

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6655012号  
(P6655012)

(45) 発行日 令和2年2月26日(2020.2.26)

(24) 登録日 令和2年2月4日(2020.2.4)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 D 53/14 (2006.01)

B O 1 D 53/14 1 0 0

B O 1 J 20/04 (2006.01)

B O 1 J 20/04 B

B O 1 D 53/28 (2006.01)

B O 1 D 53/28

H O 1 M 10/52 (2006.01)

H O 1 M 10/52

C O 8 K 3/34 (2006.01)

C O 8 K 3/34

請求項の数 10 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-532563 (P2016-532563)  
 (86) (22) 出願日 平成26年12月12日(2014.12.12)  
 (65) 公表番号 特表2017-510428 (P2017-510428A)  
 (43) 公表日 平成29年4月13日(2017.4.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2014/066845  
 (87) 国際公開番号 W02015/101857  
 (87) 国際公開日 平成27年7月9日(2015.7.9)  
 審査請求日 平成29年11月14日(2017.11.14)  
 (31) 優先権主張番号 M12013A002216  
 (32) 優先日 平成25年12月30日(2013.12.30)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 イタリア(IT)

(73) 特許権者 511020829  
 サエス・ゲッターズ・エッセ・ピ・ア  
 イタリア・1-20020・ライナーテ・  
 ヴィアレ・イタリア・77  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉  
 (74) 代理人 100133400  
 弁理士 阿部 達彦  
 (72) 発明者 アントニオ・ボヌッチ  
 ドイツ・22589・ハンブルク・ジムロ  
 ックシュトラーセ・103・エステーヴェ  
 ー・2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素複合体ゲッター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内部体積  $V$  を画定し、累積体積が  $V_m$  である少なくとも第一活性材料及び第二活性材料 (11、11'、11''、12、12'、12'') の粉末を含む  $CO_2$  透過性エンベロップ (14) を備え、前記第一活性材料 (12、12'、12'') が  $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 $KOH$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Sr(OH)_2$  の一つ以上から選択された水酸化物であり、前記第二活性材料 (11、11'、11'') が  $Li_2O$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $SrO$  の一つ以上から選択された酸化物である二酸化炭素複合体ゲッター (10; 20) であって、前記  $CO_2$  透過性エンベロップが少なくとも  $50\text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$  の  $CO_2$  透過係数を有し、85%RH、23 における  $WVTR$  に対する90%RH、38 における  $WVTR$  の比が10未満、好ましくは5未満であり、

前記  $CO_2$  透過性エンベロップはナイロン6又はHDP E からなり、前記  $CO_2$  透過性エンベロップは  $5\text{ }\mu\text{m}$  から  $500\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを有することを特徴とする、二酸化炭素複合体ゲッター (10; 20)。

【請求項 2】

前記第二活性材料の重量濃度が10～90%の範囲である、請求項1に記載の二酸化炭素複合体ゲッター。

【請求項 3】

前記第二活性材料が主に  $Li_2O$  であり、 $Li_2O$  の重量濃度が15%～90%、好ましくは25%～70%の範囲である、請求項2に記載の二酸化炭素複合体ゲッター。

10

20

**【請求項 4】**

前記第二活性材料が主に  $\text{CaO}$  であり、 $\text{CaO}$  の重量濃度が 25% ~ 90%、好ましくは 30% ~ 60% の範囲である、請求項 2 に記載の二酸化炭素複合体ゲッター。

**【請求項 5】**

前記第二活性材料が主に  $\text{MgO}$  であり、 $\text{MgO}$  の重量濃度が 20% ~ 90%、好ましくは 25% ~ 60% の範囲である、請求項 2 に記載の二酸化炭素複合体ゲッター。

**【請求項 6】**

前記第二活性材料が主に  $\text{SrO}$  であり、 $\text{SrO}$  の重量濃度が 30% ~ 90%、好ましくは 35% ~ 70% の範囲である、請求項 2 に記載の二酸化炭素複合体ゲッター。

