

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6550655号
(P6550655)

(45) 発行日 令和1年7月31日(2019.7.31)

(24) 登録日 令和1年7月12日(2019.7.12)

| | | | | | |
|---------------|-------|-----------|------|-------|---|
| (51) Int. Cl. | | F I | | | |
| DO4H | 3/009 | (2012.01) | DO4H | 3/009 | |
| DO4H | 3/16 | (2006.01) | DO4H | 3/16 | |
| DO1D | 5/08 | (2006.01) | DO1D | 5/08 | C |
| HO1M | 2/16 | (2006.01) | HO1M | 2/16 | P |

請求項の数 4 (全 15 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2014-264498 (P2014-264498) | (73) 特許権者 | 597094215 タピルス株式会社 東京都港区高輪三丁目19番15号 |
| (22) 出願日 | 平成26年12月26日(2014.12.26) | (74) 代理人 | 100087918 弁理士 久保田 耕平 |
| (65) 公開番号 | 特開2016-125150 (P2016-125150A) | (72) 発明者 | 安井 隆一 神奈川県伊勢原市鈴川18番地 タピルス株式会社 伊勢原工場内 |
| (43) 公開日 | 平成28年7月11日(2016.7.11) | (72) 発明者 | 福原 一美 神奈川県伊勢原市鈴川18番地 タピルス株式会社 伊勢原工場内 |
| 審査請求日 | 平成29年11月2日(2017.11.2) | 審査官 | 相田 元 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリフタルアミド系メルトブロー不織布、その製造方法および耐熱性電池用セパレータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリフタルアミド樹脂を原料とするメルトブロー不織布からなる電池用セパレータであって、

前記ポリフタルアミド樹脂は、JIS K7210に準拠して、荷重5.0Kg、温度300において測定されるメルトフローレートが10~1000g/10分であり、かつ、テレフタルアミド単位の含有量が50モル%以上であり、

前記メルトブロー不織布は、平均繊維径が1~30μm、目付が10~50g/m²、通気度が1~50cc/cm²/sec、厚みが10~40μm、引張強度が2~50N/25mm幅、引張伸度が10~50%であり、

さらに、前記メルトブロー不織布の熱収縮率は、200における24時間の加熱処理後において、横方向および縦方向の少なくともいずれかが0.5%以下であり、かつ、電解液プロピレンカーボネートの吸液速度が3秒以下であることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項2】

さらに、200における1週間の加熱試験後の引張強度、引張伸度および通気度に係る物性評価が、加熱試験前の引張強度、引張伸度および通気度に係る物性評価に対し、それぞれ80%以上保持可能であることを特徴とする請求項1に記載の電池用セパレータ。

【請求項3】

請求項1の電池用セパレータの製造方法であって、

ポリフタルアミド樹脂を260～380の押出機温度で溶融した後、300～380に設定したダイに送り込み、ダイノズルから吐出させると同時に、260～380の高温エアブローガスにより延伸して微細繊維化し、ノズルから離れた位置に設置したコレクタに補集し、得られたメルトブロー不織布を120～200の温度におけるカレンダー加工処理に供することからなる電池用セパレータの製造方法であって、前記カレンダー加工処理が、前記メルトブロー不織布を、二対のロール材質を有するカレンダーロールの間に挟持し加圧する手段であり、ロール材質が、金属/弾性体であることを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【請求項4】

前記ダイは、ノズル孔径が0.1～1mm、ノズル個数が5～20個/cmであり、前記ノズルから吐出されるポリフタルアミド樹脂量が0.05～3g/min/holeである請求項3に記載の電池用セパレータの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリフタルアミド(以下、「PPA」ということがある。)を原料とするメルトブロー不織布、該メルトブロー不織布の製造方法および耐熱性電池用セパレータに関するものであり、さらに、詳しくは、液体フィルター、エアフィルター等の分離膜としても利用することができ、特に、耐熱性および耐収縮性に優れ、さらに電解液の保持性および吸液速度に優れた電池用セパレータの提供可能なメルトブロー不織布に関するものである。

20

【0002】

近年、不織布は、多種多様の用途に使用されるようになり、また、その用途もさらに著しく拡大されてきている。従来は、その特性を生かし液体フィルター、エアフィルター等の各種分離膜に広く使用されてきたが、その後、紙おむつ、生理用品等の衛生材料の基布、断熱材、衣料用素材、医療用素材等にも使用されるようになり、さらには、電池の開発に伴い一次電池、二次電池、電解コンデンサー、電気二重キャパシタ等の電気化学基体(以下、「電池」と称することがある。)の構成部品であるセパレータとして使用されるに至っている。特に、リチウム電池においては、有機溶媒に不溶で電解質および電極活物質の安定なセパレータとして多用されている。

30

【0003】

電池の構成部品としてのセパレータは、正極材と負極材との隔離、短絡防止、電解質またはイオンの通過、電解液の吸収保持による電解液と電極の密接な接触維持等の機能を有することが求められている。

