

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2010年3月11日(11.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2010/027063 A1

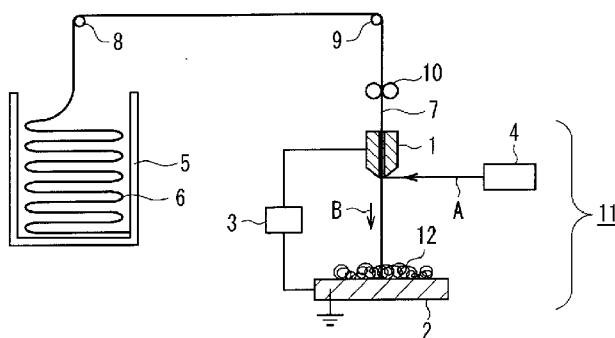
- (51) 国際特許分類:  
D04H 3/02 (2006.01) D04H 3/14 (2006.01)  
D01D 5/08 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)  
D01F 8/06 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)  
D01F 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065535
- (22) 国際出願日: 2009年9月4日(04.09.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-227205 2008年9月4日(04.09.2008) JP  
特願 2009-030132 2009年2月12日(12.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイワボウホールディングス株式会社(DAIWABO HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号 Osaka (JP). ダイワボウポリテック株式会社(DAIWABO POLYTEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上笹利夫 (KAMISASA Toshio).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ(IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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,

[続葉有]

(54) Title: FIBROUS MASS, COMPOSITE OF CONDUCTIVE SUBSTRATE WITH FIBROUS MASS, AND PROCESSES FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 繊維集合物、導電性基材と繊維集合物との複合体及びそれらの製造方法

[図1]



(57) Abstract: A fibrous mass obtained by applying a voltage between a feeding-side electrode and a receiving-side electrode to give charges to a resin in a molten state, electro-spinning the charged resin to thereby elongate the resin and obtain an ultrafine composite fiber, and stacking the ultrafine fiber. The ultrafine composite fiber comprises a composite fiber which is constituted of at least two polymers and is of at least one type selected from the sea-island type and the core-sheath type, in terms of type determined from fiber section. At least one component selected from the island component and the core component has a volume resistivity of  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  or lower, and at least one component selected from the sea component and the sheath component has a volume resistivity exceeding  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ . The ultrafine composite fiber is thus obtained through electro-spinning without using water or a solvent as a spinning dope. The ultrafine composite fiber is stacked to obtain the fibrous mass. Also provided are: a composite of a conductive substrate with the fibrous mass; and processes for producing the fibrous mass and the composite.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/027063 A1



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))

---

本発明は、供給側電極と捕集側電極間に電圧をかけ、熔融状態の樹脂に電荷を与えてエレクトロスピンニング(electro spinning)することにより伸長させて極細複合繊維とし、集積して得られる繊維集合物であって、前記極細複合繊維は、少なくとも2成分のポリマーを含み、繊維断面からみて、海島型及び芯鞘型から選ばれる少なくとも一つのタイプの複合繊維を含み、島成分及び芯成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ海成分及び鞘成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ を超えるものである。これにより、紡糸液として水や溶媒を使用することなく、エレクトロスピンニングして極細複合繊維とし、これを集積した繊維集合物、導電性基材と繊維集合物との複合体及びそれらの製造方法を提供する。

## 明 細 書

発明の名称：

繊維集合物、導電性基材と繊維集合物との複合体及びそれらの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、エレクトロスピニング法（静電紡糸法、electro spinning）を用いた繊維集合物、導電性基材と繊維集合物との複合体及びそれらの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来からポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル繊維、ナイロン等のポリアミド繊維、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン繊維等の合成繊維は、一般的に熔融紡糸法により製造されている。また、ナノファイバー等の極細繊維は、海島繊維の海成分を溶剤により除去して島成分をナノファイバー化することにより得ることが知られている（特許文献1）。これらの極細繊維は、細い繊維径を有し、それを用いた熱接着不織布は衣料用材料や自動車用部材等として好適に使用されている。例えば、特許文献2はナノファイバーからなる熱接着不織布を開示しており、島成分に異なる2種の島成分を用いた海島繊維の海成分を脱離除去し、2種の島成分を熱接着して不織布を得ることを提案している。しかしながら紡糸後或いは不織布化後に多量の海成分を溶剤により除去する必要があり、処理が煩雑なうえコスト的にも不利である。

[0003] 一方、極細繊維を得る他の方法としては、例えば、特許文献3に記載のような、高分子溶液又は高分子融液に高電圧を作用させて極細繊維を紡糸するエレクトロスピニング法が知られている。エレクトロスピニング法は、海成分の除去や廃棄等の問題もなく、処理も簡便でありコスト的にも有利と言える。また、エレクトロスピニング法は、その原料供給手段から溶液法と熔融法が知られている。溶液法は、原料樹脂を分散させた水溶液、或いは流動性のある原料樹脂液を供給し、原料樹脂に電荷を与えて帯電させ、電気引力に

より繊維化する方法である。一方、熔融法は、固体状の原料樹脂成形物を供給し、原料樹脂に電荷を与えて帯電させ、加熱熔融させて、電気引力により伸長させて繊維化する方法である。

[0004] また、従来の電池用の電極板とセパレータは、それぞれが個別に生産され、その後、複数枚が重ねられ、電池内に組み込まれて用いられていた。電極板とセパレータが重ねられただけ（未固定）の状態では、セパレータそれ自体が薄いため、電池への組込工程において、電極板とセパレータにズレやシワが生じるといった問題があった。また、これらのズレやシワを軽減するため、組込工程中のラインテンションを、引張強力の低いセパレータに合わせて設定しなければならず、生産速度が遅くなるという問題もあった。

[0005] さらに、電極板とセパレータを一体化したものも提案されているが、いずれも電極板とセパレータを個別に生産し、その後、接着剤や熱処理等で一体化したもの（特許文献4及び5）であり、電極板とセパレータを貼り合わせる工程が存在し、ズレやシワを抑制するには至っていない。そして、個別に生産された後に一体化されているため、剥離しやすいものであった。

[0006] そして、近年では、溶液法のエレクトロスピニング法を用いて電池用セパレータを製造することも検討されているが（特許文献6）、1成分のポリマーを繊維化し、セパレータを得るに止まっており、熱処理時に大きく収縮するという問題があった。特に溶液法のエレクトロスピニング法では、紡糸工程中で用いられる水や溶媒が繊維に残留し、製品に悪影響を及ぼすという問題もあった。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2004-162244号公報  
特許文献2：特開2008-088590号公報  
特許文献3：特開2007-239114号公報  
特許文献4：特開2003-109654号公報  
特許文献5：特開2003-163033号公報

特許文献6：特開2006-092829号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 上記のような原料供給の性質から、溶液法のエレクトロスピンニングにより海島型及び／又は芯鞘型複合繊維を得ることは困難である。また、熔融法によるエレクトロスピンニングにおいても、複合繊維の検討はなされていない。そして、従来から、不織布を構成する繊維の海成分又は鞘成分として、熱接着性を得る場合に用いられている例えば、エチレン-プロピレン共重合体（EP）、ポリエチレン（PE）等は、電荷を帯びにくく、難エレクトロスピンニング性である。かかる事情から、エレクトロスピンニングした不織布においては、繊維表面が難エレクトロスピンニング性の成分からなる極細複合繊維が集積した繊維集合物を得ることが困難であった。

[0009] 本発明は、上記従来の問題を解決するため、難エレクトロスピンニング性の成分と、体積固有抵抗値が所定値以下の成分とを組合せた複合樹脂成形物を用い、紡糸液として水や溶媒を使用することなくエレクトロスピンニングして極細複合繊維とし、これを集積した繊維集合物、導電性基材と繊維集合物との複合体及びそれらの製造方法を提供する。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明の繊維集合物は、供給側電極と捕集側電極間に電圧をかけ、熔融状態の樹脂に電荷を与えてエレクトロスピンニング(electro spinning)することにより伸長させて極細複合繊維とし、集積して得られる繊維集合物であって、前記極細複合繊維は、少なくとも2成分のポリマーを含み、繊維断面からみて、海島型及び芯鞘型から選ばれる少なくとも一つのタイプの複合繊維を含み、島成分及び芯成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ海成分及び鞘成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ を超えることを特徴とする。

[0011] 本発明の導電性基材と繊維集合物との複合体は、捕集側電極は導電性基材であり、前記の繊維集合物は、前記導電性基材の表面の少なくとも一部又は

全部を被覆一体化している。

[0012] 本発明の繊維集合物の製造方法は、固体状又は熔融状態の複合樹脂成形物を供給側電極に供給し、前記成形物が固体状の場合は加熱熔融し、前記供給側電極と捕集側電極間に電圧をかけ、熔融状態の樹脂に電荷を与えてエレクトロスピンニングにより伸長させて極細複合繊維とし、集積して得られる繊維集合物の製造方法であって、前記極細複合繊維は、少なくとも2成分のポリマーを含み、繊維断面からみて、海鳥型及び芯鞘型から選ばれる少なくとも一つのタイプの複合繊維を含み、島成分及び芯成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ海成分及び鞘成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ を超えることを特徴とする。

[0013] 本発明の導電性基材と繊維集合物との複合体の製造方法は、導電性基材と前記導電性基材の表面の少なくとも一部又は全部を被覆一体化した繊維集合物との複合体の製造方法であって、前記導電性基材を捕集側電極上に配置させ、固体状又は熔融状態の複合樹脂成形物を供給側電極に供給し、前記成形物が固体状の場合は加熱熔融し、前記供給側電極と捕集側電極間に電圧をかけ、熔融状態の樹脂に電荷を与えてエレクトロスピンニングにより伸長させて極細複合繊維とし、前記導電性基材の表面に集積して前記導電性基材を被覆一体化した繊維集合物とするに際し、前記極細複合繊維は、少なくとも2成分のポリマーを含み、繊維断面からみて、海鳥型及び芯鞘型から選ばれる少なくとも一つのタイプの複合繊維を含み、島成分及び芯成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ海成分及び鞘成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ を超えることを特徴とする。

### 発明の効果

[0014] 本発明は、難エレクトロスピンニング性の成分と体積固有抵抗値が所定値以下の成分とを組合せた複合樹脂成形物を、紡糸液として水や溶媒を使用することなく、エレクトロスピンニングにより極細複合繊維とし、集積して繊維集

合物を得ることができる。また、海成分及び／又は鞘成分である難エレクトロスピンニング性の成分を熱接着成分とし、極細複合繊維を熱接着させることで、引張強度、突刺強度の高い、例えば熱接着不織布等の繊維集合物を得ることができる。また、本発明の繊維集合物は、熱処理しても、複合繊維はフィルム化することがなく、繊維形状を維持している。また、本発明の繊維集合物は、一般的な不織布に比べて、熱収縮が少ない。

[0015] 本発明の導電性基材と繊維集合物との複合体は、難エレクトロスピンニング性の成分と、体積固有抵抗値が所定値以下の成分とを組合せた複合樹脂成形物を用い、エレクトロスピンニングして極細複合繊維とし、導電性基材の表面の少なくとも一部又は全部を上記極細複合繊維からなる繊維集合物で被覆一体化することにより、取り扱い性が容易で、例えば電池に組み込む際の作業効率が向上する。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明における一実施形態のエレクトロスピンニング装置の概略説明図である。

[図2]本発明における別の実施形態のエレクトロスピンニング装置の概略説明図である。

[図3]本発明の別の実施形態のエレクトロスピンニング装置の概略説明図である。

[図4]本発明のさらに別の実施形態のエレクトロスピンニング装置の概略説明図である。

[図5]本発明の別の実施形態のエレクトロスピンニング装置の概略説明図である。

[図6]本発明の一実施形態の極細複合繊維の繊維断面の概略図である。

[図7]本発明の他の一実施形態の極細複合繊維の繊維断面の概略図である。

[図8]本発明の製造例1に用いた原料複合繊維のスピンニング前の繊維断面の走査電子顕微鏡（SEM、倍率2000倍）写真である。

[図9]本発明の実施例1のスピンニング後不織布の表面の走査電子顕微鏡（SE

M、倍率1500倍)の写真である。

[図10]本発明の実施例1のエアスルードライヤー不織布の表面の走査電子顕微鏡(SEM、倍率1500倍)の写真である。

[図11]本発明の実施例1のシリンダードライヤー不織布の表面の走査電子顕微鏡(SEM、倍率1500倍)の写真である。

[図12]本発明の実施例5のスピンニング後の繊維集合体表面の走査電子顕微鏡(SEM、倍率1500倍)写真である。

[図13]本発明の実施例5のスピンニング後の導電性基材と繊維集合体との複合体断面の走査電子顕微鏡(SEM、倍率300倍)写真である。

[図14]本発明の実施例5の100℃熱処理後の繊維集合体表面の走査電子顕微鏡(SEM、倍率1500倍)写真である。

[図15]本発明の実施例5の100℃熱処理後の導電性基材と繊維集合体との複合体断面の走査電子顕微鏡(SEM、倍率300倍)写真である。

[図16]本発明の実施例5の125℃熱処理後の繊維集合体表面の走査電子顕微鏡(SEM、倍率1500倍)写真である。

[図17]本発明の実施例5の125℃熱処理後の導電性基材と繊維集合体との複合体断面の走査電子顕微鏡(SEM、倍率300倍)写真である。

[図18]本発明の実施例5の140℃熱処理後の繊維集合体表面の走査電子顕微鏡(SEM、倍率1500倍)写真である。

[図19]本発明の実施例5の140℃熱処理後の導電性基材と繊維集合体との複合体断面の走査電子顕微鏡(SEM、倍率300倍)写真である。

### 発明を実施するための形態

- [0017] 本発明の繊維集合体は、供給側電極と捕集側電極間に電圧をかけ、熔融状態の樹脂(以下、複合樹脂成形物とも記す)に電荷を与えて、エレクトロスピンニングにより伸長させて極細複合繊維とし、集積して得られる繊維集合体である。一般に、上記のような熔融エレクトロスピンニングにおいては、供給側電極を通過する際に帯電された樹脂が、捕集側電極に向かって電気引力によって高速で伸長されるため、体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ を超えるもの

は、帯電しにくいのでエレクトロスピンニングに不向きな難エレクトロスピンニング性の樹脂となる。しかし、本発明は体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の樹脂と組合せることにより、その影響力で体積固有抵抗値が高い難エレクトロスピンニング性の樹脂であってもエレクトロスピンニングにより伸長することができる。これは、複合樹脂成形物が電極間における供給側電極前及び／又は電極間で加熱溶融されるときに、例えば複合樹脂成形物となる原料繊維が一定以上の電荷を帯びるまでは、供給側電極付近で滞留し、そのとき、加熱溶融された原料繊維の先端断面において、断面形状が崩れて瞬間的にアロイ化が起こり、表面に露出した体積固有抵抗値が所定値以下の成分が帯電し、その勢いでスピニングされると推定される。

- [0018] 本発明において、複合樹脂成形物は、少なくとも2成分のポリマーを含み、そのうちの一つのポリマー成分の体積固有抵抗値は $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である（以下、第1成分とも記す）。複合樹脂成形物が供給側電極を通過する際に帯電しやすいからである。好ましくは、 $10^6 \sim 10^{14}\Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $10^7 \sim 10^{14}\Omega \cdot \text{cm}$ である。
- [0019] また、体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ を越えるような体積固有抵抗値が高いポリマーであっても、ポリマーに体積固有抵抗値が低減するようなマスターバッチの練り込み（例えば炭素や金属塩類等のフィラー類を含むマスターバッチ）や、コロナ加工、フッ素加工、エレクトレット加工等の樹脂の抵抗値を下げるような処理手法、或いは、体積固有抵抗値が下がるような油剤（例えばアニオン系界面活性剤やカチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等）等を複合樹脂表面に塗布又は浸漬するような処理手法を、単独又は複数組合せて用いることによって、エレクトロスピンニング前までに、見掛け体積固有抵抗値を下げることにより、エレクトロスピンニングに適した樹脂とすることができる。なお、樹脂の場合、体積固有抵抗は通常ASTM D-257によって測定される。
- [0020] なお、見掛け体積固有抵抗値とは、一般に樹脂で測定される体積固有抵抗（ASTM D-257）が、樹脂部分を前記処理手法で処理した試料で測

定された値を示すものである。即ち、見掛け体積固有抵抗値とは、樹脂そのものの体積固有抵抗値ではなく、処理された樹脂が持つ、体積固有抵抗値を示すものである。

[0021] 上記複合樹脂成形物における、第1成分の含有量は、10質量%以上、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上である。この範囲であれば極細複合繊維を安定して得ることができる。第1成分の配合割合が10質量%以上であれば、体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ を超える帯電しにくい樹脂を配合しても、体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の樹脂が帯電してエレクトロスピンニングされる際、その影響力により同時にエレクトロスピンニングされて伸長され、極細複合繊維が形成され得る。また、安定した複合樹脂成形物が得られるという点から、上記複合樹脂成形物における第1成分の含有量は、90質量%以下であることが好ましい。

[0022] 上記複合樹脂成形物に、例えばオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）等の体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ を越えるような帯電しにくい樹脂を配合した場合であっても、 $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の樹脂が10質量%以上配合されていれば、良好なエレクトロスピンニングができる。具体的には、オレフィンのような体積固有抵抗値が $10^{16}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の樹脂と、体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の樹脂を用いた場合、好ましい体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の樹脂の含有量は10~90質量%である。より好ましくは30~70質量%である。体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の樹脂の含有量が10質量%以上であれば、上記のように極細化しやすく、一方、90質量%以下であれば、安定した複合樹脂成形物が得られる。

[0023] 体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるポリマーとしては、特に限定されないが、例えば、エチレンビニルアルコールコポリマー（以下、EVOHとも記す）、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ナイロン、ポリウレタン等が挙げられる。中でも、高度に帯電してエレクトロスピンニングによる伸長性が大きいという点から、EVOHが好ましい。上記EVOHの体積固有抵抗値は、好ましくは $10^6 \sim 10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは10

$7 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらにより好ましくは  $10^{7.5} \sim 10^{8.5} \Omega \cdot \text{cm}$  である。

