

WO 2012/036025 A1

(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
2012年3月22日(22.03.2012)



PCT



(10) 国際公開番号

WO 2012/036025 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 2/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2011/070264

(22) 国際出願日:

2011年9月6日(06.09.2011)

(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 2010-207654 2010年9月16日(16.09.2010) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 早川友浩(HAYAKAWA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通1-2-1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 神戸光一(KAMBE, Koichi) [JP/JP]; 〒5308611 大阪府大阪市北区角田町8-1 株式会社クラレ内 Osaka (JP). 川井弘之(KAWAI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通1-2-1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 杉本修司, 外(SUGIMOTO, Shuji et al.);

〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番2号 肥後橋ニッタイビル 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, 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, 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(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, 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: ALKALINE BATTERY SEPARATOR AND ALKALINE BATTERY USING SEPARATOR

(54) 発明の名称: アルカリ電池用セパレータおよびこれを用いたアルカリ電池

(57) Abstract: Provided in the present invention are: an alkaline battery separator suitable for alkaline batteries which use alkaline electrolyte; and an alkaline battery using this separator. The alkaline battery separator is provided with two or more layers, comprising sparse layers and dense layers, and the sparse layers are provided with alkali-resistant cellulose fibers constituting 25-65% of the total mass. The alkali-resistant cellulose fibers comprise alkali-resistant cellulose fibers with differing freeness. The difference between the freeness values range between 300 ml and 700 ml, and the freeness of the entirety of the alkali-resistant cellulose fibers ranges between 350 ml and 650 ml. The dense layers contain alkali-resistant cellulose fibers, and the freeness value of the entirety of the alkali-resistant cellulose fibers ranges between 0 ml and 400 ml. The maximum pore size existent in the separator is 65 μm or less, and liquid absorption is 5g/g or more.

(57) 要約: アルカリ性の電解液を用いるアルカリ電池に好適なアルカリ電池用セパレータ、およびこのセパレータを用いたアルカリ電池を提供する。アルカリ電池用セパレータは、粗層と密層の少なくとも2層を備え、前記粗層は、粗層中に耐アルカリ性セルロース繊維を25~65重量%備える。耐アルカリ性セルロース繊維は、濾水度が異なる耐アルカリ性セルロース繊維で構成され、これらの濾水度値の差は300~700mlであるとともに、耐アルカリ性セルロース繊維全体の濾水度値は350ml~650mlである。前記密層は、耐アルカリ性セルロース繊維を含み、耐アルカリ性セルロース繊維全体の濾水度値は0~400mlである。また、セパレータに存在する最大孔アサイズは65 μm 以下であり、かつ吸液量は5g/g以上である。

明 細 書

発明の名称 :

アルカリ電池用セパレータおよびこれを用いたアルカリ電池

関連出願

[0001] 本願は、日本国で2010年9月16日に出願した特願2010-207654の優先権を主張するものであり、その全体を参照により本出願の一部をなすものとして引用する。

技術分野

[0002] 本発明は、アルカリ性の電解液を用いるアルカリ電池に好適なアルカリ電池用セパレータ、およびこのセパレータを用いたアルカリ電池に関する。

背景技術

[0003] アルカリ電池では、アルカリ性の電解液を通じて、正極から負極に向かって負電荷を持つ陰イオンを、負極から正極に向かって正電荷を持つ陽イオンを移動させており、正極と負極との間には、両極を分離して短絡を防止するためにセパレータが設けられる。

このようなアルカリ電池用セパレータには、

1. 前記正極と負極との内部短絡を防止すること、
 2. 十分な起電反応を生じさせるために高い電解液吸液性を有し、イオン伝導性が良好で電気抵抗が低いこと、
 3. 電池内部に組込まれた際の占有率が小さく、正極活物質・負極活物質等の量を増やせる（電池使用可能時間を長くできる）こと、
 4. 電池内部に組み込まれた際、電池の搬送や携帯時に振動・落下による衝撃によってセパレータ自体が座屈せず、内部短絡を引き起こさないこと、
- などの様々な性能が要求される。

[0004] 例えば、特許文献1（特開平10-92411号公報）には、アルカリ電池における陽極活物質と陰極活物質とを隔離するためのセパレータ紙において、該セパレータ紙は陽極活物質と陰極活物質との内部短絡を防止するため

の緻密性を維持する緻密層と、電解液の保液率を高めるための保液層とを積層一体化してなることを特徴とするアルカリ電池用セパレータ紙が開示されている。

[0005] このセパレータ紙では、セパレータ紙の保液率が著しく低下するのを防ぐため、保液層に用いられるセルロース纖維の濾水度値（C S F：カナダ標準濾水度）を700m l以上に保つことが必要である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-92411号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1の保液層では、十分な保液性を付与するために、保液層で利用する耐アルカリ性セルロース纖維に対して叩解処理を行うことを否定している。そのため、特許文献1のセパレータ紙では、保液層の未叩解纖維に由来してポアサイズの大きな孔が発生してしまう。そして、このような大きな孔を有するセパレータ紙では、遮蔽層として寄与する緻密層の実質厚さが薄いため、高度に緻密化しないと針状に発達するデンドライトがセパレータ紙を貫通することを抑制するのは困難である。しかし、高度な緻密化を行なうと十分な保液性を確保できずセパレータの内部抵抗が高くなってしまう。そのため、保液性と優れた耐短絡性との両立を達成することは極めて困難である。

[0008] 従って、本発明の目的は、保液性を確保するとともに、優れた耐短絡性を達成することができるアルカリ電池用セパレータを提供することにある。

本発明の別の目的は、上記の性質に加え、耐衝撃性にも優れるアルカリ電池用セパレータを提供することにある。

本発明のさらに別の目的は、従来よりも高い吸液量を備える一方で、デンドライトによる短絡を有效地に防止することができるアルカリ電池用セパレー

タを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、（1）セパレータを粗層と密層の少なくとも2層で構成された積層構造にするだけでなく、（2）粗層を構成する耐アルカリ性セルロース纖維を特定の割合にするとともに、特定のCSF差を有する複数種のセルロース纖維から形成し、耐アルカリ性セルロース纖維全体のCSFを特定の値とすることによって、（3）CSFの高いセルロース纖維により保液性を達成するとともに、CSFの低いセルロース纖維によりセパレータに存在する最大ポアサイズを小さくすることができ、その結果（4）アルカリ電池に必要な保液性を確保しつつ、デンドライトの発生を有効に抑制できるだけでなく、（5）セパレータの耐衝撃性を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明のアルカリ電池用セパレータの一実施態様は、粗層（A）と密層（B）の少なくとも2層を備えるセパレータであって、前記粗層（A）は、耐アルカリ性合成纖維（A）と耐アルカリ性バインダ一纖維（A）と耐アルカリ性セルロース纖維（A）とで構成され、粗層中に占める耐アルカリ性セルロース纖維（A）の割合が25～65重量%であり、

