

(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
2014 年 1 月 3 日(03.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/003192 A1

- (51) 国際特許分類:
D04H 1/728 (2012.01) *H01M 2/16* (2006.01)
D01D 5/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067960
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 25 日(25.06.2013)
- (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 2012-142153 2012 年 6 月 25 日(25.06.2012) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP];
〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目 6 番
7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 出井 文也(DEI, Takeya); 〒5670006 大阪
府茨木市耳原三丁目 4 番 1 号 帝人株式会社
大阪研究センター内 Osaka (JP). 岩崎 航治(IWA-
SAKI, Koji); 〒5670006 大阪府茨木市耳原三丁目
4 番 1 号 帝人株式会社 大阪研究センター内
Osaka (JP). 高野 恭介(TAKANO, Kyosuke); 〒
5670006 大阪府茨木市耳原三丁目 4 番 1 号 帝
人株式会社 大阪研究センター内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 為山 太郎(TAMEYAMA, Taro); 〒
1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号
帝人株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FINE FIBER STRUCTURE

(54) 発明の名称: 微細繊維構造体

(57) Abstract: Provided is a fine fiber structure that will not suffer wrinkling or deformation of shape due to breaking or bending even if passed through a small-diameter roller or guide or wound about a wind-up bobbin during manufacture or processing steps, that simultaneously has excellent ion permeability, short circuit resistance, and the like, and that is suitable as a separator or insulating material for a battery, electric double layer capacitor, electric condenser, or the like. A fine fiber structure comprising a porous fine fiber layer made of polymeric fine fibers having a mean diameter of 50 to 3,000 nm, the fine fiber structure being characterized in that the bending resistance of the fine fiber structure according to a 45° cantilever method is 100 mm or less, and the mean pore size, thickness, porosity, basis weight, Frazier air permeability, and Macmillan number in the porous fine fiber layer are 0.01 to 15 μm , 0.0025 to 0.3 mm, 20 to 90%, 1 to 90 g/m^2 , less than 46 $\text{m}^3/\text{min}/\text{m}^2$, and 2 to 15, respectively.

(57) 要約: 製造や加工の工程で、直径の小さいローラやガイドを通過させたり、巻取りボビンに巻き取ったりした場合でも、折れや屈曲によるシワ、形体の変形が発生することなく、イオン透過性や耐短絡性等にも同時に優れており、バッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等のセパレータや絶縁材として好適な微細繊維構造体を提供する。平均直径が50～3000nmの高分子微細繊維からなる多孔性微細繊維層を含んでなる微細繊維構造体であって、微細繊維構造体の45°カンチレバー法による剛軟度が100mm以下であり、多孔性微細繊維層における、平均細孔径が0.01～15 μm 、厚さが0.0025～0.3mm、多孔度が20～90%、坪量が1～90 g/m^2 、フラジール通気度が46 $\text{m}^3/\text{分}/\text{m}^2$ 未満、およびマクミラン数が2～15であることを特徴とする微細繊維構造体とする。

WO 2014/003192 A1

明 細 書

微細繊維構造体

技術分野

本発明は、高分子微細繊維からなる微細繊維層を含んでなる微細繊維構造体に関し、詳細には、リチウムバッテリー、アルカリバッテリー等のバッテリーや、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等のセパレータや絶縁材に好適に用いることができる微細繊維構造体に関する。

背景技術

バッテリーは、アノードおよびカソード間の電気接続または短絡を防ぐためにアノードおよびカソードの間に位置されたセパレータを含む。短絡は、導電性粒子がセパレータを橋絡したとき、またはセパレータが電極の接触を許容するまでに劣化したときに発生する。まれに、バッテリー短絡が一斉に生じることもあるが、むしろ、経時的な「ソフトショート」と呼ばれるきわめて小さい導回路の蓄積によって生じる。「デンドライトショート」は、例えば、アルカリバッテリーの場合には亜鉛酸塩、またはリチウムバッテリーの場合にはリチウム金属といった析出物を含んでなるデンドライトがバッテリーの一方の電極に形成されると共に、セパレータを介して他方の電極に成長して、アノードおよびカソード間に電気接続をもたらす状態を指す。

一次アルカリバッテリーは、一般的にはカソード (c a t h o d e)、アノード (a n o d e)、カソードおよびアノードの間に配設されたセパレータ、およびアルカリ性電解質溶液を有する。カソードは、典型的には、 MnO_2 、炭素粒子およびバインダから形成される。アノードは、亜鉛粒子を含むゲルから形成されることが可能である。バッテリー全体に分散された電解質溶液は、最も一般的には、30～40%水酸化カリウムを含有する水溶液である。アルカリバッテリーにおいて用いられるバッテリーセパレータは、一定の性能要求を有する。例えば、このようなセパレータは、強アルカリ性電解質（例えば3

0～40% KOH) の存在下において安定である必要がある。耐アルカリ薬品性の欠如は、機械的完全性の損失による電極間の内部短絡をもたらす可能性がある。良好な電解質吸収もまた必要であり、セパレータは、セルの電気化学反応のために必要な電解質溶液に十分に含浸されることを意味する。セパレータの他の要求は、セパレータを貫通して短絡を生じさせる可能性がある、セル中における電気化学反応により形成される導電性酸化亜鉛の成長するデンドライトに対するバリアであることである。セパレータはまた、電極間のイオンの移動を許容しなければならない、換言すると、セパレータは、イオン流に対して低い抵抗を示すべきである。

二次アルカリ亜鉛-MnO₂ バッテリーは、類似のアノード、カソードおよび一次アルカリバッテリーとしての電解質を有する。一定の添加剤（例えば Bi₂O₃、BaSO₄、有機抑制剤等）が、度々、アノードおよびカソードに添加されて、バッテリーが放電した後に充電可能であるよう可逆性を向上すると共に、亜鉛腐食を低減させる。充電および放電中に、添加剤のいくつかは電解質中に溶解して、他の電極に移動することが可能である。良好なデンドライトバリア特性を有するセパレータの使用は、亜鉛-MnO₂ 二次バッテリーのサイクル寿命の延長化を助けるであろう。

アルカリバッテリーのためのバッテリーセパレータは、従来、良好な（低い）イオン抵抗を有するが、成長するデンドライトに対する比較的劣ったバリア（以下、「デンドライトバリア」と称することがある）を有する大きな孔を有する厚い、多層化不織布、または良好なデンドライトバリアを有するが、きわめて高いイオン抵抗を有するきわめて小さい孔をその上に有する微孔質メンブランを備えた多層化不織布のいずれかである。デンドライトバリアおよびイオン抵抗の改善されたバランスを有するセパレータを備えるアルカリバッテリーを有することが望ましい。