- [0024] 上記EVOHは、エチレン酢酸ビニル共重合体を鹼化して得られる。上記EVOHにおけるエチレンの含有量は特に限定されないが、一般的には29～47モル(mol)%である。市販品としては、クラレ社製商品名“エバール”、日本合成化学工業社製商品名“ソアノール”等があり、本発明ではこれらの市販品を使用できる。また、EVOHの融点は、それに含まれるエチレンとビニルアルコールの含有量により異なり、例えば、エチレンを38モル%含む場合は、融点が171℃である。また、上記複合樹脂組成物に含まれる他の成分との組合せにより、エチレンの含有量が異なるEVOHを適宜選択して用いてもよい。
- [0025] 上記第1成分は、体積固有抵抗値が $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であればよく、特に限定されないが、融点が100～300℃であることが好ましく、120～200℃であることがさらに好ましい。
- [0026] 本発明において、複合樹脂成形物は、上記第1成分に加えて、体積固有抵抗値が $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えるポリマー成分を含む(以下、第2成分と記す)。第2成分としては、体積固有抵抗値が $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えるポリマー成分であればよく、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、ポリスチレン、エチレン-プロピレンコポリマー等が挙げられる。中でも、熱接着性の点から、ポリエチレン、エチレン-プロピレンコポリマー等が好ましい。なお、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、並びに、ポリプロピレンのホモポリマー及びコポリマーの融点は、それぞれ、98～115℃、130～137℃、160～175℃及び150～175℃である(旭化成アミダス社「プラスチック」編集部編、「プラスチック・データブック」1999年12月1日発行、工業調査会、7頁及び8頁)。
- [0027] また、第2成分としては、融点が70～180℃であるポリマー成分を用いることが好ましい。第2成分として融点が70℃以上のポリマー成分を用いると、極細複合繊維を安定して得やすく、融点が180℃以下のポリマー

成分を用いると、供給側電極前及び／又は電極間で加熱溶融させる際に、原料繊維の先端断面において、断面形状が崩れて瞬間的にアロイ化が起こりやすく、第1成分が繊維表面に露出しやすくなり、良好なエレクトロスピンニング性が得られると推定される。さらに、繊維同士を熱接着する場合には、低融点であることにより良好な接着性を得ることができる。これらの効果をより顕著に得る観点から第2成分の融点は90～160℃であることがさらに好ましく、100～140℃であることがさらに特に好ましい。

[0028] また、第2成分としては、上記第1成分より融点が10℃以上低いポリマー成分を用いることが好ましい。かかる構成であると、繊維同士を第2成分の熱融着により熱接着させ、シート状に形成することができ、引張強度、突刺強度の高い、例えば熱接着不織布等の繊維集合物を得ることができる。また、上記の繊維集合物は、熱処理を施す場合にも、島成分及び／又は芯成分の融点未満の温度で熱処理すれば、海成分及び／又は鞘成分のみが熱融着し、島成分及び／又は芯成分は繊維形状を維持することができ、フィルム化することがない。また、上記の繊維集合物は、一般的な不織布に比べて、熱収縮が少ない。これらの効果をより顕著に得る観点から第2成分は第1成分より融点が20℃以上低いポリマー成分を用いることがさらに好ましい。

[0029] ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレンコポリマー等は、汎用樹脂であり、様々なメーカーから販売されており、第1成分の融点等を考慮し、市販品から適宜に選択して用いることができる。

[0030] 本発明において、複合樹脂成形物は電荷を与えるときに溶融状態であればよい。複合樹脂成形物の供給時の状態は特に限定されないが、固体状又は溶融状態であることが好ましい。複合樹脂成形物が固体状で供給されると、少なくとも2成分のポリマーを含む極細複合繊維を容易に得ることができる。また、複合樹脂成形物が溶融状態で供給されると、複合樹脂成形物が帯電しやすくなり、少なくとも2成分のポリマーを含む極細複合繊維を容易に得ることができる。より好ましくは、複合樹脂成形物は繊維の状態である。ここで、繊維の状態とは、固体状態の繊維又はフィラメントのみならず、溶融状

態の繊維又はフィラメントをも含む。複合樹脂成形物が繊維の状態であると、極細複合繊維の断面形状は繊維状の複合樹脂成形物の断面形状と相似形状となりやすく、エレクトロスピンニングして得られる極細複合繊維の断面形状を制御しやすい。また、後述する極細複合繊維同士を熱接着させる場合には、極細複合繊維として海島型及び／又は芯鞘型複合繊維を得やすい観点から、複合樹脂成形物は、繊維断面からみて、海島型及び／又は芯鞘型複合繊維であることが好ましい。上記繊維状の複合樹脂成形物（以下、原料複合繊維とも記す）としては、モノフィラメント、モノフィラメントを複数本収束したマルチフィラメント、又はトウであることが好ましい。上記においてマルチフィラメントとはフィラメント数が2～100本のものをいい、トウとはフィラメント数が100本を超えるものをいう。中でも、エレクトロスピンニング性の点から、モノフィラメントを10～1000本収束したマルチフィラメント又はトウであることが好ましい。別の手段としては、溶融紡糸機をエレクトロスピンニング装置の前に直結し、溶融状態のフィラメントに電荷をかけてスピンニングしても良い。

[0031] 本発明において、上記複合樹脂成形物である原料複合繊維は、繊維断面からみて、海島型及び／又は芯鞘型であることが好ましい。上記第1成分が島成分及び／又は芯成分であり、第2成分が海成分及び／又は鞘成分である。さらに好ましくは、繊維断面からみて、海島型である。原料複合繊維が海島型であると、島成分が分散して存在することにより、供給側電極前及び／又は電極間で加熱溶融させる際に、原料繊維の先端断面において、断面形状が崩れて瞬間的にアロイ化が起こりやすく、第1成分が繊維表面に露出しやすくなり、良好なエレクトロスピンニング性が得られると推定される。この効果を顕著に得る観点から、海島型の原料複合繊維において、海島型原料複合繊維1本あたりの島成分のセグメント数は、15～70であることがさらに好ましい。

[0032] 本発明において、上記複合樹脂成形物は、電極間における供給側電極前及び／又は電極間で加熱溶融され、エレクトロスピンニングにより伸長して極細

複合繊維となる。上記極細複合繊維は、繊維断面からみて、海島型及び／又は芯鞘型複合繊維を含む。上記極細複合繊維は、複合樹脂成形物をエレクトロスピンニングにより伸長させる工程において、断面形状がアロイ形状、或いは海成分（鞘成分）と島成分（芯成分）とが逆転した形状となる場合がある。この場合でも本発明の極細複合繊維は、繊維断面からみて、海島型及び／又は芯鞘型複合繊維を10質量%以上含む。好ましくは、極細複合繊維は海島型及び／又は芯鞘型複合繊維を50質量%以上含み、より好ましくは、極細複合繊維は海島型及び／又は芯鞘型複合繊維100質量%からなる。また、極細複合繊維に含まれる海島型及び／又は芯鞘型複合繊維は、多角形、楕円、不定形等の異形状状であってよい。さらに、原料複合繊維がマルチフィラメント又はトウである場合、マルチフィラメント又はトウが1つの繊維となったような断面形状の極細繊維となる場合がある。本発明でいう海島型及び／又は芯鞘型複合繊維は、このような断面形状の極細繊維も含む。例えば、原料複合繊維として芯鞘型複合繊維を600本集束したトウを用いた場合、見かけ上、島成分のセグメント数が600である海島型複合繊維が得られる場合がある。なお、上記第1成分は島成分及び／又は芯成分となり、上記第2成分は海成分及び／又は鞘成分となる。上記極細複合繊維における、島成分及び／又は芯成分の含有量は、10質量%以上、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上である。また、上記極細複合繊維において、海成分及び／又は鞘成分の融点は前記島成分及び／又は芯成分の融点より10℃以上低いことが好ましく、後の熱処理において極細複合繊維が互いに容易に熱接着できる。図6に海島型複合繊維の概略断面図を示し、図7に芯鞘型複合繊維の概略断面図を示している。

[0033] 本発明においては、電極間の供給側電極と捕集側電極との間に電圧を印加する。好ましい印加電圧は、20～100kVであり、さらに好ましくは30～50kVである。電圧が20kV以上であれば、雰囲気中の空間（電極間）において電極間の抵抗が少なく、電子の流れもよく、樹脂が帯電しやすくなる。また、100kV以下であれば、電極間でスパークがおこらず、樹

脂に引火する恐れもない。

[0034] そして、極間距離は2～25 cmが好ましく、さらに好ましくは5～20 cmである。極間距離が2 cm以上であれば、電極間でスパークが起こらず、樹脂に引火する恐れもない。また、25 cm以下であれば、電極間の抵抗が高くなく、電子の流れも悪くならず、樹脂が帯電しやすくなる。

[0035] 供給側電極に供給する際に、複合樹脂成形物は固体状態又は熔融状態で供給してよい。例えば繊維の状態（原料複合繊維）で供給される。複合樹脂成形物が固体状の場合には、例えば、ガイドロールを用いて供給してよい。一方供給側電極を通過する際には、加熱して熔融状又は半熔融（軟化）状の複合樹脂成形物であってもよい。また、複合樹脂成形物が熔融状態の場合には、例えば、自重、供給上流からの押圧、高圧気流の噴射により供給することができる。なかでも、熔融度合いを調整し易い観点から、熔融紡糸機をエレクトロスピンニング装置の前に設け、熔融紡糸機から押し出される樹脂の押圧で熔融状態の複合樹脂成形物を供給することが好ましい。

[0036] 供給側電極を通過した直後の複合樹脂成形物（例えば原料複合繊維）に、例えばレーザー光線や近赤外線を照射し、複合樹脂成形物を加熱熔融する。ここで、複合樹脂成形物は、繊維断面からみて、海島型及び／又は芯鞘型複合繊維であることが好ましい。複合樹脂成形物を熔融状態で供給する場合、又は固体状の複合樹脂成形物を供給し、予め複合樹脂成形物を熔融状又は半熔融状とした場合でも、加えて電極間で加熱熔融することにより、複合樹脂成形物を低粘度化することができ、伸長性を高くすることができる。ここでは、レーザー光線を照射する場合を例に挙げて説明する。レーザー光線には、YAGレーザー、炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）レーザー、アルゴンレーザー、エキシマレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー等の光源から発生されるレーザー光線が含まれる。これらのレーザー光線のうち、電源効率が高く、複合繊維の熔融性が高い点から、炭酸ガスレーザーによるレーザー光線が好ましい。レーザー光線の波長は、例えば、200 nm～20 μm、好ましくは500 nm～18 μm、さらに好ましくは1～16 μm、さらに特に好ましくは5～15 μmである。レーザー

光線の照射方法は、特に限定されないが、例えば、スポット状レーザ光線を照射する方法、或いは、レーザ光線を反射板に反射させ、その反射板を制御して、線状又は平面状に照射する方法が挙げられる。中でも、原料複合繊維に対して、局所的に照射できる点から、スポット状にレーザ光線を照射する方法が好ましい。このスポット状レーザ光線を原料複合繊維に照射するビーム径の大きさは、原料複合繊維の形状に応じて選択できる。具体的なビーム径は、例えば、線状体樹脂（例えば、モノフィラメント、マルチフィラメント、トウ等）の場合、線状体樹脂の平均径よりも大きい径であればよく、例えば、0.5～30mm、好ましくは1～20mm、さらに好ましくは2～15mm、さらに特に好ましくは3～10mm程度である。線状体樹脂の平均径とビーム径との比率は、線状体樹脂の平均径に対して、1～100倍程度のビーム径であってもよく、好ましくは2～50倍、さらに好ましくは3～30倍、さらに特に好ましくは5～20倍程度のビーム径である。

[0037] そして供給側電極通過後にレーザ光線を照射し、複合樹脂成形物を加熱溶融する場合、供給側電極における樹脂成形物が出る側の端部と、樹脂成形物におけるレーザ光線が照射される部位の距離は1～6mmが好ましい。より好ましくは2～4mmである。距離が1mm以上であれば、レーザ光線照射部が電極に近すぎず、電極の温度が高くならず、樹脂分解が起こらない。一方、6mm以下であれば、供給側電極通過時に帯電した樹脂成形物の帯電量が減衰せず、そこをレーザ光線で加熱溶融すると溶融状体の樹脂が捕集側電極に向かって伸長しやすい。

[0038] 複合樹脂成形物を伸長可能な程度に溶融するために必要なレーザ光線の出力は、複合樹脂成形物を構成する第1成分の融点以上であり、かつ複合樹脂成形物を構成するいずれかの樹脂が発火又は分解しない温度となる範囲に制御すればよい。要は、複合樹脂成形物が粘性を有する状態になればよい。複合樹脂成形物に粘性を持たせるように加熱する温度は、複合樹脂成形物の供給速度、レーザ光線の出力、レーザと複合樹脂成形物間の距離、複合樹脂成形物の太さによって、変わってくるが、例えばレーザ光線の場合の加熱温度

は、好ましくは $160\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ である。 $160^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱温度であれば、加熱する熱量が十分なため溶融が良好となって粘性を持ちやすく極細化しやすい。また、 $1200^{\circ}\text{C}$ 以下であれば、樹脂が発火又は分解せず、樹脂の繊維化が良好となる。また、具体的なレーザ光線の出力は、用いる複合樹脂成形物の物性値（融点）、形状、太さ、供給速度等に応じて適宜選択できるが、例えば、 $3\sim 100\text{mA}$ 、好ましくは $3\sim 50\text{mA}$ 、さらに好ましくは $6\sim 40\text{mA}$ 程度である。レーザ光線の出力が $3\text{mA}$ 未満であると、樹脂を溶融状態にするためのレーザ光線の照射条件は、複合樹脂成形物の融点に基いて制御してもよいが、複合樹脂成形物が径の小さな線状体であり、高電圧が付与される場合には、簡便性の点から、レーザ光線の出力により制御することが好ましい。レーザ光線は、複合樹脂成形物の周囲から1箇所又は複数箇所から照射してもよい。

[0039] 伸長可能な程度に溶融された複合樹脂成形物は、電気引力とともに捕集側電極に伸長され、極細複合繊維となる。このときの伸長倍率は $100\sim 1000$ 倍、好ましくは $200\sim 800$ 倍、さらに好ましくは $300\sim 500$ 倍程度である。この伸長倍率で伸ばされることにより、極細繊維化される。本発明において、上記極細複合繊維の繊維径は、好ましくは $0.3\sim 10\mu\text{m}$ である。より好ましくは $0.8\sim 5\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは、 $3\mu\text{m}$ 以下、さらに特に好ましくは、 $1\mu\text{m}$ 以下である。

[0040] ここで、繊維径は円形繊維の場合は繊維の直径より求める。繊維断面から又は繊維側面から、繊維径（直径）を計測する。また、多角形、楕円、中空、C型、Y型、X型、不定形等の異形断面繊維においては、繊維断面形状を同じ面積を持つ円形と仮定しその直径を計測することにより繊維径を求める。よって、異形断面繊維の場合は繊維側面より繊維径を求めることはできない。

[0041] 上記極細複合繊維を捕集側電極に集積して繊維集合物を得る。繊維集合物は捕集側電極に集積したものを直接採取してもよいし、捕集側電極がコンベア形状をなしており、連続的に集積する位置を移動させることにより、シー

ト状の繊維集合物を連続して作製できるようにしてもよい。また、繊維集合物の別の採取方法としては、捕集側電極上に、金属メッシュや織布、不織布、紙等を配置し、そのシート状物の上に極細複合繊維を集積させることにより、積層構造の繊維集合物を得ることができる。さらに、カートリッジ型のフィルター等、ある程度厚みをもつ物品のようにシート型でないものに集積させてもよい。

- [0042] 集積させる対象物は、アースを取り、捕集側電極と電位差をなくすことが好ましい。ただし、生産上特に問題がなければ、別段アースをとる必要性はなく、捕集側電極から若干浮いた状態で対象物を保持してもよい。
- [0043] 上記繊維集合物において、極細複合繊維同士は熱接着していることが好ましい。極細複合繊維の熱接着は、特に限定されないが、下記のような熱処理で行うことができる。
- [0044] 上記繊維集合物は、鞘成分及び／又は海成分の熱融着により極細複合繊維同士が熱接着し、シート状に形成されていることが好ましい。例えば、島成分及び／又は芯成分の融点以下の温度で熱処理することで、上記鞘成分及び／又は海成分を熱融着させ、極細複合繊維同士が熱接着した熱接着不織布を得ることができる。熱処理としては、特に限定されないが、例えばエアスルードライヤー（熱風通気方式）やシリンダードライヤー（熱板圧着方式）等による乾燥方式が挙げられる。また、熱収縮率の点から、上記乾燥において、乾燥温度は70～180℃、乾燥時間は5秒～30分であることが好ましい。
- [0045] 上記熱接着不織布の目付は、好ましくは0.5～200g/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは1.0～150g/m<sup>2</sup>である。0.5g/m<sup>2</sup>以上であれば、ウェブの破断が発生せず、一方、150g/m<sup>2</sup>以下であれば、捕集が安定的になる。ここで、不織布の目付とは、JIS L 1906（2000）に準じて測定したものをいう。
- [0046] 上記熱接着不織布の厚みは、好ましくは1～300μmであり、より好ましくは5～200μmである。1μm以上であれば、ウェブの破断が発生せ

ず、一方、 $300\mu\text{m}$ 以下であれば、捕集が安定する。ここで、不織布の厚みとは、JIS B 7502に準じて測定したものをいう。

[0047] 上記熱接着不織布の熱収縮率は、好ましくは $5.0\%$ 以下であり、より好ましくは $3.0\%$ 以下である。 $5.0\%$ 以下であれば、熱処理の際に寸法安定性がよく、取り扱い易い。ここで、不織布の熱収縮率とは、JIS L 1906 5.9.1に準じて測定したものをいう。なお、水流交絡不織布やニードルパンチ不織布等の一般の不織布は、熱処理時に $6\sim 10\%$ 程度の熱収縮が生じ易い。これと比較して、本発明の熱接着不織布は、熱収縮率が小さく、取り扱い性に優れる。

[0048] 上記熱接着不織布の引張強度は、好ましくは $10\text{N}/5\text{cm}$ 以上であり、より好ましくは $20\text{N}/5\text{cm}$ 以上である。 $10\text{N}/5\text{cm}$ 以上であれば、不織布を加工する際のラインテンション等で破断することがなく、取り扱い性に優れる。ここで、不織布の引張強度とは、JIS L 1096 6.12.1（ストリップ法）に準じて測定したものをいう。

[0049] 上記熱接着不織布の突刺強度は、好ましくは $50\text{gf}$ 以上であり、より好ましくは $100\text{gf}$ 以上である。 $50\text{gf}$ 以上であれば、突刺強度を必要とする分野、例えば、電池用セパレータ、包装材料等に好適に用いることができる。ここで、不織布の突刺強度とは、不織布を、 $25\text{mm}\phi$ の固定枠にセットし、先端部半径 $1\text{mm}\phi$ の突刺針を $100\text{mm}/\text{分}$ で突刺し、不織布に穴等の欠陥が生じた時の荷重： $\text{gf}$ を測定したものをいう。

[0050] 上記熱接着不織布の透気度は、好ましくは $0.1\sim 20\text{s}/100\text{cc}$ であり、より好ましくは $0.2\sim 150\text{s}/100\text{cc}$ である。透気度が $0.1\sim 20\text{s}/100\text{cc}$ の範囲であれば、透気度を必要とする分野、例えば、フィルター、マスク等に好適に用いることができる。ここで、不織布の透気度とは、JIS P 8117に準じて測定したものをいう。