前記耐アルカリ性セルロース纖維（A）は、濾水度が異なる少なくとも2種類の耐アルカリ性セルロース纖維で構成され、耐アルカリ性セルロース纖維（A）全体の濾水度値が350mL～650mLであるとともに、最も濾水度値の高いセルロース纖維と、最も濾水度値の低いセルロース纖維との差が300～700mLであり、

前記密層（B）は、耐アルカリ性合成纖維（B）と耐アルカリ性バインダ一纖維（B）と耐アルカリ性セルロース纖維（B）とで構成されており、耐アルカリ性セルロース纖維（B）全体の濾水度値が0～400mLであり、および

セパレータに存在する最大ポアサイズが65μm以下であり、かつ吸液量

が5 g／g以上であるアルカリ電池用セパレータである。

- [0011] 粗層（A）において、最も濾水度値の低いセルロース纖維が耐アルカリ性セルロース纖維（A）全体で占める割合は、例えば、15～55重量%程度であってもよい。
- [0012] 粗層（A）および密層（B）のいずれにおいても、耐アルカリ性セルロース纖維は、例えば、マーセル化パルプおよび有機溶剤系セルロース纖維からなる群から選択された少なくとも1種であってもよい。そして、前記マーセル化パルプは、広葉樹木材パルプ、針葉樹木材パルプ、ユーカリパルプ、エスパルトパルプ、パイナップルパルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ及びコットンリンターパルプからなる群より選ばれた少なくとも1種をマーセル化処理したものであってもよい。
- [0013] また、粗層（A）および密層（B）のいずれにおいても、耐アルカリ性合成纖維は、ポリビニルアルコール纖維であるのが好ましく、耐アルカリ性バインダー纖維は、ポリビニルアルコール纖維およびエチレン-ビニルアルコール纖維からなる群から選択された少なくとも1種であるのが好ましい。
- [0014] 粗層（A）および密層（B）のいずれにおいても、耐アルカリ性合成纖維の単纖維纖度は、0.05～1 dtex であるのが好ましい。
- [0015] また、本発明のアルカリ電池用セパレータの別の実施態様では、粗層（A）と密層（B）の少なくとも2層を備えるセパレータであって、前記粗層（A）および密層（B）は、いずれも耐アルカリ性合成纖維と耐アルカリ性バインダー纖維と耐アルカリ性セルロース纖維とで構成され、セパレータに存在する最大ポアサイズが65 μm以下であり、セパレータ全体の通気度が13cc/cm²/sec以上であり、セパレータ全体のリングクラッシュ強力が200g以上であるセパレータである。
- [0016] さらに、本発明は、アルカリ電池を包含し、このアルカリ電池は、前記アルカリ電池用セパレータを用いて形成される。
- [0017] なお、請求の範囲および／または明細書に開示された少なくとも2つの構成要素のどのような組み合わせも、本発明に含まれる。特に、請求の範囲に

記載された請求項の2つ以上のどのような組み合わせも本発明に含まれる。

発明の効果

- [0018] 本発明のアルカリ電池用セパレータでは、電解液を保持するのに十分な吸液量を確保しつつ、セパレータに存在する最大ポアのポアサイズを小さくすることができるため、十分な放電性能と、デンドライト発生による短絡を有效地に防止することができる。
- [0019] また、粗層（A）中に占める耐アルカリ性セルロース纖維を特定の割合にすることにより、優れた耐衝撃性を実現することができる。
- [0020] さらに本発明のアルカリ電池用セパレータでは、本発明のアルカリ電池用セパレータでは、最大ポアサイズ径を小さくして、デンドライトによる短絡を防止できるため、従来よりも高い吸液量を確保しつつ、短絡発生を防止することができる。

発明を実施するための形態

[0021] [アルカリ電池用セパレータ]

本発明のアルカリ電池用セパレータは、特定の粗層（A）と特定の密層（B）の少なくとも2層を備え、セパレータ中の最大ポアサイズが $65\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ吸液量が 5.0 g/g 以上である。このような密層と粗層との組み合わせにより、本発明のアルカリ電池用セパレータでは、保液性を確保しつつ、デンドライト発生に起因する短絡発生を抑制とともに、耐衝撃性を向上することが可能となる。

[0022] (1) 粗層（A）

粗層（A）は、耐アルカリ性合成纖維（A）と耐アルカリ性バインダー纖維（A）と耐アルカリ性セルロース纖維（A）とで構成されている。

[0023] (1-1) 耐アルカリ性合成纖維（A）

耐アルカリ性合成纖維としては、ポリビニルアルコール系纖維、エチレン-ビニルアルコール系共重合体纖維、ポリオレフィン系纖維（例えば、ポリプロピレン纖維、ポリエチレン纖維、ポリプロピレン-ポリエチレン複合纖維）、ポリアミド系纖維、ポリアミド-変性ポリアミド複合纖維などを挙げ

ることができる。これらの耐アルカリ性合成纖維は、単独で、または二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの纖維は、適宜親水化処理されてもよい。これらのうち、電解液の吸液性の観点からポリビニルアルコール系纖維が好ましい。

- [0024] ポリビニルアルコール系纖維は、水中溶解温度90°C以上（例えば、90～200°C程度）、特に100°C以上（例えば、100～150°C程度）であるものが好ましい。このようなポリビニルアルコール系纖維は、例えば、（株）クラレから、ビニロン主体纖維として上市されている。また、必要に応じて、ポリビニルアルコール系纖維にはアセタール化等の処理が施されていてもよい。なお、ポリビニルアルコール系纖維は、ビニルアルコール系ポリマー単独で構成してもよいし、他のポリマーを含む複合紡糸纖維、混合紡糸纖維（海島纖維）などであってもよい。
- [0025] 耐アルカリ性合成纖維の単纖維纖度は、吸液性と小さなポア径とを両立する観点から、例えば、0.05～1 dtex程度であってもよく、好ましくは0.1～0.8 dtex程度、より好ましくは0.15～0.6 dtex程度であってもよい。また、纖維長は、均一な抄紙とする観点から、例えば、纖維長0.3～10 mm程度であってもよく、好ましくは0.5～5 mm程度、より好ましくは1～4 mm程度であってもよい。
- [0026] (1-2) 耐アルカリ性バインダー纖維 (A)

耐アルカリ性バインダー纖維は、耐アルカリ性合成纖維と、耐アルカリ性セルロース纖維との混抄性を向上する観点から用いられ、例えば、ポリビニルアルコール系バインダー纖維、エチレン-ビニルアルコール系バインダー纖維などが例示できる。これらのバインダー纖維は、単独で、または二種以上を組み合わせて用いてもよい。