**【請求項 7】**

前記活性材料 (11、11'、11''、12、12'、12'') が自由粉末の形態であり、 $V_m$  と  $V$  の比が 0.15 ~ 0.9 の範囲である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の二酸化炭素複合体ゲッター。

**【請求項 8】**

前記  $\text{CO}_2$  透過性エンベロープ (14) の外側に配置された湿気吸収体を更に備える、請求項 1 に記載の二酸化炭素複合体ゲッター。

**【請求項 9】**

前記活性材料 (11、11'、11''、12、12'、12'') の粉末がポリマーバインダ (23) 内に分散している、請求項 1 から 6 または請求項 8 に記載の二酸化炭素複合体ゲッター。

**【請求項 10】**

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の二酸化炭素複合体ゲッターを備える、密閉システム。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、その第一側面において、改善した二酸化炭素複合体ゲッターに特有のものであり、その第二側面において、そのような改善した二酸化炭素複合体ゲッターを採用する密閉システムに特有のものである。

**【背景技術】****【0002】**

今日、密閉システムに存在する 1 つ又はそれ以上の成分との二酸化炭素の化学的相互作用による悪影響の観点において、又は、物理的相互作用の結果として、二酸化炭素の存在が有害である密閉システムの全分野がある。化学的相互作用によって否定的に影響されるシステムの非限定的な例は、有機電子デバイスであり、装置の劣化を決定する物理的相互作用である後者のタイプのデバイスの例は、典型的には  $\text{CO}_2$  がそれらの動作の副作用としてシステム自体によって生成されるものであり、これは、デバイスケースの過度の圧力及びそれに続く破裂を引き起こし得る。

**【0003】**

これらのタイプの最も重要なデバイスには、充電式リチウム電池などのエネルギー貯蔵システムがあり、 $\text{CO}_2$  によって引き起こされる有害な役割及びリスクは、非特許文献 1、2 及び 3 などの種々の文献に開示されている。

**【0004】**

二酸化炭素の過度の圧力が、可燃性物質 (デバイスケースに含まれる電解質) の漏れのリスクを伴ってデバイスケースの突然の破裂を引き起こし得るので、再充電可能なリチウム電池は、最も重要性の高いデバイスである。この問題はまた、これらのデバイス内の自由体積が典型的には非常に小さく、それによって少量の二酸化炭素の生成がデバイスの内部圧力の急速な上昇をもたらすという事実によって強調される。

**【0005】**

上述のように  $\text{CO}_2$  の存在及びそれに続くその効率的な除去の必要性が多くの種々の密

10

20

30

40

50

閉システムによって共有されるけれども、以下では、この特有の重要な側面の観点でこのタイプのデバイスにおけるCO<sub>2</sub>ゲッターシステムの使用について具体的に参照する。

【0006】

リチウム電池内のガス不純物の除去の問題は、特許文献1及び2に開示され、解決されており、共に本出願人によるものである。これらの文献において解決される主たる側面は、電池の電解質環境とのゲッター材料の適合性である。CO<sub>2</sub>除去のためのアルカリ金属水酸化物の使用に関してこれらの文献に開示される問題の1つは、H<sub>2</sub>Oの同時の放出であり、従って、二酸化炭素からH<sub>2</sub>Oへの問題の移行を避けるために、それを除去する必要性である。利用可能な体積のかなりの部分が湿気吸着剤によって取られることが必要なので、これは、CO<sub>2</sub>に対する限定された容量を有する大きなシステムをもたらす。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2008/148778号

【特許文献2】国際公開第2008/148781号

【特許文献3】米国特許第3684712号明細書

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】“In situ study on CO<sub>2</sub> evolution at lithium-ion battery cathodes”, by Vetter et al., Journal of Power Sources 159 (2006) 277-281

20

【非特許文献2】“Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries”, by Kong, Journal of Power Sources 142 (2005) 285-291

【非特許文献3】“Effect of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> additive on gas generation in lithium-ion batteries”, by Shin et al, Journal of Power Sources 109 (2002) 47-52