[0051] 上記熱接着不織布において、極細複合繊維は繊維形状を維持し、互いの極細複合繊維間で微細孔を構成していることが好ましい。上記微細孔の平均孔径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下であ

る。上記平均孔径  $10\ \mu\text{m}$  以下であれば、フィルター、電池用セパレータとして好適に用いることができる。また、上記微細孔の最大孔径は、 $10\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。平均孔径が小さすぎると、例えば電池用セパレータとして使用したときイオンの移動性が悪くなり、平均孔径が大きすぎるとイオンの移動性が大きすぎるので不適當である。ここで、平均孔径(mean flow pore diameter)及び最大孔径(bubble point pore diameter)は、ASTM F 316 86 に準じて、バブルポイント法によって測定したものをいう。

[0052] 上記のように、本発明の熱接着不織布は、引張強度及び突刺強度に優れている。また、熱接着不織布において、極細複合繊維は繊維形状を維持している。さらに、本発明の熱接着不織布は、熱収縮も少ない。よって、本発明の熱接着不織布は、フィルターやリチウムイオン電池等の電池セパレータとして極めて有用である。

[0053] 本発明の導電性基材と繊維集合物との複合体（以下、単に複合体ともいう。）は、導電性基材を捕集側電極上に配置させ、その表面にエレクトロスピニングにより極細複合繊維を集積し、上記導電性基材の表面に上記極細複合繊維からなる繊維集合物を被覆一体化する。

[0054] 上記導電性基材としては、金属、金属酸化物、炭素、グラファイト、金属箔表面に導電性物質を固定した電池用電極等、エレクトロスピニングの際に捕集側電極上に配置させて使用できるものであればよく、特に限定されない。その形状は、箔、シート、プレート、メッシュ、線等のようなものでもよい。

[0055] 上記繊維集合物を電池用セパレータとして用いる場合は、上記第1成分の融点が  $100\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  であり、上記第2成分の融点が  $70\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  の範囲であり、かつ上記第2成分は上記第1成分より融点が  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上低いことが好ましい。これは、万一、電池内における化学反応が活発化し、暴走反応が生じたとき、先ず第2成分が溶融して繊維間の微多孔の隙間を埋めることにより暴走反応を抑制するためである。この作用機能からすると、第1成分は例えば融点が  $171\text{ }^{\circ}\text{C}$  のEVOHを使用し、第2成分は融点が  $120\sim 1$

60°Cのオレフィンポリマーを使用することが好ましい。

[0056] 次に、本発明の繊維集合物の製造方法について図面を用いて説明する。図1は、本発明における一実施例のエレクトロスピンニング装置の概略説明図である。このエレクトロスピンニング装置11は、供給側電極1と捕集側電極2との間に電圧発生装置3から電圧を印加し、供給側電極1の直下にレーザ照射装置4から矢印Aに沿ってレーザ光線を照射する。原料複合繊維7は、容器5に入れられた繊維堆積物6から引き出され、ガイド8、9を通過し、供給ローラ10からエレクトロスピンニング装置11に供給される。原料複合繊維は、ポビンに巻き取られた糸巻体から供給してもよい。原料複合繊維7は供給側電極を通過する際帯電する。この帯電状態で、供給側電極1の直下でレーザ照射装置4から矢印Aに沿ってレーザ光線が照射されることにより、原料複合繊維7は加熱溶融され、電気引力とともに捕集側電極に伸長される。このとき原料複合繊維7は矢印B方向に伸長して極細化し、極細複合繊維となる。12は極細複合繊維が集積した繊維集合物である。

[0057] 図2は、本発明における別の実施例のエレクトロスピンニング装置の概略説明図である。このエレクトロスピンニング装置20は、ポリイミド樹脂板23に取り付けた供給側電極21に高電圧端子22から電圧を印加する。供給側電極はニードル状が好ましい。ニードル状電極において、好ましいニードル長さは5~30mmである。さらに好ましいニードル長さは10~20mmである。ニードル長さが5mmを下回ると原料複合繊維の押し出す方向性が定まらず、レーザ光線照射部分に誘導し難くなる傾向にある。また30mmを超えると、ニードル内を原料複合繊維が通過する際に抵抗がかかり、押し出すときにスムーズに押し出されない可能性がある。ニードル内径は10~2000 $\mu\text{m}$ が好ましい。より好ましい内径は20~1650 $\mu\text{m}$ である。内径が10 $\mu\text{m}$ を下回ると、処理本数が少なくなり、細いため原料複合繊維を通すのが難しくなる傾向にある。一方、2000 $\mu\text{m}$ を超えるようであると繊維の内部の方まで帯電させることが難しくなる傾向にある。そして、ニードル状電極は1本である必要はなく、一度に多量のエレクトロスピンニング

を行いたい場合には、太いニードル1本で行うよりは、細い複数本のニードルを束ねた方が、原料複合繊維をレーザ光線照射部に誘導しやすいため好ましい。好ましいニードル本数は1~1000本である。さらに好ましいニードル本数は1~300本である。捕集側電極24にはアースを取る。供給側電極21の直下に複数のレーザ照射装置25から矢印Aに沿ってレーザ光線を照射する。原料複合繊維7は、供給側電極21を通過する際帯電する。この帯電状態で、供給側電極21の直下でレーザ照射装置25から矢印Aに沿ってレーザ光線が照射されることにより、原料複合繊維7は加熱熔融され、電気引力とともに捕集側電極24に伸長されて極細化し、極細複合繊維となる。このとき原料複合繊維7は矢印B方向に一例として数百倍に伸長されて極細化し、極細複合繊維となる。29は極細複合繊維が集積した繊維集合物である。また、供給側電極と捕集側電極の間に、加熱伸長領域を設けてもよい。加熱伸長領域では、例えば、レーザ照射部以降の捕集側電極付近に近づくにつれて温度が低くなる場合、伸長している最中に樹脂の結晶化が始まり、細く引くことが困難になる傾向にある場合等に、繊維が急冷されないように、例えば電気ヒーター等のヒーターや油槽等の加熱手段から熱を送り、加熱伸長領域を加熱する。加熱伸長領域の温度は原料複合繊維の種類にもよるが、原料複合繊維のガラス転移点以上融点以下に加熱するとよい。具体的には加熱伸長領域の温度は50~300℃が好ましく、さらに好ましくは100~200℃である。また、加熱方法は電気を使用した方法で行うことが、細かい温度調整が容易であることから好ましい。

[0058] 次に、上記導電性基材と繊維集合物との複合体の製造方法について説明する。図3は、本発明における一実施形態のエレクトロスピング装置の概略説明図である。このエレクトロスピング装置11は、供給側電極1と捕集側電極2との間に電圧発生装置3から電圧を印加し、供給側電極1の直下にレーザ照射装置4から矢印Aに沿ってレーザ光線を照射する。原料複合繊維7は、容器5に入れられた原料繊維集合物6から引き出され、ガイド8、9を通過し、供給ローラ10からエレクトロスピング装置11に供給される

。原料複合繊維は、ポビンに巻き取られた糸巻体から供給してもよい。導電性基材 13 は、捕集側電極 2 の上に配置される。原料複合繊維 7 は供給側電極 1 を通過する際に帯電する。この帯電状態で、供給側電極 1 の直下でレーザ照射装置 4 から矢印 A に沿ってレーザ光線が照射されることにより、原料複合繊維 7 は加熱熔融され、電気引力とともに導電性基材 13 に向かって伸長される。このとき原料複合繊維 7 は矢印 B 方向に伸長して極細化し、極細複合繊維となる。12 は極細複合繊維が集積した繊維集合体であり、導電性基材 13 の表面の少なくとも一部又は全部を被覆一体化する。

[0059] 図 4 は、本発明における別の実施形態のエレクトロスピニング装置の概略説明図である。このエレクトロスピニング装置 20 は、ポリイミド樹脂板 23 に取り付けられた供給側電極 21 に高電圧端子 22 から電圧を印加する。供給側電極はニードル状が好ましい。ニードル状電極において、好ましいニードル長さは 5 ~ 30 mm である。より好ましいニードル長さは 10 ~ 20 mm である。ニードル長さが 5 mm を下回ると原料複合繊維の押し出す方向性が定まらず、レーザ光線照射部分に誘導し難くなる傾向にある。また 30 mm を超えると、ニードル内を原料複合繊維が通過する際に抵抗がかかり、押し出すときにスムーズに押し出されない可能性がある。ニードル内径は 10 ~ 2000  $\mu\text{m}$  が好ましい。より好ましい内径は 20 ~ 1650  $\mu\text{m}$  である。内径が 10  $\mu\text{m}$  を下回ると、処理本数が少なくなり、細いため原料複合繊維を通すのが難しくなる傾向にある。一方、2000  $\mu\text{m}$  を超えるようであると繊維の内部の方まで帯電させることが難しくなる傾向にある。そして、ニードル状電極は 1 本である必要はなく、一度に多量の原料複合繊維のエレクトロスピニングを行いたい場合には、太いニードル 1 本で行うよりは、細い複数本のニードルを束ねた方が、原料複合繊維をレーザ光線照射部に誘導しやすいため好ましい。好ましいニードル本数は 1 ~ 1000 本である。より好ましいニードル本数は 1 ~ 300 本である。捕集側電極 24 にはアースを取る。供給側電極 21 の直下に複数のレーザ照射装置 25 から矢印 A に沿ってレーザ光線を照射する。導電性基材 26 は、捕集側電極 24 の上に配置さ

れる。原料複合繊維 7 は、供給側電極 21 を通過する際に帯電する。この帯電状態で、供給側電極 21 の直下でレーザ照射装置 25 から矢印 A に沿ってレーザ光線が照射されることにより、原料複合繊維 7 は加熱溶融され、電気引力とともに導電性基材 26 に向かって伸長されて極細化し、極細複合繊維となる。このとき原料複合繊維 7 は矢印 B 方向に一例として数百倍に伸長されて極細化し、極細複合繊維となる。29 は極細複合繊維が集積した繊維集合体であり、導電性基材 26 の表面の少なくとも一部又は全部を被覆一体化する。また、供給側電極と捕集側電極の間に、加熱伸長領域を設けてもよい。加熱伸長領域では、例えば、レーザ照射部以降の捕集側電極付近に近づくにつれて温度が低くなる場合、伸長している最中に樹脂の結晶化が始まり、細く引くことが困難になる傾向にある場合等に、繊維が急冷されないように、例えば電気ヒーター等のヒーターや油槽等の加熱手段から熱を送り、加熱伸長領域を加熱する。加熱伸長領域の温度は原料複合繊維の種類にもよるが、原料複合繊維のガラス転移点以上融点以下に加熱するとよい。具体的には加熱伸長領域の温度は 50 ~ 300 °C が好ましく、より好ましくは 100 ~ 200 °C である。また、加熱方法は電気を使用した方法で行うことが、細かい温度調整が容易であることから好ましい。

[0060] 上記のように極細複合繊維を導電性基材の表面に集積して繊維集合体を得る。極細複合繊維は導電性基材の表面に部分的に埋め込まれた状態で集積することが好ましい。これは、繊維の電荷の帯電状態が不均一であること及び／又は、帯電状態の極細複合繊維が導電性基材に到達した瞬間に、電荷を失い、非帯電状態となることに起因していると推測される。具体的には図 13 に示すように、極細複合繊維が導電性基材の表面に V 字型に折れ曲がり埋め込まれた状態が観察される。そしてエレクトロスピンニングすると同時に繊維集合体は導電性基材に被覆一体化される。すなわち一工程で、導電性基材の表面に繊維集合体が直接被覆され、導電性基材と繊維集合体とが一体化した複合体が得られる。この結果、繊維集合体を構成する極細複合繊維を単独で扱う必要がなく、取り扱い性に優れる。なお、上記複合体において、繊維

集合物は、導電性基材の表面の少なくとも一部又は全部に被覆一体化される。また、上記複合体において、繊維集合物は、導電性基材の表面のいずれか一方の主面に被覆一体化されてもよく、両方の主面に被覆一体化されてもよい。

[0061] 上記繊維集合物を電池用セパレータとして使用する場合は、電極板とセパレータを貼り合わせる工程は不要となり、セパレータのズレやシワも発生せず、取り扱い性は良好となる。この場合、導電性基材は、正極及び負極のいずれの電極（板）であってもよい。正極としては、例えばアルミ板層とその両表面に活物質層を含むもの等が挙げられ、負極としては銅箔層とその両表面に活物質層を含むもの等が挙げられる。さらに、電池用セパレータとして用いる場合、上記繊維集合物は、正極及び／又は負極の表面のいずれか一方の主面に被覆一体化されてもよく、両方の主面に被覆一体化されてもよい。これにより、多層構造の電極と電池用セパレータの積層体が容易に得られる。

[0062] 本発明の複合体において、上記繊維集合物は、さらに繊維同士の交点が熱接着されることが好ましい。上記繊維集合物の熱接着は、特に限定されないが、下記のような熱処理で行うことができる。

[0063] 上記繊維集合物は、海成分及び／又は鞘成分（第2成分）を熱処理により軟化してその後固化させて、繊維同士の交点を熱接着し、シート状に形成されていることが好ましい。例えば、第2成分のガラス転移点以上融点以下の温度で熱処理することで、第2成分を熱接着させ、極細複合繊維の繊維同士の交点が熱接着した繊維集合物を得ることができる。熱処理としては、特に限定されないが、例えばエアスルードライヤー（熱風通気方式）、シリンダードライヤー（熱板圧着方式）、加熱ロールを用いた加熱加圧方式等による熱処理が挙げられる。また、熱収縮率の観点から、上記熱処理において、加熱温度は70～180℃、加熱時間は5秒～30分であることが好ましい。また、上記複合体が上記繊維集合物を電池用セパレータとして用いる電極と電池用セパレータの複合体である場合は、1対の加熱ロールを使用し、加熱

温度は60～120℃、線圧100～1000 kg/cmでの加熱加圧により熱処理することが好ましい。なお、上記極細複合繊維は少なくとも2成分のポリマーを含むため、好ましくは少なくとも2成分の融点異なるポリマーを含むため、過度な熱収縮が発生せず熱処理により接着一体化しやすい。

[0064] 上記繊維集合物の目付は、好ましくは0.5～200 g/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは1.0～150 g/m<sup>2</sup>である。0.5 g/m<sup>2</sup>以上であれば、ウェブの破断が発生せず、一方、150 g/m<sup>2</sup>以下であれば、捕集が安定的になる。また、上記繊維集合物を電池用セパレータとして用いる場合、小さいと耐ショート性や電解液保持性が低下する傾向にあり、大きいと電池の小型化が困難になることから、繊維集合物の目付は、1～50 g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。ここで、目付はJIS L 1906 5.2 (2006) に準じて測定したものをいう。

[0065] 上記繊維集合物の厚みは、好ましくは1～300 μmであり、より好ましくは5～200 μmである。1 μm以上であれば、ウェブの破断が発生せず、一方、300 μm以下であれば、捕集が安定する。また、上記繊維集合物を電池用セパレータとして用いる場合、薄いと耐ショート性や電解液保持性が低下する傾向にあり、厚いと電池の小型化が困難になることから、繊維集合物の厚みは、10～150 μmであることがさらに好ましい。ここで、厚みはJIS B 7502に準じて測定したものをいう。

[0066] 上記繊維集合物の熱収縮率は、125～140℃の範囲内において、好ましくは3.0%以下であり、より好ましくは1.0%以下である。3.0%以下であれば、熱処理の際に寸法安定性がよく、取り扱い易い。ここで、熱収縮率とは、JIS L 1906 5.9.1に準じて測定したものをいう。なお、水流交絡不織布やニードルパンチ不織布等の一般の不織布は、熱処理時に6～10%程度の熱収縮が生じ易い。これと比較して、本発明の繊維集合物は、熱収縮率が小さく、取り扱い性に優れる。これにより、上記繊維集合物を電池用セパレータとして用いる場合、125℃～140℃前後のシャットダウン機能が求められる温度域で、上記繊維集合物は熱収縮が少な

く、繊維間の孔径を安全に低下させることができる。

[0067] 上記熱処理前の繊維集合物の引張強度は、好ましくは $2\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上であり、より好ましくは $3\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上である。 $2\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上であれば、破断することがなく、取り扱い性に優れる。また、上記熱処理後の繊維集合物の引張強度は、好ましくは $3\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上であり、より好ましくは $5\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上である。 $3\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以上であれば、破断することがなく、取り扱い性に優れる。ここで、繊維集合物の引張強度とは、JIS L 1096 8.12.1 (ストリップ法) (2006) に準じて測定したものをいう。

[0068] 上記繊維集合物の剥離強度は、好ましくは $0.1\text{ N}$ 以上であり、より好ましくは $0.15\text{ N}$ 以上である。 $0.1\text{ N}$ 以上であれば、導電性基材との一体性に優れ、ズレやシワが生じ難い。ここで、繊維集合物の剥離強度とは、複合体において、導電性基材と繊維集合物との間の剥離強度をいう。具体的には、複合体から幅 $25\text{ mm}$ 、長さ $100\text{ mm}$ の試験片を切り出し、長さ方向の片方において、繊維集合物を導電性基材から $75\text{ mm}$ まで剥した後、引張試験機に片方のつかみ幅が $25\text{ mm}$ になるようにセットして、引張速度 $30\text{ cm} / \text{min}$ で、つかみ間隔が $100\text{ mm}$ から $130\text{ mm}$ になるまで引張り、応力-歪み曲線を得る。次に、得られた応力-歪み曲線において、引張強度の最大点の大きい方から3点、最小点の小さい方から3点を選び、この6点の引張強度の平均値を剥離強度とする。

[0069] 上記繊維集合物の突刺強度は、好ましくは $50\text{ gf}$ 以上であり、より好ましくは $100\text{ gf}$ 以上である。 $50\text{ gf}$ 以上であれば、突刺強度を必要とする分野、例えば、電池用セパレータ、被覆材等に好適に用いることができる。ここで、繊維集合物の突刺強度とは、繊維集合物を直径 $25\text{ mm}$ の固定枠にセットし、先端部半径 $1\text{ mm}$ の突刺針を $100\text{ mm} / \text{分}$ で突刺し、繊維集合物に穴等の欠陥が生じた時の荷重 ( $\text{gf}$ ) を測定したものをいう。

[0070] 上記繊維集合物の透気度は、好ましくは $0.1 \sim 20\text{ s} / 100\text{ cc}$ であり、より好ましくは $0.2 \sim 15\text{ s} / 100\text{ cc}$ である。透気度が $0.1 \sim$

