

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4039688号

(P4039688)

(45) 発行日 平成20年1月30日(2008.1.30)

(24) 登録日 平成19年11月16日(2007.11.16)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 6/06 (2006.01)

H O 1 M 6/06

A

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平8-536314	(73) 特許権者	エバー レディ リミテッド
(86) (22) 出願日	平成8年6月3日(1996.6.3)		イギリス国 ロンドン エヌ14 5エイ
(65) 公表番号	特表平11-511893		キュー サウス ゲイト バーレイガーデ
(43) 公表日	平成11年10月12日(1999.10.12)		ンズ 93 エバーレディハウス
(86) 国際出願番号	PCT/GB1996/001319	(74) 代理人	弁理士 藤村 元彦
(87) 国際公開番号	W01996/038867		
(87) 国際公開日	平成8年12月5日(1996.12.5)	(72) 発明者	ランデル クリストファー フレッド
審査請求日	平成15年4月3日(2003.4.3)		イギリス国 ダラム ディエイチ1 5
(31) 優先権主張番号	9511205.8		エスピー ニュートンホール ホルシング
(32) 優先日	平成7年6月2日(1995.6.2)		ハムドライブ 20
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(72) 発明者	ホワイト ニール チャールズ
			イギリス国 ノーサンバーランド エヌイ
			ー46 3エイ ティ ヘキシナム リー
			ジズレイン ヒランズ
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気化学電池添加物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸性電解質及び被覆紙セパレータを有する電気化学電池であって、前記電池はポリオキシアルキレン窒素含有化合物である添加剤を含み、前記添加剤は2つのアミン基を有し、前記アミン基がアルキレン基の1つによって結び付けられ、第1のアミン基は1つのポリオキシアルキレン置換基及び1～30の炭素原子を有する1つの直鎖アルキル置換基を有し、第2のアミン基は2つのポリオキシアルキレン置換基を有することを特徴とする電気化学電池。

【請求項2】

ポリオキシアルキレン窒素含有化合物のアルキレン部分は同一であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項3】

ポリオキシアルキレン窒素含有化合物のアルキレン部分はエチレン及びプロピレン基から選択されることを特徴とする請求項1又は2記載の電池。

【請求項4】

ポリオキシアルキレン窒素含有化合物のアルキレン部分はエチレン基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1記載の電池。

【請求項5】

アルキル基は1以上のヒドロキシ基及び／又はハロゲン原子によって置換されたことを特徴とする請求項1～4のいずれか1記載の電池。

10

20

【請求項 6】

アルキル基は置換されないことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 記載の添加剤。

【請求項 7】

アルキレン基は短鎖アルキレン基であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 記載の電池。

【請求項 8】

アルキレン基はトリメチレン基であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 記載の電池。

【請求項 9】

水銀無添加であることを特徴とする 1～8 のいずれか 1 記載の電池。

10

【発明の詳細な説明】

本発明は、電池の保存及び誤用中に生じる望ましくない作用を解消又は減少できる電気化学電池のための添加剤に関する。

電気化学電池の歴史は

ル克蘭シェ (Leclanché)

がそれらに基づく原理を最初に発見した1866年にさかのぼる。電気化学電池の製造及び設計は当時から長い道であったが、問題はまだ残っている。電池（バッテリーとしても知られるが、その用語は技術的には電池の直列に関する）は基本的に陽極、陰極及び電解質からなる。近年における種々のル克蘭シェ電池には、陽極が亜鉛、陰極が二酸化マンガン、電解質が亜鉛塩化物およびアンモニウム塩化物の比率を変えた水溶液のものがある。他の 1 次電池においては、電解質はカリウム又は水酸化ナトリウムの水溶液がしばしば用いられる。どの場合においても、構成要素の危険な漏れを防止するために、また大気が構成要素に影響を及ぼさないように、種々の成分を容器のカン内に封止する事は必要である。

20

電解質漏れ及びカン腐食問題（ル克蘭シェ電池内の亜鉛）は、カドミウム及び水銀、特に、水銀の電池内容物への添加によって大きく克服された。

よって、水銀は誤用中のカン穿孔及び保存中の腐食及び穿孔を減少させる能力を有していた、そして放電の補助の点で有利であった。しかしながら、今では、水銀は環境汚染物の主なものであると見なされ、水銀無添加の電池が主に開発され、より低い程度で、カドミウム無添加の電池も開発されている。

水銀無添加の電池の基本的問題は、水銀含有電池の有利を再生できる添加剤を誰も発見していないことにある。実際、現在知られている添加剤のすべての最適な選択でさえも水銀ほど良好ではない。

30

発見されている公知添加剤は、例えば、ヨーロッパ特許公開第EP-A-421660号のアリールサルファ化合物（これは漏れ及び穿孔を防止するが、ガス発生（gassing）を制御できない）；アメリカ合衆国特許第US-A-4606984号のフルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル化合物（これはガス発生を制御できるが、腐食、漏れ又は穿孔に効果がない）；アメリカ合衆国特許第US-A-3847669号のアルキルポリオキシエチレンエーテル及びイギリス国特許公開第GB-A-2170946号アルキルポリオキシエチレンリン酸塩エーテル（これはガス発生を制御できるが、ほかはなにもない）；並びにアメリカ合衆国特許第US-A-3945849号のテトラアルキル及びアルキルアンモニウム化合物（これは腐食、漏れ及び穿孔を防止するが、ガス発生はできず、電気性能は不良である）。