【0004】

しかしながら、電池の内部および外部で短絡が起きた場合、大電流が放電され、それによりジュール熱や化学反応熱により、対向する正極及び負極電極間のセパレータが熱収縮するかまたはセパレータが熱溶解して、正負電極が直接ショートする結果、内部ショートが拡大し、多量の熱を周囲に放出し、多量のガスが噴出するという問題があった。従来用いられてきているポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン不織布によるセパレータは、ポリエチレンの融点が125～140程度であり、ポリプロピレンの融点が160～180程度であるため、高温での長時間使用においては、セパレータの溶解による短絡がおこりやすいという問題があった。このような問題点を解決するためには、イオンの通過を阻止することによって電流を遮断する機能であるシャットダウン機能や、セパレータ自身が収縮したりしない、または溶解しない機能を有することが望まれていた。

40

【0005】

かかる問題点を解決する電池用セパレータとして耐熱性樹脂を用いたメルトブロー不織布が開発されている。例えば、特開2004-47280号公報(以下、「特許文献1」

50

という。)には耐熱性樹脂である融点約280のポリフェニレンサルファイド(PPS)を原料樹脂としたメルトブロー不織布セパレータが記載されている。また、特表2011-503880号公報(以下、「特許文献2」という。)には、キャパシタの構成部品としてポリアミド製ナノファイバの多孔質層を含むセパレータが記載されている。

【0006】

しかしながら、従来提案されている耐熱性樹脂を用いた電池用セパレータは、熱収縮率がなお大きいという難点があり、また、熱収縮率が低いものであっても電解液の吸収性が不足しており、電池生産性が良好ではないという問題点がある。また、特許文献2に示す繊維径が細いナノファイバについては、電池用セパレータとしての強度が不足しており、安全性、電池生産性が十分でないという問題がある。

10

【0007】

かかる状況下において、さらに熱収縮率が低く、かつ、電解液の吸液速度の速い電池用セパレータの提供可能なメルトブロー不織布の開発が望まれてきた。

【0008】

【特許文献1】特開2004-47280号公報

【特許文献2】特表2011-503880号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の課題の第1は、引張強度、通気性および熱収縮率のバランスに優れると共に、耐熱性に優れ、熱収縮率が低く、かつ電解液の吸液速度が速い電池用セパレータとして提供可能なメルトブロー不織布および該メルトブロー不織布の製造方法ならびに該メルトブロー不織布からなり、耐熱性が優れた電池用セパレータを提供することにある。

20

【0010】

また、本発明の課題の第2は、環境に与える負荷の少ないメルトブロー不織布および該メルトブロー不織布を用いた電池用セパレータを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

そこで、本発明者らは、前記の本発明の課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、不織布の製造用原料樹脂がキイファクターであることを突き止め、原料樹脂として、ポリフタルアミド樹脂を用いることにより耐熱性メルトブロー不織布を実現でき、これにより、前記課題を解決できることに着目し、かかる知見に基いて本発明に想到するに至った。

30

【0012】

また、植物由来のバイオマス度の高いポリフタルアミド樹脂に着目し、これを原料樹脂として用いることにより、従来の石油系プラスチックによる不織布と同程度の性能を保ちながら、環境負荷の少ない不織布、具体的には、高温使用環境下においても性能が安定した性状を有する不織布を提供することができるとの知見を得ることができ、かかる知見に基いて本発明に到達した。

【0013】

かくして、本発明に係る第1の発明によれば、ポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布が提供される。

40

【0014】

また、本発明に係る第2の発明によれば、第1の発明において、前記ポリフタルアミド樹脂は、JIS K7210に準拠して、荷重5.0Kg、温度300において測定されるメルトフローレートが10~1000g/10分であり、かつ、テレフタルアミド単位の含有量が50モル%以上であるメルトブロー不織布が提供される。

【0015】

また、本発明の第3の発明によれば、第1または第2の発明において、平均繊維径が1~30 μ m、目付が5~300g/m²、通気度が0.1~200cc/cm²/sec、厚みが10~1000 μ m、引張強度が1~50N/25mm幅、引張伸度が1~10

50

0%であるメルトブロー不織布が提供される。

【0016】

また、本発明に係る第4の発明によれば、第1～第3のいずれかの発明において、押圧成形処理により、熱収縮率、引張強度、引張伸度および電解液吸液速度がさらに改善された電池用セパレータとして提供が可能なメルトブロー不織布が提供される。

【0017】

また、本発明に係る第5の発明によれば、第4の発明において、前記熱収縮率は、200の加熱処理後において、横方向および縦方向のいずれかが1.5%以下であり、かつ、前記電解液プロピレンカーボネートの吸液速度が、310秒以下であるメルトブロー不織布が提供される。

10

【0018】

また、本発明に係る第6の発明によれば、第4の発明において、前記押圧成形処理が、ガラス転移温度以上であり、かつ融点以下の温度におけるカレンダー加工処理であるメルトブロー不織布が提供される。

【0019】

また、本発明に係る第7の発明によれば、前記第6の発明において、前記カレンダー加工処理は、前記メルトブロー不織布を、二対のロール材質を有するカレンダーロールの間に挟持し加圧する手段であって、ロール材質が、金属/金属または金属/弾性体であるメルトブロー不織布が提供される。