20 s / 100 cc の範囲であれば、透気度を必要とする分野、例えば、フィルター等に好適に用いることができる。また、電池用セパレータの場合も透気度が上記の範囲であれば、電池内の化学反応を良好な状態に保つことができる。ここで、繊維集合物の透気度とは、JIS P 8117 に準じて測定したものをいう。

[0071] 上記繊維集合物においては、極細複合繊維は繊維形状を維持し、互いの極細複合繊維間で微細孔を構成している。上記微細孔の平均孔径は、0.3 ~ 10  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、より好ましくは0.5 ~ 5  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.8 ~ 3  $\mu\text{m}$  である。上記平均孔径が10  $\mu\text{m}$  以下であれば、フィルター、電池用セパレータとして好適に用いることができる。また、上記微細孔の最大孔径は、15  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、10  $\mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。平均孔径が小さすぎると、例えば電池用セパレータとして使用したときイオンの移動性が悪くなり、平均孔径が大きすぎるとイオンの移動性が大きすぎるので不適當である。ここで、平均孔径(mean flow pore diameter)及び最大孔径(bubble point pore diameter)は、ASTM F 316 86 に準じて、バブルポイント法によって測定したものをいう。

[0072] 上記のように、本発明の複合体において、繊維集合物特に熱処理後の繊維集合物は、引張強度、剥離強度及び突刺強度が高い。また、熱処理後の繊維集合物においても、極細複合繊維は繊維形状を維持している。さらに、熱処理後の繊維集合物は、熱収縮も少ない。よって、本発明の複合体は、リチウムイオン電池等の電池用セパレータとして極めて有用である。また、本発明の複合体は、フィルター、吸音材又は被覆材として用いることも可能である。

[0073] また、例えば、リチウムイオン電池等の生産工程では、正極、PE微多孔膜等のセパレータ、負極を同時に巻き取るため、PE微多孔膜に強度が求められ、生産性に難がある。しかし、上記のように、本発明を電極と電池用セパレータの複合体として用いる場合、本発明の複合体は、繊維集合物が正極及び／又は負極と一体化されているため、強度が高く、生産性が向上し得る。

。

[0074] 図5は、本発明におけるさらに別の実施例のエレクトロスピンニング装置の概略説明図である。この装置は、図1又は図3のエレクトロスピンニング装置11における供給側電極1の前に、熔融紡糸装置60を接続した例である。熔融紡糸装置60は、押出機61a, 61bから熔融ポリマー供給ライン62a, 62bに第1成分と第2成分の熔融ポリマーを供給し、複合紡糸機63から熔融状態の複合繊維65を押し出し、加熱又は保温領域64から供給側電極1に供給する。この後は図1又は図3の説明と同様である。

### 実施例

[0075] 以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0076] 実施例及び比較例で用いた測定方法は以下のとおりである。

[0077] <繊維径の測定方法>

走査電子顕微鏡（SEM、日立製作所社製商品名“S-3500N”、倍率1500倍）を使用して、繊維側面を観察し、任意の30本の単繊維の測定結果から平均値を求めた。

[0078] <目付け>

JIS L 1906（2000）に準じて測定した。

[0079] <熱収縮率>

JIS L 1906 5.9.1に準じ、装置内の温度を100℃に設定し、幅20cm、長さ20cmの不織布の試験片を用い、複合繊維の長さ方向の熱収縮率を求めた。

[0080] <引張強度>

JIS L 1096 6.12.1（ストリップ法）に準じ、幅5cm、長さ15cmの不織布の試験片を用いて、複合繊維の長さ方向の引張強度を測定した。

[0081] <突刺強度>

不織布を、25mmφの固定枠にセットし、先端部半径1mmφの突刺針

を100mm/分で突刺し、不織布に穴等の欠陥が生じた時の荷重 [g f] を求め、突刺強度とした。なお、1 g f は  $9.8 \times 10^{-3} \text{N}$  である。

[0082] <平均孔径及び最大孔径>

ASTM F 316 86 に準じて、バブルポイント法によって測定した。

[0083] <捕集効率>

JIS B 9908 に準じ、フィルターユニットの替わりに不織布の試験片を装着し、濾過面を100mmφとして測定する測定法により、測定速度5.3cm/秒で大気塵を濾過し、濾過前後の0.3~2.0μmの粒子を分画し、粒子の個数を測定して下記式により捕集効率を算出した。なお、3サンプルの平均値を用いた。

$$\text{捕集効率 (\%)} = (1 - C2 / C1) \times 100$$

上記式において、C1は濾過前の粒子の個数であり、C2は濾過後の粒子の個数である。

[0084] <圧力損失>

上記捕集効率測定時のフィルターユニットの替わりに装着した不織布の試験片の上流側圧力及び下流側圧力を測定し、上流側圧力と下流側圧力の差を圧力損失とした。

[0085] <透気度>

JIS P 8117 に準じて測定した。測定装置としてB型ガーレーンソメーター（東洋精機社製）を使用した。不織布の試験片を直径28.6mm、面積645mm<sup>2</sup>の円孔に締付ける。内筒重量567gにより、筒内の空気を試験円孔部から筒外へ通過させる。空気100ccが通過する時間を測定し、透気度（ガーレー値）とした。

[0086] <原料樹脂>

(1) ポリプロピレン (PP) : 日本ポリプロ社製 “SA03”、融点161°C、JIS-K-7210 に準じて測定したメルトフローレート (MFR ; 測定温度230°C、荷重21.18N (2.16kgf)) 30g/10

min

(2) 高密度ポリエチレン (PE) : 日本ポリエチレン社製 “HE481”、融点 130°C、JIS-K-7210 に準じて測定したメルトフローレート (MFR ; 測定温度 190°C、荷重 21.18 N (2.16 kgf)) 12 g / 10 min

(3) エチレン-ビニルアルコールコポリマー (EVOH) : 日本合成化学社製 “K3835BN”、融点 171°C、JIS-K-7210 に準じて測定したメルトフローレート (MFR ; 測定温度 230°C、荷重 21.18 N (2.16 kgf)) 35 g / 10 min

(4) エチレン-プロピレンコポリマー (EP) : 日本ポリプロ社製 “WXK1183”、融点 128°C、JIS-K-7210 に準じて測定したメルトフローレート (MFR ; 測定温度 230°C、荷重 21.18 N (2.16 kgf)) 25 g / 10 min

(5) ポリエチレンテレフタレート (PET) : 東レ社製 “T200E”、融点 255°C

(6) ポリビニルアルコール (PVA) : 日本酢ビ・ポバール社製 “JP-18S” の 10 質量% 水溶液を使用した。

[0087] <複合樹脂成形物の製造>

複合樹脂成形物は、常法に従い、溶融紡糸して未延伸糸を得、原料の複合樹脂成形物 (原料複合繊維) とした。

[0088] <エレクトロスピンニング方法>

エレクトロスピンニング装置は図 1 に示す装置を使用し、その条件は次のとおりとした。

電極間の電圧 : 32.5 kV

電極間距離 : 10 cm

紡出速度 : 30 mm / min

雰囲気温度 : 23°C

レーザ装置 : 鬼塚硝子社製 PIN-30R (定格出力 30W、波長 10.6

μm、ビーム径6mm)

供給側電極とレーザ照射部の距離：4mm

供給側電極：ユニコントロールズ株式会社製 UNシリーズ 20G×15  
を1本で使用レーザ強度：20mA。

[0089] (製造例1～8)

製造例1～8の極細複合繊維の作製に用いた原料複合繊維の島成分又は芯成分(第1成分)、海成分又は鞘成分(第2成分)、その配合割合、断面構造、一本の繊維の単繊維繊維径、合計繊維本数、及び紡出吐出量を下記表1に示した。表1に示した原料複合繊維を用い、上記のスピニング条件下で製造例1～8の極細複合繊維を得た。なお、製造例1～5の極細複合繊維は原料複合繊維の繊維断面形状と相似形状の断面形状を有していた。また、表1には、製造例1～8のスピニング後の極細複合繊維の繊維径を示した。

[0090] [表1]

製造例	原料複合繊維(又は原料樹脂)							スピニング後 単繊維繊維径 (μm)
	島(芯)成分	海(鞘)成分	断面構造	配合割合 (質量%)	紡出吐出量 (g/分)	単繊維繊維径 (μm)	繊維本数 (本)	
1	EVOH	EP	海島、島37本	50/50	0.0067	22	181	0.89
2	EVOH	PE	海島、島37本	50/50	0.0067	22	181	0.91
3	EVOH	PE	芯鞘	50/50	0.0067	25	600	2.84
4	PET	PE	海島、島37本	50/50	0.0071	35	181	7.65
5	PP	EVOH	海島、島37本	50/50	0.0067	22	181	1.34
6	PP	PE	芯鞘	50/50	0.0067	18	600	紡出不可
7	PP	EP	芯鞘	50/50	0.0067	18	600	紡出不可
8	PVA	10%PVA溶液使用		-	0.0051	-	-	0.22

[0091] 表1から明らかなように、製造例1～4においては、複合樹脂成形物である原料複合繊維における島成分又は芯成分の体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることにより、良好なスピニング性と極細複合繊維が得られた。また、体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である海成分を含む複合樹脂成形物を用いた製造例5においても、良好なスピニング性と極細繊維が得られた。一方、製造例6及び7は、体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下のポリマー成分を含まず、体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ を越えるポリマー成分100%からなる複合樹脂成形物を用いたため、紡出することができなかった。また

、液体の原料樹脂を用いた製造例 8 の場合は、溶液エレクトロスピンング法により、極細繊維が得られた。

[0092] 製造例 1 に用いた原料複合繊維のスピニング前の繊維断面の走査電子顕微鏡 (SEM、倍率 2000 倍) の写真を図 8 に示した。

[0093] (実施例 1)

先ず、製造例 1 の極細複合繊維をそのまま集積して繊維集合物を得た (以下、スピニング後不織布と記す)。次に、145℃、30 秒のエアスルードライヤー方式により熱処理して熱接着不織布 (以下、エアスルードライヤー不織布と記す)、又は、140℃、30 秒のシリンダードライヤー方式により熱処理して熱接着不織布 (以下、シリンダードライヤー不織布と記す) を作製した。

[0094] 上記により得られたスピニング後不織布、エアスルードライヤー不織布及びシリンダードライヤー不織布の表面の走査電子顕微鏡 (SEM、倍率 1500 倍) の写真を、それぞれ、図 9、図 10 及び図 11 に示した。

[0095] (実施例 2 ~ 4)

製造例 2 ~ 4 の極細複合繊維をそれぞれ用い、実施例 1 と同様にして実施例 2 ~ 4 の不織布を作製した。

[0096] (比較例 1 及び 2)

製造例 5 の極細複合繊維及び製造例 8 の極細繊維をそれぞれ用い、実施例 1 と同様にして比較例 1 及び 2 の不織布を作製した。

[0097] 実施例 1 ~ 4 及び比較例 1、2 の不織布の目付け、厚み、熱収縮率、引張強度、突刺強度、透気度、平均孔径、最大孔径、圧力損失、捕集効率等の材料特性を上記のとおり測定し、その測定結果をそれぞれ下記表 2 ~ 表 4 に示した。

[0098]

[表2]

不織布	材料特性												
	目付 (g/m <sup>2</sup> )	厚み (μm)	熱収縮率 (%)	引張強度 (N/5cm)	突刺強度 (gf)	透気度 (s/100cc)	平均孔径 (μm)	最大孔径 (μm)	圧力損失 (Pa)	捕集効率(%)			
									0.3μm	0.5μm	1.0μm	2.0μm	
実施例 1	20	33	—	27.53	384	5.4	0.98	9.87	45.7	95.65	97.86	99.22	99.87
	12	19	—	22.34	156	0.6	2.32	13.41	32.2	75.43	88.98	95.67	96.89
	9	15	—	15.64	123	0.1	5.43	15.67	28.8	67.54	84.65	90.12	94.25
	6	10	—	14.21	101	0.1	6.78	18.79	21.3	29.01	49.34	62.31	70.91
	20	32	1.1	100.98	456	8.9	0.54	3.45	90.8	96.32	98.90	99.45	100.00
	12	17	1.3	89.01	203	1.1	1.02	5.43	44.7	78.29	91.25	96.48	97.26
	9	13	2.4	62.49	165	0.2	1.54	5.78	47.5	73.54	85.61	93.43	92.95
	6	9	2.5	55.18	154	0.1	2.22	8.91	18.3	36.71	59.57	72.24	86.08
	20	31	0.9	121.23	498	12.8	0.31	1.56	130.4	98.76	99.10	99.65	99.99
	12	16	0.8	95.67	245	5.4	0.89	4.54	89.2	86.71	93.42	97.87	98.91
実施例 2	9	13	1.5	70.09	188	3.2	1.21	4.21	67.7	79.80	86.32	94.32	97.65
	6	9	1.3	28.71	175	0.9	1.99	6.75	33.4	65.43	76.34	94.44	96.54
	20	31	—	32.12	422	4.3	1.21	10.98	40.1	96.54	97.90	99.22	99.91
	12	18	—	23.43	190	0.5	3.45	14.32	33.3	77.62	87.75	97.65	97.65
	9	14	—	18.91	134	0.1	4.56	14.98	31.2	69.01	83.21	90.78	98.71
	6	10	—	15.43	100	0.1	6.21	18.65	19.7	31.21	39.01	67.98	80.90
	20	32	0.9	112.12	432	7.9	0.99	5.43	87.5	97.87	98.99	99.65	99.91
	12	18	1.1	95.67	190	1.3	1.05	4.34	40.9	80.21	93.45	97.87	98.71
	9	14	1.9	76.54	170	0.1	1.65	6.76	54.1	75.64	88.91	94.54	95.43
	6	10	2.2	52.11	143	0.1	2.45	7.98	22.3	44.32	50.98	75.64	93.21
シリン ダードライ ヤー	20	29	0.8	130.8	455	10.9	0.54	2.12	90.9	97.97	99.10	99.70	99.99
	12	16	0.8	98.76	286	6.7	0.71	3.98	79.8	88.88	94.50	98.01	99.11
	9	12	1.3	69.09	190	3.5	0.98	4.55	70.1	81.02	88.90	94.98	99.21
	6	9	1.4	42.1	132	0.6	1.43	6.56	56.7	70.98	81.01	96.50	98.72

[表3]

	不織布	材料特性												
		目付 (g/m <sup>2</sup> )	厚み (μm)	熱収縮率 (%)	引張強度 (N/5cm)	突刺強度 (gf)	透気度 (s/100cc)	平均孔径 (μm)	最大孔径 (μm)	圧力損失 (Pa)	捕集効率(%)			
											0.3 μm	0.5 μm	1.0 μm	2.0 μm
実施例 3	不織布	20	42	—	22.31	350	5.6	1.12	10.98	45.6	96.75	98.21	99.01	99.43
		12	25	—	20.98	203	0.8	3.21	14.35	39.8	65.43	89.01	92.43	94.54
		9	21	—	14.32	156	0.1	5.98	18.09	30.1	56.78	78.96	85.76	90.80
		6	13	—	12.33	111	0.1	7.91	21.34	28.7	25.67	34.56	47.91	69.87
		20	35	4.2	42.5	425	7.6	0.87	6.54	109.8	97.65	97.21	98.09	99.03
		12	20	5.9	44.3	302	1.1	1.34	6.66	65.4	70.98	83.42	93.45	93.98
	エアス ルー ド ラ イ ヤ ー	9	15	8.2	31.11	201	0.2	1.89	10.98	56.7	71.54	80.98	89.09	90.00
		6	11	9.1	19.32	190	0.2	2.45	11.23	23.5	54.34	55.67	65.64	83.21
		20	34	4.4	72.3	450	10.5	0.52	4.53	167.6	97.89	98.76	99.10	99.44
		12	18	5.1	51.5	345	0.9	0.98	5.67	78.9	90.89	92.34	98.76	99.09
		9	15	7.6	47.6	255	0.2	1.45	9.98	70.3	80.91	83.56	92.32	94.32
		6	11	8.7	39.8	210	0.2	2.21	10.01	54.1	56.71	69.08	92.34	95.64
実施例 4	不織布	20	64	—	22.12	100	0.1	10.98	88.92	21.34	5.67	6.66	43.21	67.89
		12	54	—	23.42	99	0.1	19.08	170.98	22.34	—	6.78	33.34	23.45
		9	36	—	19.8	80	0.1	28.76	355.21	19.87	—	—	21.22	20.00
		6	23	—	10.21	50	0.1	54.67	672.34	6.75	—	—	20.01	13.42
		20	60	8.9	32.5	121	0.1	9.87	33.42	43.21	10.97	11.22	34.56	22.34
		12	45	9.1	33.33	120	0.1	17.89	99.88	28.97	—	—	—	—
	エアス ルー ド ラ イ ヤ ー	9	33	12.3	25.43	101	0.1	22.12	56.74	25.67	—	—	—	—
		6	22	14.5	15.67	67	0.1	50.01	72.43	10.98	—	—	—	—
		20	48	15.4	43.5	145	0.2	8.91	89.09	65.43	43.54	33.86	55.65	58.97
		12	30	14.5	38.91	133	0.1	16.75	78.9	33.43	22.34	25.67	40.98	54.21
		9	27	13.1	25.67	112	0.1	19.75	101.5	42.34	12.32	11.31	15.67	23.45
		6	19	13.1	20.98	120	0.1	44.43	120.9	18.99	—	—	—	—



[0101] 表2及び表3から明らかなように、体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である島成分又は芯成分と、体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ を超える海成分又は鞘成分とを含む製造例1～4の極細複合繊維を用いた実施例1～4において、いずれの目付及び厚みのエアスルードライヤー不織布及びシリンダードライヤー不織布の引張強度及び突刺強度は、熱処理されていないスピニング後不織布に比べて高い。特に、島成分としてEVOHを含む製造例1及び2の海島型極細複合繊維をそれぞれ用いた実施例1及び2の不織布においては、目付が $9\text{ g/m}^2$ 以上の場合は、引張強度は、3倍以上も高くなることが分かる。また、表2及び表3から、いずれの目付及び厚みの不織布においても、島成分又は芯成分としてEVOHを含む製造例1～3の極細複合繊維を用いた実施例1～3の不織布の突刺強度が、島成分としてPETを含む製造例4の極細複合繊維を用いた実施例4の不織布の突刺強度より優れていることが分かる。

[0102] また、表2及び表3から分かるように、実施例1～3において、いずれの目付及び厚みのエアスルードライヤー不織布及びシリンダードライヤー不織布の平均孔径及び最大孔径が、熱処理されていないスピニング後不織布に比べて小さく、緻密性が向上している。実施例4においても、目付 $20\text{ g/m}^2$ のシリンダードライヤー不織布を除いた、いずれの目付及び厚みのエアスルードライヤー不織布及びシリンダードライヤー不織布の平均孔径及び最大孔径が、熱処理されていないスピニング後不織布に比べて小さく、緻密性が向上している。特に、いずれの目付及び厚みの不織布においても、島成分又は芯成分としてEVOHを含む製造例1～3の極細複合繊維を用いた実施例1～3の不織布の平均孔径及び最大孔径が、島成分としてPETを含む製造例4の極細複合繊維を用いた実施例4の不織布の平均孔径及び最大孔径より小さく、緻密性がより優れていることが分かる。