40

また、ある効果を有した列挙した公知添加剤は、性能を落とす望ましくない副作用を有している。これを分析する試験において、電池は長い期間高温に保たれる（例えば、45℃で50% r. h. [相対湿度]にて13週間）。そして性能保存は、20℃にて2週間保存された同様なバッテリーと比較して性能測定として計算され、その結果は理想的に80%過剰である。実際、上記列挙した添加剤は75%だけの範囲において性能保存が、添加剤を含有しない電池と比較して一般的に得られ、かかる電池は典型的に82%範囲で性能保存を有している。

必要な陽極、陰極及び電解質から離れて、実際の考慮は、セパレータが、望ましく無い短絡を起こす陽極及び陰極間の短絡を防止するために陽極及び陰極間に設けられることが望

50

まれる。

一般的に、2つのタイプのセパレータの1つが採用され、ゲル/ペースト組成物又は被覆紙のいずれかである。より大きい効率及び性能を発揮するためには、被覆紙セパレータが電池内の少ない空間ですむので特に好ましい。

被覆紙セパレータは電解質の存在下でスターチで被覆され、イオンの伝導性であるが電気的には伝導性ではない。

我々は驚くべきことに、ポリオキシアルキレン窒素含有化合物が、水銀無添加電池に関する多くの問題を緩和し克服するために電気化学電池中の添加剤として使用できることを立証した。

そこで、第1の局面において、本発明は、酸性電解質を有する電気化学電池に使用される添加剤であって、これがポリオキシアルキレン窒素含有化合物であることを特徴とする添加剤を、提供する。

本発明の添加剤は、電気化学電池、特に、水銀無添加の電池におけるガス発生及び漏れを抑制し、さらに電池の性能に悪い影響を最小にとどめることに有効である。

実際、ポリオキシアルキレン窒素含有化合物は、ガス発生、漏れ又は腐食の防止に期待される他の単一の添加剤よりも優れた結果を達成することを、我々は発見した。また、我々はその性能がしばしば強化されることも発見した。よって、本発明の化合物は腐食、ガス発生及び漏れの減少に有効であり、その組み合わせは、いかなる単一添加剤に対して観察されていないものである。

さらに、上述のごとく、アリアルアルキルポリオキシエチレンエーテル及びトリメチルアルキルアンモニウムの両者は良好な耐ガス発生特性を有しているが、これら2つの化合物の組み合わせは本発明の化合物と同一の効果を有していない。その化合物の化合はアリアルアルキルポリオキシエチレンエーテル単独よりも多少良好である一方、本発明の化合物は、全体としてアリアルアルキルポリオキシエチレンエーテル添加剤で観察されたレベルの半分以上までガス発生を減少できる。

本発明の窒素含有化合物は、1以上のポリオキシアルキレン基によって置換されるに適切な、いかなるタイプでもよい。アミン及びアンモニウム化合物が好ましく、特に、アミン化合物や、カルバモイル、ジアゾ及びaci-ニトロ化合物などの置換可能窒素結合を有する他の化合物も適当である。

ポリオキシアルキレン置換基における個々のアルキレン部分は同一又は異なってもよいが、一般的にかかる化合物のために採用された製造方法によって同一になる。有効なアルキレン基はエチレン及びプロピレン基に限定されるが、プロピレン基はガス発生についてはエチレン基ほどではなく、ポリオキシエチレン窒素含有化合物が好ましく、特に、ポリオキシエチレンアミンが好ましい。いかなる所定のポリオキシアルキレン部分も、メチル、エチル及びプロピルなどの低いアルキレン基の混合を含むことが可能であることが、評価されるであろう。この場合、我々は平均アルキレン長が2つの炭素原子又は2つの炭素原子近傍となるように選択する。

本発明の化合物は“工業界面活性剤電気ハンドブック (Industrial Surfactants Electronic Handbook)” (ゴウア (Gower) によって出版されマイケル及びイレヌ・アッシュ (Michael and Irene Ash) によって編集された) に典型的に掲載されているように界面活性剤としてふつうに入手できる。

窒素原始に関して、これが少なくとも1つのポリオキシアルキレン基及び少なくとも1つのアルキル基によって置換されることがとくに好ましい。アルキル基はハイドロオキシ基及びハロゲン原子などの1以上の置換基によって置換され得るが、アルキル基が置換されないことが一般的に好ましい。アルキル基は直鎖であって、1~30の炭素原子であることもまた好ましい。

本発明の化合物は1以上のアミン中心を含むことができ、この場合、個々のアミン基はアルキレン基によって、好ましくはトリメチレン基などの短鎖アルキレン基によって架橋されることが好ましい。