【0020】

また、本発明に係る第8の発明によれば、ポリフタルアミド樹脂を260～380の押出機温度で溶融した後、300～380に設定したダイに送り込み、ダイノズルから吐出させると同時に、260～380の高温エアブローガスにより延伸して微細繊維化し、ノズルから離れた位置に設置したコレクタに補集することからなるメルトブロー不織布の製造方法が提供される。

20

【0021】

また、本発明に係る第9の発明によれば、ポリフタルアミド樹脂を260～380の押出機温度で溶融した後、300～380に設定したダイに送り込み、ダイノズルから吐出させると同時に、260～380の高温エアブローガスにより延伸して微細繊維化し、ノズルから離れた位置に設置したコレクタに捕集し、得られたメルトブロー不織布を、ガラス転移温度以上であり、かつ融点以下の温度におけるカレンダー加工処理に供することからなるメルトブロー不織布の製造方法が提供される。

30

【0022】

また、本発明に係る第10の発明によれば、第8または第9の発明において、前記ダイは、ノズル孔径が0.1～1mm、ノズル個数が5～15個/cmであり、前記ノズルから吐出されるポリフタルアミド樹脂量が0.05～3g/min/holeであるメルトブロー不織布の製造方法が提供される。

【0023】

また、本発明に係る第11の発明によれば、第1～第7のいずれかの発明に係るメルトブロー不織布からなる電池用セパレータが提供される。

40

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、メルトブロー不織布の製造用原料樹脂として、ポリフタルアミド樹脂を用いることにより、特定の耐熱特性を有すると共に通気性に優れたメルトブロー不織布を得ることができ、また、ガラス転移温度以上の温度で押圧成形処理に供することにより、さらに、熱収縮率が低く、かつ電解液吸液速度の速いメルトブロー不織布を提供することができ、耐熱性電池用セパレータとして好適に用いることができる。かかる耐熱性セパレータは、短絡などの発熱時において、溶融破断(メルトダウン)のような爆発的暴走を防止することができ、安全性に優れたものであり、高エネルギー密度の電池用セパレータ

50

として使用することができる。また、植物由来のバイオマス度の高いポリフタルアミド樹脂を原料樹脂として用いることにより、石油由来の原料のものより環境負荷が低く、燃焼時に有害なガス等を発生することがなく、安全面での著しく顕著な効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明によれば、前記の通り、ポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布であって、平均繊維径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、目付が $5 \sim 300 \text{g/m}^2$ 、通気度が $0.1 \sim 200 \text{cc/m}^2/\text{sec}$ 、厚みが $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、引張強度が $1 \sim 50 \text{N}/25 \text{mm}$ 幅、引張伸度が $1 \sim 100\%$ であり、温度 200 における熱収縮率が、縦方向および横方向のいずれかにおいて、 5% 以下であり、かつ、電解液プロピレンカーボネートの吸液速度が 10 秒以下の物性を有するメルトブロー不織布が提供され、押圧成形処理により、引張強度、通気性、熱収縮率および電解液の吸液速度がさらに改善されたメルトブロー不織布が提供される。

10

【0026】

また、本発明によれば、ポリフタルアミド樹脂を $260 \sim 380$ の押出機で熔融した後、 $300 \sim 380$ に設定したダイに送り込み、ダイノズルから吐出させると同時に、 $260 \sim 380$ の高温エアブローガスにより、延伸して微細繊維化し、ノズルから離れた位置に設置したコレクタに補集することからなるメルトブロー不織布の製造方法が提供される。

【0027】

さらに、本発明によれば、ポリフタルアミド樹脂を $260 \sim 380$ の押出機で熔融した後、 $300 \sim 380$ に設定したダイに送り込み、ダイノズルから吐出させると同時に、 $260 \sim 380$ の高温エアブローガスにより、延伸して微細繊維化し、ノズルから離れた位置に設置したコレクタに補集し、得られたメルトブロー不織布をガラス転移温度以上の温度におけるカレンダー加工処理に供することからなるメルトブロー不織布の製造方法が提供される。

20

【0028】

本発明に係るメルトブロー不織布は、各種用途に使用することができる。具体的には、前記メルトブロー不織布からなる液体フィルター、例えば、工業用フィルター、飲料用フィルター及び燃料用フィルターが提供される。また、エアフィルターとしては、例えば、中性能フィルター、空気清浄機用フィルター、自動車キャビン用フィルター等が提供される。さらに、医療用および衛生素材、例えば、マスク等を提供することができる。特に、本発明によれば、前記カレンダー加工処理を経たメルトブロー不織布からなる耐熱性に優れた電池用セパレータが提供される。

30

【0029】

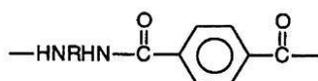
以下、本発明について詳細に説明する。

1. ポリフタルアミド樹脂

本発明に係るメルトブロー不織布の製造原料樹脂として用いられるポリフタルアミド樹脂はJISK7210に準拠して、荷重 5.0kg 、 300 において測定されるメルトフローレートが $10 \sim 1000 \text{g}/10$ 分であるものが好ましい。また、熔融粘度としては、 $100 \sim 1000 \text{Pa}\cdot\text{s}$ であるものが好ましい。かかるポリフタルアミド樹脂は、下記の構造式により表されるテレフタルアミド単位：

