

申請日期： 89.1.28	案號： 89101456	公告本
類別： HOIM 2/14		
(以上各欄由本局填註)		

發明專利說明書

444419

一、 發明名稱	中 文	鹼性電池用間隔片及其製法
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 田中政尚 2. 佐藤和哉 3. 加藤宏一 4. 伊藤康博
	姓 名 (英文)	1. 2. 3. 4.
	國 籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國茨城縣猿島郡総和町大字北利根7番地 日本バイリーン株式会社内 2. 同1 3. 同1 4. 同1
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 日本維林股份有限公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1. 日本バイリーン株式会社
	國 籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都千代田區外神田二丁目14番5號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 岩熊昭三
	代表人 姓 名 (英文)	1.



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	5. 山崎洋昭 6. 廣岡正紀 7. 川津善章
	姓名 (英文)	5. 6. 7.
	國籍	5. 日本 6. 日本 7. 日本
	住、居所	5. 同1 6. 同1 7. 同1
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
	代表人 姓名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利

日本 JP

申請日期

1999/07/30 11-247808

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

[發明之所屬技術領域]

本發明涉及鹼性電池用間隔片(以下有時簡稱為"間隔片")及其製法。本發明的鹼性電池用間隔片,例如可以用於鹼性一次電池(例如鹼性錳電池、水銀電池、氧化銀電池或空氣電池)或鹼性二次電池(例如鎳鎘電池、銀鋅電池、銀鎘電池、鎳鋅電池、鎳氫電池或充電鹼性錳電池),特別是能極好地用於鎳鎘電池和鎳氫電池等中。

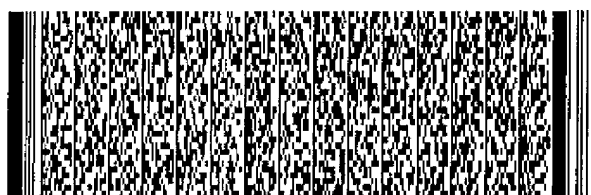
[先前之技術]

過去使用間隔片的目的是在於隔離鹼性電池正極和負極防止短路,同時保持電解液,以便能使放電反應順利地進行。由於這種間隔片必須保持氫氧化鉀等組成的電解液,所以優選使用耐鹼性優良的聚烯烴纖維製成的纖維片材。

然而,聚烯烴纖維與電解液之間的親和性差,電解液保持性極低,所以用各種方法對聚烯烴纖維製成的纖維片材進行親水處理,賦予電解液的保持性。

親水處理方法之一是使乙烯基單體接枝聚合。例如,在特表平6-509208號公報中,公開了使乙烯基單體接枝聚合在聚烯烴類纖維布帛上製成的間隔片。此外上公報還公開了以下工序組成的這種間隔片的製造方法:使聚烯烴類纖維布帛含浸乙烯基單體溶液的工序和不曝露在氧氣中的條件下用紫外線照射布帛的工序。

但是,若將這種間隔片用在鎳鎘電池和鎳氫電池等電池上,則充電過度時產生的氧使間隔片劣化,造成短路,或者因氧氣引起的劣化物對極板產生不利影響,縮短電池壽



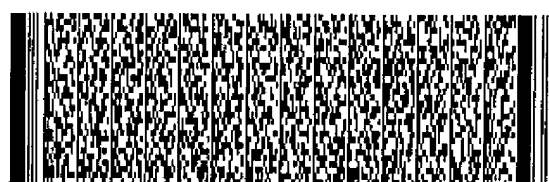
五、發明說明 (2)

命，且自放電抑制作用也差。

[發明之概要]

本發明人為獲得能夠消除這些缺點的鹼性電池用間隔片而進行了深入研究，發現：若使用構成纖維片材表面的纖維外側面上存在能顯示特定範圍鍵能物質的纖維片材時，可以得到一種難被電池內部產生的氧劣化，耐氧化性和自放電抑制作用均優良的鹼性電池用間隔片。而且還發現，若使用結合在構成纖維片材內部的纖維表面上的羧基存在量，比結合在構成纖維片材外側表面的纖維表面上的羧基存在量多的纖維片材，可以得到一種難被電池內部產生的氧劣化，而且耐氧化性和自放電抑制作用均優良的鹼性電池用間隔片。此外還發現，例如在氧存在下進行第一步接枝聚合處理，和在用不透氣性膜纏繞纖維片材周圍的狀態下進行第二步接枝聚合處理，可以得到上述的優良纖維片材。