特許文献 1 は、少なくとも 1 つの不織層および、セロファン、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、グラフト化ポリプロピレンまたはポリアミド製の微孔質層であり得るデンドライトショートを低減させる層を含む複合体バッテリーセパレータを開示する。複合体セパレータの厚さは約 8.3 ミルである。

バッテリーセパレータは、1 KHz で、40 %水酸化カリウム (KOH) 電解質溶液中に計測されたときに、90 ミリオーム・cm² 未満のイオン抵抗を有する。微孔質層は、空気に対してきわめて高いレベルのバリアを有する混合ことが望ましいが、高いイオン抵抗、劣った電解質濡れ性、および劣った電解質吸収特性を有することは望ましくない。

特許文献 2 は、厚さを低減させると共にアルカリバッテリーにおいて用いられるためのバッテリーセパレータのバリア特性を向上させるための、1.0 デニール以上を有するセルローズ繊維と組み合わせた、0.8 デニール以下を有する PVA 繊維の使用を開示する。しかし、セルローズ繊維の繊維度がこれより低減されると、より高い表面積繊維は、より速い劣化速度をもたらすこととなる。

リチウムバッテリーは、リチウム一次バッテリー、リチウムイオン二次バッテリーおよびリチウムイオンゲルポリマーバッテリーの 3 つの一般的なカテゴリーに属する。リチウム一次バッテリーは、各々リチウムをアノードとして用いるがカソード材料および電解質が異なる、多くの異なるタイプのバッテリー化学を用いる。リチウムマンガンオキシドまたは $\text{Li}-\text{MnO}_2$ セルにおいては、リチウムがアノードとして用いられると共に MnO_2 がカソード材料として用いられ；電解質が、プロピレンカーボネートおよび 1,2-ジメトキシエタンなどの混合有機溶剤中にリチウム塩を含有する。硫化鉄リチウムまたは Li/FeS_2 バッテリーは、リチウムをアノードとして、二硫化鉄をカソードとして、および有機溶剤ブレンド中のヨウ化リチウムを電解質として用いる。リチウムイオン二次バッテリーは、リチウム挿入炭素をアノードとして、リチウム金属酸化物（例えば LiCoO_2 ）をカソードとしておよび 1 M リチウムヘキサフルオロリン酸 (LiPF_6) との有機溶剤のブレンドを電解質として用いる。リチウムイオンゲルポリマーバッテリーは、同様のアノードおよびカソード材料をリチウムイオン二次バッテリーとして用いる。液体有機電解質が高分子セパレータとのゲルを形成し、これが、セパレータおよび電極間の良好な結合の提供を補助する。ゲル電解質のイオン抵抗は液体電解質のものより高いが、ゲル電解質は、安全性および形成要件（すなわち、異なる形状および

サイズにバッテリーを形成する可能性) に関していくつかの利点を提供する。

特許文献 3 は、リチウム二次バッテリー中のバッテリーセパレータとして用いるための極微細繊維状多孔性ポリマーセパレータフィルムを開示し、このセパレータフィルムは、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚さを有する。セパレータフィルムは、 $1 \sim 3000 \text{ nm}$ の間の直径を有する、高分子溶融物または高分子溶液を電界紡糸することにより形成された微細繊維から形成される。

近年において、電子機器の小型化により、バッテリーは、従来のバッテリー性能を犠牲にすることなく小型化されなければならない。アルカリバッテリーにおいてセパレータとして簡便に用いられる不織布材料は大径繊維を有し、それ故、薄いセパレータを達成することが困難となっている。このような不織布はまた、例えば $15 \sim 35 \mu\text{m}$ の間の大きな孔を有する。アノードおよびカソードの粒子は、大きな孔を通して相互に移動して、内部短絡を生じさせ得る。大きな孔径を補うと共に、セパレータのデンドライトバリアを向上させる（すなわち、短絡からの保護）ために、より厚いセパレータが多層を用いて形成されている。しかしながら、こうした厚いセパレータは、より高いイオン抵抗をもたらすため、バッテリー性能の観点からは好ましくなく、また、電子機器において有用であるコインセルおよび他の小型バッテリー等に用いる際は、セパレータが厚いため設計上の制約を受けるか、用途が限られることになる。従って、より高いエネルギー密度を有するバッテリーや、電気二重層キャパシタ、コンデンサとするためには、より薄いセパレータを有することが望ましいが、従来のセパレータを単に薄くした場合には、十分なデンドライトバリアが得られない。よって、薄く形成することが可能であり、バリア特性を犠牲にすることなく低いイオン抵抗を有するセパレータを有することが望ましい。

また、我々が検討したところ、セパレータ等となる素材を製造や加工する際、直径の小さいローラやガイドを通過させたり、巻取りボビンに巻き取ったりする工程を経てセパレータや絶縁材を製造し、これを組み込み、バッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等にしたとき、必要な性能が得られないといった問題があることがわかった。

(特許文献 1) 国際公開第 99/53555 号パンフレット

(特許文献2) 米国特許第4, 746, 586号明細書

(特許文献3) 国際公開第01/89022号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

本発明は上記背景技術に鑑みなされたもので、その目的は、製造や加工の工程で、直径の小さいローラやガイドを通過させたり、巻取りボビンに巻き取ったりした場合でも、折れや屈曲によるシワ、形体の変形などが発生することなく、イオン透過性や耐短絡性等にも同時に優れており、バッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等のセパレータや絶縁材として好適な微細繊維構造体を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明者が検討した結果、微細繊維からなる微細繊維構造体では、製造や加工する工程で、直径の小さいローラやガイドを通過させたり、巻取りボビンに巻き取ったりした場合、折れや屈曲によるシワ、形体の変形などが発生しやすく、かかる原因が微細繊維構造体の硬さに起因することを突き止め、次の構成により上記課題を解決できることを見出した。

かくして本発明によれば、平均直径が50～3000nmの高分子微細繊維からなる微細繊維層を含んでなる微細繊維構造体であって、該微細繊維構造体の45°カンチレバー法による剛軟度が100mm以下であり、微細繊維層における、平均細孔径が0.01～15 μ m、厚さが0.0025～0.3mm、多孔度が20～90%、坪量が1～90g/m²、フラジール通気度が46m³/分/m²未満、およびマクミラン数が2～15であることを特徴とする微細繊維構造体が提供される。また、上記繊維構造体をセパレータまたは絶縁材として含むバッテリー、電気二重層キャパシタ、またはコンデンサが提供される。