40

(i)



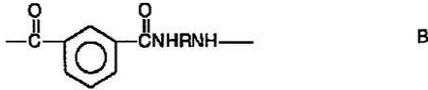
を 50 モル%以上含有することが融点を制御する観点から好ましい。式(i)中、Rは炭素数 $1 \sim 14$ の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基であり、置換または非置換脂肪

50

族基を含む。脂肪族炭化水素基の具体例として、テトラメチレン、ヘキサメチレン、ドデカメチレン等およびこれらのアルキル置換類似体、例えば、2-メチルペンタメチレン、2,4-ジメチルヘキサメチレン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン等が挙げられる。特に好ましい脂肪族炭化水素基は、ヘキサメチレン基である。また、ポリフタルアミド樹脂には、式(i)で表されるテレフタルアミド単位のほかに、次の式(ii)で表されるイソフタルアミド単位も含有する。

【0030】

(ii)



10

かかるポリフタルアミド樹脂は、テレフタルアミド単位(i)およびイソフタルアミド単位(ii)等を含むものであり、例えば、ヘキサメチレンテレフタルアミド-イソフタルアミド-アジポアミドターポリマー(モル比65;25;10)を例示することができる。市販品としてアルケマ社製リルサン(登録商標)HTを入手することができ、融点255~260(DSCによる。)、ガラス転移温度(Tg)90(DSCによる。)を有するものである。また、アモコケミカル社製Amode1ポリフタルアミドを入手することもできる。

20

【0031】

2. ポリフタルアミド樹脂のメルトブロー不織布

本発明に係るポリフタルアミド樹脂の不織布は、メルトブロー法により製造されるメルトブロー不織布である。

【0032】

メルトブロー法として、溶融したポリフタルアミド樹脂を、一列に配列した複数のノズル孔から溶融ポリマーとして吐出し、オリフィスダイに隣接して設置された噴射ガス口から高温高速空気を噴射させて吐出された溶融ポリマーを細繊維化し、繊維流を捕集する方法が採用されるが、原料樹脂のポリフタルアミドは、高融点であり、分解温度と接近しているため、製造条件は制御される必要があり、次の方法が採用される。

30

【0033】

ポリフタルアミド樹脂を260~380の押出機温度で溶融した後、300~380に設定したダイに送り込み、ダイノズルから吐出させると同時に、260~380の高温エアブローガスにより、延伸して微細繊維化しノズルから離れた位置に設置したコレクタに捕集しさらに好ましくは、得られたメルトブロー不織布をガラス転移温度以上の温度におけるカレンダー加工処理に供される。

【0034】

メルトブロー装置ダイにおいて、ノズル孔は、0.1~1mmが好ましく、0.2~0.8mmがさらに好ましい。ノズル個数は、5~20個/cmであるのが好ましく、10~15個/cmがさらに好ましい。ノズル孔径が0.1mm未満では、吐出樹脂圧力が高くなり、一方、ノズル孔径が1mmを超えると、繊維を細くすることが出来ない。また、ノズル個数が5個/cm未満では、ポリフタルアミド樹脂の吐出圧力が高くなり、一方、ノズル個数が20個/cmを超えると、繊維同士が融着しすぎて、不織布の均一性を失うこととなる。

40

【0035】

また、メルトブロー法の製造条件としては、PPA樹脂を原料とするメルトブロー不織布の製造において、押出温度は、260~380、好ましくは300~350、また、ダイの温度は、300~380、好ましくは320~350、さらに、高速空気温度は、260~380、好ましくは300~350である。押出機・ダイおよびエア温度が前記範囲を下回ると、吐出樹脂圧力が高くなり、また、細い繊維が得られない。

50

一方、前記範囲を超えると、樹脂のゲル化が促進され、劣化する。また、コンペアネットを傷つけるばかりでなく、できた不織布のコンペアネットからの剥離性が悪く、安定的に生産することが困難である。

【0036】

樹脂吐出量は、 $0.05 \sim 3 \text{ g/min/hole}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ g/min/hole}$ である。樹脂吐出量が少ないと吐出樹脂圧力が前記範囲を下回るとともに均一な不織布が得られず、一方、樹脂吐出量が前記範囲を超えると、吐出樹脂圧力が高くなるとともに、細い繊維が得られない。

【0037】

また、本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布は、次の物性を有していることが好ましい。

10

【0038】

(1) 平均繊維径

本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布の平均繊維径は、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 8 \mu\text{m}$ である。平均繊維径が $1 \mu\text{m}$ 未満では、強度が弱くなるばかりではなく、電池用セパレータに用いた際には、電池の内部抵抗が大きくなりすぎる。一方、平均繊維径が $30 \mu\text{m}$ を超えると、電池用セパレータに用いた際には、内部短絡の危険性が高まる。