本発明においてポリオキシアルキレン基鎖長は特に重要ではないが、我々が選択する鎖長

10

20

30

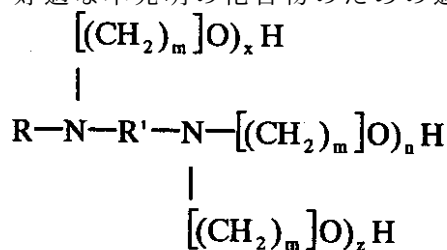
40

50

は1～50、好ましくは3と15の間の平均長、特に好ましくは平均長10近傍で、平均長10はもっとも好ましい。さらに、ヤシ油アミンからの誘導された化合物は好ましく、ヤシ油アルキル基は6～18の炭素原子を含む。よって、もっとも好適な本発明の化合物はモノ-及びジ-アミン類であり、ここでは、自由アルキル基は6～18の炭素原子を有し、側鎖はそれぞれ10オキシエチレン単位の平均を有しているポリオキシエチレン置換基であり、化合物はジアミンであり、2つのアミン中心間の結合はトリメチレンである。10の平均長が好ましいとしているが、これは所定サンプル内の分子の側鎖に対する全体の平均であり、鎖長範囲は6～18であるが、平均鎖長は10であることに注意すべきである。例えば、好ましい化合物、クロダメトC20 (Crodamet C20) は2つのポリオキシエチレン側鎖を有するアミンであり、オキシエチレン単位の数クロダメトC20のモル当たり20モルである。

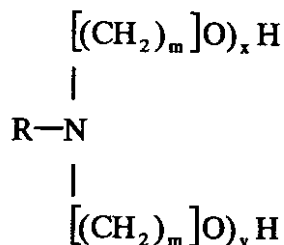
10

好適な本発明の化合物のための適正な化学式を以下に示す。



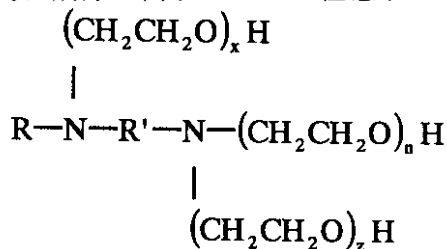
及び

20



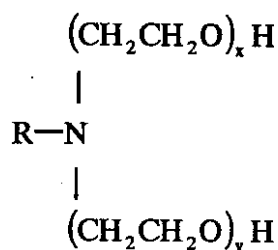
式中、Rは1～30の炭素原子を含む任意置換アルキル基を示し、R'は2～10の炭素原子を含むアルキル基を示し、mの各々は同一又は異なる1～4までの整数を示し、n、x、y、及びzは同一又は異なる1～30までの整数を示す。より好適なものは、以下の化学式を有する化合物である。本発明の化合物は化学式で示され、本発明はこの化学式のいずれか又は双方に関することに注意すべきである。

30



40

及び



50

特に好適な化合物では、式中、Rは約10の炭素原子の平均を有し、R'は3又は4の炭素原子を有し、mの各々は2であり、かつn、x、y、及びzの各々は平均約10である。任意の置換基は上記のとおりだが、Rは置換されず置換基がないことが好ましい。

本発明の添加剤は電気化学電池の製造中のいずれの段階においても添加できる。本発明の電池への特に好適な添加方法はないが、添加剤が電解質に溶解できるものであればよい。電池への添加剤の添加方法の1つには添加剤の希釈水溶液をカンすなわち容器内部に被覆する方法がある。そこで溶媒は乾燥され得、被覆カンを残して乾燥される。実際、この方法は新しい添加剤の試験に適當であるが、カン表面において添加剤を少なくとも最初に作用するようになることが有益であるけれども一般的な工業の實際に適當でない。

本発明の添加剤が典型的に用いられる電池は二酸化マンガ及びアセチレンブラックからなる陰極を有しており、二酸化マンガは微細に分割された形態であって、従来技術で知られているように電解質との混合の前にアセチレンブラックと混合される。本発明の添加剤は陰極の乾燥成分と混合でき、または電解質と一緒に導入できる。混合物は陰極へ形成され、挿入中に陰極へ及ぼされる圧力が電解質を陰極から多少逃してセパレータを充填し、電池内に導入される。この添加剤添加方法は問題を生ぜしめないが、混合物全体に分散可能となるに十分な添加剤が必要となるが、典型的に約0.01~2%w/w添加剤/混合物)の割合、好ましくは約0.04~1%、もっとも好ましくは約0.1%である。

セパレータ被覆中に添加剤を導入することが好ましい。これをなすためには、一様でない分配に関して煩雑さを少なくするため、スターチ添加前に添加剤及びゲラント(Gellant)を水に加えることが一般的に必要である。そこで被覆は公知態様で紙に付加でき、結果のセパレータは電気化学電池中での使用の準備ができる。電気化学電池へ加える本発明の添加剤の適当な量は当業者に明らかである。しかしながら、セパレータへの適当な添加量は、例えば、乾燥被覆に関して、被覆の重量は、0.1~10%、さらに好ましくは0.5~5%また、特に、約1.5%である。本発明の添加剤の使用方法はより少ない添加剤を使うように、陰極混合物中へ添加されることが好ましいことが評価される。

架橋スターチ分子はガム(またはゲル化剤)のような被覆の必要部分である。有利なことに、本発明の添加剤は被覆紙セパレータと結合して使用され、この被覆は高架橋スターチからなり、ゲル化剤エステル化セルロース誘導体を有している。