- [0027] 耐アルカリ性バインダー纖維の単纖維纖度は、良好な接着を行ないつつ、セパレータのポア径を小さくする観点から、例えば、0.5～3 dtex程度であってもよく、好ましくは0.7～2 dtex程度であってもよい。また、纖維長は、均一な抄紙とする観点から、例えば、纖維長0.3～10 m

m程度であってもよく、好ましくは0.5～5mm程度、より好ましくは1～4mm程度であってもよい。

[0028] ポリビニルアルコール系バインダー繊維は、水中溶解温度85℃以下（例えば、30～85℃程度）、特に80℃以下（例えば、40～80℃程度）であるものが好ましい。このようなポリビニルアルコール系バインダー繊維は、例えば、（株）クラレから、ビニロンバインダー繊維として上市されている。また、ポリビニルアルコール系バインダー繊維は、ビニルアルコール系ポリマー単独で構成してもよいし、他のポリマーを含んでいてもよい。

[0029] (1-3) 耐アルカリ性セルロース繊維 (A)

耐アルカリ性セルロース繊維は、濾水度が異なる少なくとも2種類の耐アルカリ性セルロース繊維で構成されており、耐アルカリ性セルロース繊維全体の濾水度値（CSF：カナダ標準濾水度）が350ml～650ml（好ましくは400～600ml程度）である。

[0030] 耐アルカリ性セルロース繊維 (A) としては、例えば、再生セルロース繊維、マーセル化パルプおよび有機溶剤系セルロース繊維などが例示でき、これらは単独で、または二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0031] 例えば、再生セルロース繊維としては、ビスコースレーヨン、ポリノジックレーヨン、強力レーヨン、銅アンモニアレーヨン等が挙げられる。

[0032] また、マーセル化パルプは、各種パルプ類をマーセル化処理したものであり、パルプ類としては、例えば、広葉樹木材パルプ、針葉樹木材パルプ、ユーカリパルプ、エスペルトパルプ、パイナップルパルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ及びコットンリンターパルプなどが挙げられる。これらのパルプ類は、単独で、または二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0033] また、有機溶剤系セルロース繊維は、木材パルプを原料とし、パルプ中のセルロースを有機溶剤（アミンオキサイドなど）で直接溶解した紡糸原液から紡糸された再生繊維をさす。有機溶剤系セルロース繊維は、直接パルプ中のセルロースを溶解する点で、一旦セルロース誘導体を経由する再生セルロース繊維と異なる。

- [0034] 有機溶剤系セルロース纖維は、例えば、セルロースをアミンオキサイドに溶解させて紡糸原液を作製し、その紡糸原液を乾湿式紡糸してセルロースを析出させて原糸を得て、この原糸を延伸することにより製造することができる。このような纖維の代表例としてリヨセルが挙げられ、オーストリアのレンチング社より「テンセル」（登録商標）の商品名で販売されている。
- [0035] これらの耐アルカリ性セルロース纖維は、叩解度が異なる複数種（例えば、2～4種類、好ましくは2～3種類、より好ましくは2種類）の耐アルカリ性セルロース纖維で構成され、最も濾水度値の高いセルロース纖維（以下、低叩解セルロース纖維と称する場合がある）と、最も濾水度値の低いセルロース纖維（以下、高叩解セルロース纖維と称する場合がある）とのCSFの差は、300～700m lであり、好ましくは330～680m l、より好ましくは350～650m lであってもよい。
- [0036] 耐アルカリ性セルロース纖維は、適宜叩解度を調節することにより、所望のCSFとすることができます、所望のCSFを有する複数の耐アルカリ性セルロース纖維を混和して、耐アルカリ性セルロース纖維全体の濾水度値（CSF）を350m l～650m l（好ましくは400～600m l程度）とすることができる。
- [0037] いずれの耐アルカリ性セルロース纖維も、低叩解セルロース纖維または高叩解セルロース纖維とすることができますが、低叩解セルロース纖維としては、未叩解または叩解度の低い再生セルロース纖維やマーセル化パルプが好ましく用いられ、マーセル化パルプがより好ましく用いられる。また、高叩解セルロース纖維としては、叩解度の高い有機溶剤系セルロース纖維が好ましく用いられる。
- [0038] 低叩解セルロース纖維のCSFは、例えば、500m l以上であってもよく、好ましくは550m l以上、より好ましくは600m l以上であってもよい。低叩解セルロース纖維のCSFの上限は、未叩解セルロース纖維のCSFであり、例えば、750m l以下であってもよい。
- [0039] 耐アルカリ性セルロース纖維中に占める低叩解セルロース纖維の割合は、

低叩解セルロース纖維や高叩解セルロース纖維のCSFなどに応じて適宜設定することができるが、例えば、低叩解セルロース纖維が耐アルカリ性セルロース纖維全体で占める割合は、15～55重量%程度であってもよく、好ましくは18～53重量%であってもよく、より好ましくは20～50重量%であってもよい。

[0040] また、耐衝撃性を高める観点から、耐アルカリ性セルロース纖維が粗層全体で占める割合は、25～65重量%であり、好ましくは30～60重量程度、より好ましくは35～55重量%程度であってもよい。

[0041] (2) 密層 (B)

密層 (B) は、耐アルカリ性合成纖維 (B) と耐アルカリ性バインダー纖維 (B) と耐アルカリ性セルロース纖維 (B) とで構成されるが、粗層とは異なって、耐アルカリ性セルロース纖維 (B) 全体のCSFは0～400m|であり、好ましくは50～380m|であってもよく、より好ましくは100～350m|、さらに好ましくは150～345m|であってもよい。

また、粗層 (A) を構成する耐アルカリ性合成纖維 (A) と密層 (B) を構成する耐アルカリ性合成纖維 (B) とのCSFの差は、100～450m|であってもよく、好ましくは130～400m|であってもよく、より好ましくは150～380m|であってもよい。

[0042] 密層 (B) を構成する耐アルカリ性合成纖維 (B) と耐アルカリ性バインダー纖維 (B) としては、粗層 (A) の項で記載したものを例示することができる。

また、耐アルカリ性セルロース纖維 (B) も、粗層 (A) の項で記載した再生セルロース纖維、マーセル化パルプおよび有機溶剤系セルロース纖維などが例示でき、これらは単独で、または二種以上を組み合わせて用いてよい。これらのうち、叩解により極細纖維から形成されるフィブリル物を良好に得られるため、有機溶剤系セルロース纖維が好ましく用いられ、より好ましくは有機溶剤系セルロース纖維単独で構成される。