[0103] 一方、表4から明らかなように、体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である海成分を含む製造例5の極細複合繊維を用いた比較例1において、エアスルードライヤー不織布及びシリンダードライヤー不織布の引張強度及び突刺

強度は、熱処理されてないスピニング後不織布に比べてある程度高くなった  
りしているが、目付が12 g/m<sup>2</sup>以上になると、あまり変化がない。また、  
比較例1において、いずれの目付及び厚みのエアスルードライヤー不織布及  
びシリンダードライヤー不織布の平均孔径及び最大孔径は、熱処理されて  
ないスピニング後不織布に比べてあまり変化がない。なお、液体の原料樹脂を  
用いて溶液エレクトロスピンニング法により作製した製造例8の極細繊維を用  
いた比較例2においては、エアスルードライヤー不織布及びシリンダードラ  
イヤー不織布のいずれにおいても、不織布がフィルム化していた。

[0104] 以下の実施例及び比較例で用いた測定方法を挙げる。

[0105] <繊維径の測定方法>

走査電子顕微鏡（SEM、日立製作所社製商品名“S-3500N”、倍  
率1500倍）を使用して、繊維側面を観察し、任意の30本の単繊維の測  
定結果から平均値を求めた。

[0106] <目付>

JIS L 1906 5.2（2006）に準じて測定した。上記測定  
は、複合体から導電性基材を剥離させ、繊維集合物のみの状態で行った。

[0107] <厚み>

JIS B 7502に準じて測定した。上記測定は、複合体から導電性  
基材を剥離させ、繊維集合物のみの状態で行った。

[0108] <熱収縮率>

JIS L 1906 5.9.1に準じ、装置内の温度を測定温度、例  
えば100℃、125℃、140℃に設定し、幅100mm、長さ100m  
mの繊維集合物の試験片を用い、1分間装置内に入れた後取り出し、複合繊  
維の長さ方向の熱収縮率を求めた。上記測定は、複合体から導電性基材を剥  
離させ、繊維集合物のみの状態で行った。

[0109] <引張強度>

JIS L 1096 8.12.1（ストリップ法）（2006）に準  
じ、幅25mm、長さ100mmの繊維集合物の試験片を用いて、複合繊維

の長さ方向の引張強度を測定した。上記測定は、複合体から導電性基材を剥離させ、繊維集合物のみの状態で行った。

[0110] <剥離強度>

複合体から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、長さ方向の片方において、繊維集合物を導電性基材から75mmまで剥した後、引張試験機に片方のつかみ幅が25mmになるようにセットして、引張速度30cm/minで、つかみ間隔が100mmから130mmになるまで引張り、応力-歪み曲線を得た。次に、応力-歪み曲線において、引張強度の最大点の大きい方から3点、最小点の小さい方から3点を選び、この6点の引張強度の平均値を剥離強度とした。

[0111] <突刺強度>

繊維集合物を、直径25mmの固定枠にセットし、先端部半径1mmの突刺針を100mm/分で突刺し、繊維集合物に穴等の欠陥が生じた時の荷重[*gf*]を求め、突刺強度とした。上記測定は、複合体から導電性基材を剥離させ、繊維集合物のみの状態で行った。1*gf*は $9.8 \times 10^{-3}$ Nである。

[0112] <平均孔径及び最大孔径>

ASTM F 316 86に準じて、バブルポイント法によって測定した。上記測定は、複合体から導電性基材を剥離させ、繊維集合物のみの状態で行った。

[0113] <透気度>

JIS P 8117に準じて測定した。測定装置としてB型ガーレーンソメーター（東洋精機社製）を使用した。繊維集合物の試験片を直径28.6mm、面積645mm<sup>2</sup>の円孔に締付ける。内筒重量567gにより、筒内の空気を試験円孔部から筒外へ通過させる。空気100ccが通過する時間を測定し、透気度（ガーレー値）とした。なお、上記測定は、複合体から導電性基材を剥離させ、繊維集合物のみの状態で行った。

[0114] <原料樹脂>

(1) エチレン-ビニルアルコールコポリマー (EVOH) : 日本合成化学

社製“K3835BN”、融点171°C、JIS-K-7210に準じて測定したメルトフローレート（MFR；測定温度230°C、荷重21.18N [2.16kgf]）35g/10min

（2）エチレン-プロピレンコポリマー（EP）：日本ポリプロ社製“WXK1183”、融点128°C、JIS-K-7210に準じて測定したメルトフローレート（MFR；測定温度230°C、荷重21.18N [2.16kgf]）25g/10min

（3）ポリビニルアルコール（PVA）：日本酢ビ・ポバール社製“JP-18S”の10質量%の水溶液を使用した。

[0115] <複合樹脂形成物の製造>

複合樹脂形成物は、常法に従い、溶融紡糸して未延伸糸を得、原料の複合樹脂形成物（原料複合繊維）とした。

[0116] （製造例9）

<エレクトロスピンング方法>

エレクトロスピンング装置は図2に示す装置を使用し、その条件は次のとおりとした。

電極間の電圧：32.5kV

電極間距離：10cm

紡出速度：30mm/min

雰囲気温度：23°C

レーザ装置：鬼塚硝子社製“PIN-30R”（定格出力30W、波長10.6μm、ビーム径6mm）

供給側電極とレーザ照射部の距離：4mm

供給側電極：ユニコントロールズ株式会社製 UNシリーズ 20G×15を1本で使用レーザ強度：20mA

導電性基材：厚さ25μmのアルミ板層とその両面に各90μmの厚さの活物質層からなるリチウム電池用正極（合計厚さ205μm、一辺が各105mmの正方形）を使用した。

[0117] 製造例 9 の極細複合繊維の作製に用いた原料複合繊維の島成分又は芯成分（第 1 成分）、海成分又は鞘成分（第 2 成分）、その配合割合、断面構造、一本の繊維の単繊維繊維径、合計繊維本数、及び紡出吐出量を下記表 5 に示した。表 5 に示した原料複合繊維を用い、導電性基材を捕集側電極上に配置して、上記のエレクトロスピンニング条件下で製造例 9 の極細複合繊維を得た。なお、製造例 9 の極細複合繊維は原料複合繊維の繊維断面形状と相似形状の断面形状を有していた。

[0118] （製造例 10）

＜エレクトロスピンニング方法＞

通常の溶液エレクトロスピンニング法により、PVA の 10 質量% の水溶液を用いて、電極間の電圧 25 kV、電極間距離 8 cm、雰囲気温度 23℃ の条件下、紡出吐出量 0.0051 g/分 で、製造した。

[0119] 下記表 5 に製造例 9 ~ 10 のスピニング後の極細複合繊維の繊維径も示した。

[0120]

[表5]

製造例	原料複合繊維 (又は原料樹脂)						スピニング後 単繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	
	島(芯)成分	海(鞘)成分	断面構造	配合割合 (質量%)	紡出吐出量 (g/分)	単繊維径 ( $\mu\text{m}$ )		繊維本数 (本)
9	EVOH	EP	海島, 島 37 本	50/50	0.0067	22	181	0.89
10	PVA	10%PVA	水溶液使用	—	0.0051	—	—	0.24

[0121] 表5から明らかなように、製造例9においては、複合樹脂形成物である原料複合繊維における第1成分としてEVOHを使用し、第2成分としてエチレンプロピレンコポリマー（EP）を使用したことにより、良好なスピニ

ング性と極細複合繊維が得られた。また、液体の原料樹脂を用いた製造例 10 の場合は、溶液エレクトロスピンング法により、極細繊維が得られた。

[0122] 製造例 9 に用いた原料複合繊維のスピンング前の繊維断面の走査電子顕微鏡 (SEM、倍率 2000 倍) の写真を図 8 に示した。

[0123] (実施例 5)

先ず、製造例 9 の極細複合繊維を導電性基材の表面に所定の目付となるように集積して導電性基材と繊維集合物との複合体を得た (以下、スピンング直後複合体と記す。)。次に、100°C、125°C、140°C で加熱ロールを用いた加熱加圧方式 (線圧: 300 kg/cm、処理速度: 10 m/分) により熱処理して、導電性基材と繊維集合物との複合体を得た (以下、それぞれ、100°C 熱処理後複合体、125°C 熱処理後複合体、140°C 熱処理後複合体と記す。) を作製した。なお、実施例 5 の複合体において、繊維集合物の目付は 10.2 g/m<sup>2</sup> であった。

[0124] 実施例 5 のスピンング後直後複合体、100°C 熱処理後複合体、125°C 熱処理後複合体及び 140°C 熱処理後複合体における繊維集合物の表面の走査電子顕微鏡写真 (SEM、倍率 1500 倍) を、それぞれ、図 12、14、16 及び 18 に示した。また、実施例 5 のスピンング後直後複合体、100°C 熱処理後複合体、125°C 熱処理後複合体及び 140°C 熱処理後複合体断面の走査電子顕微鏡写真 (SEM、300 倍) を、それぞれ、図 13、15、17 及び 19 に示した。なお、図 13、15、17 及び 19 において、51 は繊維集合物層、52 は活物質層、53 はアルミ板層を示している。

[0125] 上記の図 12、14、16 及び 18 から、140°C までの熱処理において、極細複合繊維の第 2 成分であるエチレン-プロピレンコポリマー (EP) は溶融しているが、第 1 成分である EVOH が繊維形状を維持しているため、極細複合繊維からなる繊維集合物はフィルム化しておらず、シート形状を維持していることが分かる。また、100°C の熱処理が、より好ましいことが分かる。

[0126] (実施例 6)

複合体における繊維集合物の目付を  $22.1 \text{ g/m}^2$  にした以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 6 の複合体を得た。

[0127] (比較例 3)

製造例 10 の極細複合繊維を用い、実施例 5 と同様にして比較例 3 の複合体を作製した。

[0128] 実施例 5～6 及び比較例 3 の複合体における、繊維集合物の目付、厚み、熱収縮率、引張強度、剥離強度、突刺強度、透気度、平均孔径及び最大孔径等の各材料特性を上記のとおり測定し、その測定結果を下記表 6 に示した。

[0129]

[表6]

	複合体	目付 (g/m <sup>2</sup> )	厚み (μm)	熱収縮率 (%)	引張強度 (N/25mm)	剥離強度 (N)	突刺強度 (gf)	透気度 (s/100cc)	平均孔径 (μm)	最大孔径 (μm)
実施例 5	スピニング後	10.2	65	—	3.217	0.2032	135	0.6	2.12	11.34
	100°C熱処理後	10.2	30	0.1	5.246	0.2752	156	1.1	1.34	5.67
	125°C熱処理後	10.2	28	0.3	6.543	0.3145	223	6.2	0.78	3.56
	140°C熱処理後	10.2	25	0.9	6.765	0.3286	245	9.2	0.67	2.34
実施例 6	スピニング後	22.1	105	—	4.897	0.1215	345	3.2	1.45	6.76
	100°C熱処理後	22.1	62	0.1	8.951	0.1897	453	4.7	1.11	3.21
	125°C熱処理後	22.1	46	0.3	10.697	0.2321	498	7.8	0.55	2.98
	140°C熱処理後	22.1	42	1.5	10.987	0.3155	478	10.1	0.54	2.87
比較例 3	スピニング後	16.5	29	—	測定不可	測定不可	32	5.8	0.54	0.98
	100°C熱処理後	16.5	24	4.3	測定不可	測定不可	38	4.7	0.91	7.89
	125°C熱処理後	16.5	20	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	—	—	—
	140°C熱処理後	16.5	20	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	—	—	—

[0130] 表6から明らかなように、第1成分としてEVOHを使用し、第2成分と

してEPを用いて作製した極細複合繊維を集合した繊維集合物で被覆一体化された電極と繊維集合物との複合体である実施例5及び6では、電池用セパレータとしての基本的特性である目付、厚み、熱収縮率、引張強度、剥離強度、突刺強度、透気度、平均孔径及び最大孔径等の各材料特性は良好であった。特に100℃で、熱処理処理した複合体では、上記特性が優れていた。さらに、実施例5及び6において、繊維集合物は水や溶剤を含まないことから、電池用セパレータとして使用する際に、繊維内又は繊維表面に残留した溶剤や溶剤に起因する成分が染み出て電解液中に異物が混入し電解液を汚染するおそれもない。

[0131] これに対して、溶剤により液体にした原料樹脂の水溶液を用いて溶液エレクトロスピニング法により作製した製造例10の極細繊維を用いた比較例3は、スピニング直後複合体における繊維集合物の引張強度及び剥離強度が低く、100℃の熱処理で熱収縮が大きく測定不可となり、熱処理により孔径も悪化して、シート形状を保つことができなかった。

[0132] 以下は本実施例のエレクトロスピニング法により得られた繊維集合物を電池セパレータとして使用した実験例である。

(正極材)

正極材として、厚さ20 $\mu$ mのアルミ箔に、マンガン(Mn) : 三元(ニッケル+コバルト+マンガン) = 6 : 4の正極活材を塗工量が256g/m<sup>2</sup>(活材比率89%)となるように塗工した正極材を用意した。

(負極材)

負極材として、厚さ14 $\mu$ mの銅箔に、天然黒鉛(OMAP) / ポリフッ化ビニリデン(PVDF) からなる負極活材を塗工量が118g/m<sup>2</sup>(活材比率90%)となるように塗工した負極材を用意した。

(電解液)

電解液として、エチレンカーボネート(EC) / ジメチルカーボネート(DC) / エチルメチルカーボネート(EMC) = 3 / 3 / 4を100質量部に対して、耐久性向上剤としてビニレンカーボネートを4質量%、難燃剤としてホス

ライトを1質量%、界面活性剤としてステアリン酸カルシウムを1質量%含む電解液を用意した。

[0133] (実施例7)

先ず、製造例9の極細複合繊維を上記正極材の両表面に目付10g/m<sup>2</sup>となるように集積して正極材と繊維集合物との複合体を得た。次に、100°Cで加熱ロールを用いた加熱加圧方式(線圧:300kg/cm、処理速度:10m/分)により熱処理して、熱処理後複合体を作製した。なお、実施例5の複合体において、繊維集合物の厚みは30μmであった。

[0134] 次に、この熱処理後複合体と負極材とそれぞれ47枚準備し、熱処理後複合体と負極材とを交互に積層し、上記電解液を用いて電池を作成した。

[0135] (比較例4)

繊維長が5mm、織度が0.8d tex、芯成分がポリプロピレン、鞘成分が高密度ポリエチレンの芯鞘型複合繊維(ダイワボウポリテック社製“NBF(H)”)100%からなる目付9.0g/m<sup>2</sup>、厚み30μmの湿式抄紙不織布の表面に、厚みが25μm、高密度ポリエチレン100%からなる微多孔膜(旭化成社製“ハイポア”)を積層してセパレータ材を得た。

[0136] 次に、正極材と負極材とをそれぞれ52枚準備し、正極材と負極材の間にセパレータ材を挿入しながら、正極材と負極材とを交互に積層し、上記電解液を用いて電池を作成した。

[0137] 電池特性は下記の試験方法に従って測定した。

(容量維持率)

初期活性を行った後、それぞれ、1C(通電電流30A)、2C(通電電流60A)、4C(通電電流120A)で4.15Vまで充電し、0.5時間休止させて、その後、終止電圧2.9Vまで放電した。このサイクルを5回繰り返した後の放電容量に対して、同条件で充電後、45°C下で14日間放置したときの残存容量(終止電圧2.9V)の比を自己放電後の容量維持率とした。

(放電容量)

初期活性を行った後、それぞれ、0.5C（通電電流15A）、1C（通電電流30A）、2C（通電電流60A）、4C（通電電流120A）で4.15Vまで充電し、0.5時間休止させて、その後、終止電圧2.9Vまで放電した。このサイクルを5回繰り返し、5回目の放電容量を測定し、放電容量とした。

（過充電試験）

予め、4.15Vまで充電した状態から、10Vに達するまで、0.5C（通電電流15A）で過充電試験を行った。過充電中及び過充電後の様子を目視確認し、熱暴走及び発火の有無を確認した。また、過充電試験中の最高電圧、過充電停止間電圧、過充電率、過充電停止時温度をそれぞれ測定した。なお、試験は25℃で行った。

[0138] 実施例7及び比較例4の容量維持率と放電容量の結果を表7に示した。

[0139] [表7]

	容量維持率(%)			放電容量(Ah)			
	1C	2C	4C	0.5C	1C	2C	4C
実施例7	100	92.4	43.1	24.93	24.27	22.43	10.47
比較例4	100	74.4	11.9	28.13	27.52	20.47	3.27

[0140] 表7から明らかとなっており、実施例7の電池は比較例4の電池と比較して、優れた容量維持率を示した。また、実施例7の電池は比較例4の電池と比較して、高出力条件である4Cにおいて、容量維持率と放電容量が高く、高出力特性に優れていることが分かった。

[0141] 実施例7及び比較例4の過充電試験の結果を表8に示した。

[0142] [表8]

	最高電圧(V)	加重電停止前電圧(V)	過充電率(%)	加重電停止時温度(℃)	熱暴走の有無
実施例7	4.87	5.4	171	85	熱暴走せず
比較例4	5.25	5.3	165	65	熱暴走せず

[0143] 表8から明らかとなっており、実施例7の電池は、過充電試験開始後40分後に最高電圧に到達した。そして、過充電試験開始後60分後にガスの噴き出

しが始まり、電圧が急上昇し、10Vに達して、過充電が終了した。過充電後は、熱暴走状態に入ることなく、表面温度も下がり、電圧は4.36Vまで低下し安定した。

[0144] 比較例4の電池は、過充電試験開始後43分の時点でガスの噴き出しが確認された。そして、過充電試験開始後65分後に最高電圧に到達した。その後、電圧が急上昇し、10Vに達して、過充電が終了した。過充電後は、熱暴走状態に入ることなく、表面温度も下がり、電圧は4.20Vまで低下し安定した。

[0145] 実施例7の電池は、最高電圧に達するまでガスが吹き出すことがなく、安定して充電された。また、実施例7及び比較例4は、優れた過充電時の安全性を示した。一般に比較例4のようなセパレータ材に微多孔膜を用いた電池は過充電時の安全性に優れているとされていて、比較例4と同程度の安全性が確認されたため、実施例7の電池は過充電時の安全性に優れているといえる。これは、実施例7の電池に用いた複合体を構成する極細複合繊維が、高温に曝されると、熔融し膜状体を形成し、完全に正極材と負極材の接触を完全に遮断することによると推定される。