発明の効果

本発明の微細繊維構造体は、製造や加工の工程で、直径の小さいローラやガイドを通過させたり、巻取りボビンに巻き取ったりした場合でも、折れや屈曲によるシワ、形体の変形などが発生することなく、また、イオン透過性や耐短絡性等にも同時に優れている。このため、該微細繊維構造体をセパレータや絶縁材に用い、シワ、形体の変形などによる影響を受けずその特性を十分に生かすことができ、高性能のバッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等を製造することができる。

発明を実施するための形態

本発明の微細繊維構造体は、薄く、低いイオン抵抗および良好なデンドライトバリア特性、ソフトショートバリア特性、耐短絡性等に同時に優れており、バッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等のセパレータや絶縁材に用い優れた性能を発揮する。つまり、本発明の微細繊維構造体は、バッテリーに用いるセパレータや絶縁材としたとき、電解質を吸収する高い容量を有する一方で、電解質溶液で飽和されたときにおいても、該セパレータ等が、それらのデンドライトバリア特性を損失しないよう、実用における優れた構造維持性、化学的安定性、および寸法安定性を有している。また、電気二重層キャパシタ、コンデンサに用いるセパレータや絶縁材としたときも、電解質を吸収する高い容量を有する一方で、電解質溶液で飽和されたときにおいても、該セパレータ等が、それらのソフトショートバリア特性を損失しないよう、実用における優れた構造維持性、化学的安定性、および寸法安定性を有している。

上記の、バッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサのセパレータや絶縁材はいずれもその厚みが薄いほど、バッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサにおいて用いられる材料（すなわちアノード、セパレータや絶縁材、およびカソード）の全厚が薄くなるため、高い電気化学的に活性な材料を特定容積中に内在させることが可能であり、大容量のバッテリー、電気二重層キャパシタや、コンデンサを製造できる。上記セパレータ等は、低いイオン抵抗を有し、イオンは、アノードおよびカソード間を流れやすくなる。これらの性能はマクミラン数が2～15、好ましくは2～6となることによって実証される

が、本発明は後述する、微細繊維の平均直径、微細繊維構造体の構成等を満足させることによって実現できる。

本発明の微細繊維構造体は、平均直径が50～3000nm、好ましくは50～1000nm、さらに好ましくは100～800nmの高分子微細繊維のからなる微細繊維層を少なくとも1層含んでいる。こうした微細繊維は、高い表面積を有する上記のバッテリー等のセパレータや絶縁材としたとき、良好な電解質吸収性および保持性を達成できる。

本発明においては、微細繊維の結晶化度が、好ましくは37%以上、より好ましくは40%以上、さらに好ましくは45%以上、特に好ましくは50%以上である。結晶化度が37%未満では、該微細繊維層を含む微細繊維構造体をセパレータ等に用い電解液を浸透した時、繊維が大きく膨張して細孔径が狭くなり易く、その結果、内部抵抗が大きくなり、バッテリー、キャパシタ、コンデンサ等して十分な性能が得られない場合がある。

本発明においては、微細繊維層の平均細孔径は0.01～15 μ m、好ましくは0.01～5 μ m、より好ましくは0.01～1 μ mである。平均細孔径が0.01 μ mより小さいと、通気度が低く、イオン抵抗度が高くなってしまふ。一方、平均細孔径が15 μ mより大きいと、短絡しやすくなり好ましくない。

また、微細繊維層の多孔度は20～90%、好ましくは40～80%、さらに好ましくは50～80%の多孔度を有する。上記多孔度を高くすることで、上記と同様にバッテリー等における良好な電解質の吸収性および保持性を達成できる。

本発明においては、微細繊維層の厚さは0.0025～0.3mm、好ましくは0.0127～0.127mmである。バッテリー等のセパレータや絶縁材に用いた場合、アノードおよびカソード間のデンドライト誘起ショートを防止するのに十分な厚さとし、一方で、カソードおよびアノード間で良好にイオンが流れるようにするため、上記範囲とすることが好ましい。上記のような薄い微細繊維層を含む微細繊維構造体は、セパレータや絶縁材としたとき、セル中の電極にさらなる空間を作ることができ、バッテリー等として性能を改善し

、長寿命化を図ることができる。

本発明においては、微細繊維層の坪量は $1 \sim 90 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ である。この坪量が 90 g/m^2 を超える場合には、イオン抵抗が大きくなりすぎる可能性がある。一方、坪量が 1 g/m^2 未満の場合には、セパレータは、アノードおよびカソード間のデンドライトショートやソフトショートバリア特性を低減することができない場合がある。

本発明においては、微細繊維層のフラジール通気度は $46 \text{ m}^3/\text{分}/\text{m}^2$ 未満、好ましくは $8 \text{ m}^3/\text{分}/\text{m}^2$ 未満、より好ましくは $1.5 \text{ m}^3/\text{分}/\text{m}^2$ 未満である。一般には、フラジール通気度が高いほど、セパレータとしたときのイオン抵抗は低くなるため高いフラジール通気度を有するセパレータが望ましい。本発明においては、微細繊維構造体のカウチレバー法による剛軟度が 100 mm 以下であり、好ましくは 90 mm 以下であり、より好ましくは 80 mm 以下であることが肝要である。剛軟度が 100 mm を超えると、微細繊維構造体を製造や加工する工程で、これを、直径の小さいローラやガイドを通過させたり、巻取りボビンに巻き取ったりした場合、折れや屈曲によるシワ、形体の変形などが発生し、バッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等のセパレータや絶縁材としたとき、必要な性能が得られない。一方、剛軟度は、あまり低すぎても取り扱い性が悪くなるため、好ましくは 10 mm 以上、より好ましくは 20 mm 以上、さらに好ましくは 30 mm 以上、さらに好ましくは 38 mm 、特に好ましくは 40 mm 以上とすることが望ましい。

すなわち、本発明は、上記のような微細繊維構造体において、製造や加工の工程における折れや屈曲によるシワ、形体の変形などがバッテリー等の性能に大きく影響すること、また、JIS L1096 (2010) 8.21 A法 (45° カウチレバー法) による剛軟度が 100 mm 以下とすることで上記課題を改善できること、加えて、微細繊維構造体の表面と内部の熱圧処理状態を異なるように加工する方法や、カレンダー装置の熱ロール間に隙間を空けてカレンダー加工を実施する方法により、表面の繊維の強度は向上させ、内部の繊維は軟らかさを維持することで、上記剛軟度を有する繊維構造体が見出され、本発明の微細繊維構造体に到達したものである。また、本発明