[0043] (3) アルカリ電池用セパレータの製造方法

本発明のアルカリ電池用セパレータは、公知又は慣用の抄紙法を利用して作製することができる。製造方法の一実施態様では、例えば、製造方法は、耐アルカリ性合成纖維（A）と耐アルカリ性バインダー纖維（A）と耐アルカリ性セルロース纖維（A）とが水に分散した粗層スラリーを準備する工程と、耐アルカリ性合成纖維（B）と耐アルカリ性バインダー纖維（B）と耐アルカリ性セルロース纖維（B）とが水に分散した密層スラリーを準備する工程と、粗層スラリーから形成された粗層（A）と密層スラリーから形成された密層（B）とを積層一体化する工程とを備えていてもよい。

- [0044] 粗層（A）および密層（B）の積層一体化は、粗層および密層を多層抄紙機を用いて積層一体化してもよいし、一旦粗層および密層をそれぞれ抄紙した後、両層を張り合わせて積層一体化してもよい。また、粗層（A）および密層（B）は、複数存在していてもよく、粗層／密層の2層構造、粗層／密層／粗層、密層／粗層／密層の3層構造などであってもよい。
- [0045] 抄紙機で用いられる抄き網としては、円網、短網、長網等が挙げられ、多層抄紙する場合には、これらの抄き網を単独で、または二種以上を組み合わせて用いてもよい。セパレータ中の最大ポアサイズを $65\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすることができる限り、抄紙機は粗層および密層のそれぞれのスラリーの状態に合わせて適宜選択することができるが、粗層と密層との積層一体化工程では、円網－円網抄紙機による多層抄紙を行なうのが好ましい。
- [0046] 積層一体化工程では、必要に応じて、ヤンキー型乾燥機等での乾燥および／または熱プレス加工を行なってもよい。さらに、抄紙されたセパレータ紙には、電解液吸液性を向上させる観点から、界面活性剤による親水化処理を行ってもよい。

[0047] (4) アルカリ電池用セパレータの特性

(4-1) ポアサイズ

本発明のアルカリ電池用セパレータは、セパレータ中の最大ポアサイズが $65\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $63\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよく、より好ましくは $61\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。最大ポアサイズが小さいほど、緻密性を

高めてデンドライトの侵入を防ぐことが可能であるが、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合が多い。

[0048] セパレータの平均ポアサイズは、例えば、 $5\sim30\text{ }\mu\text{m}$ 程度であってもよく、好ましくは $10\sim25\text{ }\mu\text{m}$ 程度であってもよい。

なお、粗層中の最大ポアサイズは、例えば、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $80\sim200\text{ }\mu\text{m}$ ）であってもよく、好ましくは $195\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。粗層には、低叩解セルロース纖維が存在するためポアサイズが大きくなるが、密層と組み合わせることにより、セパレータ全体における最大ポアサイズを小さくすることができる。

ここで、最大ポアサイズおよび平均ポアサイズとは、後述する実施例に記載した方法により測定される値である。

[0049] (4-2) 吸液量

セパレータが、十分な保液性を有する観点から、セパレータの吸液量は、 5 g/g 以上であることが必要であり、好ましくは $5\sim5\text{ g/g}$ 以上、より好ましくは 6 g/g 以上であってもよい。その上限は特に定められないが、通常、セパレータの吸液量は、 20 g/g 以下であることが多い。ここで、吸液量とは、後述する実施例に記載した方法により測定される値である。

[0050] (4-3) 通気度

最大ポアサイズが小さいため、セパレータの通気度が高くとも、耐短絡性を実現することが可能であり、通気度は、例えば $5\sim40\text{ ccc/cm}^2/\text{sec}$ 程度であってもよく、好ましくは $8\sim35\text{ ccc/cm}^2/\text{sec}$ 程度、さらに好ましくは $11\sim30\text{ ccc/cm}^2/\text{sec}$ 程度、特に $13\text{ ccc/cm}^2/\text{sec}$ 以上（例えば、 $13\sim40\text{ ccc/cm}^2/\text{sec}$ 程度）であってもよい。また、このような通気度を有することにより、電池の内部抵抗を低くすることができるだけでなく、例えば、アルカリ二次電池における酸素ガスの透過性を向上することができる。ここで、通気度とは、後述する実施例に記載した方法により測定される値である。

[0051] (4-4) リングクラッシュ強力

また、セパレータは、落下などの衝撃に対して十分な耐衝撃性を備える観点から、リングクラッシュ強力を200 g以上とすることが好ましく、より好ましくは、210 g以上であってもよい。また、耐衝撃性の観点から、その上限は特に定められないが、通常400 g以下である。本発明にいうリングクラッシュ強力は、電池用セパレータにおけるいわゆる「コシ強力」の指標となるものであり、後述する方法により求めることができる。

[0052] (4-5) 引張強力・引張伸度

セパレータは、アルカリ電池を製造する際の作業性を阻害しない程度であれば、その材質や厚さに応じた引張強力および引張伸度を有していればよい。セパレータの引張強力は、例えば、1.5 kg／15 mm以上（例えば1.8～5 kg／15 mm）であってもよく、好ましくは2.0 kg／15 mm以上（例えば1.8～4 kg／15 mm）であってもよい。また、セパレータの引張伸度は、例えば、5～15%であってもよく、好ましくは6～10%以上であってもよい。ここで、引張強力および引張伸度とは、それぞれ後述する実施例に記載した方法により測定される値である。

[0053] (4-6) 坪量・厚さ

セパレータの坪量・厚さは、電池の種類などに応じて適宜設定することができるが、セパレータを薄くする観点から、セパレータの坪量は、例えば、15～40 g／m²程度であってもよく、好ましくは20～35 g／m²程度であってもよい。また、セパレータの厚さは、例えば、0.05～0.3 mm程度であってもよく、好ましくは0.07～0.1 mm程度であってもよい。

[0054] さらにまた、セパレータの粗層に対する密層の厚みの比は、例えば、（密層）／（粗層） = 40／60～60／40であってもよく、好ましくは45／55～55／45、さらに好ましくは51／49～55／45であってもよい。ここで、坪量・厚さとは、それぞれ後述する実施例に記載した方法により測定される値である。

[0055] [アルカリ電池]

本発明のセパレータは、アルカリ電池に好適に用いることができ、電池の放電性を向上できるとともに、短絡防止により電池寿命を延ばすことができる。

本発明のアルカリ電池は、前述したセパレータを備えている限り、公知または慣用の様々な製造方法で製造することができ、アルカリ電池内のセパレータの形状としては、例えば、クロストリップ(十字構造有底円筒状セパレータ)、ラウンドトリップ(筒捲円筒状セパレータ)、スパイラル(螺旋捲き構造セパレータ)などが挙げられる。