[0146] (比較例5)

繊維長が5mm、繊度が0.8dtex、芯成分がポリプロピレン、鞘成分が高密度ポリエチレンの芯鞘型複合繊維（ダイワボウポリテック社製“NB(H)”）100%からなる目付8.3g/m<sup>2</sup>、厚み26μmの湿式抄紙不織布の表面に、製造例10の極細繊維を目付10g/m<sup>2</sup>となるように集積してセパレータ材を得た。

[0147] 次に、正極材と負極材とをそれぞれ51枚準備し、正極材と負極材の間にセパレータ材を挿入しながら、正極材と負極材とを交互に積層し、上記電解液を用いて電池を作成した。

[0148] 比較例5の電池は、実施例7と同程度の容量維持率、放電容量を示した。しかし、比較例5の電池は、過充電試験において、終了電圧の10Vに達して過充電が停止した直後に熱暴走反応に転じ、多量の白煙を発生すると共に

、噴出ガスに着火して、全体が火に包まれた。

[0149] 実施例 7 の電池は、比較例 5 の電池と比べて、優れた過充電時の安全性を示した。これは、実施例 7 の電池に用いた複合体を構成する繊維集合物は、構成繊維が複合繊維の形態であることから、1 成分が溶融しても他の成分が繊維形態を維持し、繊維集合物として収縮を起こし難いことに起因すると推定される。これに対して、比較例 5 の繊維集合物は、構成繊維が 1 成分のみからなることから、1 成分が溶解すると、繊維ネットワークが崩壊して、収縮を起こしやすく、安全性に劣っていたと推定される。

[0150] さらに、実施例 7 の電池に用いた複合体を構成する極細複合繊維は、水や溶剤を含まないことから、電池用セパレータとして使用する際に、繊維内又は繊維表面に残留した溶剤や溶剤に起因する成分が染み出て電解液中に異物が混入し電解液を汚染するおそれもない。

[0151] また、実施例 7 の電池は、比較例 4 及び比較例 5 の電池と比較して、正極材と負極材を積層する工程において、作業性に優れていた。実施例 7 は、正極材と繊維集合物が一体化されており、さらに、熱処理により繊維集合物が剥離されにくい構成となっていたため、正極材と負極材を積層する工程において、繊維集合物にシワや損傷が発生することがなかった。これに対して、比較例 4 及び比較例 5 は、正極材、負極材、セパレータ材が独立しており、正極材と負極材を積層する工程において、セパレータ材にシワや損傷が発生することがあった。

### 産業上の利用可能性

[0152] 本発明の繊維集合物は、フィルター、電池セパレータ（特にリチウムイオン電池用セパレータ）、紙、不織布等として有用である。また、本発明の複合体は、電池用セパレータ（特にリチウムイオン電池用セパレータ）、フィルター、吸音材又は被覆材等として有用である。

### 符号の説明

[0153] 1, 2 1 供給側電極  
2, 2 4 捕集側電極

- 3 電圧発生装置
- 4, 25 レーザ照射装置
- 5 容器
- 6 繊維堆積物
- 7 原料複合繊維
- 8, 9 ガイド
- 10 供給ローラ
- 11, 20 エレクトロスピンニング装置
- 12, 29 極細複合繊維の繊維集合物
- 13, 26 導電性基材
- 22 高電圧端子
- 23 ポリイミド樹脂板
- 30, 40 極細複合繊維
- 31 島成分
- 32 海成分
- 41 芯成分
- 42 鞘成分
- 51 繊維集合物層
- 52 活物質層
- 53 アルミ板層
- 60 熔融紡糸装置
- 61 a, 61 b 押出機
- 62 a, 62 b 熔融ポリマー供給ライン
- 63 複合紡糸機
- 64 加熱又は保温領域
- 65 熔融状態の複合繊維

## 請求の範囲

- [請求項1] 供給側電極と捕集側電極間に電圧をかけ、熔融状態の樹脂に電荷を与えてエレクトロスピニング(electro spinning)することにより伸長させて極細複合繊維とし、集積して得られる繊維集合物であって、  
前記極細複合繊維は、少なくとも2成分のポリマーを含み、繊維断面からみて、海島型及び芯鞘型から選ばれる少なくとも一つのタイプの複合繊維を含み、  
島成分及び芯成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、  
かつ海成分及び鞘成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$ を超えることを特徴とする繊維集合物。
- [請求項2] 前記海成分及び鞘成分から選ばれる少なくとも一つのポリマーの融点は、前記島成分及び芯成分から選ばれる少なくとも一つのポリマーの融点より $10^{\circ}\text{C}$ 以上低い請求項1に記載の繊維集合物。
- [請求項3] 前記繊維集合物は、前記海成分及び鞘成分から選ばれる少なくとも一つの熱融着により前記極細複合繊維同士は熱接着し、シート状に形成されている請求項1又は2に記載の繊維集合物。
- [請求項4] 前記島成分及び芯成分から選ばれる少なくとも一つのポリマーの融点が $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ であり、前記海成分及び鞘成分から選ばれる少なくとも一つのポリマーの融点が $70\sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲である請求項1～3のいずれかに記載の繊維集合物。
- [請求項5] 前記芯成分及び島成分から選ばれる少なくとも一つがエチレンビニルアルコールコポリマーであり、前記鞘成分及び海成分から選ばれる少なくとも一つがポリオレフィンである請求項1～4のいずれかに記載の繊維集合物。
- [請求項6] 前記繊維集合物は、不可避的存在を除き、水及び溶剤を含まない請求項1～5のいずれかに記載の繊維集合物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の繊維集合物と導電性基材とからな

り、

前記繊維集合物は、前記導電性基材の表面の少なくとも一部又は全部を被覆一体化している導電性基材と繊維集合物との複合体。

[請求項8] 前記極細複合繊維は、導電性基材の表面に部分的に埋め込まれた状態で存在している請求項7に記載の導電性基材と繊維集合物との複合体。

[請求項9] 前記導電性基材が電池用電極であり、前記繊維集合物が電池用セパレータである請求項7又は8に記載の導電性基材と繊維集合物との複合体。

[請求項10] 固体状又は熔融状態の複合樹脂成形物を供給側電極前、及び供給側電極と捕集側電極との電極間から選ばれる少なくとも一つの領域で加熱熔融し、エレクトロスピングにより伸長させて極細複合繊維とし、集積して得られる繊維集合物の製造方法であって、

前記極細複合繊維は、少なくとも2成分のポリマーを含み、繊維断面からみて、海島型及び芯鞘型から選ばれる少なくとも一つのタイプの複合繊維を含み、

島成分及び芯成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であり、

かつ海成分及び鞘成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  を超えることを特徴とする繊維集合物の製造方法。

[請求項11] 前記固体状又は熔融状態の複合樹脂成形物は、少なくとも2成分のポリマーを含み、繊維断面からみて、海島型及び芯鞘型から選ばれる少なくとも一つのタイプの複合繊維であり、

島成分及び芯成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であり、

かつ海成分及び鞘成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  を超える請求項10に記載の繊維集合物の製造方

法。

[請求項12]

導電性基材と前記導電性基材の表面の少なくとも一部又は全部を被覆一体化した繊維集合物との複合体の製造方法であって、

前記導電性基材を捕集側電極上に配置させ、

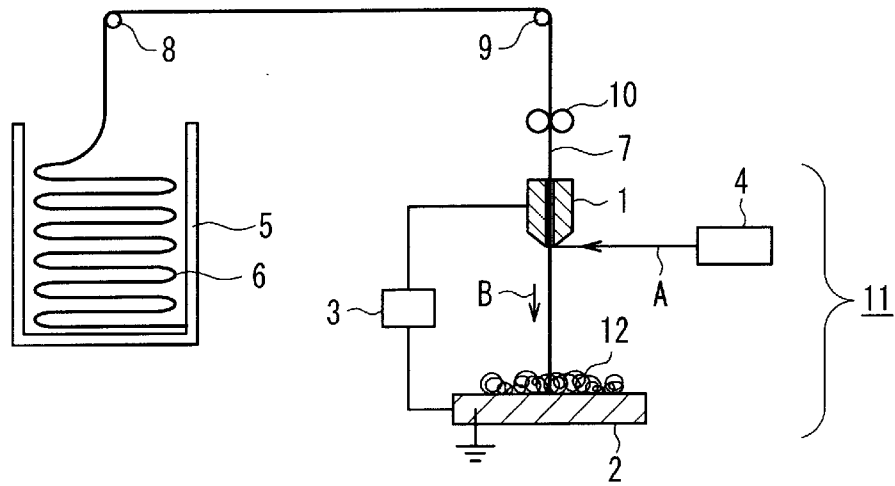
固体状又は溶融状態の複合樹脂成形物を供給側電極前、及び供給側電極と捕集側電極との電極間から選ばれる少なくとも一つの領域で加熱溶融し、エレクトロスピングにより伸長させて極細複合繊維とし、前記導電性基材の表面に集積して前記導電性基材を被覆一体化した繊維集合物とするに際し、

前記極細複合繊維は、少なくとも2成分のポリマーを含み、繊維断面からみて、海島型及び芯鞘型から選ばれる少なくとも一つのタイプの複合繊維を含み、

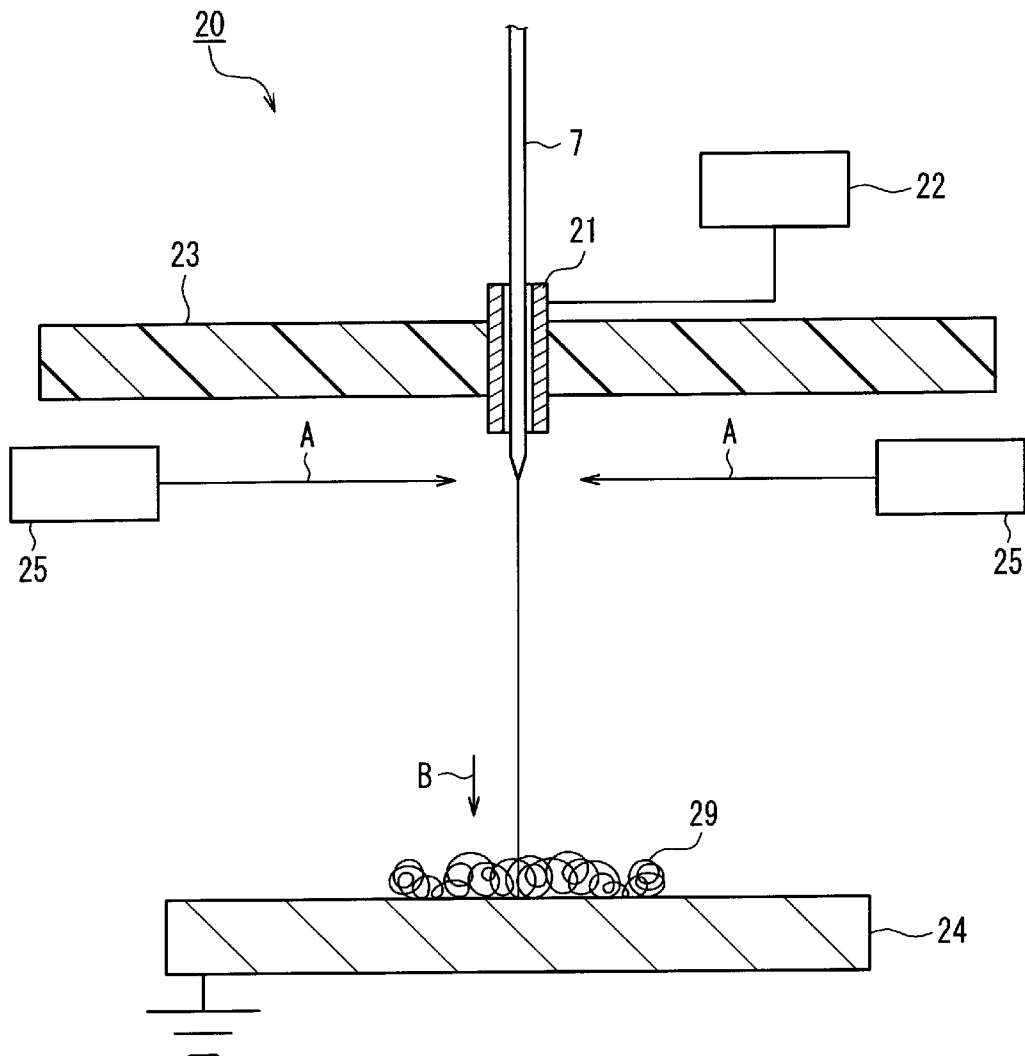
島成分及び芯成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であり、

かつ海成分及び鞘成分から選ばれる少なくとも一つの体積固有抵抗値が  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  を超えることを特徴とする導電性基材と繊維集合物との複合体の製造方法。

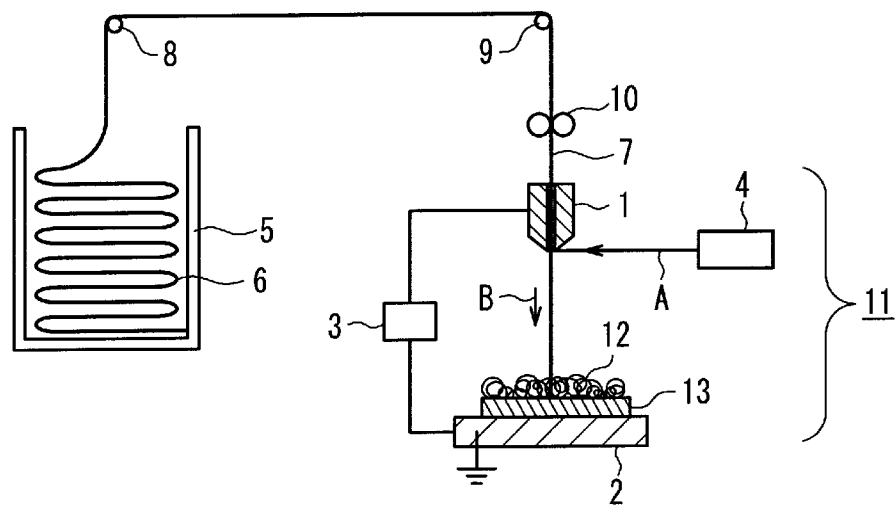
[図1]



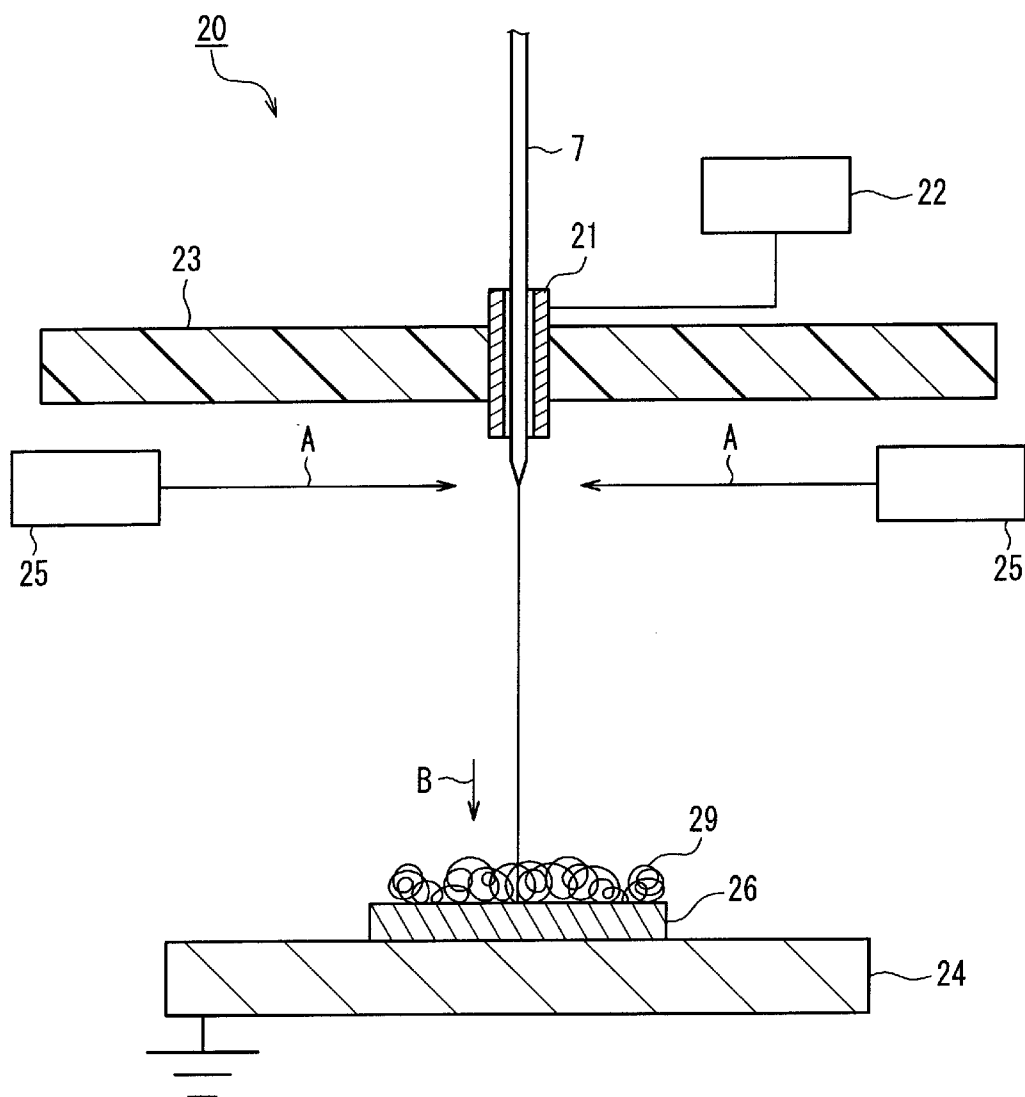
[図2]