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、累積体積がV<sub>m</sub>である少なくとも第一及び第二活性材料の粉末を収容する、内部体積Vを規定するCO<sub>2</sub>透過性エンベロープであって、上記第一活性材料はLiOH、NaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>の1つまたはそれ以上から選択された水酸化物であり、上記第二活性材料はLi<sub>2</sub>O、CaO、MgO、SrOの1つまたはそれ以上から選択された酸化物であるCO<sub>2</sub>透過性エンベロープを備え、CO<sub>2</sub>透過性エンベロープが少なくとも50cm<sup>3</sup>\*mm/(m<sup>2</sup>\*日\*atm)の透過係数を有し、85%RH、23℃でのWVTRに対する90%RH、38℃でのWVTRの割合が10未満であることを特徴とする、改善した二酸化炭素複合体ゲッターを提供することである。

30

【0010】

累積体積V<sub>m</sub>によって、適切なWVTR比を伴うCO<sub>2</sub>透過性エンベロープによって規定された内部体積V内に収容された活性材料（リチウム酸化物及びリチウム水酸化物）の粒子体積の全合計が意味される。時々、本技術分野では、WVTR（水蒸気透過率（Water Vapour Transmission Rate））は、MVTR（湿気透過率（Moisture Vapour Transmission Rate））とも呼ばれる。

40

【0011】

以下、CO<sub>2</sub>透過性エンベロープによって、上述の要求されたWVTR比（10未満）を有するエンベロープが意図され、意味される。

【0012】

本発明に係る複合体ゲッターシステムにおいて、第一及び第二活性材料の濃度、即ち活性材料の全重量（合計）に対する第一及び第二活性材料の重量比はそれぞれ少なくとも10であり、即ち、酸化物/（酸化物+水酸化物）の重量比が0.1~0.9に含まれる。

50

## 【 0 0 1 3 】

第二活性材料が主に  $\text{Li}_2\text{O}$  である場合、 $\text{Li}_2\text{O}$  の重量濃度は、好ましくは 15 % ~ 90 % に含まれ、より好ましくは 25 % ~ 70 % に含まれる。

## 【 0 0 1 4 】

第二活性材料が主に  $\text{CaO}$  である場合、 $\text{CaO}$  の重量濃度は、好ましくは 25 % ~ 90 % に含まれ、より好ましくは 30 % ~ 60 % に含まれる。

## 【 0 0 1 5 】

第二活性材料が主に  $\text{MgO}$  である場合、 $\text{MgO}$  の重量濃度は、好ましくは 20 % ~ 90 % に含まれ、より好ましくは 25 % ~ 60 % に含まれる。

## 【 0 0 1 6 】

第二活性材料が主に  $\text{SrO}$  である場合、 $\text{SrO}$  の重量濃度は、好ましくは 30 % ~ 90 % に含まれ、より好ましくは 35 % ~ 70 % に含まれる。

## 【 0 0 1 7 】

上記表現中の「主に」との用語は、言及された酸化物が第二活性材料の少なくとも 60 wt % である場合を示し、この割合は第二活性材料組成物に対するものである。

## 【 0 0 1 8 】

本発明はまた、以下の図面の助けを伴って記述される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 9 】

【図 1】本願発明に係る  $\text{CO}_2$  複合体ゲッターシステムの第一実施形態の断面図を示す図である。

【図 2】本願発明に係る  $\text{CO}_2$  複合体ゲッターシステムの第二実施形態の断面図を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 2 0 】

図面では、活性材料粒子の寸法に対する特段の非排他的な参照を伴って、描かれた構成要素の寸法及び寸法比は正確ではなく、しかし、その読みやすさを改善するために変更された。