本發明人為了獲得自放電抑制作用更加優良的鹼性電池用間隔片而進行深入研究，發現使用高氮撲獲量纖維片材可以得到自放電抑制作用極為優良的鹼性電池用間隔片。而且還發現，例如通過使用含有表面活性劑的接枝聚合液進行上述第一步和第二步接枝聚合處理，可以獲得高氮撲獲量纖維片材。使用這樣得到的纖維片材作為鹼性電池用間隔片時還發現，不僅自放電抑制作用優良，而且還具有優良的濕潤性和容量保持率波動性小等優良特性。本發明是基於這些發現而完成的。



五、發明說明 (3)

因此，本發明課題在於提供一種難被電池內部產生的氧劣化，耐氧化性和自放電抑制作用均優良的鹼性電池用間隔片及其製造方法。

此外，本發明課題還特別在於提供一種自放電抑制作用優良的鹼性電池用間隔片，以及提供一種除自放電抑制作用外，濕潤性也優良，而且容量保持率波動小的鹼性電池用間隔片及其製造方法。

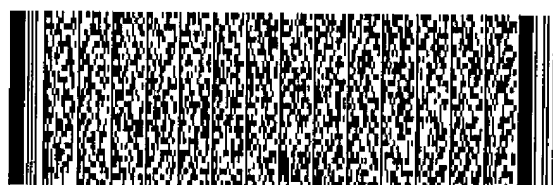
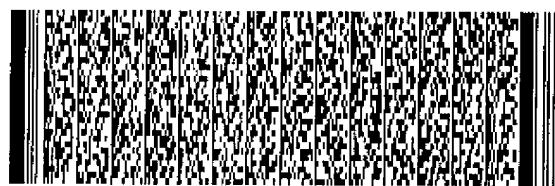
本發明的其它目的和效果，通過以下說明將會更加清楚。

本發明涉及一種鹼性電池用間隔片，其中含有這樣一種纖維片材，當發射光電子的逸出角約等於 30° 條件下，用X-射線光電分光計對構成此間隔片表面的纖維的外側表面測定的場合下，其中存在顯示 $530.5 \sim 531.5\text{eV}$ (電子伏特)鍵能的物質(以下有時稱為"表面氧化型纖維片材")。

而且，本發明也涉及這樣一種鹼性電池用間隔片，其中含有這樣一種纖維片材，其中結合在構成纖維片材內部的纖維表面上的羧基存在量，比結合在構成纖維片材外側表面的纖維表面上的羧基存在量多(以下有時稱為"內部高羧基化纖維片材")。

此外，本發明還涉及一種鹼性電池用間隔片，其中含有平均氮撲獲量在 0.4 毫摩爾/克以上的纖維片材(以下有時稱為"高氮撲獲性纖維片材")。

本說明書中所說的"平均氮撲獲量"，是指在十處以上測定氮撲獲量數值的平均值，而且按照後述的方法，就目標



五、發明說明(4)

纖維片材任意十處以上測定氮撲獲量，算出這些數值的平均值後可以得到。

在本說明書中，將具有上述"表面氧化型纖維片材"性質、"內部高羧基化纖維片材"性質和"高氮撲獲性纖維片材"性質中一種性質的，或者同時具有這些性質的纖維片材，有時統稱為"高性能纖維片材"。

本發明還涉及鹼性電池用間隔片的製造方法，其中包括：在氧存在下，對附著有能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物的纖維片材(即至少附著有能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物中一種物質的纖維片材)進行接枝聚合處理後，在用不透氣性薄膜纏繞纖維片材四周的狀態下再進行接枝聚合處理，製備鹼性電池間隔片用接枝聚合化的纖維片材。

此外，本發明也涉及鹼性電池用間隔片的製造方法，其中包括：在氧存在下對附著了含有能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物以及0.01~3質量%表面活性劑的接枝聚合液的纖維片材進行接枝聚合處理後，用不透氣性薄膜覆蓋纖維片材上面和下面全部區域的狀態下再次進行接枝聚合處理，製備鹼性電池間隔片用接枝聚合化的纖維片材。

[發明之較佳態樣]