用語“高架橋”はスターチ工業界において公知であり、バッテリーに関して、好適なスターチはコーン、小麦及びポテトスターチである。高架橋コーンスターチの適当な例は、バルカ90(Vulca 90)及びバルカ84(Vulca 84)(ナショナルの商標)、セレックス(Cellex)(日本スターチ精製会社(Nippon Starch Refining Company Limited)の商標)及びラブ2211(Lab 2211)などのロケット(Roquette)により製造されたスターチである。高架橋ポテトスターチの適当な例は、ベクタR140(Vector R140)及びベクタR120(Vector R120)(ロケットの商標)を含む。小麦スターチの適当な例はラブ2214(Lab 2214)(ロケット)である。

我々は被覆に用いるスターチは上記したような高架橋スターチだけであることを申し出る。もしそうでないなら、できるだけ高い高架橋スターチの部分、好ましくは実質的に被覆混合物の乾燥重量の50%を越えるもの、さらに好ましくは80%を越えるもの、理想的には90%を越えるものに保つことが望ましい。

我々はゲラントのようなエステル化セルロース誘導体を使用することを申し出、適当な例は：チロースMH200K(Tylose MH200K)(ヘキスト(Hoechst)の商標)、チロースMH50(Tylose MH50)、カルミナルMHPC100(Culminal MHPC100)(アクアロン(Aqualon)の商標)及びコートアウルダスDP1209(Courtaulds DP1209)である。

エステル化セルロース誘導体は、適当なものならばどんなものでもよく、水の存在の下で実質的にすぐに膨張してゲル化し安定化してとどまる化合物を意味している。

エステル化セルロースの適当な例は、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロオキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース(ナトリウム塩などの塩類を含む)、ヒドロオキシエチルセルロース、エチルヒドロオキシエチルセルロース、メチルハ

10

20

30

40

50

イドロオキシエチルセルロース、2-ハイドロオキシプロピルセルロース、メチルハイドロオキシプロピルセルロース及び2-ハイドロオキシプロピルメチルセルロースを含む。

特に好適なエステル化セルロース誘導体の組み合わせはバルカ90とチロースMH200K、チロースMH50またはコートアウルダスDP1209からなる。

使用される紙の性質は本発明では臨界的ではなく、セパレータとして従来から用いるために知られているものであればよい。適当な単純紙はエンソ80 (Enso 80) (エンソ (Enso) の商標)、アムトフォース57 (Amtfors 57) 及びシビレダレ64 (Sibille Dalle 64) を含み、一方安定な二重紙はPBDE100及びPBDE70 (NKK) を含む。

本発明の化合物 (ここでは“添加剤”ともいう) は酸性電解質を有する電気化学電池においてもっとも有用であったことを発見したものである。本発明の添加剤の使用、特に、アルカリ性電解質を有する電池における獣脂を基本としたようなより長いアルキル鎖の使用は、電池使用において不適当なガス発生の増加を導く。

本発明の化合物が用いられる典型的な電池は、ルクランシェとして知られる電池及び亜鉛塩化物電池を含む1次及び2次亜鉛炭素電池を含む。かかる電池内の電解質は典型的には以下のようなものである。ルクランシェ電解質—5〜20%亜鉛塩化物、30〜40%アンモニウム塩化物、残部水；亜鉛塩化物電解質—15〜35%亜鉛塩化物、0〜10%アンモニウム塩化物、残部水。本発明に用いられる他の適当な電池は、バッテリー及び燃料電池のハンドブック (the Handbook of Batteries and Fuel Cells) (デビッド リンデン (David Linden) 編集、マグローヒル (McGraw Hill) 出版) の第5章に記載されている。

本発明の添加剤が用いられる電池は丸、四角、平坦などどんな適当な形状でよく、いかなる形状においても本発明の添加剤をどのように導入するかは当業者に明らかである。よって、上記に加えて本発明はセパレータ及び／又は上記化合物からなる電池をも提供し、特に、本発明の化合物を含む場合、酸性電解質を含む電池をも提供する。

本発明の添加剤を用いる分析試験電池のために、我々は2つの新しい試験を開発した、それらを我々は高流出連続試験 (HDC T) 及び低流出連続試験 (LDC T) という。高流出連続試験は、使用者によりバッテリーが“あがった”後でさえもある期間“オン”状態にある懐中電灯をそのままにしてある場合を想定した誤用条件をシミュレートするためのものである。低流出連続試験は、例えば時計内部のバッテリーの状態をシミュレートするためのものである。HDC T結果は漏れ量に換算して測定され、LDC T結果はカンに穴があいたり割れたりすることによるバッテリーの破壊に換算して測定された。また、これら試験は新規であって、別の状況でシミュレートされた条件で得られるよりかなり短い時間で高い情報量の多い結果が得られる。結果は、必要とする時間量が例えば、試験される電池の要因及び試験電池に期待されるその程度の要因に依存することが考慮されるであろうけれども、一般的にそれぞれ約4及び10週間で得られる。