[0056] 本発明のセパレータは、アルカリマンガン電池、水銀電池、酸化銀電池、空気電池などの一次電池；ニッケルーカドミウム電池、銀－亜鉛電池、銀－カドミウム電池、ニッケルー亜鉛電池、ニッケルー水素電池などの二次電池において、好適に使用できる。

実施例

[0057] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は本実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例においては、下記の方法により各種物性を測定した。

[0058] [濾水度 (C S F) (m l)]

J I S P 8121 「パルプの濾水度試験方法」に準じてカナダ標準濾水度を測定した。

[0059] [厚さ (mm) および密度 (g / cm³)]

J I S P 8118 「紙及び板紙の厚さと密度の試験方法」に準じて測定した。

[0060] [坪量 (g / m²)]

J I S P 8124 「紙のメートル坪量測定方法」に準じて測定した。

[0061] [引張強力・引張伸度 (kg / 15 mm)]

J I S P 8113 「紙及び板紙の引張強さ試験方法」に準じて測定した。

[0062] [吸液量 (g / g)]

50 mm × 50 mm の試料を 34% KOH 液に浴比 1/100 の条件で 30 分浸漬し、30 秒間自然液切りした後の試料重量を測定し、保液された液体の重量を浸漬前の試料重量で除すことによって吸液量を算出した。

[0063] [リングクラッシュ強力 (g)]

試料 (45 mm × 50 mm) を筒状に 2 重捲きにし、セパレータの横方向を内径 8 mm φ × 長さ 40 mm の PP 製の筒の中に縦方向になるように挿入する。その後 34% KOH 液を添加し、筒状に入れたセパレータの上部先端 (高さ 45 mm) まで濡れるようにする。その後、カトーテック (株) 製ハンディー圧縮試験機 (KES-G5) を使用し、加圧板 (2 cm²) を圧縮速度 1 mm/sec にて降下させ、筒から出た試料 5 mm の圧縮強力を測定した。

[0064] [ポアサイズ (μm)]

PMI 社製のPerm-Porometer を用いて、バブルポイント法によりシートの孔径分布を測定し、その平均値及び最大値を求めた。

[0065] [通気度 (cc/cm²/秒)]

JIS L 1096 6.27 「一般織物試験方法 通気性」に準じ、フラジール形試験機にて測定した。

[0066] (実施例 1)

(1) 粗層スラリーの作製

ポリビニルアルコール主体纖維 (クラレ社製、ビニロン : VPB033) 0.3 dtex, 2 mm を 40 重量%、ポリビニルアルコールバインダー纖維 (クラレ社製、ビニロンバインダー : VPB105-1) 1.1 dtex, 3 mm を 15 重量%、低叩解のマーセル化 L B K P (広葉樹晒クラフトパルプ) (CSF = 705 ml) を 30 重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維 (レンチング社製、「テンセル」 1.7 dtex, 2 mm の高叩解物 : CSF = 150 ml) 15 重量%を、水に分散させて粗層のスラリーを調製した。なお、耐アルカリ性セルロース纖維全体の CSF は 550 ml であり、低叩解と高叩解のセルロース纖維の叩解度差は、濾水度値で 555 ml であった。

[0067] (2) 密層スラリーの作製

ポリビニルアルコール主体纖維（クラレ社製、ビニロン：VPB033）0.3 d t e x, 2 mmを35重量%、ポリビニルアルコールバインダー纖維（クラレ社製、ビニロンバインダー：VPB105-1）1.1 d t e x, 3 mmを15重量%、耐アルカリ性セルロース纖維として溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」；1.7 d t e x, 2 mmの叩解物（C S F = 232 m l）50重量%を、水に分散させて密層のスラリーを調製した。

[0068] (3) セパレータ紙の作製

調整した各スラリーを、2層漉き可能な円網一円網抄紙機により、異種2層で漉き合わせ抄紙を行い、得られた原紙をヤンキー型乾燥機で乾燥し、坪量27 g/m²、厚さ86 μmのアルカリ電池用セパレータを得た。その結果を表1に示す。

[0069] (実施例2)

実施例1の粗層で用いられた耐アルカリ性セルロース纖維に代えて、低叩解のマーセル化L B K P（C S F = 705 m l）を30重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1.7 d t e x, 2 m mの高叩解物：C S F = 288 m l）15重量%を用いて、耐アルカリ性セルロース纖維全体のC S Fを581 m l（叩解度差417 m l）とする以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表1に示す。

[0070] (実施例3)

実施例1の粗層で用いられた耐アルカリ性セルロース纖維に代えて、低叩解のマーセル化L B K P（C S F = 705 m l）を30重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1.7 d t e x, 2 m mの高叩解物：C S F = 80 m l）15重量%を用いて、耐アルカリ性セルロース纖維全体のC S Fを416 m l（叩解度差625 m l）とする以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表1に示す。

[0071] (実施例4)

実施例1の粗層で用いられた耐アルカリ性セルロース纖維に代えて、低叩解のマーセル化L B K P (C S F = 7 0 5 m l) を3 8重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1. 7 d t e x, 2 m mの高叩解物：C S F = 1 5 0 m l）7重量%を用いて、耐アルカリ性セルロース纖維全体のC S Fを5 9 8 m l（叩解度差5 5 5 m l）とする以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表1に示す。

[0072] (実施例5)

実施例1の粗層で用いられた耐アルカリ性セルロース纖維に代えて、低叩解のマーセル化L B K P (C S F = 7 0 5 m l) を1 8重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1. 7 d t e x, 2 m mの高叩解物：C S F = 1 5 0 m l）2 7重量%を用いて、耐アルカリ性セルロース纖維全体のC S Fを4 1 8 m l（叩解度差5 5 5 m l）とする以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表1に示す。

[0073] (実施例6)

(1) 粗層スラリーの作製

ポリビニルアルコール主体纖維（クラレ社製、ビニロン：VPB033）0. 3 d t e x, 2 m mを3 0重量%、ポリビニルアルコールバインダー纖維（クラレ社製、ビニロンバインダー：VPB105-1）1. 1 d t e x, 3 m mを1 5重量%、低叩解のマーセル化L B K P (C S F = 7 0 5 m l) を3 7重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1. 7 d t e x, 2 m mの高叩解物：C S F = 1 5 0 m l）1 8重量%を、水に分散させて粗層のスラリーを調製した。なお、耐アルカリ性セルロース纖維全体のC S Fは5 5 0 m lであり、低叩解と高叩解のセルロース纖維の叩解度差は、濾水度値で5 5 5 m lであった。

(2) 上記(1)で作製した粗層のスラリーを用いる以外は、実施例1と同

様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表1に示す。

[0074] (実施例7)