【0039】

(2) 目付

20

本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布の目付は、 $5 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $7 \sim 80 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $10 \sim 50 \text{ g/m}^2$ である。目付が 5 g/m^2 未満では、強度が不足し、アセンブリでの信頼性が低下し、電池用セパレータに用いた場合、ショートが起こりやすいため好ましくない。一方、目付が 300 g/m^2 を超えると、不織布製造時にケバ立ちが起こりやすくなり、安定的に生産することが困難となる。また、電池用セパレータに用いた場合、内部抵抗が上昇するおそれがある。

【0040】

(3) 通気度

30

本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布の通気度は、 $0.1 \sim 200 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ 、好ましくは $0.3 \sim 150 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ であり、カレンダー加工処理により、さらに好ましくは $1 \sim 50 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ である。通気度が $0.1 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ 未満であると、電池用セパレータに用いた場合、内部抵抗が大きく、一方、 $200 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$ を超えると、電池用セパレータに用いた場合、内部短絡の危険性が高まる。

【0041】

(4) 厚み

40

本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布の厚みは、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 150 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ である。厚さが $1 \mu\text{m}$ 未満であると、電池用セパレータに用いた場合、内部短絡の危険性が高まり、一方、 $500 \mu\text{m}$ を超えると、電池容量が低下するおそれがある。

【0042】

(5) 引張強度

本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布の引張強度は、 $2 \sim 50 \text{ N/25mm}$ 幅であり、好ましくは、 $10 \sim 40 \text{ N/25mm}$ 幅である。引張強度が 2 N/25mm 幅未満であれば、アセンブリ時に切れが生じ易くなる。一方、引張強度が 50 N/25mm 幅を超えると、極端に伸度が低下し、アセンブルする際に自由度の低下から不具合が生じやすくなる。

【0043】

(6) 引張伸度

50

本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布の引張伸度は、1～100%であり、好ましくは5～80%であり、カレンダー加工処理により、さらに好ましくは10～50%である。引張伸度が1%未満であれば、アセンブリ時に切れが生じ易くなる。一方、引張伸度が100%以上であると、ネッキングが起こりやすく、安定してアセンブルすることができにくくなる。

【0044】

(7) 熱収縮率

本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布の150における熱収縮率は、横方向および縦方向の少なくともいずれかにおいて、好ましくは両方向において3%以下、好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。

10

また、200における熱収縮率は、横方向および縦方向の少なくともいずれかにおいて、好ましくは両方向において1.5%以下、好ましくは1.0%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。

本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布は、特に、150および200の両者の加熱処理後の熱収縮率を満たすものが好ましい。

【0045】

(8) 電解液吸液速度

本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布の電解液吸液速度は、10秒以下、好ましくは3秒以下、さらに好ましくは1秒以下である。セパレーターの電解液吸液速度が速いと、電池製造時の生産効率が良好となる。

20

【0046】

(9) 加熱試験後物性評価

何らかの原因で電池内温度が急激に上昇した場合、セパレータが劣化してしまうとその後電池内温度が下がったとしても再度短絡などのおそれがある。従って、200において一定時間加熱後の物性も加熱前の80%以上保つことが好ましい。

【0047】

3. メルトブロー不織布のカレンダー加工処理

本発明においては、前記のメルトブロー法によって得られたポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布の押圧成形処理としてカレンダー加工処理することが好ましい。

【0048】

本発明に係る電池用セパレータは、カレンダー加工処理した上記のメルトブロー法によって得られたポリフタルアミドのメルトブロー不織布(以下、カレンダー処理品とも称する。)を用いることにより、耐熱収縮性、電解液吸液速度の向上、引張強度の向上による耐破れ性等が付与されるという効果がある。特に、カレンダー加工処理により、耐熱性、耐収縮性および電解液吸液速度が優れた電池用セパレータを得ることができる。

30

【0049】

本発明に係るメルトブロー不織布のカレンダー加工処理方法に用いられる装置は、2～4対の熱ロール、特に2対の熱ロールを組み合わせたものであり、直立2対型のものが好ましいが、カレンダー形式は限定されるものではない。カレンダー加工処理の温度および圧力は、熱ロールの温度および熱ロールの相互の配置感覚により調整される。

40

【0050】

本発明に係るメルトブロー不織布のカレンダー加工処理としては、メルトブロー不織布を成形後、通常加熱温度がガラス転移温度以上の温度であり、例えば、100～250、好ましくは120～200で行なう。具体的な方法としては、メルトブロー不織布を所定の温度に加熱した2対のロール間を加圧して処理する方法がある。

【0051】

かかるロールは2対とも金属面を有するものを使用してもよいが、1対のロールの接触面を樹脂ロール等の弾性体とし、金属面を有するロールとを組み合わせも良い。2対のロールの接触面を金属面とした場合、効果として厚みの均一性が挙げられるが、ある一定の薄さに加工する際に基材表面にフィルム化が発生し、物性のバラつきが大きくなり、外観も

50

不均一となる。一方、ロールの接触面を弾性体とした場合は、物性面、外観共に均一な厚みの低抵抗で薄膜化された電池用セパレータを得ることができる。薄膜セパレータとして好ましい厚みは10～40 μm であり、さらに好ましくは15～35 μm である。