これら新しい試験 (詳細は以下に示される) は、我々に、電池構造の種々の構成要素の効果を早くかつ容易に分析試験できるようにさせた。

よって、本発明は、電気化学電池のための低流出連続試験であって、カンが覆いをかけられていないが封止されており、高抵抗が電池の極の間に取り付けられ回路を完成させられ、かつ電池その状態のままで監視されることを特徴とする試験方法をさらに提供する。

試験においては、試験中に電池が壊れたか否か確かめるために電池を監視することが理解されるであろう。D-サイズの亜鉛炭素電池の典型的寿命は抵抗が約300Ωの時、約10週間である。他の抵抗は300Ωが有孔な結果を提供するけれども適当に使用され得る。C-サイズ電池のための適当な抵抗は約500Ωであり、AA-サイズ電池では約810Ωである。底部カバー及びオーバーチューブの省略するのは周囲環境にカンをさらして、起こり得るいかなる故障発生を高めためであり、これが、なぜこの試験が例えば時計内に2年間あるとしても10週間も実行されるかの理由の1つとなる。

電気化学電池のための高流出連続試験の方法は、電池が好ましくは底部カバーに装着され、低抵抗が上部カバーと、上部カバーの基部に近いカン壁のある点との間に接続され、その後、オーバーチューブをカン上にスライドさせて、できるだけ抵抗をはずすことなく、

実質的にカンを覆い、得られた組立体の重さを量り、電池を周囲温度、好ましくは20℃にて保存し、必要なら保存中の電池の重さがある間隔で量り、そして保存中の減っている電解質の量を、漏れを画定するために重量を量ることによって、測定することを含む。この最後の重量を量ることは、保存後の取り除いたオーバーチューブの重量を量るとことによって、又は、抵抗はあるがオーバーチューブがない電池重量を量るか、或いは両者がない電池重量を量ることによって、有効となる。この試験中の底部カバーに付属物を取り付けることは、試験中のカン底部の腐食を防止するのに特に有効である。

D-サイズ電池に対するこの試験の適当な抵抗は3.9Ωであり、約5ΩはAA-サイズ電池のためであり、試験は典型的に4週間実行され、週間隔で試験されてる。この試験において、電池不使用になるまでD電池の通常放電寿命は約6時間である。例えば、4週間の試験は、どの程度電池が誤用条件となるかを画定する。

10

本発明を、実施例に基づいて説明する。実施例において、特記しない限り、パーセントは重量百分率である。試験例は従来知られていないすなわち試験例に適当なある試験プロトコルに従う。特記しない限り、本例に使用の垂鉛カンは典型的に0.4%鉛及び0.03%マンガンを含み、壁厚0.46±0.03mmを有している。陰極の混合物は典型的には52%二酸化マンガン、0.4%垂鉛酸化物、6%アセチレンブラック及び41.6%垂鉛塩化物溶液（26.5%垂鉛塩化物w/v）からなる。これら以外は、電池はE P - A - 3 0 3 7 3 7に従って一般的に作製される。

例 1

性能保存試験

20

性能保存（PR）試験は種々の添加剤を用いて実行された。結果は以下のとおり。

添加剤	P R (%)
無し	8 2 %
セトリミド (Cetrimide)	7 5 %
ナトリウム p-トルエンスルホン酸塩 (Sodium p-toluenesulphonate)	7 5 %
ホラファク 1 1 1 0 D (Forafac 1110D)	7 5 %
クロダメト C 2 0 (Crodamet C20)	8 5 %
トリトンX45 (Triton X45)	8 2 %

30

よって、本発明の化合物が使用された電池の性能保存性を実際に改善することがわかる。

例 2

添加剤の腐食、漏洩及び穿孔の防止性能

添加剤が、添加剤をカンに覆うことにより被覆された。これは添加剤の1～10%水溶液を作成することにより行われる。溶液があふれ出すまで、空の垂鉛カンに注がれて行われる。いくつかはカン内側に接して放置される。カンはカン内側の添加剤層を残して水が蒸発するように保存される。このように電池に添加剤が残るカンがH D C T / L D C T試験の試験のために作製される。使用されたセパレータは、高架橋スターチ+ゲル化剤（スターチ：ゲル比率＝1 0 . 5 : 1、バルカ 9 0 +チロースMH 2 0 0 K）からなる添加剤無しのセパレータである。