は、前述の微細繊維層の多孔度、厚み、目付等を維持しながら、同時に上記の剛軟度を達成するものである。

本発明においては、上記の45°カンチレバー法で剛軟度を測定する際、微細繊維構造体からの測定用サンプル（試験片）の切り出しは、いかなる角度、例えば、MD方向、CD方向等で行っても良く、採取したサンプルのいずれかで上記剛軟度の要件を満たしていればよい。

本発明においては、微細繊維構造体のエルメンドルフ形引裂試験機法による引裂き強力を坪量で除した値、すなわち引裂き強力／坪量が、好ましくは0.9 g／(g／m²)以上、より好ましくは1.0 g／(g／m²)以上、さらに好ましくは1.5 g／(g／m²)以上、特に好ましくは2.0 g／(g／m²)以上である。引裂き強力／坪量が0.9 g／(g／m²)より小さいと、微細繊維構造体を、電極に挟んで捲回する工程で、電極のバリが起点となって引裂かれ、安定した製造が難しくなる傾向にある。なお、ここで引裂き強力および坪量は、上記微細繊維構造体の引裂き強力および坪量をいう。また、上記引裂き強力を測定する際、微細繊維構造体からの測定用サンプル（試験片）の切り出しは、いかなる角度、例えば、MD方向、CD方向等で行っても良く、採取したサンプルのいずれかで上記引裂き強力／坪量の要件を満たしていればよい。

また、本発明においては、微細繊維構造体のシャルピー衝撃試験法による衝撃吸収値が、好ましくは290 kJ／m²以上、より好ましくは300 kJ／m²以上、さらに好ましくは400 kJ／m²以上、特に好ましくは450 kJ／m²以上である。該衝撃吸収値が290 kJ／m²より小さいと、振動や衝撃が加わった際に、セパレータや絶縁材がその衝撃を吸収することができず、内部の部材が破損したり、ずれが生じたりし、該セパレータや絶縁材を含むバッテリー等の性能低下や故障を誘発しやすくなる傾向にある。

本発明の微細繊維構造体は、100 mm以下という低い剛軟度を有しながら、これとは相反する特性である、優れた引裂き強力や衝撃吸収値を同時に有することで、セパレータ、絶縁材の製造加工工程や、さらにこれらを用いたバッテリー等の製造工程で、あるいはその使用時に、セパレータ等が変形や破損す

ることがなく、より高い性能のバッテリー、キャパシタ、コンデンサ等を提供することができる。

本発明においては、微細繊維構造体の浸透速度が、好ましくは $20\text{ cm}^2/\text{分}$ 以上、より好ましくは $30\text{ cm}^2/\text{分}$ 以上である。電解液の浸透速度が $20\text{ cm}^2/\text{分}$ 未満の場合は、バッテリーや電気二重層キャパシタ、コンデンサなどの内部への電解液の均一な浸透が難しくなる傾向にある。すなわち、バッテリー、特にリチウムバッテリー、キャパシタ、コンデンサ等では、大容量化のため、電極の積層枚数や電極面積の増加しており、それに伴い、バッテリー内部への電解液の浸透時間の増加し作業効率が悪くなるだけでなく、均一な浸透ができないといった問題が起きているが、上記の浸透速度を満足させることで、これらの課題に対して対応可能なセパレータや絶縁材とすることができる。

本発明においては、微細繊維構造体の 280°C における熱収縮率が 3% 未満、好ましくは 2% 未満、より好ましくは 1% 未満であることが好ましい。熱収縮率が 3% 以上になると、異常発熱時の収縮変形が顕著となり、形状を維持できず、内部短絡を引き起こしやすくなる傾向にある。かかる熱収縮率を測定する際には、微細繊維構造体からの測定用サンプル（試験片）の切り出しは、いかなる角度、例えばMD方向、CD方向等で行っても良く、採取したサンプルのいずれかで上記熱収縮率の要件を満たしていればよい。

本発明においては、微細繊維構造体の残存溶媒量が好ましくは 0.1 重量%未満、より好ましくは 0.05 重量%以下、特に好ましくは 0.03 重量%以下である。該残存溶媒量が 0.1 重量%以上では、高レートでの溶液保持性が低下する傾向にある。

以上の、微細繊維構造体における、電解液の浸透速度、最大圧縮率、さらには、引裂き強力/坪量、衝撃吸収値、残量溶媒量、微細繊維の結晶化度等を同時に満足させるためには、前述した、また後に詳述する紡糸およびカレンダー加工等によりこれを実現することができる。

本発明の微細繊維構造体を使用できる好適であるポリマーとしては、バッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等に用いられる電解質溶液に対して実質的に不活性であるいずれかの熱可塑性および熱硬化性ポリマーが挙げら

れる。セパレータの繊維の形成に用いるために好適であるポリマーとしては、限定されないが、ポリビニルアルコール、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリスルホン、セルロースアセテート、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリメチルペンテン、ポリアクリロニトリルポリフェニレンスルフィド、ポリアセチル、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンならびにこれらのコポリマーまたは誘導体化合物、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

本発明のいくつかの実施形態においては、多孔性構造を維持すると共に、構造的または機械的完全性を向上し、これによりこれから形成されるセパレータのデンドライトバリア、および熱安定性向上させるために、高分子微細繊維のポリマーを架橋することが好ましい。一定のポリマー、例えばポリビニルアルコール (PVA)、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートは、電解質中に膨潤しまたはゲル化し、微細繊維構造の孔を塞ぐ傾向にある。また、電解質中において軟化または分解して、微細繊維構体の係蹄に造的完全性をもたらすであろう。バッテリーセパレータのポリマーに応じて、種々の架橋剤および架橋条件を用いることが可能である。上述のポリマーのすべてを化学的架橋、電子ビーム架橋またはUV架橋などの公知の手段によって架橋することが可能である。

PVAは、化学的架橋、電子ビーム架橋またはUV架橋のいずれかによって架橋されることが可能である。PVA微細繊維層の化学的架橋は、PVA層をジアルデヒドおよび酸で処理し、その後、酸を NaHCO_3 で中和し、および層を水で洗浄することにより行うことが可能である。PVAの架橋は、これを不水溶性として、その機械的強度およびその耐酸化および耐薬品性を増加させる。

ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンセパレータは、架橋剤 (PEGDMAオリゴマー) および架橋開始剤 (2, 2-アゾビスイソブチロニ