能夠用於本發明鹼性電池間隔片的"表面氧化型纖維片材"，用X-射線光電分光計測定構成這種間隔片表面纖維的外側表面時(在光電子逸出角度為約30°條件下)，可以

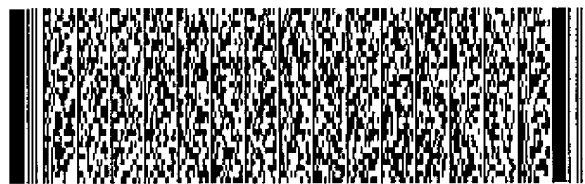
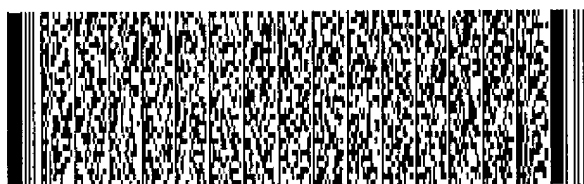


五、發明說明 (5)

檢出具有 $530.5 \sim 531.5\text{eV}$ (電子伏特)鍵能的物質。這種具有 $530.5 \sim 531.5\text{eV}$ (電子伏特)鍵能的物質，據認為是氧原子和/或氧分子，即使在過度充電時等產生氧，由於已經存在氧原子和/或氧分子，幾乎不能進一步氧化，所以間隔片難被氧劣化。

其中，當氧以 $\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 結合狀態存在情況下，可以檢出 $532 \sim 533\text{eV}$ 的峰；當氧以 $\text{C}-\text{O}$ 結合狀態存在情況下，可以檢出 $533.5 \sim 534.5\text{eV}$ 的峰，所以據檢出具有 $530.5 \sim 531.5\text{eV}$ 峰的物質，可以推定是上述的 $\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 結合狀態和 $\text{C}-\text{O}$ 結合狀態以外某種特定結合狀態存在的物質。此外，由於X-射線光電分光計測定是真空狀態下進行，所以僅以物理吸附狀態存在於表面上的物質，因測定時逃逸而不能檢出。總之，按照已有方法使乙烯基單體、低聚物和/或聚合物接枝聚合時，不能檢出具有 $530.5 \sim 531.5\text{eV}$ 鍵能的物質。

在能夠用於本發明的鹼性電池間隔片上的"內部高羧基化纖維片材"中，結合在構成纖維片材內部的纖維表面上的羧基存在量，多於結合在構成纖維片材表面纖維的外側表面上的羧基存在量。也就是說，利用X-射線微觀分析儀測定構成"內部高羧基化纖維片材"表面的纖維外側表面和構成纖維片材內部纖維表面的情況下，在構成纖維片材內部纖維的表面上結合有更多羧基。因此，在間隔片表面及其附近容易被氧化的羧基存在量少，所以耐氧化性優良。而且由於在構成間隔片內部的纖維表面上結合有更多羧

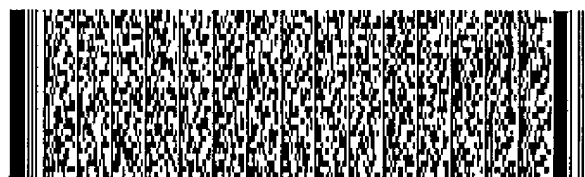
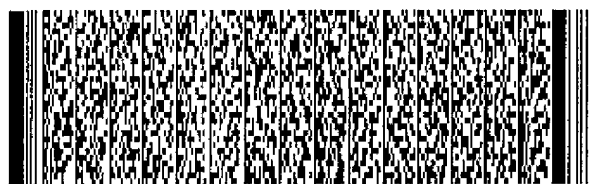


五、發明說明(6)

基，所以電解液的保持性也優良。

包含本發明上述"表面氧化型纖維片材"或"內部高羧基化纖維片材"間隔片的製造方法，例如在氧存在下對附著有能接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物的纖維片材進行第一步接枝聚合處理後，在纖維片材的四周用不透氣性薄膜纏繞，在這種狀態下進行第二步接枝聚合處理。據認為按照這種方法，首先在氧存在下進行第一步接枝聚合，在單體、低聚物和/或聚合物進行接枝聚合的同時，在構成纖維片材表面纖維的外側表面上，還會吸附氧原子和/或氧分子。然後，一旦用不透氣性薄膜纏繞纖維片材四周，自接枝聚合用溶液蒸發的單體、低聚物和/或聚合物不容易擴散，在此狀態下再進行第二步接枝聚合處理，據認為在構成纖維片材表面纖維的外側表面上也會發生吸附氧原子和/或氧分子的反應，在構成纖維片材內部纖維的表面上將進行接枝聚合反應，從而能賦予纖維片材以親水性。因此，按照本發明方法，能夠方便地製造據認為氧原子和/或氧分子結合在構成間隔片表面的纖維外側表面上的間隔片，即耐氧化性優良的間隔片。而且，若使用具有羧基的單體、低聚物和/或聚合物，則能方便地製造出與構成間隔片內部的纖維表面相比存在更多羧基的間隔片，即耐氧化性優良，且電解液保持性也優良的間隔片。