【0052】

[弾性ロールでの加工]

耐熱性セパレータとしてはPPS樹脂を原料とするメルトブロー不織布からなる電池用セパレータが提案されているが、PPS樹脂は結晶化後の伸度が著しく低下するため、ロール接触面を弾性体にした加工処理では、割れてしまうという問題があり、従来、耐熱性を有し、薄膜化された電池用セパレータを得ることは難しかった。今回、PPA樹脂を用いることにより、メルトブロー不織布は、薄膜化しても強度面に優れ、さらに熱収縮率が低く、かつ電解液吸液速度が速く、また高温環境下での物性劣化が少なく、十分な機械強度を維持するため、耐熱性電池用セパレータとして好適に用いることができることに着目した。

10

【0053】

4. 電池用セパレータ

本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布は、耐熱性であるため、耐熱性が求められる電池用セパレータに好適に用いることができる。特にカレンダー加工処理品は、引張強度が強く、熱収縮率が小さいため、熔融破断(メルトダウン)のような爆発的熱暴走を防止する安全性に優れており、耐熱性を要する電池セパレータとして、好ましい。

20

【0054】

電池用セパレータとして、厚みは10～40 μm であり、好ましくは15～35 μm 、さらに好ましくは20～30 μm である。また、150における熱収縮率は、好ましくは、横方向および縦方向の両方向において1.5%以下であり、好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。

【0055】

[電池セパレータ用途でのPPA樹脂の優位性]

後述の実施例においても示すように、ナイロンを原料樹脂とするメルトブロー不織布は適当な耐熱性や親水性を持ち、電池特性は得られるものの逆に長期のアルカリ溶液中で分解され、保液性の低下、短絡の発生により、電池寿命が短いものである。これに代わるものとしてPP不織布も耐薬品性、耐酸化性に優れて、使用されているが、PPは疎水性のため、親水化処理を施す必要があり、二次加工を要する。これに対し、PPA樹脂を原料とするメルトブロー不織布は、長期の耐薬品性、電解液との濡れ性も有し、二次加工を必要としない長寿命電池へのセパレータでの展開をすることが期待できる。

30

【0056】

また、本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布、或いは本発明に係る電池用セパレータには、その目的に応じて、界面活性剤の塗布等により不織布表面の親液性を向上させることができる。

【実施例】

【0057】

本発明を以下の実施例および比較例により具体的に説明する。もっとも、本発明は、これらの実施例等に限定されるものではない。
なお、実施例および比較例中の各物性値は、下記の方法でそれぞれ測定して求めたものである。

40

【0058】

(1) 目付：不織布試料長さ方向から、100×100mmの試験片を採取し、水分平衡状態の重さを測定し、1m²当たりの目付重量に換算して求めた。

(2) 厚み：不織布試料長さ方向より、100×100mmの試験片を採取し、ダイヤルシクネスゲージで測定した。

(3) 通気度：不織布試料長さ方向から、100×100mmの不織布試験片を採取し、

50

JIS L1096「一般織物試験方法」の「通気性A法(フラジール形法)」に準拠し、フラジール型試験機を用いて測定した。

(4) 引張強度、引張伸度：JIS L1085「不織布しん地試験方法」の「引張強さ及び伸び率」に準拠し、サンプル幅25mm、つかみ間隔100mm、引張速度300mm/分にて測定した。

(5) 繊維径：不織布試験片の任意な5箇所を電子顕微鏡で5枚の写真撮影を行い、1枚の写真につき20本の繊維の直径を測定し、これら5枚の写真について行い、合計100本の繊維径を平均して求めた。

(6) 熱収縮率：20cm角の不織布試料の中心および端にMD方向(長さ方向)、CD角方向(幅方向)に約10cmの線を引き、150、200に設定したオーブンで24時間加熱後、線長を測定し、その変化率を求めた。

(7) 電解液吸液速度：PC(プロピレンカーボネート)とDME(1,2-ジメトキシエタン)とを重量比1:1で混合した溶液を入れた水槽上に所定の高さの水平棒を設置し、その水平棒に不織布試験片(20mm×200mm)をピン止めし、次いで、水平棒を降下させて試料片の端を5mmだけ上記混合液に浸漬させ、この浸漬後30分間において毛細管現象により上記混合液が上昇した高さ(mm)を測定し、その測定値を電解液の吸液速度とした。

(8) 加熱試験後物性評価

加熱試験方法：

不織布試料を200に設定したオーブン内で一週間 同温度で保持した。

物性評価：

前記の加熱処理後の不織布試料について引張強度、伸度、通気度を耐熱性の評価項目として、前記の方法で測定した。

【0059】

参考例1

ポリフタルアミド樹脂(アルケマ社製リルサン(登録商標)HT融点255)を押出機温度350にて熔融混練し、0.4mmのノズルを用い、吐出量2g/min/holにてメルトブローし、平均繊維径5.5μm、目付15g/m²、厚み130μm、通気度150cc/cm²/sec、引張強度10N/25mm幅、引張伸度52.1%のポリフタルアミドのメルトブロー不織布(以下、「試作品1」という。)を得た。試作品1のプロピレンカーボネート吸液速度は0秒66であった。150で24時間加熱保持後の熱収縮率は、MD0.5%、CD0%であり、200で24時間保持条件下における熱収縮率はMD1.0%、CD1.0%であった。