40

結果は以下の表1に示される。1 0 0 %は電池の全故障を示す。印“*”は本発明の化合物を示す。

表 1

化合物の分類	商品名	CI	4w H D C T	5w L D C T
フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル	ホラファク 1110D	20	2.7g	100%
無し	無し	12	2.7g	60%
アルキルポリオキシエチレンエーテル	デルギトル T M N 6	12	2.1g	10%
アリアルアルキルポリオキシエチレンエーテル	シンペリオニック 0P11	12	2.7g	17%
アリアルアルキルポリオキシエチレンエーテル	トリトン X 45	16	2.0g	0%
アルキルホスフェートエステル	トリトン QS 44	10	2.8g	71%
イミダゾリウム	クロダゾリン O	6	5.0g	100%
アルキルポリオキシエチレンエステル	マコン NF 12	6	2.0g	80%
アムホテック (アンモニウム+サルファ)	マンロ N A B	10	1.5g	14%
*アルキルポリオキシエチレンアミド	クリリオン L D E	6	1.6g	30%
ベンジルトリアルアルキルアンモニウム	ドジゲン 226X	8	1.8g	66%
*アルキルポリオキシエチレンアモンニウム	クオダリラン M Y 211	8	1.7g	40%
*獣脂ポリオキシエチレンモノアミン $x+y < 6$	エチラン T T 05	6	1.9g	60%
*獣脂ポリオキシエチレンモノアミン $x+y < 6$	エチラン T T 203	8	2.0g	40%
*獣脂ポリオキシエチレンジアミン $x+n = 6-30$	エチラン T D 10	8	1.9g	14%
*獣脂ポリオキシエチレンモノアミン $x+y > 30$	エチラン T T 40	8	1.7g	30%
*獣脂ポリオキシエチレンモノアミン $x+y = 6-30$	クロダメト T 15	10	0.7g	25%
*獣脂ポリオキシエチレンモノアミン $x+y = 6-30$	エチラン T T 15	8	1.0g	65%
ナトリウム トルエンサルフェート		10	1.9g	5%
*ヤシ油ポリオキシエチレンモノアミン $x+y < 6$	クロダメト C 5	8	1.6g	0%
トリメチルアルキルアンモニウム	セトリミド	10	1.2g	0%
*ヤシ油ポリオキシエチレンモノアミン $x+y = 6-30$	エチラン T L M	8	1.3g	0%
*ヤシ油ポリオキシエチレンモノアミン $x+y = 6-30$	クロダメト C 20	8	1.2g	0%

上記から、H D C T 及び L D C T 試験において、本発明の化合物は公知の従来の化合物よりもより良好であることがわかる。

例 3

公知添加剤の単独又はその組み合わせは本発明の化合物により示された範囲までのガス発生を減少を示さない。

先の例の方法に従って、公知界面活性剤の単独又はその組み合わせがその有利な特性のための試験された。その結果を表2に示す（最後の列だけが本発明の化合物）。

表 2

	有機サフラカント (Surfactant) タイプ	商品名	CI	4w HDCT	7w LDCT	ガス処理 F(EtO)=100%
F(EtO)	フルオロポリオキシエチレンエーテル	ホラファク 1110D				100%
N	トリメチルアルキルアンモニウム	セトリミド	8	1.4g	14%	140%
EtO	アリアルアルキルポリオキシエチレンエーテル	トリトン X45	13	2.0g	0%	85%
N+	トリメチルアルキルアンモニウム +	セトリミド +	-	2.0g	0%	85%
EtO	アリアルアルキルポリオキシエチレンエーテル	トリトン X45				
N(EtO)	ヤシ油ポリオキシエチレンアミド	クロダメト C20	8	1.2g	0%	100%

D C T、L D C T 及びガス発生望ましい特性はポリオキシエチレンエーテル及びトリメチルアルキルアンモニウムの単純混合物によって、まったく達成されない。

例 4

異なるセパレータ比較

セパレータは上記のようにされた。その種々の試験結果を以下の表3に示す。セパレータ (Sep. 1~5で示す) は以下の如くである。

Sep. 1

安定クラス1 高架橋コーンスターチ	バルカ 90
不安定クラス2 コーンスターチ	クリアゲル (Cleargel)
不安定クラス3 可溶スターチ	インスタントピュアフロ (Instant Pureflo)
アリアルスルホン酸塩	Naトルエンスルホン酸塩

(Arylsulphonate)

Sep. 2

安定クラス1 高架橋ポテトスターチ ベクタ R 1 2 0
 安定クラス3 メチルセルロース チロース MH 2 0 0 K
 エーテルゲラント
 フルオロポリオキシエチレンエーテル ホラファク 1 1 1 0 D

Sep. 3

安定クラス1 高架橋コーンスターチ セレックス
 不安定クラス2 コーンスターチ ロンガム C E 3 (Rongum CE3)
 不安定クラス3 ガムゲラント キプロガム (Kiprogam)

添加剤無し

Sep. 4

安定クラス1 高架橋コーンスターチ バルカ 9 0
 安定クラス3 メチルセルロース チロース MH 2 0 0 K
 エーテルゲラント
 トリメチルアルキルアンモニウム セトリミド

Sep. 5

安定クラス1 高架橋コーンスターチ バルカ 9 0
 安定クラス3 メチルセルロース チロース MH 2 0 0 K
 エーテルゲラント
 ヤシ油ポリオキシエチレンアミン クロダメト C 2 0

表 3

	HDCT	LDCT	ガス処理	新鮮 性能	新鮮 SCA	後 性 能 13w/45°C/50% r.h.
Sep. 1	1.9g	60%	231%	100%	6.2A	100%
Sep. 2	2.6g	78%	100%	103%	6.6A	99%
Sep. 3	4.2g	100%	217%	99%	7.0A	106%
Sep. 4	1.4g	30%	140%	99%	5.7A	93%
Sep. 5	1.2g	10%	50%	102%	6.3A	105%