トリル)を添加すると共に、セパレータを80℃で12時間加熱することにより架橋することが可能である。ポリアクリロニトリルセパレータは、架橋剤(例えば、エチレングリコールジメタクリレート、またはトリエチレングリコールジメタクリレート)および開始剤(例えば、ベンゾイルパーオキシド)を添加すると共に60℃で加熱することにより架橋することが可能である。

本発明の一実施形態はアルカリバッテリーに関する。バッテリーは、例えば、アノードが亜鉛であり、およびカソードがマンガンオキシド(MnO_2)である亜鉛-マンガンオキシドまたは $Zn-MnO_2$ バッテリー、またはアノードが亜鉛であり、およびカソードが空気である亜鉛空気バッテリーといったアルカリ一次バッテリーであることができ、または例えば、アノードがカドミウムであり、およびカソードがニッケルオキシ-ヒドロキシド($NiOOH$)であるニッケルカドミウムバッテリー、アノードが亜鉛であり、およびカソードが $NiOOH$ であるニッケル亜鉛または $Ni-Zn$ バッテリー、アノードが金属水素化物(例えば $LaNi_5$)であり、およびカソードが $NiOOH$ であるニッケル金属水素化物($NiMH$)バッテリーまたはアノードが水素(H_2)であり、およびカソードが $NiOOH$ であるニッケル-水素または NiH_2 バッテリーといったアルカリ二次バッテリーであることができる。アルカリバッテリーの他のタイプとしては、アノードが亜鉛であり、およびカソードが水銀オキシド(HgO)である亜鉛/水銀オキシド、アノードがカドミウムであり、およびカソードが水銀オキシドであるカドミウム/水銀オキシド、アノードが亜鉛であり、およびカソードが銀色オキシド(AgO)である亜鉛/銀色オキシド、アノードがカドミウムであり、およびカソードが銀色オキシドであるカドミウム/銀色オキシドが挙げられる。すべてのこれらのバッテリータイプは、30~40%水酸化カリウムを電解質として用いる。

本発明の他の実施形態はリチウムバッテリーに関する。本発明のリチウムバッテリーは、 $Li-MnO_2$ または $Li-FeS_2$ リチウム一次バッテリーなどのリチウム一次バッテリー、リチウムイオン二次バッテリーまたはリチウムイオンゲルポリマーバッテリーであることができる。

リチウム一次バッテリーは、多くの異なるタイプのバッテリー化学を利用し

、各々はリチウムをアノードとして用いるが、異なるカソード材料 (SO_2 、 SOCl_2 、 SO_2Cl_2 、 CFn 、 CuO 、 FeS_2 、 MnO_2 等) および電解質を用いる。リチウムマンガノキンドまたは Li-MnO_2 セルにおいて、リチウムがアノードとしておよび MnO_2 がカソード材料として用いられ；電解質は、リチウム塩を、プロピレンカーボネートおよび 1, 2-ジメトキシエタンなどの混合有機溶剤中に含有する。硫化鉄リチウムまたは Li/FeS_2 バッテリーは、リチウムをアノードとして、二硫化鉄をカソードとして、および有機溶剤ブレンド (例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン等) 中のヨウ化リチウムを電解質として用いる。

リチウムイオン二次バッテリーは、リチウム挿入炭素をアノードとして、リチウム金属酸化物 (例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等) をカソードとしておよび有機溶剤のブレンド (例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等) を 1 M リチウムヘキサフルオロリン酸 (LiPF_6) と共に電解質として用いる。

リチウムイオンゲルポリマーバッテリーは、リチウムイオン二次バッテリーと類似のアノードおよびカソードを用いる。液体有機電解質は、高分子セパレータ (例えば、 PVdF 、 PVdF-HFP 、 PMMA 、 PAN 、 PEO 等) とゲルを形成し、これが、セパレータおよび電極間の良好な接合を得るために補助する。ゲル電解質のイオン抵抗は液体電解質より高いが、安全性および形成要件の点で追加の利点を提供する。

本発明の他の実施形態は電気二重層キャパシタであり、炭素ベースの電極を、例えば、アセトニトリルまたはプロピレンカーボネートの溶液および 1. 2 モル濃度の第 4 級テトラフルオロアンモニウムホウ酸塩といった有機または非水性電解質、または例えば、30~40% KOH 溶液といった水性電解質と共に用いる電気二重層キャパシタとすることができる。

また、本発明においては、キャパシタンスを提供する還元-酸化化学反応に依存する電気二重層キャパシタとすることができる。このような電気二重層キャパシタは、「擬似キャパシタ (pseudo capacitors)」また

は「レドックスキャパシタ」として称される。擬似キャパシタは、炭素、貴金属水和酸化物、変性遷移金属酸化物および導電性ポリマーベースの電極、ならびに水性および有機電解質を用いることができる。

本発明の他の実施形態は、エッチングされたアルミニウム箔アノードと、アルミニウム箔またはフィルムカソードと、それらの間に介挿されたセパレータとを含むアルミニウム電解コンデンサである。本発明の微細繊維構造体からなるセパレータおよび絶縁材は、液体電解溶液または導電性ポリマーで含浸されている。液体電解質溶液は、極性溶媒と、無機酸、有機酸、無機酸塩および有機酸塩から選択された少なくとも1つの塩とを含有している。

本発明のコンデンサは、2つの導電性アルミニウム箔と、電解質に浸漬されたセパレータとを含み、導電性アルミニウム箔の一方は絶縁酸化物層でコートされているものを例示できる。酸化物層でコートされたアルミニウム箔はアノードである一方、液体電解質および第2の箔はカソードとして機能する。多層組立体が巻き上げられ、ピンコネクタで固定され、円筒アルミニウムケースに入れられる。箔は高純度アルミニウムであり、何十億もの微細なトンネルが化学的にエッチングされて、電解質と接触する表面積を広げる。アノード箔は、アノード箔上に化学的に成長した酸化アルミニウム (Al_2O_3) の薄層であるコンデンサの誘電体を支える。電解質は、電圧および動作温度範囲に従って異なる処方成分のブレンドである。主な成分は、溶媒と、電気伝導する溶質としての導電性塩である。一般的な溶媒は、エチレングリコール (EG)、ジメチルホルムアミド (DMF) およびガンマブチラクトン (gamma butyrolactone) (GBL) である。一般的な溶質は、ホウ酸アンモニウムおよびその他のアンモニウム塩である。少量の水を電解質に添加して、酸化アルミニウム誘電体の完全性を維持する。セパレータは、箔電解質が互いに接触したり、短絡したりするのを防ぎ、電解質の容器を保持させることができる。