(1) 粗層スラリーの作製

ポリビニルアルコール主体纖維（クラレ社製、ビニロン：VPB033）0.3 d tex, 2 mmを50重量%、ポリビニルアルコールバインダー纖維（クラレ社製、ビニロンバインダー：VPB105-1）1.1 d tex, 3 mmを15重量%、低叩解のマーセル化L B K P（CSF = 705 ml）を23重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1.7 d tex, 2 mmの高叩解物：CSF = 150 ml）12重量%を、水に分散させて粗層のスラリーを調製した。なお、耐アルカリ性セルロース纖維全体のCSFは550 mlであり、低叩解と高叩解のセルロース纖維の叩解度差は、濾水度値で555 mlであった。

(2) 上記(1)で作製した粗層のスラリーを用いる以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表1に示す。

[0075] (実施例8)

密層をポリビニルアルコール主体纖維（クラレ社製、ビニロン：VPB033）0.3 d tex, 2 mmを35重量%、ポリビニルアルコールバインダー纖維（クラレ社製、ビニロンバインダー：VPB105-1）1.1 d tex, 3 mmを15重量%、耐アルカリ性セルロース纖維として溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」；1.7 d tex, 2 mm）の叩解物（CSF = 344 ml）50重量%に変更したこと以外は実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表1に示す。

[0076] (実施例9)

実施例1の粗層で用いられた耐アルカリ性セルロース纖維に代えて、低叩解のマーセル化L B K P（CSF = 625 ml）を30重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1.7 d tex, 2 mmの高叩解物：CSF = 150 ml）15重量%を用いて、耐アルカリ性セルロース纖維全体のCSFを411 ml（叩解度差450 ml）とする以外

は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表1に示す。

[0077] (実施例10)

密層をポリビニルアルコール主体纖維（クラレ社製、ビニロン：VPB033）0.3 d tex, 2 mmを35重量%、ポリビニルアルコールバインダー纖維（クラレ社製、ビニロンバインダー：VPB105-1）1.1 d tex, 3 mmを15重量%、耐アルカリ性セルロース纖維として溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」；1.7 d tex, 2 mm）の叩解物（CSF = 125 ml）50重量%に変更したこと以外は実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表1に示す。

[0078] (比較例1)

(1) 粗層スラリーの作製

ポリビニルアルコール主体纖維（クラレ社製、ビニロン：VPB033）0.3 d tex, 2 mmを40重量%、ポリビニルアルコールバインダー纖維（クラレ社製、ビニロンバインダー：VPB105-1）1.1 d tex, 3 mmを15重量%、及びマーセル化L B K P（CSF = 705 ml）45重量%を、水に分散させて粗層のスラリーを調製した。なお、耐アルカリ性セルロース纖維のCSFは705 mlであり、単一のセルロース纖維で構成されているため、その叩解度差は、濾水度値で0 mlであった。

(2) 上記(1)で作製した粗層のスラリーを用いる以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表2に示す。

[0079] (比較例2)

実施例1の粗層で用いられた耐アルカリ性セルロース纖維に代えて、低叩解のマーセル化L B K P（CSF = 705 ml）を30重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1.7 d tex, 2 m mの高叩解物：CSF = 450 ml）15重量%を用いて、耐アルカリ性セルロース纖維全体のCSFを659 ml（叩解度差255 ml）とする以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表

2に示す。

[0080] (比較例3)

実施例1の粗層で用いられた耐アルカリ性セルロース纖維に代えて、低叩解のマーセル化L B K P (C S F = 4 0 0 m l) を3 0重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1. 7 d t e x, 2 m mの高叩解物：C S F = 1 5 0 m l）1 5重量%を用いて、耐アルカリ性セルロース纖維全体のC S Fを3 2 2 m l（叩解度差2 5 0 m l）とする以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表2に示す。

[0081] (比較例4)

実施例1の粗層で用いられた耐アルカリ性セルロース纖維に代えて、低叩解のマーセル化L B K P (C S F = 7 0 5 m l) を1 3. 5重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1. 7 d t e x, 2 m mの高叩解物：C S F = 1 5 0 m l）3 1. 5重量%を用いて、耐アルカリ性セルロース纖維全体のC S Fを3 0 5 m l（叩解度差5 5 5 m l）とする以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表2に示す。

[0082] (比較例5)

実施例1の粗層で用いられた耐アルカリ性セルロース纖維に代えて、低叩解のマーセル化L B K P (C S F = 7 0 5 m l) を4 0. 5重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1. 7 d t e x, 2 m mの高叩解物：C S F = 1 5 0 m l）4. 5重量%を用いて、耐アルカリ性セルロース纖維全体のC S Fを6 6 0 m l（叩解度差5 5 5 m l）とする以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表2に示す。その結果を表2に示す。

[0083] (比較例6)

(1) 粗層スラリーの作製

ポリビニルアルコール主体纖維（クラレ社製、ビニロン：VPB033）0. 3

d t e x, 2 mm を 65 重量%、ポリビニルアルコールバインダー纖維（クラレ社製、ビニロンバインダー：VPB105-1）1.1 d t e x, 3 mm を 15 重量%、低叩解のマーセル化 L B K P (C S F = 705 m l) を 13 重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1.7 d t e x, 2 mm の高叩解物 : C S F = 150 m l) 7 重量%を水に分散させて粗層のスラリーを調製した。なお、耐アルカリ性セルロース纖維全体のC S F は 550 m l であり、低叩解と高叩解のセルロース纖維の叩解度差は、濾水度値で 555 m l であった。

(2) 上記(1)で作製した粗層のスラリーを用いる以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表2に示す。

[0084] (比較例7)

(1) 粗層スラリーの作製

ポリビニルアルコール主体纖維（クラレ社製、ビニロン：VPB033）0.3 d t e x, 2 mm を 15 重量%、ポリビニルアルコールバインダー纖維（クラレ社製、ビニロンバインダー：VPB105-1）1.1 d t e x, 3 mm を 15 重量%、低叩解のマーセル化 L B K P (C S F = 705 m l) を 46 重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1.7 d t e x, 2 mm の高叩解物 : C S F = 150 m l) 23 重量%を水に分散させて粗層のスラリーを調製した。なお、耐アルカリ性セルロース纖維全体のC S F は 550 m l であり、低叩解と高叩解のセルロース纖維の叩解度差は、濾水度値で 555 m l であった。

[0085] (2) 上記(1)で作製した粗層のスラリーを用いる以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表2に示す。

[0086] (比較例8)