本說明書中所說的"構成纖維片材表面的纖維"，是指在構成纖維片材(或間隔片)的纖維中，其中一部分或在整個長度上能夠與假設平面(即與纖維片材表面連接的假設的



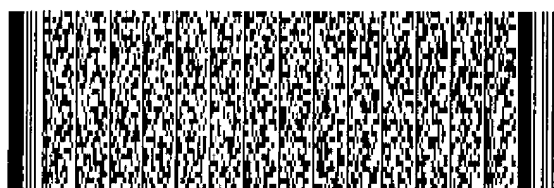
五、發明說明 (7)

平滑表面)實際上外接的纖維。而所謂"外側表面"是指,處於與上述間隔片表面纖維構成的假設平面外接側的表面。

在本發明中,用X-射線光電分光計測定構成上述"表面氧化型纖維片材"纖維的外側表面時,應當在產生光電子逸出角度大約 30° 條件下測定。其中所謂大約 30° 是指 $30^\circ \pm 1^\circ$ 。用X-射線光電分光計測定時,為僅僅得到表面區域數據必須減小逸出角度。但是,逸出角度減小會降低測定靈敏度。所以本發明中,為保持一定程度測定靈敏度和獲得表面區域數據,應當在產生光電子逸出角度為約 30° 條件下測定。

當表面和表面附近區域內氧原子和/或氧分子含量多時耐氧化性優良,而且要使內部區域(距離表面深的區域)能保持電解液,應當減少氧原子和/或氧分子。例如,在光電子逸出角度為 30° 和光電子逸出角度為 90° 條件下測定的情況時,在光電子逸出角度 30° 條件下檢出具有 $530.5 \sim 531.5\text{eV}$ 鍵能物質的檢出量,比在光電子逸出角度 90° 條件下檢出有 $530.5 \sim 531.5\text{eV}$ 鍵能物質的檢出量多的物質優選。

使用本發明的"內部高羧基化纖維片材"間隔片時,用X-射線微量分析儀測定的場合下,與結合在構成纖維片材(間隔片)表面纖維的表面的羧基存在量相比,結合在構成纖維片材(間隔片)內部纖維表面上的羧基存在量多。在能這樣用X-射線微量分析儀測定的構成纖維片材(間隔片)



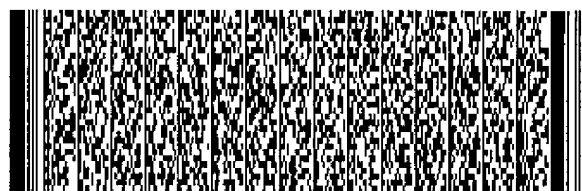
五、發明說明 (8)

表面的纖維的外側表面的區域(以下叫作"表面區域")中，因容易被氧化的羧基少，所以耐氧化性優良；而且，在能用X-射線微量分析儀測定的構成間隔片內部的纖維的表面的區域(以下叫作"內部區域")中，因羧基多而具有優良的電解液保持性。由於處於這種狀態下，所以自放電抑制作用也優良。為使耐氧化性優良，優選表面區域不存在羧基的。

本發明的鹼性電池用間隔片中的"高性能纖維片材"，可以是具有上述"表面氧化型纖維片材"性質、"內部高羧基化纖維片材"性質和/或"高氮撲獲性纖維片材"性質的無紡布、織物、編織物或其複合物等，但是優選分別被接枝聚合的無紡布、織物、編織物或其複合物。在這些物質中，可以使纖維三維配置，從電解液保持性優良的角度來看，更優選含有接枝聚合無紡布的，最好是用接枝聚合的無紡布製成的。而且，若這種"高性能的纖維片材"具有防止短路所需的適當致密性或對產生的氣體有優良透氣性，優選用0.01~4分特纖維製成。

以下，以本發明的"高性能纖維片材"是接枝聚合化纖維片材為例，說明本發明。

構成本發明"高性能纖維片材"的纖維，例如可以舉出聚烯烴類纖維(例如聚丙烯纖維或聚乙烯纖維)、聚醯胺纖維、維尼綸纖維、亞乙烯纖維、聚氯乙烯纖維、聚酯纖維、丙烯酸纖維或聚氨酯纖維等。在這些纖維中，從耐鹼性優良的觀點來看優選聚烯烴類纖維。