また、試作品1を200環境下における一週間の加熱試験に供した後、物性を評価したところ、次の結果を得た。

引張強度：10.2N/25mm幅

引張伸度46.5%

通気度：130cc/cm²/sec

【0060】

参考例2

参考例1の方法で得られたメルトブロー不織布を、150にて金属/金属ロールでカレンダー加工処理に供した。得られたカレンダー加工処理品(以下、「試作品2」という。)は、目付15g/m²、厚み38μm、通気度37.5cc/cm²/sec、引張強度12.1N/25mm幅、引張伸度45.5%であり、プロピレンカーボネート吸液速度は0秒88であった。また150で24時間加熱保持後の熱収縮率は、MD0%、CD0%であり、200で24時間の加熱保持後の熱収縮率は、MD0.5%、CD0.5%であった。さらに、前記カレンダー加工処理品を200環境下における1週間加熱保持条件下の加熱試験に供したところ、引張強度11.8N/25mm幅、引張伸度43.0%、通気度11.5cc/cm²/secの結果を得た。

【0061】

実施例 1

参考例 1 の方法で得られたメルトブロー不織布を 150 にて金属/弾性ロールによるカレンダー加工処理に供した。得られたカレンダー加工処理品は、目付 15 g/m²、厚み 25 μm、通気度 29.8 cc/cm²/sec、引張強度 17.5 N/25 mm 幅、引張伸度 27.5% であり、プロピレンカーボネートの吸液速度が 0 秒 94 であった。また、150 で 24 時間加熱保持後の熱収縮率は、MD 0%、CD 0% であり、200 で 24 時間加熱保持後の熱収縮率は MD 0.5%、CD 0.5% であった。さらに、200 環境下一週間の加熱保持条件下での加熱試験後の物性評価の結果は表 1 に示す。

【0062】

実施例 2

0.4 mm のノズルの代わりに 0.3 mm のノズルを用いたこと以外、すべて参考例 1 の条件と同一の条件で処理して得られたメルトブロー不織布を、150 にて金属/弾性ロールでカレンダー加工処理に供し、カレンダー加工処理品を得た。得られたカレンダー加工処理品は、目付 20 g/m²、厚み 33 μm、通気度 8.5 cc/cm²/sec、引張強度 15.5 N/25 mm 幅、引張伸度 30.5% であり、プロピレンカーボネート吸液速度が 0 秒 83 であった。また、150 で 24 時間加熱保持後の熱収縮率は、MD 0%、CD 0% であり、200 で 24 時間加熱保持後の熱収縮率が MD 0.5%、CD 0.5% であった。さらに、200 環境下一週間加熱保持条件下での加熱試験後の物性評価の結果については表 1 に示す。

【0063】

比較例 1

ポリフタルアミド樹脂の代わりにポリプロピレン (PP) 樹脂 (MFR 1550 g/10 min) を押出機温度 240 で熔融混練したこと以外すべて参考例 1 の条件と同一の条件で、メルトブロー不織布を作製した。得られたメルトブロー不織布を 110 にて金属/弾性ロールによりカレンダー加工処理に供した。得られたカレンダー加工処理品は、目付 14 g/m²、厚み 27 μm、通気度 0.3 cc/cm²/sec、引張強度 17.2 N/25 mm 幅、引張伸度 16% であり、プロピレンカーボネートの吸液速度は 100 秒以上、150 で 24 時間加熱保持後の熱収縮率は MD 6.0%、CD 5.5% であり、200 で 24 時間加熱保持後の熱収縮率は熔融により測定不能であった。また、200 環境下一週間加熱保持条件下での加熱試験後の物性評価についても、熔融により測定不能であり評価できなかった。

【0064】

比較例 2

ポリフタルアミド樹脂の代わりに、ポリブチレンテレフタレート (PBT) 樹脂を使用したこと以外、すべて参考例 1 の条件と同一条件にてメルトブローし、得られたメルトブロー不織布を実施例 1 の条件と同一条件でカレンダー加工処理に供した。カレンダー加工処理をして得られたカレンダー処理品は、目付 20 g/m²、厚み 30 μm、通気度 7 cc/cm²/sec、引張強度 28.4 N/25 mm 幅、引張伸度 11.9% であり、プロピレンカーボネート液の吸液速度は 11 秒 75 であり、150 で 24 時間加熱保持後の熱収縮率は、MD 1.5%、CD 1.0%、200 で 24 時間加熱保持後の熱収縮率は MD 3.0%、CD 3.0% であった。また、200 環境下一週間加熱保持する環境下の加熱試験後の物性評価の結果については、表 1 に示す。