密層をポリビニルアルコール主体纖維（クラレ社製、ビニロン：VPB033）0.3 d t e x, 2 mm を 35 重量%、ポリビニルアルコールバインダー纖維（クラレ社製、ビニロンバインダー：VPB105-1）1.1 d t e x, 3 mm を 15 重量%、耐アルカリ性セルロース纖維として溶剤系セルロース纖維（

レンチング社製、「テンセル」1.7 dtex, 2mmの叩解物：CSF = 450ml) 50重量%に変更したこと以外は実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表2に示す。

[0087] (比較例9)

実施例1の粗層で用いられた耐アルカリ性セルロース纖維に代えて、低叩解のマーセル化LBP (CSF = 705ml) を0重量%、高叩解の溶剤系セルロース纖維（レンチング社製、「テンセル」1.7 dtex, 2mm の高叩解物：CSF = 450ml) 45重量%を用いて、耐アルカリ性セルロース纖維全体のCSFを450ml (叩解度差450ml) とする以外は、実施例1と同様にアルカリ電池用セパレータを作製した。その結果を表2に示す。

[0088]

[表1]

実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10	
組成	PVA繊維 0.3T×3mm テンセル 1.7T×3mm マゼル化木板×パルプ PVAインダ 繊維	40 150ml 705ml 15	40 288ml 705ml 30	40 80ml 705ml 15	40 150ml 705ml 38	40 705ml 18	27 150ml 705ml 37	30 150ml 705ml 18	30 150ml 705ml 23	50 150ml 705ml 30	40 150ml 705ml 30	40 150ml 705ml 15	40 150ml 705ml 30	40 150ml 705ml 15	40 150ml 705ml 30	40 150ml 705ml 15	40 150ml 705ml 30	40 150ml 705ml 15	
セリロス分(CSF/cm)	550	581	416	593	15	416	593	15	416	550	550	550	550	550	550	550	550	550	550
叩頭差(毛羽解き率)(%)	55.5	41.7	62.5	55.5	55.5	33.3	20.0	50.0	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
高明解(パルプの比率) (%)	33.3	33.3	33.3	45	45	45	45	45	55	35	35	45	45	45	45	45	45	45	45
セリロース配合率(%)	45	45	45	13	14	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
重量	g/m ²	1.3	1.3	1.3	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
厚さ	mm	0.04	0.04	0.04	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
強度	N/mm ²	0.32	0.32	0.32	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	0.9	1.2	1.2	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9
引張強度	kg/mm ²	0.9	0.9	0.9	6	6	5	5	5	6	6	7	5	5	6	5	5	5	6
剪張強度	%	96	96	96	7.2	7.2	7.3	7.9	7.9	6.9	6.9	8.9	6.4	7.2	7.1	7.2	7.1	7.2	7.2
吸液量	g/g	8	8	8	80	85	55	62	62	89	89	50	93	80	80	80	80	80	80
ワイヤラブ強度	kg	22	25	192	102	102	197	197	197	21	21	180	152	170	170	170	170	170	170
平滑度	μm	170	170	91	53	99	63	63	63	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
最大孔径	μm	86	86	91	170	192	102	197	197	117	117	180	152	170	170	170	170	170	170
通気度	cc/(cm ² /sec)	86	86	91	170	192	102	197	197	117	117	180	152	170	170	170	170	170	170

[0089] [表2]

【相層】		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		比較例7		比較例8		比較例9	
組成	PVA繊維 0.3T×3mm	—	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
テシセル	1.7T×3mm	—	0	450ml	15	150ml	15	150ml	15	150ml	4.5	150ml	7	150ml	23	150ml	15	450ml	
マーセル化木材パレット	705ml	45	705ml	30	400ml	30	705ml	15	705ml	40.5	705ml	13	705ml	46	705ml	30	—	0	
PVAハイドランダー繊維	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
セラロース分配CSF(ml)	705	659	322	305	660	555	555	555	555	555	555	555	555	555	555	555	555	450	
叩解度差(低叩解-高叩解)(ml)	—	255	250	33.3	70	10	33.3	70	10	33.3	70	10	33.3	70	10	33.3	—	—	
高叩解パルプの比率(%)	—	33.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
セラロース配合率(%)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
重量	g/m ²	14	15	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	14	
強度	mm	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	
繊維	E/cm ³	0.32	0.31	0.32	0.31	0.32	0.31	0.32	0.31	0.32	0.31	0.32	0.31	0.32	0.31	0.32	0.31	0.29	
乾引張強度	kN/15mm	0.7	0.9	1.0	1.0	1.0	0.7	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	
吸液量	%	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5	
吸液量	g/g	8.6	7.5	7.2	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	
シリカゲル強度	E	55	70	75	75	88	88	88	88	88	58	58	58	58	58	58	58	70	
平均ボラサイ	μm	47	37	18	21	40	32	40	32	40	20	20	20	20	20	20	20	33	
最大ボラサイ	cc/cm ² /sec	283	x	243	x	72	○	238	x	219	x	142	○	170	○	170	○	207	
通気度		138	○	89	○	36	x	45	x	106	○	108	○	77	○	86	○	52	

- [0090] 実施例1～10で得られたセパレータは、最大ポアが小さいためデンドライトによる短絡が発生しにくいだけでなく、十分な吸液量を確保することができる。また、電解液に浸した状態でのリングクラッシュ強力が高いため、電池の使用中における耐衝撃性を向上することができる。さらに、通気度が高いため、電池の内部抵抗値を低減することも可能である。
- [0091] 比較例1で得られたセパレータは、通気性が高いため電池の内部抵抗値は低いが、最大ポアが大きいためデンドライトによる短絡が発生しやすいため、アルカリ電池のセパレータとして不適な構成となっている。
- [0092] 比較例2で得られたセパレータは、通気性が高いため電池の内部抵抗値は低いが、最大ポアが大きいためデンドライトによる短絡が発生しやすいため、アルカリ電池のセパレータとして不適な構成となっている。
- [0093] 比較例3で得られたセパレータは、最大ポアが小さいためデンドライトによる短絡が発生しにくいが、通気性が低いため電池の内部抵抗値は大きくなり、アルカリ電池のセパレータとして不適な構成となっている。
- [0094] 比較例4で得られたセパレータは、最大ポアが小さいためデンドライトによる短絡が発生しにくいが、通気性が低いため電池の内部抵抗値は大きくなり、アルカリ電池のセパレータとして不適な構成となっている。
- [0095] 比較例5で得られたセパレータは、通気性が高いため電池の内部抵抗値は低いが、最大ポアが大きいためデンドライトによる短絡が発生しやすいため、アルカリ電池のセパレータとして不適な構成となっている。
- [0096] 比較例6で得られたセパレータは、通気性が高いため電池の内部抵抗値は低いが、最大ポアが大きいためデンドライトによる短絡が発生しやすいため、アルカリ電池のセパレータとして不適な構成となっている。
- [0097] 比較例7で得られたセパレータは、アルカリ電解液中のコシの指標であるリングクラッシュ強力が弱く、電池に組み込んだとしても、落下等の衝撃によりセパレータが動き、短絡が発生してしまうためアルカリ電池のセパレータとして不適な構成となっている。
- [0098] 比較例8で得られたセパレータは、通気性が高いため電池の内部抵抗値は