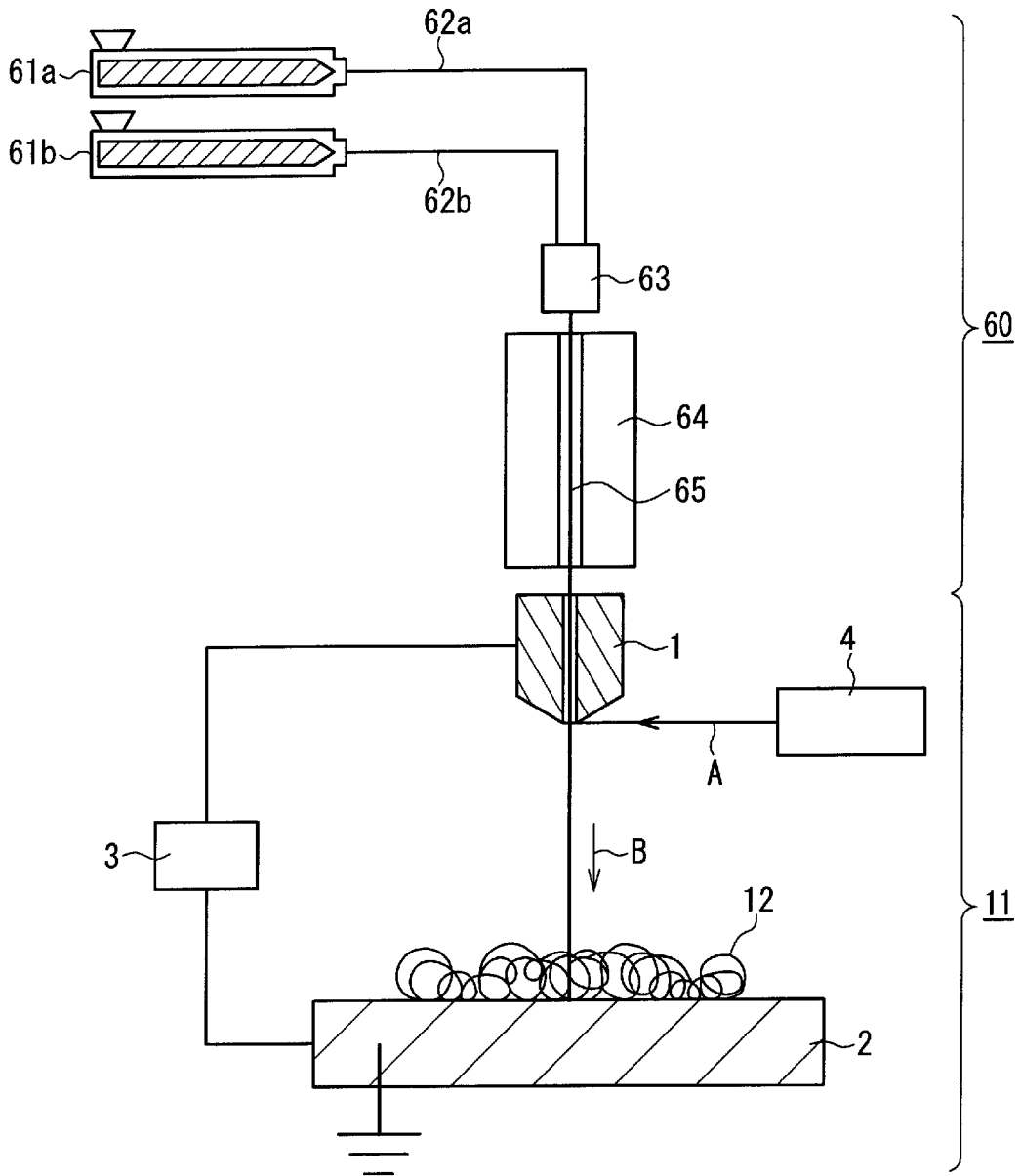
[図3]



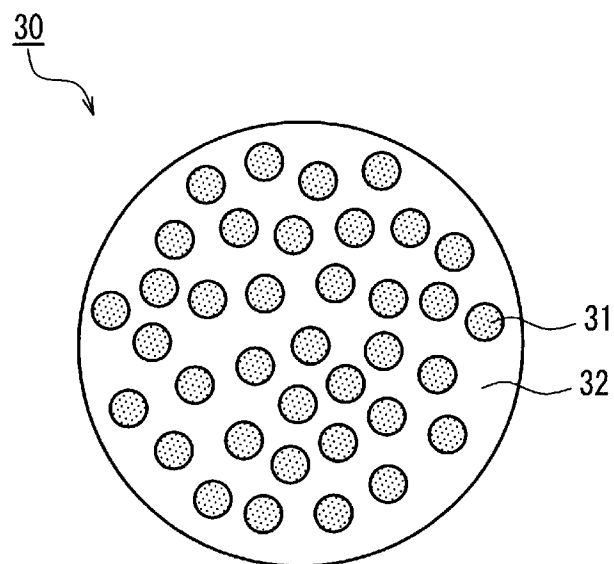
[図4]



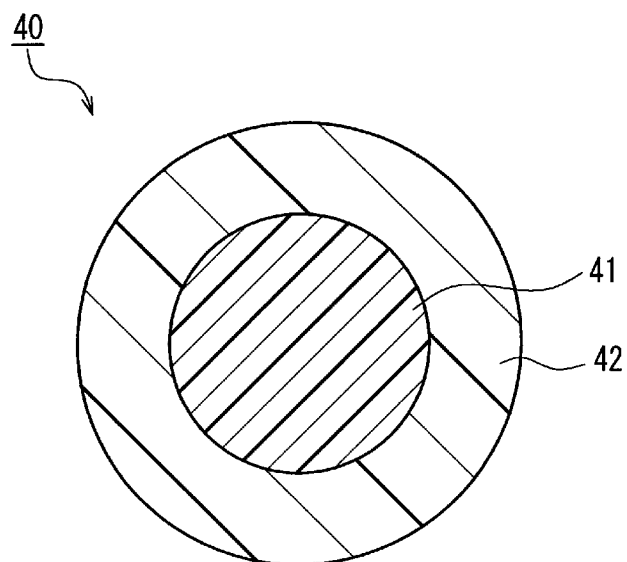
[図5]



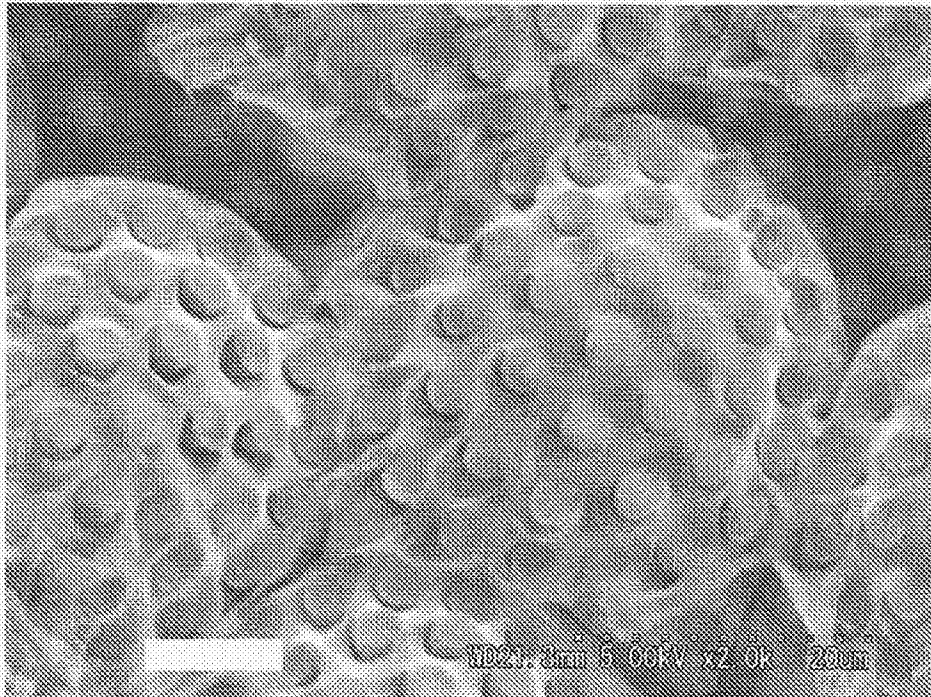
[図6]



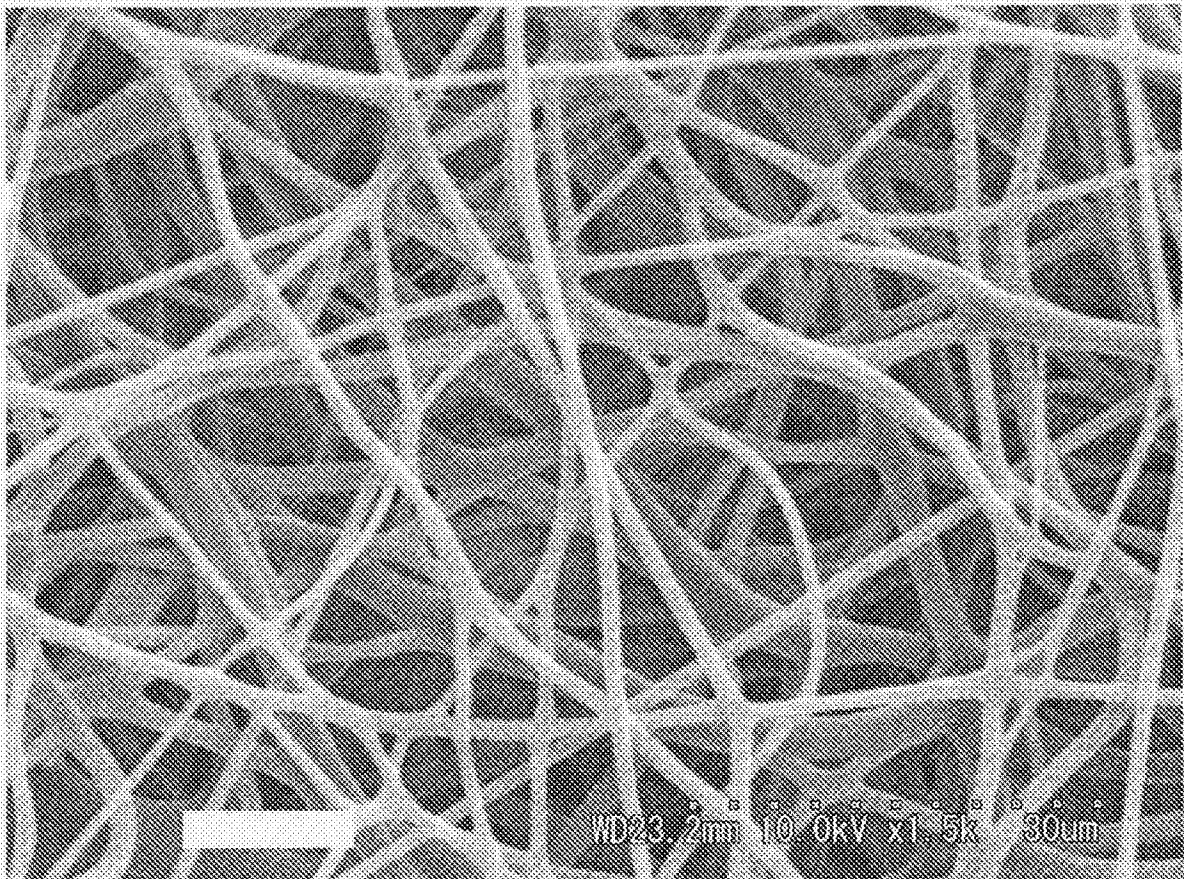
[図7]



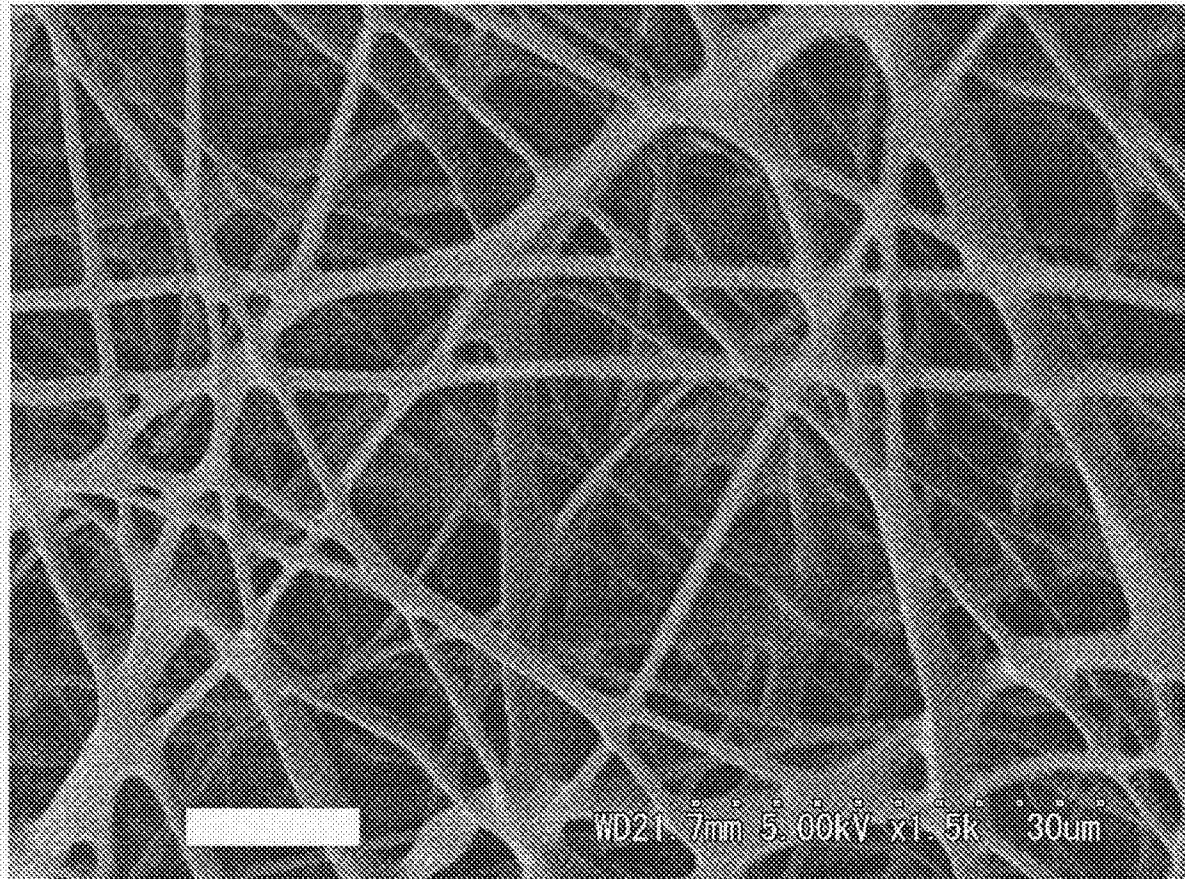
[图8]



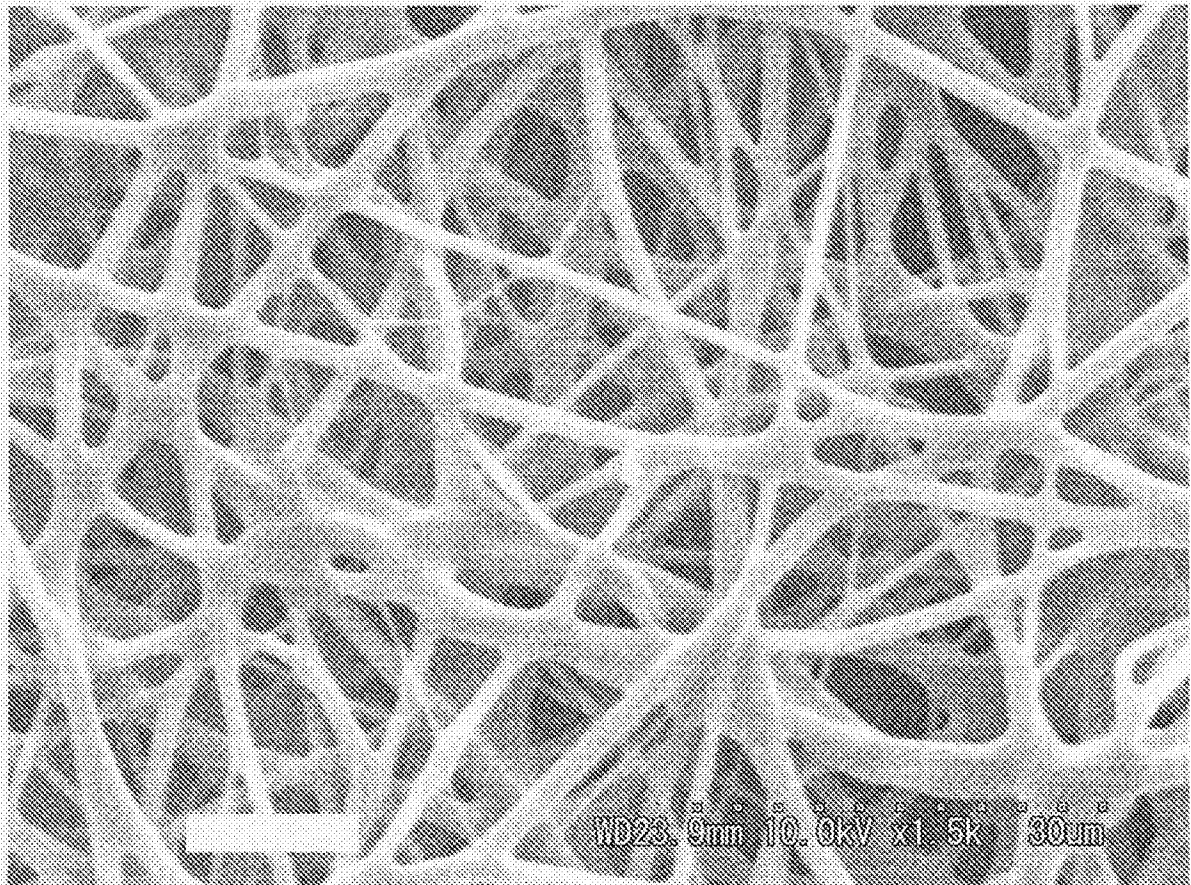
[图9]



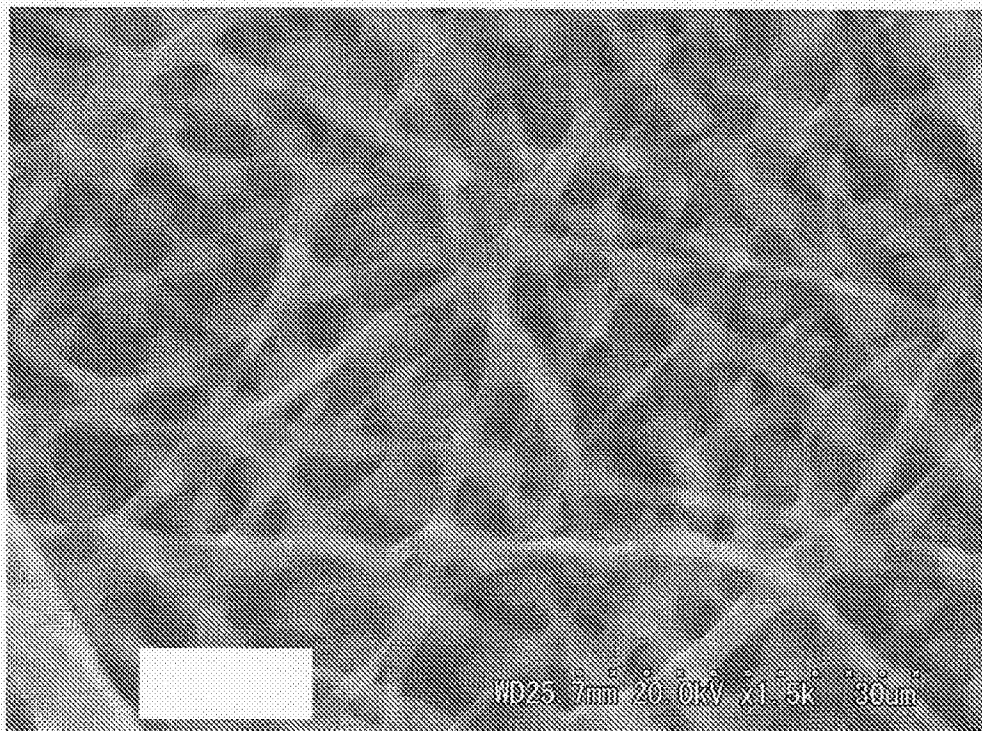
[図10]