本発明の微細繊維構造体層およびそれを構成する微細繊維層の形成プロセスは、公知のエレクトロスピンニングプロセス、または、国際公開第2003/080905号パンフレット（米国特許出願第10/822,325号明細書

）に開示されているエレクトロブローイングプロセスを採用することができる。

本発明では、例えば、上記プロセスを通る搬送収集手段を一度通過（すなわち、スピンパック下の搬送収集手段に一度通過）することにより一層からなる微細繊維層（繊維ウェブ）が形成される。繊維ウェブは、同一の搬送手段上に配置された1つもしくはそれ以上のスピンパック下を通過させることによって多層構造とすることもできる。

収集された微細繊維層は、例えば繊維同士を結合することによって、その引張強度を向上させることができる。特に縦方向（長さ方向）の引張強度を高くすることによって、セルの巻回性を向上させ、かつ使用におけるセパレータとしたとき良好なデンドライトバリア性にも寄与する。微細繊維同士の結合方法は、特に限定されないが、加熱された平滑なニップロールの間での熱カレンダー加工、超音波結合、点結合、および高温雰囲気中を通過させる結合など公知の方法を採用することができる。繊維同士の結合により、微細繊維層は取り扱い性が向上し、かつバッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ用のセパレータや絶縁材への形成に必要な微細繊維層の強度を付与することもできる。また、接合方法に応じて、厚さ、密度、孔径、および形状などの物理特性を調整することができる。熱カレンダー加工を用いる場合、微細繊維が熔融し、個々の繊維形態が失われるまで過度に融着させ、完全なフィルム状としないようにする必要がある。

本発明においては、例えば、先ず、エレクトロスピンニングやエレクトロブローイング等により得られた微細繊維層（微細繊維ウェブ）またはそれを積層した多層微細繊維層を、250～350℃に加温された金属ロールに、その両面を接触させて通過させ、その後、カレンダー加工を、ロール表面温度を100～200℃、線圧を10～100 kg/cmで行う方法を好ましく採用することができ、これにより、前述したカウチレバー法による剛軟度を満足する微細繊維構造体を製造することができる。上記加工は、ポリマー等の限定はないが、特にポリイミドや芳香族ポリアミド、半芳香族ポリアミド等からなる微細繊維構造体の剛軟度の調整に効果があることがわかった。

本発明の微細繊維構造体は、高分子微細繊維からなる微細繊維層の単一層または多層のいずれでもよい。繊維構造体が多層からなる場合、同一の高分子微細繊維からなる微細繊維層から構成されても、あるいは、異なる高分子微細繊維の微細繊維層から構成されていてもよい。多層の場合は、特に限定されないが、ポリマー、厚さ、坪量、孔径、繊維サイズ、多孔度、通気度、イオン抵抗および引張強度などの少なくともいずれかで異なる微細繊維層を積層するものであっても良い。また、本発明の微細繊維構造体は、少なくとも一層は本発明の要件を満たす微細繊維層を含んでいればよく、本発明の目的を阻害しない範囲で、本発明の要件を満たさない、例えば繊維直径が3000nmを超える繊維からなる湿式不織布、乾式不織布等の繊維構造体や、多孔樹脂膜等を含んでいてもよい。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。しかし、以下の例によって、本発明が限定されることはない。なお、実施例中の各特性値は下記の方法で測定した。

(1) 微細繊維の平均直径

微細繊維を任意に50本サンプリングし、走査型電子顕微鏡JSM6330F(JEOL社製)にて測定し、繊維直径の平均値を求めた。なお測定は、20,000倍の倍率で行った。

(2) 坪量

微細繊維層を、1辺が25mmの正方形に切り出し、その重量を電子天秤を用いて測定し、1辺が1mの正方形として換算し、坪量とした。

(3) 厚さ

小野測器 デジタルリニアゲージDG-925(測定端子部の直径1cm)を用い、任意に選択した20箇所において厚さを測定し、平均値を求めた。

(4) 剛軟度

微細繊維構造体を用い、JIS L1096(2010) 8.21 A法(45°カンチレバー法)に準じ、安田精機製作所(株)製 剛軟度試験機に

より測定した。

(5) 平均細孔径

微細繊維層をCapillary Flow Porometer CFP-1200-AEXL (Porous Materials, Inc.社製)を用いて、平均細孔径を求めた。

(6) フラジール通気度

微細繊維層からサンプルを切り出し、JIS L1096 (2010) 8.26 A法 (フラジール形式) に準拠し、フラジール型試験機 (TEXTTEST社製 FX3300) を用い測定範囲を 5 cm^2 として測定し、測定値を単位 $\text{m}^3/\text{分}/\text{m}^2$ で示した。

(7) 多孔度

微細繊維層の坪量 (g/m^2)、微細繊維を構成するポリマーの密度 (g/cm^3)、厚さ (μm) から、次の式により算出した。

$$\text{多孔度 (\%)} = 100 - \text{坪量} / (\text{ポリマーの密度} \times \text{厚さ}) \times 100$$

(8) マクミラン数

微細繊維層を $20\text{ mm}\Phi$ に切り出し、2枚のSUS電極に挟み、 10 kHz での交流インピーダンスから算出した電導度で電解液のイオン電導度を除し、算出する。電解液は0.5モル濃度のリチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiTFS)、プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：ジメトキシエタン (22:8:70) を用い、測定温度は 25°C とした。

また、サンプルは、次の巻取解除の処理を行う前のサンプルと、該処理を行った後のサンプルを用い、上記の方法で、マクミラン数を測定した。サンプルで、マクミラン数が1.5より小さいと、セパレータ (微細繊維構造体) が存在していても、イオン伝導度が電解液と近いことを示し、セパレータの短絡、もしくは微短絡傾向にあることを示す。

巻取解除の処理は、幅 25 mm 、長さ 1 m の微細繊維構造体に 2.5 kgf の張力をかけて、直径 2 mm の金属棒に手動で巻取った後、解除した。

(9) 引裂き強力 (g)

JIS P8116 (引裂き強さ) に準じ、(株) 東洋精機製作所製のエル

メンドルフ形引裂試験機を用い、微細繊維構造体の試料サイズを幅70mm×引裂方向63mm、切込みを20mmとし、測定した。

(10) 衝撃吸収値

JIS K 7111-1 (2006) (ノッチなしシャルピー衝撃強さ) に準じ測定を行う。この際、試験片は、微細繊維構造体から切り出した100mm×15mmの試験片を用い、これを振り子の打撃刃が該試験片の面にあたるようにして、該試験片に弛みが生じないように張力をかけて、試験片支持台にセロハンテープ（登録商標）（ニチバン株式会社製、エルパックエス LP-18S）で設置する。また、振り子は2Jタイプを使用する。