## 【 0 0 2 1 】

驚くべきことに、そして予想外なことに、本発明者らは、そのような材料の組み合わせは効果的な  $\text{CO}_2$  ゲッターであるために追加的な条件も要求することを発見した；特に本発明に係る活性材料の新規な組み合わせは  $\text{CO}_2$  透過性エンベロープによって、上記密閉デバイスの体積よりも小さな体積に閉じ込められるべきである。そのような体積は、 $\text{CO}_2$  透過性エンベロープの特性及び挙動と共に、 $\text{CO}_2$  の捕獲のための適切な環境を提供する。この必要性は本願出願人の名義の国際特許出願 W O 2 0 1 4 / 0 0 9 8 5 5 ですでに取り上げられており、その教示は参照によって本願に組み込まれる。この出願は本発明と、いくつかの構成要素、特に  $\text{Li}_2\text{O}$  /  $\text{LiOH}$  の材料の組み合わせ及び  $\text{CO}_2$  透過性エンベロープで密封された体積の存在を共通に有するが、透過性エンベロープの W V T R 比の観点における要件で異なる。

## 【 0 0 2 2 】

上記出願 W O 2 0 1 4 / 0 0 9 8 5 5 でのように、本発明に係る二酸化炭素複合体ゲッターのための二つの主要な実施形態がある。

## 【 0 0 2 3 】

第一実施形態において、第一活性材料（水酸化物）及び第二活性材料（酸化物）はいずれも粉末形態であり、一緒に混合され、例えば加熱によって密閉された正しい W V T R 比を有する  $\text{CO}_2$  透過性「ポーチ」内に入れられる。

## 【 0 0 2 4 】

好ましい解において、ゲッターシステムの内部体積 V に対する活性材料の体積 V m の割合は 0 . 1 5 ~ 0 . 9 の範囲である。

## 【 0 0 2 5 】

第二実施形態において、 $\text{CO}_2$  複合体ゲッターは上記で規定された通りの正しい比の第一活性材料（水酸化物）及び第二活性材料（酸化物）の適切なポリマーバインダにおける分散体を備え、バインダは上記で提供された規定の通りの適切なWVTR比を有する $\text{CO}_2$ 透過性エンベロープと接触する。この場合、 $\text{CO}_2$ 透過性エンベロープは、内部体積Vを画定するが、ポリマーバインダを完全には囲まない、即ち、第一及び第二活性材料を含むバインダの小部分がエンベロープによって覆われていないことが可能である。実際、この場合には、バインダも内部体積Vを画定する。バインダの小さな一部分のみが $\text{CO}_2$ 透過性エンベロープで覆われて/被覆されていないこと、即ちポリマーバインダ表面の95%以上が $\text{CO}_2$ 透過性エンベロープによって包まれていることが重要である。この場合の内部体積は、バインダの表面領域の少なくとも95%を覆い、従って小さな開口部を提示する内部体積を画定するエンベロープと、内部体積を表す活性材料の粉末を有するバインダとの両方によって、同等かつ十分に画定されることに気付くのは重要である。

10

#### 【0026】

$\text{CO}_2$ 透過性エンベロープ内の小さな開口が許容でき、複合体ゲッターの技術的特徴を著しく損なわないとしても、（バインダなしの）粉末形態の活性材料を使用することで、この場合も閉じたエンベロープを有することが好ましい。

#### 【0027】

この実施形態ではポリマーバインダへの粉末の充填レベルは二つの活性材料の粉末について最適化された「反応体積」の存在を保証し、特に、ポリマーバインダへの第一活性材料及び第二活性材料の粉末の合計の充填レベルが20～60wt%、好ましくは40～50wt%の範囲の場合に、この条件は達成される。

20

#### 【0028】

従って、本発明に係るゲッターシステムと共に、 $\text{H}_2\text{O}$ 除去用の追加要素は実際には $\text{CO}_2$ 吸着体の「前駆体」であり、結果として $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ から選択された水酸化物を一般的な湿気除去材料と関連付けるシステムに対して、より高い容量を有するシステムとなる。同時に、本発明に係るゲッターシステムの構造は、適切な反応体積を提供する一方で、 $\text{CO}_2$ の吸着特性を、適切な反応速度論に加えて良好な容量を提供することによって密閉デバイス内の圧力を制御するのに適したものにするものである。