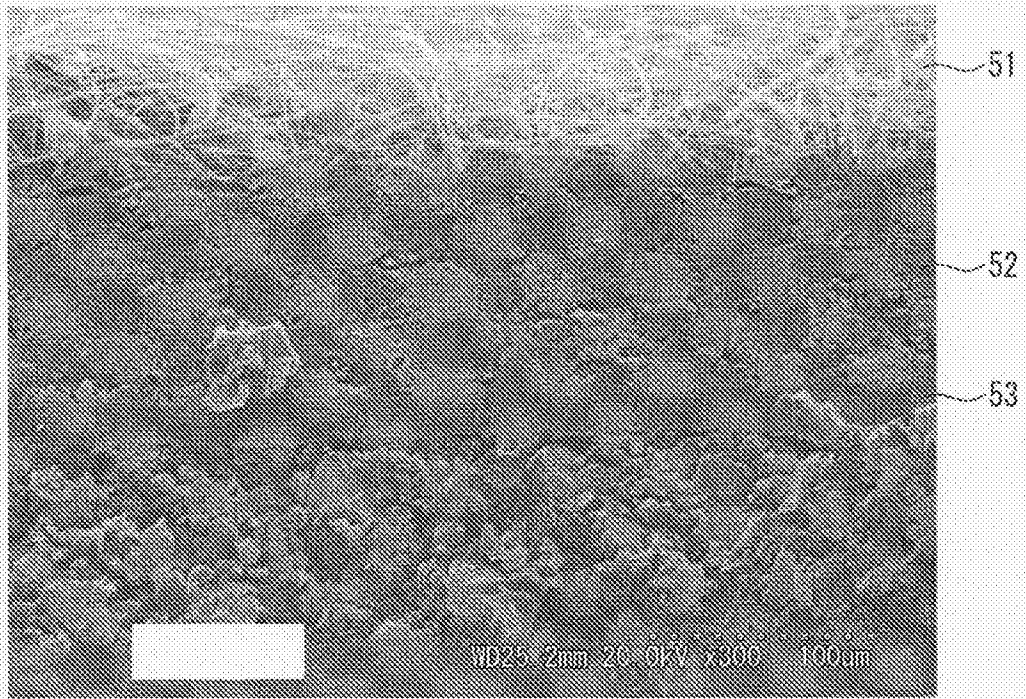
[图11]



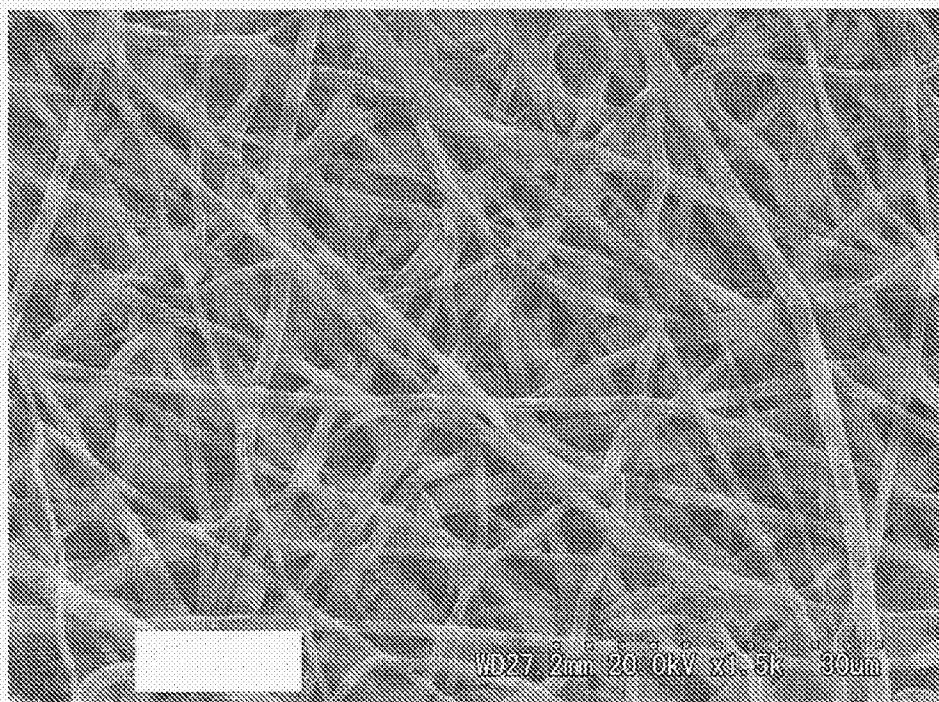
[图12]



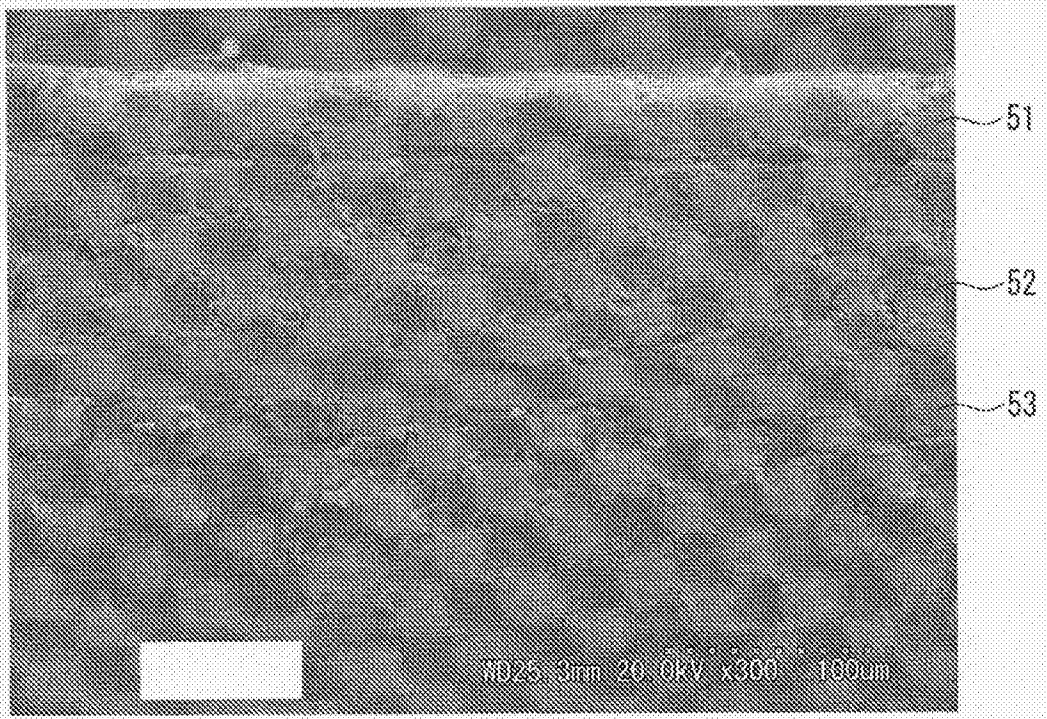
[図13]



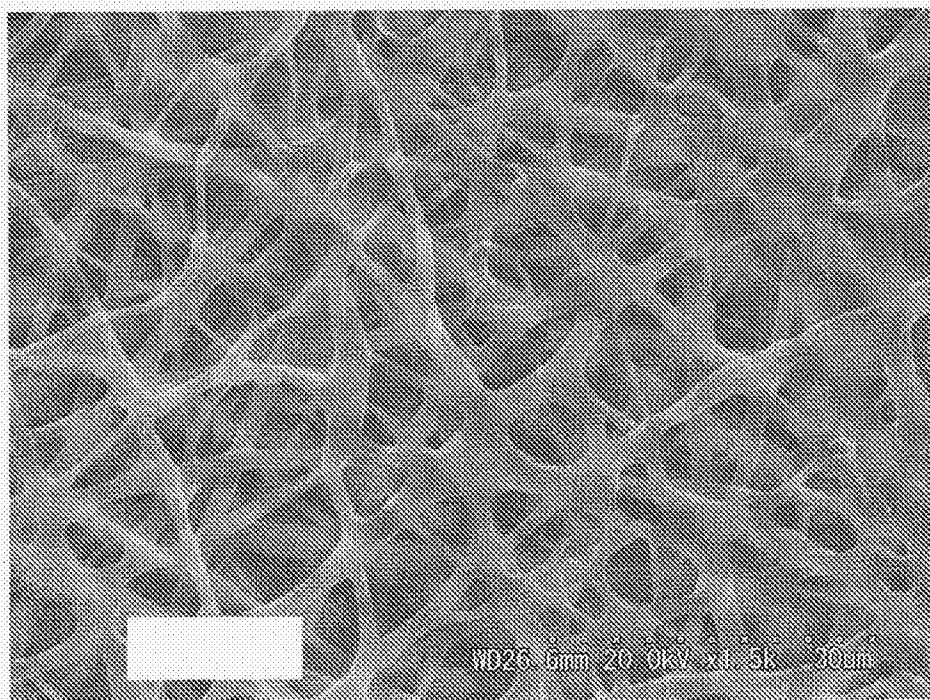
[図14]



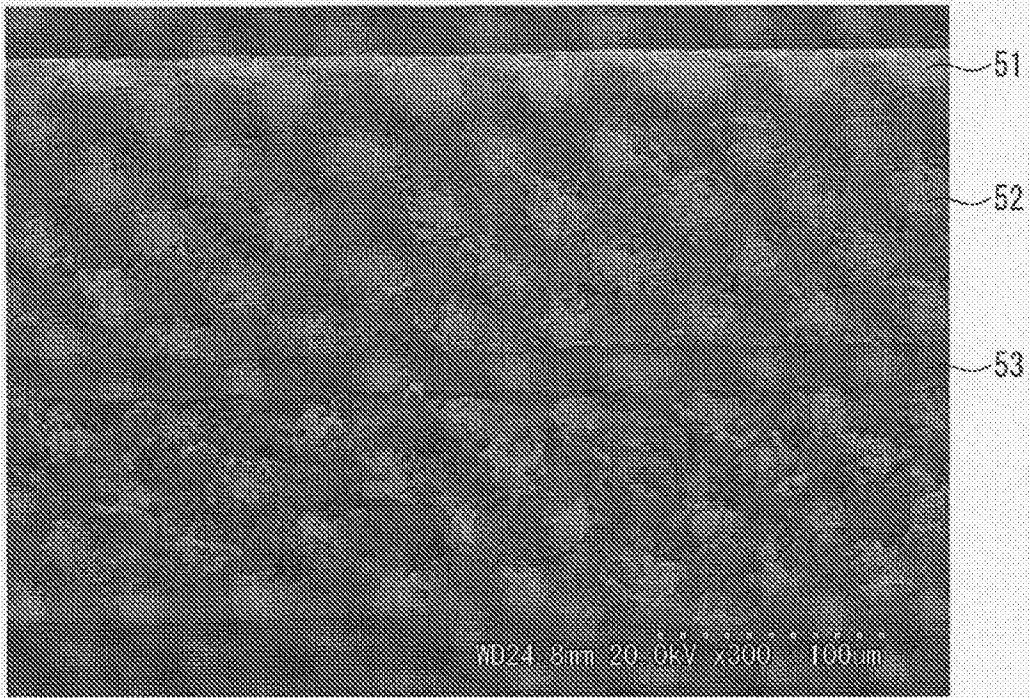
[圖15]



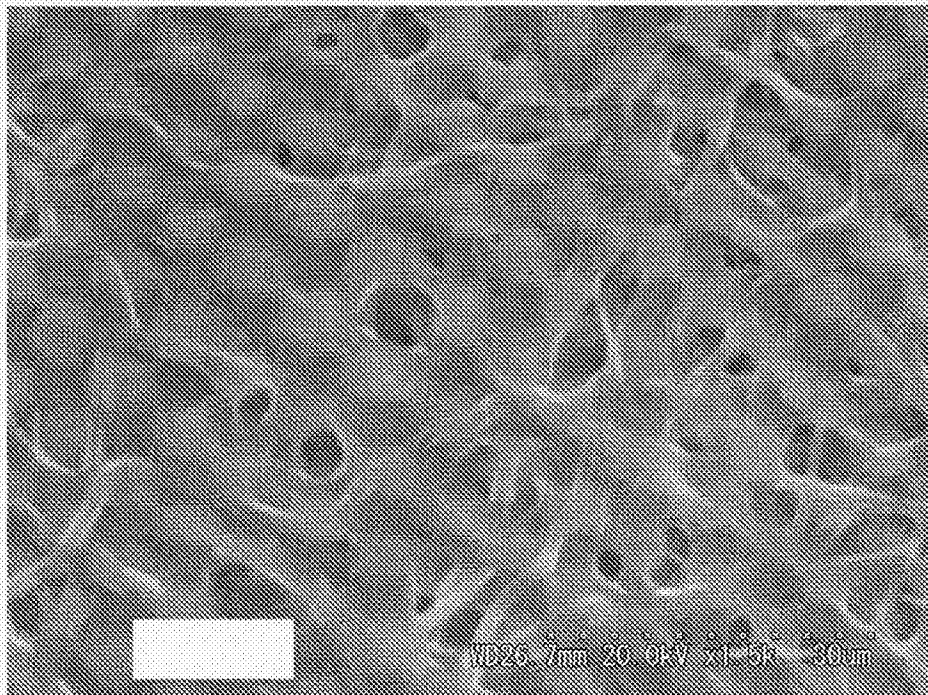
[圖16]



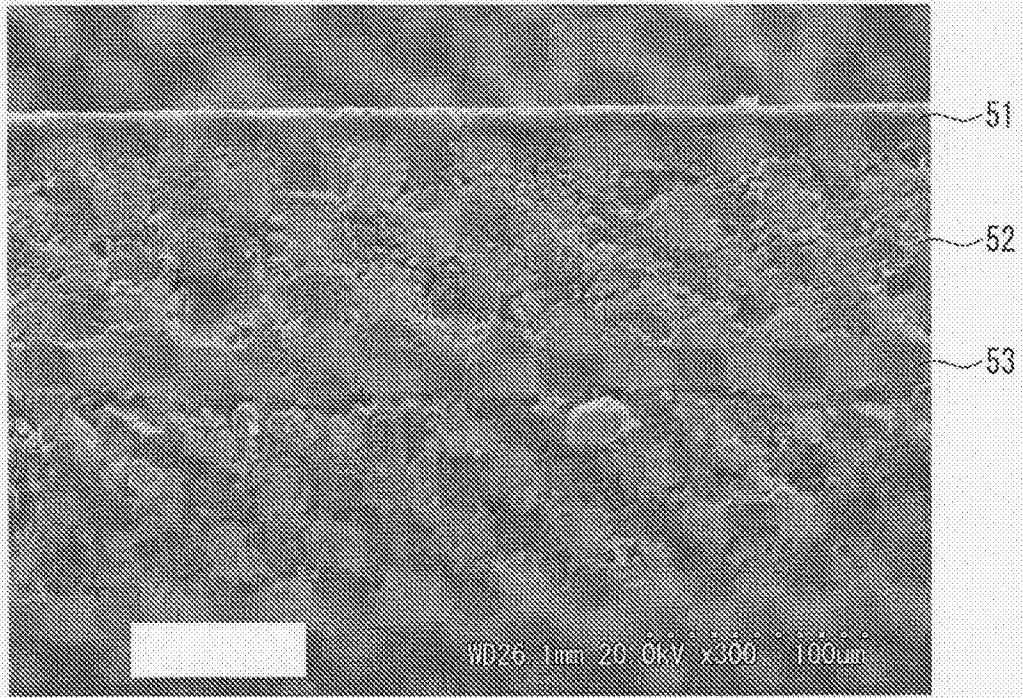
[图17]



[图18]



[図19]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065535

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> D04H3/02(2006.01)i, D01D5/08(2006.01)i, D01F8/06(2006.01)i, D01F8/10(2006.01)i, D04H3/14(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)n  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D01D1/00-13/02, D01F8/00-8/18, D04H1/00-18/00  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 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-154927 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 16 June 2005 (16.06.2005), claims (Family: none)	1-12
A	JP 56-501325 A (Battelle Memorial Institute), 17 September 1981 (17.09.1981), claims & EP 27777 A1 & WO 1981/001018 A1	1-12
A	JP 2007-239114 A (National University Corporation University of Fukui), 20 September 2007 (20.09.2007), claims & WO 2007/105479 A1	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 19 October, 2009 (19.10.09)		Date of mailing of the international search report 27 October, 2009 (27.10.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer  Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/065535

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-92829 A (Teijin Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), claims (Family: none)	1-12
P, A	WO 2009/069759 A1 (Daiwabo Co., Ltd.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims & JP 2009-133039 A & JP 2009-150039 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. D04H3/02(2006.01)i, D01D5/08(2006.01)i, D01F8/06(2006.01)i, D01F8/10(2006.01)i, D04H3/14(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)n		
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. D01D 1/00-13/02, D01F 8/00- 8/18, D04H 1/00-18/00		
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 1971-2009年 日本国実用新案登録公報 1996-2009年 日本国登録実用新案公報 1994-2009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
A	JP 2005-154927 A (日本バイリーン株式会社) 2005.06.16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 56-501325 A (バテル・メモリアル・インスティテュート) 1981.09.17, 請求の範囲 & EP 27777 A1 & WO 1981/001018 A1	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 19.10.2009	国際調査報告の発送日 27.10.2009	
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) 齋藤 克也 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 9344

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
A	JP 2007-239114 A (国立大学法人福井大学) 2007. 09. 20, 特許請求の範囲 & WO 2007/105479 A1	1 - 1 2
A	JP 2006-92829 A (帝人株式会社) 2006. 04. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 2
P, A	WO 2009/069759 A1 (大和紡績株式会社) 2009. 06. 04, 請求の範囲 & JP 2009-133039 A & JP 2009-150039 A	1 - 1 2