(11) 浸透速度

微細繊維構造体を6cm×8cmの試験サンプルに切り出し、これを20cm×30cm×厚さ5mmの2枚のガラス板により上下で挟み込み、上のガラス板上に試験サンプルにかかる面圧がガラス板の重量も含め0.1kgf/cm²となるように重りを乗せ、この際、上下ガラス板の一辺から試験サンプルの一部が6cm×1cmはみ出すようにし、このはみ出した部分を電解液浴中に浸漬し、1分間で電解液がガラス板に挟まれた試験サンプルに浸透した面積（cm²）を測定する。電解液は、エチレンカルボナート（EC）／エチルメチルカルボナート（EMC）の混合液（重量比EC／EMC＝3／7）を用い、25℃で測定を行う。

(12) 熱収縮率

微細繊維構造体を、長さ25mm×幅5mmのサンプルに切りだし、TMA 4000SA（ブルカー社製）を用い、1.5g重の荷重をかけた状態で、280℃で10秒間、熱暴露させ、下記式を用いて熱収縮率を算出した。この際、熱暴露前サンプル長は20mmとした。

熱収縮率（％）＝（熱暴露前サンプル長－熱暴露後サンプル長）／熱暴露前サンプル長×100

〔実施例1〕

特公昭47-10863号公報記載の方法に準じた下記の界面重合法により目的ポリマーを製造した。

イソフタル酸ジクロライド 25.13 g (99 mol %) と第 3 成分としてテレフタル酸ジクロライド 0.25 g (1 mol %) を水分含有率 2 mg / 100 ml のテトラヒドロフラン 125 ml に溶解し、 -25°C に冷却した。これを攪拌しながらメタフェニレンジアミン 13.52 g (100 mol %) を、上記テトラヒドロフラン 125 ml に溶解した溶液を細流として約 15 分間にわたって添加し、白色の乳濁液 (A) を作製した。これとは別に無水炭酸ナトリウム 13.25 g を水 250 ml に室温で溶かし、これを攪拌しながら 5°C まで冷却して炭酸ナトリウム水和物結晶を析出させ分散液 (B) を作製した。上記乳濁液 (A) と分散液 (B) とを激しく混合した。更に 2 分間混合を続けた後、200 ml の水を加えて希釈し、生成重合体を白色粉末として沈殿させた。重合終了系からろ過、水洗、乾燥して目的とするポリマー (密度: 1.38 g/cm^3) を得た。

得られた芳香族コポリアミドポリマーを N, N-ジメチルアセトアミドに、20 重量% となるように溶解させエレクトロスピンニング用の紡糸溶液とした。このポリマー溶液をノズルから吐出させ、電界紡糸法により印加電圧を 20 kV とし微細繊維を成形し、該ノズルから 20 cm 下の搬送ネットでこれを回収し微細繊維ウェブを得た。続いて、微細繊維ウェブを熱圧処理する工程において、 300°C に加温された金属ロールに得られた微細繊維ウェブの両面を接触させて通過させ、その後、カレンダー加工をロール表面温度 150°C 、線圧 75 kg/cm で行い、多孔微細繊維層一層からなる微細繊維構造体を得た。結果を表 1 に示す。

[実施例 2]

微細繊維ウェブを熱圧処理する工程において、 250°C に加温された金属ロールに、得られた微細繊維ウェブの両面を接触させて通過させ、その後、カレンダー加工をロール表面温度 100°C 、線圧 75 kg/cm で行った以外は、実施例 1 と同様にして表 1 に示す微細繊維構造体を得た。結果を表 1 に示す。

[実施例 3]

微細繊維ウェブを熱圧処理する工程において、 350°C に加温された金属

ロールに、得られた微細繊維ウェブの両面を接触させて通過させ、その後、カレンダー加工をロール表面温度 200°C 、線圧 75 kg/cm で行った以外は、実施例1と同様にして表1に示す微細繊維構造体を得た。結果を表1に示す。

[比較例1]

微細繊維ウェブを熱圧処理する工程において、加温された金属ロールに得られた微細繊維ウェブの両面を接触させて通過させる加工を行わず、カレンダー加工のみをロール表面温度 300°C 、線圧 75 kg/cm で行った以外は、実施例1と同様にして表1に示す微細繊維構造体を得た。結果を表1に示す。

[比較例2]

微細繊維構造体の替わりに、蓄電デバイス用セルロースセパレーター（日本高度紙工業製、ポリマー密度 1.5 g/cm^3 ）を用いて評価を行った。結果を表1に示す。

表 1

評価項目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
繊維の平均直径	nm	510	550	532	498	1250
剛軟度	mm	55	33	78	130	120
平均細孔径	μm	1.5	1.8	1.2	1.4	0.7
多孔度	%	71	72	71	73	72
坪量	g/m^2	10.4	11.2	10.7	11.0	20.4
厚さ	μm	26	29	27	29	49
フラジール通気度	$\text{m}^3/\text{分}/\text{m}^2$	2.4	3.3	3.1	2.7	0.3
残留溶媒量	重量%	0.02	0.03	0.01	1.1	—
微細繊維の結晶化度	%	42	40	43	35	60
引き裂強力/坪量	$\text{g}/(\text{g}/\text{m}^2)$	1.1	1.2	1.0	0.8	0.8
衝撃吸収値	kJ/m^2	409	412	342	285	287
浸透速度	$\text{cm}^2/\text{分}$	26	25	25	24	20
熱収縮率	%	0.6	0.9	0.5	3.1	0.8
マクミ	—	2.9	3.0	2.8	3.1	2.9
ラン数	—	2.8	2.9	2.9	1.1	1.2

産業上の利用可能性

本発明の微細繊維構造体は、製造や加工の工程で、直径の小さいローラやガイドを通過させたり、巻取りボビンに巻き取ったりした場合でも、折れや屈曲によるシワ、形体の変形が発生することなく、また、イオン透過性や耐短絡性等にも同時に優れている。このため、該微細繊維構造体をセパレータや絶縁材に用い、シワ等による影響を受けずその特性を十分に生かすことができ、高性能のバッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等を製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 平均直径が50～3000 nmの高分子微細繊維からなる微細繊維層を含んでなる微細繊維構造体であって、微細繊維構造体の45°カンチレバー法による剛軟度が100 mm以下であり、微細繊維層における、平均細孔径が0.01～15 μm 、厚さが0.0025～0.3 mm、多孔度が20～90%、坪量が1～90 g/m^2 、フラジール通気度が46 $\text{m}^3/\text{分}/\text{m}^2$ 未満、およびマクミラン数が2～15であることを特徴とする微細繊維構造体。