#### 【0029】

30

本発明に係る複合体 $\text{CO}_2$ ゲッターシステム10の断面図が図1に示されており、 $\text{CO}_2$ 透過性エンベロープ14に囲まれた、第二活性材料（酸化物）11、11'、11''（白丸）及び第一活性材料（水酸化物）12、12'、12''（黒丸）の粒子を示している。システム10は内部自由体積13（白で示されている）を提示する。

#### 【0030】

酸化物粒子及び水酸化物粒子は、現実には、そして最も一般的な場合には、それらの形状は一定ではないが、円形として表されている。また、ゲッターシステム10が一定の長方形形状で描かれているが、本発明の対象は、体積Vを画定する適切なエンベロープ内に封入された二つの活性材料（上記の酸化物及び水酸化物）の混合粉末を含み、そのような粉末によって部分的にのみ充填されたシステムなので、任意の形状が可能である。

40

#### 【0031】

図2は複合体ゲッターシステム20の代替的な実施形態の断面図を示し、図1に示されたシステムとは異なり、酸化物粒子11、11'、11''及び水酸化物粒子12、12'、12''は灰色で示されたポリマーバインダ23内に分散されている。

#### 【0032】

従って図1及び図2に示されたシステムは、アルカリ土類金属酸化物のシェルで囲まれたリチウム酸化物の顆粒を開示する米国特許第3,684,712号で記述された物とは異なり、差異は、水酸化リチウムと関連した材料を参照して、材料の性質と、構成との両方に存在する。というのも、US3,684,712は複合体顆粒を開示しており、透過性エンベロープ内に封入された適切なバインダ内の分散体を開示していないからである。

50

## 【 0 0 3 3 】

本発明に係る両方の好ましい実施形態において、採用された粉末は、篩分け動作によって、そしてまた粉末の幾何学的な立体構造（均一／球形ではない）によって通常決定され、制御される寸法を有し、これは、選択され採用された全ての粉末が、篩の開口未満の最小サイズを有することを確実にする。

## 【 0 0 3 4 】

本発明において、両方の活性材料について、それらがそのように採用される場合、最小サイズが  $1\text{ }\mu\text{m}$  より大きな粒子／粉末が有用に採用される。図 2 に示された実施形態のようにポリマーバインダ中に分散されたゲッター粉末の場合、好ましい粉末分布は  $1\sim 250\text{ }\mu\text{m}$  の範囲（粉末の最小サイズ）であり、これにより所望の厚さを有するシステムの製造可能性を簡単にすることができる。

10

## 【 0 0 3 5 】

既に上述の通り、 $\text{CO}_2$  透過係数が  $50\text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$  であり、 $85\% \text{ RH}$ 、 $23^\circ\text{C}$  における  $\text{WVTR}$  に対する  $90\% \text{ RH}$ 、 $38^\circ\text{C}$  における  $\text{WVTR}$  の比が  $10$  未満である任意のポリマーが本発明を実行するのに適している。上記条件はポリマーの種類と明確に関連しているわけではないが、添加剤またはエンベロープの形態的特徴が比を変えることもあり、従って、ポリマーを本発明に従って使用されがちにしないことを理解するのは重要である。よって  $\text{WVTR}$  比を決定するために  $\text{ASTM}$  手順  $\text{ASTM F} - 1249$  に従ってポリマーエンベロープを試験するのが重要である。

## 【 0 0 3 6 】

二酸化炭素透過性エンベロープの厚さは有用に  $5\sim 500\text{ }\mu\text{m}$  の範囲である。そのような厚さは平均値を表すことが強調されるべきである。エンベロープ（密閉領域）の幾つかの点は異なる厚さ（典型的にはより厚い）を示すことがあるからである。