上記表において、セパレータ2はガス発生試験における標準(100%)として行われ、セパレータ1は性能試験における標準(100%)として行われた。

Sep. 1

有利
 中位HDCT、新鮮性能及びSCA
 不利
 不良ガス発生

Sep. 2

有利
 存在するセパレータの最低ガス発生、良好新鮮性能及びSCA
 不利
 不良HDCT及びLDCT

Sep. 3

有利
 良好保存性能及びSCA
 不利
 不良HDCT及びLDCT

S e p . 4

有利

良好H D C T 及び L D C T、中位ガス発生

不利

不良新鮮性能及び S C A。非常に不良 1 3 w / 4 5 ° C / 5 0 % r . h . 性能

S e p . 5

有利

良好H D C T 及び L D C T、どのセパレータも最低ガス発生。中位 S C A 及び良好性能

不利

無し

S e p . 5 だけ（本発明のセパレータだけ）がセパレータの所望要件のすべてを達成していることが評価されるであろう。

例 5添加剤組み合わせ比較試験及び被覆組成

L D C T 及び H D C T 試験において、種々の添加剤は、種々のスターチ及びゲラントで被覆された種々のセパレータの組み合わせで試験された。その結果を表 4 に示す。

この結果から、高架橋スターチ及びメチルセルロースエーテルがこれら試験において被覆として好ましく、本発明のポリオキシエチレンアミンが従来の化合物より好ましいことが分かる。好ましくは本発明の獣脂化合物は、少なくとも10単位長さ、好ましくは平均で少なくとも40単位長さであるポリオキシエチレン側鎖を有している。

10

20

表 4の1

安定クラス1高架橋コーンスターチ		バルカ90		バルカ90	
安定クラス3メチルセルロースエーテル		チロースMH200K			
安定クラス1高架橋ポテトスターチ				クリアゲル	
不安定クラス3中位架橋コーンスターチ				インスタントビュアフロ	
不安定クラス3可溶スターチ					
カン上被覆添加物					
3w&5wLDCT		3w 5w		3w 5w	
フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル	ホラファク 1110 D	10%	40%	58%	100%
無 し	無 し	10%	50%	60%	100%
トリメチルアルキルアンモニウム	セトリミド	0%	7%	30%	70%
アリールサルファ	Na トリエンスルフェート	0%	47%	60%	70%
獣脂ポリオキシエチレンモノアミン $x+y=5$	エチラン TT05	10%	40%	90%	100%
獣脂ポリオキシエチレンモノアミン $x+y=40$	エチラン TT40	0%	10%	80%	100%
ヤシ油ポリオキシエチレンモノアミン $x+y=5$	クロダメト C5	0%	10%	10%	60%
ヤシ油ポリオキシエチレンモノアミン $x+y=20$	クロダメト C20	0%	0%	0%	20%
平 均		4%	25%	49%	78%
カン上被覆添加物					
4wHDCT		4w		4w	
フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル	ホラファク 1110 D	2.4		2.4	
無 し	無 し	2.4		2.2	
トリメチルアルキルアンモニウム	セトリミド	1.8		2.3	
アリールサルファ	Na トリエンスルフェート	2.0		1.8	
獣脂ポリオキシエチレンモノアミン $x+y=5$	エチラン TT05	2.0		2.2	
獣脂ポリオキシエチレンモノアミン $x+y=40$	エチラン TT40	1.8		1.9	
ヤシ油ポリオキシエチレンモノアミン $x+y=5$	クロダメト C5	1.6		1.8	
ヤシ油ポリオキシエチレンモノアミン $x+y=20$	クロダメト C20	1.5		1.8	
平 均		1.9		2.1	

10

20

30

40

表 4の2

チロースMH200K ベクタ R120	ベクタ R120 クリアゲル インスタントピュアフロ	チロースMH200K ロンガムCE3	
3w 5w 92% 100% 0% 30% 100% 100% 0% 20% 48% 63%	3w 5w 100% 100% 100% 100% 80% 100% 90% 100% 100% 100% 100% 100% 80% 100% 70% 100% 90% 100%	3w 5w 100% 100% 100% 100% 100% 100% 100% 100% 100% 100% 100% 100% 90% 100% 42% 80% 91% 98%	平 均 3w 5w 67% 85% 68% 88% 53% 69% 63% 79% 75% 85% 70% 78% 45% 68% 28% 50%
4w 2.6 1.8 2.4 1.7 2.1	4w 2.4 2.3 1.8 2.0 2.0 2.1 1.9 1.6 2.0	4w 2.8 2.7 3.1 2.2 3.1 2.3 2.4 2.2 2.6	平 均 4w 2.5 2.4 2.2 2.1 2.3 2.0 1.9 1.8

試験プロトコル

セパレータ作成

セパレータ作成の第1ステップは、紙の被覆に使うペーストを作成することである。その本例の配合は以下のとおり。

水	64.3%
有機添加剤（例えばクロダメトC20）	0.5%

ゲラント（例えばチロースMH200K） 3. 1%

スターチ（例えばバルカ90） 32. 1%

3つの方法はペースト作成のために共通して採用された。これらは以下のとおりであった。

ペースト方法1（例のセパレータに使用された）

1. 有機添加剤及びゲラントを水に添加し、シルバーセン（Silversen）型ミキサー（シルバーセン機械ミキサー乳化器モデルL2R、イギリス国（Silversen Machine Mixer Emulsifier Model L2R, UK））などの高剪断ミキサーを用いて混合する。
2. 得られた混合物をホバート（Hobart）ミキサーなどのパドルミキサーに置き、スターチを加え、平滑ペーストが得られるまで混合する。