2. 微細繊維構造体のエルメンドルフ形引裂試験機法による引裂き強力を坪量で除した値である、引裂き強力/坪量が0.9 $\text{g}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上である請求項1に記載の微細繊維構造体。

3. 下記方法により測定される衝撃吸収値が290 kJ/m^2 以上である請求項1または2に記載の微細繊維構造体。

<衝撃吸収値>

JIS K 7111-1（ノッチなしシャルピー衝撃強さ）に準じ測定を行う。この際、試験片は、微細繊維構造体から切り出した100 mm×15 mmの試験片を用い、これを振り子の打撃刃が該試験片の面にあたるようにして、該試験片に弛みが生じないように張力をかけて、試験片支持台にセロハンテープ（登録商標）（ニチバン株式会社製、エルパックエス LP-18S）で設置する。また、振り子は2 Jタイプを使用する。

4. 微細繊維構造体の下記方法で測定した浸透速度が20 $\text{cm}^2/\text{分}$ 以上である請求項1～3のいずれかに記載の微細繊維構造体。

<浸透速度>

微細繊維構造体を6 cm×8 cmの試験サンプルに切り出し、これを20 cm×30 cm×厚さ5 mmの2枚のガラス板により上下で挟み込み、上のガラス板上に試験サンプルにかかる面圧がガラス板の重量も含め0.1 kgf/cm^2 となるように重りを乗せ、この際、上下ガラス板の一辺から試験サンプルの一部が6 cm×1 cmはみ出すようにし、このはみ出した部分を電解液浴中に浸漬し、1分間で電解液がガラス板に挟まれた試験サンプルに浸透した面積

(cm^2) を測定する。電解液は、エチレンカルボナート (EC) / エチルメチルカルボナート (EMC) の混合液 (重量比 EC/EMC = 3/7) を用い、 25°C で測定を行う。

5. 微細繊維構造体の 280°C における熱収縮率が 3% 未満である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の微細繊維構造体。

6. 微細繊維構造体の残存溶媒量が 0.1 重量% 未満である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の微細繊維構造体。

7. 高分子微細繊維の結晶化度が 37% 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の微細繊維構造体。

8. 高分子微細繊維が、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、プロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ならびにこれらのブレンド、混合物およびコポリマーよりなる群から選択されるポリマーを含んでなる請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の微細繊維構造体。

9. 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の微細繊維構造体をセパレータまたは絶縁材として含むバッテリー。

10. 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の微細繊維構造体をセパレータまたは絶縁材として含む電気二重層キャパシタ。

11. 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の微細繊維構造体をセパレータまたは絶縁材として含むコンデンサ。

12. バッテリーが、リチウムバッテリー、リチウムイオンバッテリー、またはリチウムイオンゲルポリマーバッテリーである請求項 9 に記載のバッテリー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D04H1/728(2012.01) i, D01D5/04(2006.01) i, H01M2/16(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D04H1/00-18/04, D01D5/04, H01M2/14-2/18

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-89851 A (Kuraray Co., Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), claims 1, 20, 21; paragraphs [0036], [0067], [0069], [0071], [0084], [0104], [0120], [0122] & US 2005/0079781 A1 & EP 1522620 A1 & KR 10-2005-0034557 A & CN 1619039 A & TWB 00I341886 & AT 536432 T	1-12
Y	JP 2010-504444 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 12 February 2010 (12.02.2010), claims 1, 4, 7, 8, 31; paragraphs [0006], [0061], [0064], [0078] & US 2008/0070463 A1 & US 2009/0261035 A1 & EP 2064379 A & WO 2008/036332 A2 & KR 10-2009-0068320 A2 & CN 101558194 B & BRA PI0715159	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2013 (27.08.13)

Date of mailing of the international search report
10 September, 2013 (10.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067960

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-235047 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims 1, 8, 9; paragraphs [0031], [0041] (Family: none)	1-12
Y	JP 2006-188770 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 20 July 2006 (20.07.2006), paragraph [0079] (Family: none)	2
Y	JP 2012-69339 A (Teijin Techno Products Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraphs [0001], [0023], [0024], [0026] (Family: none)	5, 6
Y	WO 2010/044264 A1 (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraph [0015] & JP 2010-98074 A & JP 2010-129308 A & US 2011/0206972 A1 & WO 2010/044264 A1 & CN 102177561 A	7
A	JP 2011-184815 A (Teijin Techno Products Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), paragraph [0039] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D04H1/728(2012.01)i, D01D5/04(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D04H1/00-18/04, D01D5/04, H01M2/14-2/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-89851 A（株式会社クラレ）2006.04.06, 【請求項 1】【請求項 20】【請求項 21】【0036】【0067】【0069】【0071】 【0084】【0104】【0120】【0122】 & US 2005/0079781 A1 & EP 1522620 A1 & KR 10-2005-0034557 A & CN 1619039 A & TWB 00I341886 & AT 536432 T	1-12
Y	JP 2010-504444 A （イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 2010.02.12, 【請求項 1】【請求項 4】【請求項 7】【請求項 8】	1-12

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

河原 肇

4 S

3 7 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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
	【請求項 31】【0006】【0061】【0064】【0078】 & US 2008/0070463 A1 & US 2009/0261035 A1 & EP 2064379 A & WO 2008/036332 A2 & KR 10-2009-0068320 A2 & CN 101558194 B & BRA PI0715159	
Y	JP 2008-235047 A (株式会社クラレ) 2008. 10. 02, 【請求項 1】【請求項 8】【請求項 9】【0031】【0041】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2006-188770 A (日本バイリーン株式会社) 2006. 07. 20, 【0079】 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2012-69339 A (帝人テクノプロダクツ株式会社) 2012. 04. 05, 【0001】【0023】【0024】【0026】 (ファミリーなし)	5, 6
Y	WO 2010/044264 A1 (株式会社巴川製紙所) 2010. 04. 22, [0015] & JP 2010-98074 A & JP 2010-129308 A & US 2011/0206972 A1 & WO 2010/044264 A1 & CN 102177561 A	7
A	JP 2011-184815 A (帝人テクノプロダクツ株式会社) 2011. 09. 22, 【0039】 (ファミリーなし)	1-12