20

## 【 0 0 3 7 】

粉末を含有するバインダの厚さは  $50$  から  $400\text{ }\mu\text{m}$  の範囲であり、いずれの場合も採用された粉末の最小寸法の少なくとも  $1.5$  倍未満ではないべきである。適切なバインダ材料は、例えば高密度ポリエチレン（ $\text{HDPE}$ ）、ポリプロピレン（ $\text{PP}$ ）、低密度ポリエチレン（ $\text{LDPE}$ ）、エチレン - オクテンの共重合体、無水マレイン酸で修飾されたポリオレフィン、エチレンビニル（ $\text{EVA}$ ）、スチレン - エチレン - ブタジエン - スチレン（ $\text{SEBS}$ ）、エチレンプロピレンジエンモノマー（ $\text{EPDM}$ ）、熱可塑性エラストマー（ $\text{TPE}$ ）、及びそれらの組み合わせである。

30

## 【 0 0 3 8 】

以上に概説した通り、本発明に係る複合体ゲッターシステムが用いられ、密閉システム内に配置される場合、水酸化物と酸化物との比の連続的な変化が存在し、システムの終わりに向けて前者がどんどん優勢になっていく。

## 【 0 0 3 9 】

よって、本発明に係る好ましいゲッターシステム用の活性材料の比は、「未使用の（ $\text{fresh}$ ）」ゲッターシステム、即ち未だに高濃度の  $\text{CO}_2$  に露出されていない（従って消費されていない）ゲッターシステムについて評価され、考慮され、決定されるべきである。

40

## 【 0 0 4 0 】

本発明に係るゲッターシステム用の好ましい解は、適切なバインダ、例えばポリマーマトリクス内の湿気吸収体の分散によって有利に作られる乾燥要素の使用を想定する。これによって、寿命の終わりに向かって  $\text{CO}_2$  ゲッターシステムから湿気の放出がないことが更に保証される。この場合に追加される湿気吸収体の量は、水酸化物が別の湿気吸収要素と関連している場合の他の従来のシステムにおけるよりもずっと少ないことが強調されるべきである。

## 【 0 0 4 1 】

特に、ゲッターシステムの密閉要素用の以下の構成が可能である：

- 外部エンベロープ中に直接分散された湿気吸収体の粉末（ $1$  層システム）

50

- $\text{CO}_2$  透過性エンベロープの外部の追加層中に分散された湿気吸収体の粉末（２層システム）
- 別のポリマー層によってデバイス環境から遮蔽された  $\text{CO}_2$  透過性エンベロープの外部の追加層中に分散された湿気吸収体の粉末（３層システム）。

## 【 0 0 4 2 】

$\text{H}_2\text{O}$  の除去に適した材料は、例えばゼオライト等のアルミノシリケートである。

## 【 0 0 4 3 】

その第二の側面において、本発明は第一活性材料及び第二活性材料の粉末を含み内部体積  $V$  を有する  $\text{CO}_2$  透過性エンベロープを備える改善した  $\text{CO}_2$  複合体ゲッターを含み、上記第一活性材料が  $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$  の一つ以上から選択された水酸化物であり、上記第二活性材料は  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$  の一つ以上から選択された酸化物である密閉システムであって、 $\text{CO}_2$  透過性エンベロープが少なくとも  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$  の透過係数を有し、 $85\% \text{ RH}$ 、 $23$  における  $\text{WVTR}$  に対する  $90\% \text{ RH}$ 、 $38$  における  $\text{WVTR}$  の比が  $10$  未満であることを特徴とする密閉システムにある。上記  $\text{WVTR}$  比の好ましい部分範囲 (sub-range) は  $5$  以下である。

## 【 0 0 4 4 】

好ましい実施形態において、上記密閉システムは充電式  $\text{Li}$  イオン電池及びスーパーキャパシタ等のエネルギー貯蔵デバイスである。

## 【 0 0 4 5 】

より一層好ましい実施形態では、 $\text{CO}_2$  ゲッターシステムは  $5 \sim 500$  ミリグラムの活性材料粉末を含み、そのような量はより多くてもよく、密閉システムのサイズによってもスケールアップしてよく、例えば充電式  $\text{Li}$  イオン電池またはスーパーキャパシタは内部体積が大きく異なってよく、従ってより大量のゲッター材料が必要であり、収容することができる。