低いが、最大ポアが大きいためデンドライトによる短絡が発生しやすいため、アルカリ電池のセパレータとして不適な構成となっている。

[0099] 比較例9で得られたセパレータは、通気性が高いため電池の内部抵抗値は低いが、叩解度差が小さいため微細纖維量が少なくなり最大ポアが大きい。そのためデンドライトによる短絡が発生しやすいので、アルカリ電池のセパレータとして不適な構成となっている。

[0100] 以上のとおり、本発明の好適な実施形態を説明したが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、種々の追加、変更または削除が可能であり、そのようなものも本発明の範囲内に含まれる。

請求の範囲

[請求項1] 粗層（A）と密層（B）の少なくとも2層を備えるセパレータであつて、

前記粗層（A）は、耐アルカリ性合成纖維（A）と耐アルカリ性バインダー纖維（A）と耐アルカリ性セルロース纖維（A）とで構成され、粗層（A）中に占める耐アルカリ性セルロース纖維（A）の割合が25～65重量%であり、

前記耐アルカリ性セルロース纖維（A）は、濾水度が異なる少なくとも2種類の耐アルカリ性セルロース纖維で構成され、耐アルカリ性セルロース纖維全体の濾水度値が350mℓ～650mℓであるとともに、最も濾水度値の高いセルロース纖維と、最も濾水度値の低いセルロース纖維との差が300～700mℓであり、

前記密層（B）は、耐アルカリ性合成纖維（B）と耐アルカリ性バインダー纖維（B）と耐アルカリ性セルロース纖維（B）とで構成されており、耐アルカリ性セルロース纖維（B）全体の濾水度値が0～400mℓであり、および

セパレータに存在する最大ポアサイズが65μm以下であり、かつ吸液量が5g／g以上であるアルカリ電池用セパレータ。

[請求項2] 請求項1において、前記粗層（A）中、最も濾水度値の低いセルロース纖維が耐アルカリ性セルロース纖維（A）全体で占める割合が15～55重量%であるアルカリ電池用セパレータ。

[請求項3] 請求項1または2において、耐アルカリ性セルロース纖維（A）および（B）が、同一または異なって、マーセル化パルプおよび有機溶剤系セルロース纖維からなる群から選択された少なくとも1種で構成されるアルカリ電池用セパレータ。

[請求項4] 請求項3において、マーセル化パルプが、広葉樹木材パルプ、針葉樹木材パルプ、ユーカリパルプ、エスパルトパルプ、パイナップルパルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ及びコットンリンターパル

プからなる群より選ばれた少なくとも 1 種をマーセル化処理したものであるアルカリ電池用セパレータ。

[請求項5] 請求項 1 から 4 のいずれか一項において、耐アルカリ性合成纖維（A）および（B）がポリビニルアルコール纖維であるアルカリ電池用セパレータ。

[請求項6] 請求項 1 から 5 のいずれか一項において、耐アルカリ性バインダー纖維（A）および（B）が、同一または異なって、ポリビニルアルコール纖維およびエチレンービニルアルコール纖維からなる群から選択された少なくとも 1 種で構成されるアルカリ電池用セパレータ。

[請求項7] 請求項 1 から 6 のいずれか一項において、耐アルカリ性合成纖維（A）および（B）の単纖維纖度が 0.05 ~ 1 dtex であるアルカリ電池用セパレータ。

[請求項8] 粗層（A）と密層（B）の少なくとも 2 層を備えるセパレータであつて、

前記粗層（A）および密層（B）は、いずれも耐アルカリ性合成纖維と耐アルカリ性バインダー纖維と耐アルカリ性セルロース纖維とで構成され、

セパレータに存在する最大ポアサイズが 65 μm 以下であり、通気度が 13cc/cm²/sec 以上であり、および リングクラッシュ強力が 200 g 以上であるアルカリ電池用セパレータ。

[請求項9] 請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のアルカリ電池用セパレータを用いてなるアルカリ電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)
H01M2/16

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 1996-2011
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
A	JP 2008-235047 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraphs [0039] to [0060] (Family: none)	1-9
A	JP 2008-234898 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraphs [0045] to [0075] (Family: none)	1-9
A	WO 2008/075457 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims; paragraphs [0072] to [0102] & JP 4611426 B & US 2010/0310921 A1 & EP 2104161 A1 & KR 10-2009-0091149 A & CN 101573810 A	1-9

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
28 November, 2011 (28.11.11)

Date of mailing of the international search report
06 December, 2011 (06.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070264

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 2007-227067 A (Kuraray Co., Ltd., Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 September 2007 (06.09.2007), claims; paragraphs [0040] to [0087] (Family: none)	1-9
A	JP 6-231746 A (Nippon Kodoshi Corp.), 19 August 1994 (19.08.1994), claims; paragraphs [0012] to [0047] (Family: none)	1-9
A	JP 2-119049 A (Nippon Kodoshi Corp.), 07 May 1990 (07.05.1990), claims; page 4, lower left column, line 12 to page 9, upper left column, line 5 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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 2008-235047 A (株式会社クラレ) 2008.10.02, 【特許請求の範囲】、【0039】-【0060】(ファミリーなし)	1-9
A	JP 2008-234898 A (株式会社クラレ) 2008.10.02, 【特許請求の範囲】、【0045】-【0075】(ファミリーなし)	1-9
A	WO 2008/075457 A1 (株式会社クラレ) 2008.06.26, 請求の範囲、 【0072】-【0102】 & JP 4611426 B & US 2010/0310921 A1 & EP 2104161 A1 & KR 10-2009-0091149 A & CN 101573810 A	1-9

 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 28.11.2011	国際調査報告の発送日 06.12.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 國島 明弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 4X 4761

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求項の番号
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	
A	JP 2007-227067 A (株式会社クラレ, 松下電器産業株式会社) 2007.09.06, 【特許請求の範囲】 , 【0040】 - 【0087】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 6-231746 A (ニッポン高度紙工業株式会社) 1994.08.19, 【特許請求の範囲】 , 【0012】 - 【0047】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2-119049 A (ニッポン高度紙工業株式会社) 1990.05.07, 特許請求の範囲, 第4頁左下欄第12行—第9頁左上欄第5行 (ファミリーなし)	1-9