【0065】

比較例 3

ポリフタルアミド樹脂の代わりに、ナイロン 6 樹脂を使用したこと以外、参考例 1 の条件と同一の条件でメルトブローし、メルトブロー不織布を得た。得られたメルトブロー不織布を、実施例 1 の条件と同一の条件でカレンダー加工処理に供した。カレンダー加工処理品は、目付 20 g/m²、厚み 30 μm、通気度 2.5 cc/cm²/sec、引張強度 72 N/25 mm 幅、引張伸度 45.3% であり、ポリプロピレン吸液速度が 3 秒 88 であった。また、150 で 24 時間加熱保持後の熱収縮率は、MD 0.5%、CD 0.5

10

20

30

40

50

%であり、200 で24時間加熱保持後の熱収縮率はMD 1.5%、CD 1.5%であった。さらに、200 環境下一週間の加熱条件下での加熱試験後の物性評価の結果については、表1に示す。

【0066】

比較例4

ポリフタルアミド樹脂の代わりに、ポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂を用いたこと以外、すべて参考例1の条件と同一の条件でメルトブローし、メルトブロー不織布を得た。得られたメルトブロー不織布は、目付25g/m²、厚み230μm、通気度60cc/cm²/sec、引張強度17N/25mm幅、引張伸度25%、繊維径5μmであり、プロピレンカーボネート吸液速度が0秒91であった。また、150 で24時間加熱保持後の熱収縮率は、MD 5.0%、CD 4.5%であり、200 で24時間加熱保持後の熱収縮率はMD 9.0%、CD 7.5%であった。さらに、200 環境下一週間加熱保持条件下の加熱試験後の物性評価については、収縮により測定不能であった。

10

【0067】

比較例5

比較例4で得られたメルトブロー不織布を、参考例2の条件と同一の条件でカレンダー加工処理に供し、カレンダー加工処理品を得た。カレンダー加工処理品は、目付25g/m²、厚み50μm、通気度13.0cc/cm²/sec、引張強度41.1N/25mm幅、引張伸度3.8%であり、プロピレンカーボネート吸液速度が1秒04であった。また、150 で24時間加熱保持後の熱収縮率は、MD 0%、CD 0%であり、200 で24時間加熱保持後の熱収縮率はMD 2.0%、CD 0.5%であった。さらに、200 環境下一週間の加熱条件下における加熱試験後の物性評価の結果については、表1に示す。

20

【0068】

比較例6

比較例4で得られたメルトブロー不織布を、実施例1の条件と同一の条件でカレンダー加工処理に供したが、カレンダー加工処理品に割れが生じ、評価不能となった。

【0069】

【表 1】

| 材質 | 参考例1 PPA(ポリフタルアミド) | 参考例2 PPA(ポリフタルアミド) | 実施例1 PPA(ポリフタルアミド) | 実施例2 PPA(ポリフタルアミド) | 比較例1 PP | 比較例2 PBT | 比較例3 Nylon6 | 比較例4 PPS | 比較例5 PPS | 比較例6 PPS |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|-------------|----------------|-------------|-------------|-------------|
| 目付(g/m ²) | 15 | 15 | 15 | 20 | 14 | 20 | 20 | 25 | 25 | 25 |
| 厚み(μm) | 130 | 130 | 130 | 210 | 220 | 200 | 125 | 230 | 230 | 230 |
| 通気度(cc/cm ² /s) | 150 | 150 | 150 | 60 | 48 | 63 | 36 | 60 | 60 | 60 |
| 引張強度(N/25mm幅) | 10 | 10 | 10 | 8 | 11.4 | 7.8 | 30 | 17 | 17 | 17 |
| 引張伸び(%) | 52.1 | 52.1 | 52.1 | 58.5 | 50 | 8.3 | 68 | 25 | 25 | 25 |
| 繊維径(μm) | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 4 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 |
| 加工条件 | | | | | | | | | | |
| 加工温度(°C) | | | | | | | | | | |
| 加工速度 | | | | | | | | | | |
| 加工圧 | | | | | | | | | | |
| 加工時間 | | | | | | | | | | |
| 加工不良率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |
| 加工設備 | | | | | | | | | | |
| 加工場所 | | | | | | | | | | |
| 加工業者 | | | | | | | | | | |
| 加工品質 | | | | | | | | | | |
| 加工効率 | | | | | | | | | | |
| 加工コスト | | | | | | | | | | |
| 加工環境 | | | | | | | | | | |

表 1 から明らかなように、本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布は、従来の他の原料樹脂を用いて得られたメルトブロー不織布に比べて、前記試験方法による熱収縮率が著しく優れたものであり、更に苛酷な加熱試験後物性評価においても、優れた結果を得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明に係るポリフタルアミド樹脂からなるメルトブロー不織布は、耐熱性、電解液吸液速度に優れた電池用セパレータとして、好適に用いることができ、各種電池製造の用途に適用することができる。また、特に、耐熱性と引張強度に優れるため、その他の用途、例えば、電気二重層キャパシター用セパレータ、耐熱用液体フィルター、耐熱用エアフィルター、その他耐熱性を要する産業資材等の用途に、好適に用いることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-220447(JP,A)
特開平09-259856(JP,A)
特開平07-145542(JP,A)
国際公開第2009/050864(WO,A1)
特開2012-040508(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D04H 1/00 - 18/04
H01M 2/16