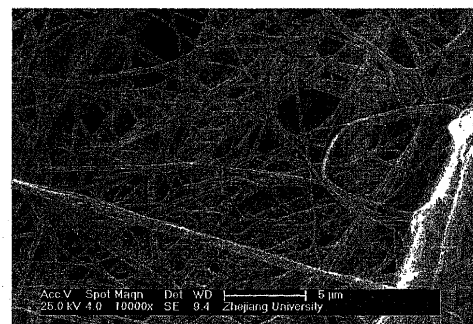
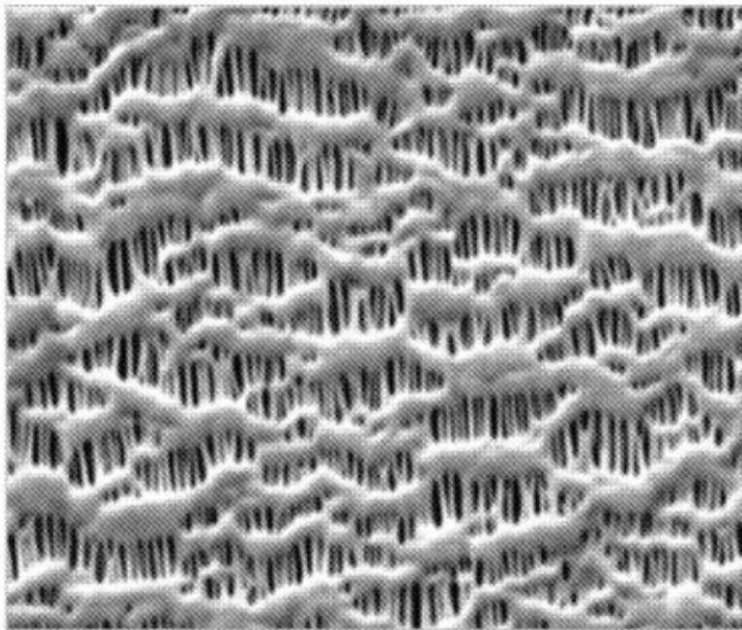


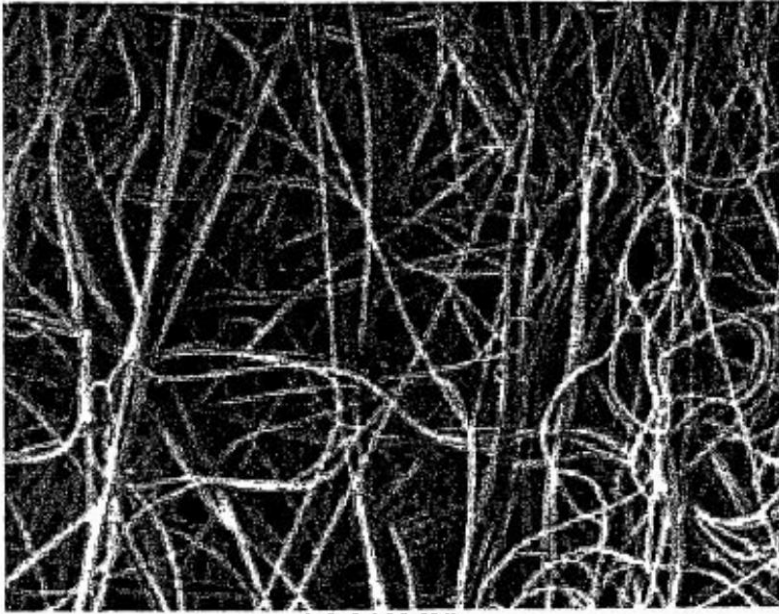
FIG. 6

【 図 1 】



(先行技術)

【図 2】



(先行技術)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/071064
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 2/14 (2014.01) USPC - 429/129 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) IPC(8) - H01M 2/14, 16 (2014.01) USPC - 429/129, 142, 144, 247 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched CPC - H01M 2/162, 1606, 10/24; Y02E 60/12 (2014.02) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatBase, Google Patents, Google Scholar		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010/0092853 A1 (ITO et al) 15 April 2010 (15.04.2010) entire document	1-21
Y	US 7,897,248 B2 (BARRERA et al) 01 March 2011 (01.03.2011) entire document	1-21
Y	US 8,097,366 B2 (HARADA et al) 17 January 2012 (17.01.2012) entire document	3, 5, 17
Y	US 2,971,877 A (ARLETER) 14 February 1961 (14.02.1961) entire document	13
A	US 2007/0196401 A1 (NARUSE et al) 23 August 2007 (23.08.2007) entire document	1-21
A	US 7,918,913 B2 (KALAYCI et al) 05 April 2011 (05.04.2011) entire document	1-21
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.		
* 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 March 2014		Date of mailing of the international search report 18 APR 2014
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

(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

Fターム(参考) 4L055 AF09 AF46 AF47 BE02 CD01 CD03 EA08 EA15 EA16 EA20
EA25 GA01
5E078 AA05 AB02 AB06 CA08 CA09 CA18 CA19 CA20 ZA02
5H021 BB01 BB02 BB05 BB07 BB08 BB13 BB19 CC01 CC02 EE02
EE06 EE24 HH01 HH03 HH05 HH06