10

ペースト方法2

1. ゲラントを水に添加し、VMIミキサー（ライネリモデルR6001、フランス国（Rayne ri Model R6001, France））などのパドルミキサーにおいて混合する。
2. スターチを加え、混合を続ける。
3. 有機添加剤を加え、平滑ペーストが得られるまで混合する。

ペースト方法3

1. 粉末と一緒に混合する。
2. 混合した乾燥粉末を水に添加し、パドルミキサー内で攪拌する。
3. 有機添加剤を加え、平滑ペーストが得られるまで混合を続ける。

これら方法の終了生成物は事実上同一であり、どの方法も適当である。

20

そしてセパレータペーストは紙の上に塗布される。上記実施例で用いられた技術は、乾燥時の所望の被覆重量を得るために、被覆紙を、所定距離離れた2つのローラーセットの間に走らせることである。そのローラーは、もっとも速く走る前方ローラーでもってそれらが反対方向に走るように適当に設定される。適当な被覆機械はディクソン（ディクソンパイロット被覆機械モデル160イギリス国（Dixons Pilot Coating Machine Model 160, UK））の製品である。

乾燥被覆重量は g m^{-2} （ g s m ）にて測定された。適当な g s m は40（D電池に対して）、30（C電池に対して）及び20（AA電池に対して）である。

上記実施例では被覆紙は100～140℃のオープン乾燥及び／又は100～150℃の蒸気ドラム乾燥によって、乾燥される。

30

HDC T（高流出連続試験）

1. 電池は上記のように作製される。底部カバーはオーバーチューブ無しで付加される。
2. 3. 9Ω抵抗はカバーとカバー近傍のカン上部との間にハンダで付けられる。電池はその重量を測定される（ W_1 ）。
3. オーバーチューブはその重量を測定される（ w_2 ）。
4. オーバーチューブは回転させることなく電池上に押される。電池はその重量を測定される（ W_3 ）。
5. HDC T電池は20℃にて4wのために保存される。3. 9Ω試験のDのための通常放電寿命はほぼ6時間である。4wは消費者のスイッチオン状態での放置のシミレート
6. 週間隔において、元の電池（1w、2w、3w及び4w）の1／4は取り除かれ、測定される。完全放電された電池はその重量を測定される（ W_4 ）。
7. オーバーチューブは取り除かれ、その重量測定がなされる（ W_5 ）。
8. 抵抗をハンダ付けされた得られた電池のもののままのものはその重量測定がなされる（ W_6 ）。
9. HDC T漏れは $w_6 \sim w_1$ である。

40

LDC T（低流出連続試験）

1. 電池は上記のように作製される。LDC Tのために底部カバー及びオーバーチューブは付加されない。

50

2. 300 Ω 抵抗はカバーとカバー近傍のカン上部との間にハンダで付けられる。
3. 電池は10 Wまで週間隔で監視される。これは300 Ω 試験のD電池の通常寿命であろう。この試験は時計のような長期間使用される試験に用いられる電池のシミュレーションである。
4. 故障はカン穿孔又は割れが観察されたときである。これは、O₂が電池内への長期間試験のとき穿孔故障を起こすことである。

S C A 試験

電池は短絡され、通過電流はゼロ（非常に低い）インピーダンスメータにて測定される。測定結果は電池のS C A（短絡電流）である。

I E C 放電性能試験

これらは新鮮電池（20℃にて1～2週間）及び古い電池（約45℃、50% r. h. にて13週間）について測定された工業規格試験である。

ガス発生試験

電池は封止材又は栓にて止められていないで、電池内で発生したガスが逃げることができるようにしてある。電池はストッパ及びガラス管でガラス容器内に封止される。容器は所望温度の水浴に浸される。ガラス管の開放端部は水浴に置かれ、水浴に水充填目盛ガス管はガラス管からのガスを収集するために配置される。発生したガス量は30日間にわたって測定される。

腐食試験

容器は0.01%電位抑制剤を含む25%亜鉛塩化物溶液で満たされた。バッテリーの亜鉛合金の帯状片はその溶液に浸され、容器は空気除外のために閉ざされる。その試験試料は45℃に保存される。

帯状片の目視実験は3週間隔行われ、帯状片は4基準によって分析される。

1. 全体的腐食；
2. 小さい孔（< 0.1 mm）；
3. 大きい孔（> 0.1 mm）；
4. 不均一腐食。

各基準は1（低）から5（高）までのスケールにおいて測定される。得点は合計され、全得点は腐食指標（C I）となる。コントロールは電位抑制剤を用いずに実行された。

10

20

フロントページの続き

審査官 高木 康晴

- (56)参考文献 特開平02-195652 (JP, A)
特開平03-167754 (JP, A)
特開昭57-101349 (JP, A)
特開昭52-155325 (JP, A)
特公昭51-011766 (JP, B1)
特開昭50-086624 (JP, A)
特公昭38-006227 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 6/06