## 【 0 0 4 6 】

本発明は以下の非限定的な実施例の助けを借りて更に描写される。

## 【 0 0 4 7 】

## [ 実施例 1 ]

ポリアミド - ナイロン 6 及び  $\text{HDPE}$  の二つの  $25 \mu\text{m}$  のフィルムについての  $\text{ASTM F} - 1249$  に従って得られた、 $38$ 、 $90\% \text{ RH}$  及び  $23$ 、 $85\% \text{ RH}$  における  $\text{WVTR}$  値が表 1 に報告されている。

## 【 0 0 4 8 】

## 【 表 1 】

試料	WVTR @ 38°C 90%RH	WVTR @ 23°C 85%RH	WVTR 比
ポリアミド - ナイロン 6	7.5	2.14	3.5
HDPE	0.15	0.06	2.5

## 【 0 0 4 9 】

両試料とも  $10$  未満、特に  $5$  未満、つまり本発明のより好ましい範囲の  $\text{WVTR}$  比を有することを観測することができる。よって、ポリアミド - ナイロン 6 が本発明を実行するのに適しているにもかかわらず、それは  $\text{WO} 2014 / 009855$  に開示された好ましい材料の一覧に含まれていないポリマーであり、これは、ポリマー材料の透過 / 通過特性は専らその化学的性質とだけ関連しているわけではないという事実にも起因して、本発明が上記特許出願とは異なる側面をカバーし、重視することの更なる証拠である。この事実は、例えば  $\text{ANTEC} 2003$  に示された William Todd 著の論文「Variables that affect/control high density polyethylene film oxygen/moisture barrier

「r」でも立証されており、従って、WO 2014/009855 は本発明に係る二酸化炭素ゲッター用のポリマーエンベロープを開示していない。

【符号の説明】

【0050】

- 10、20 二酸化炭素複合体ゲッター
- 11、11'、11'' 第二活性材料
- 12、12'、12'' 第一活性材料
- 13 内部自由体積
- 14 CO<sub>2</sub>透過性エンベロープ
- 23 ポリマーバインダ

10

【図1】

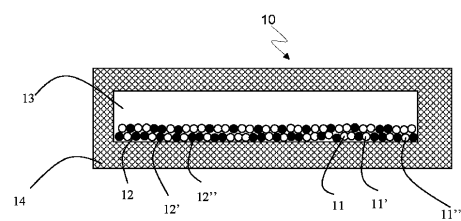


Fig.1

【図2】

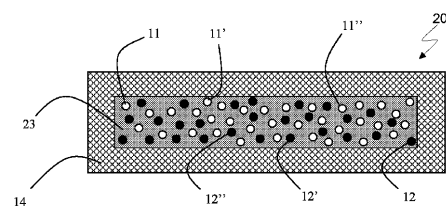


Fig.2



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 K	3/22 (2006.01)	C 0 8 K 3/22
C 0 8 L	101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00
H 0 1 G	11/14 (2013.01)	H 0 1 G 11/14

(72)発明者 アレッサンドラ・フェルニコラ  
イタリア・00199・ローマ・ヴィアーレ・ソマリア・18

(72)発明者 マルコ・ヴィスコンティ  
イタリア・25015・プレシア・デゼンツァーノ・デル・ガルダ・ヴィアーレ・トマッソ・ダル  
・モリン・42

審査官 小久保 勝伊

(56)参考文献 特表2010-529607(JP,A)  
特開2004-313916(JP,A)  
特開平11-054154(JP,A)  
特開平02-298310(JP,A)  
特表2010-529606(JP,A)  
特開昭58-084039(JP,A)  
特開平04-171042(JP,A)  
米国特許第03557011(US,A)  
特開2000-103001(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 0 1 D 53/14、53/28  
B 0 1 J 20/00-20/34  
H 0 1 M 10/52