五、發明說明 (9)

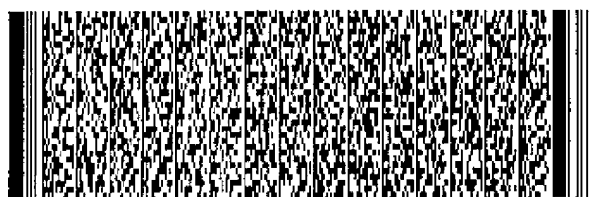
上述聚烯烴類纖維中，例如可以含有丙烯、乙烯、丁烯或甲基戊烯等單體聚合物，這些單體中兩種以上單體共聚物，或者這些單體與乙烯醇、丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物（例如乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物或乙烯-甲基丙烯酸共聚物等）等樹脂成分。其中，聚烯烴類纖維既可以是僅由上述一種樹脂成分構成的單一成分纖維，也可以是由上述兩種以上樹脂成分構成的複合纖維。對後者複合型纖維而言，可以舉出斷面形狀呈芯殼型、並列型、偏芯型、海島型、橙子型或多重雙金屬型的複合纖維。

聚乙烯類樹脂容易接枝聚合，所以將其接枝聚合之前，在構成纖維片材的總纖維表面中，優選高於60%數量的樹脂是由聚乙烯類樹脂組成。而且，若構成纖維表面的樹脂成分由乙烯-乙烯醇聚合物、乙烯-丙烯酸共聚物或乙烯-甲基丙烯酸共聚物所組成，則接枝反應速度加快，同時纖維本身也是親水性的，因而適用。

此外，本發明鹼性電池用間隔片中的上述“高性能纖維片材”，例如可以含有上述極細纖維、高強度纖維或熱粘纖維的至少一種。

上述的極細纖維，可以舉出纖度小於0.55分特，優選 $7.8 \times 10^{-7} \sim 0.33$ 分特的纖維。含有這種極細纖維，可以提高電解液的保持性，獲得防止樹晶組織形成的優良特性，能提高容量和延長電池壽命。

為了獲得優良耐鹼性，上述極細纖維優選由聚烯烴類聚合物，例如由聚乙烯（例如低密度聚乙烯、線型低密度聚



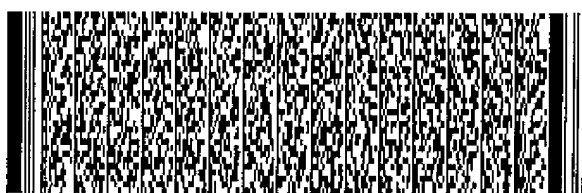
五、發明說明 (10)

乙烯、高密度聚乙烯或超高分子量聚乙烯等)、聚丙烯、聚甲基戊烯、乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丁烯-丙烯共聚物等所組成。更具體講,更優選由聚乙烯(低密度聚乙烯、線型低密度聚乙烯或高密度聚乙烯)、聚丙烯或聚甲基戊烯等組成。

這種極細纖維,例如用機械處理(用水流等流體處理或壓光機處理)或化學處理(例如除去聚合物處理或至少使一種聚合物膨潤處理),使能夠分割的分割性纖維分割,或者用熔體流動法成形。上述方法中,優選將分割性纖維分割,形成纖維強度優良的極細纖維的方法。所用分割性纖維的斷面形狀,例如可以舉出海島型、橙子型或多重雙金屬型等。這種分割性纖維,可以用常規複合紡絲法紡絲。

構成本發明鹼性電池用間隔片的上述"高性能纖維片材",可以含有抗拉強度處於 4.5cN/分特 以上的高強度纖維。上述的高強度纖維,優選抗拉強度處於 6.2cN/分特 以上,更優選處於 8cN/分特 以上,最好是 10.7cN/分特 以上的纖維。本說明書中所說的"抗拉強度",是指按JIS L 1015(化學纖維原材料試驗法)規定的方法測定的數值。上述"高性能纖維片材"含有這種高強度纖維的情況下,製造電池時能防止當基板變化超過間隔片或被基板邊緣切斷時引起的短路。

為了使上述高強度纖維獲得優良耐鹼性,優選聚烯烴類聚合物,例如聚乙烯(例如低密度聚乙烯、線型低密度聚乙烯、高密度聚乙烯或超高分子量聚乙烯等)、聚丙烯、



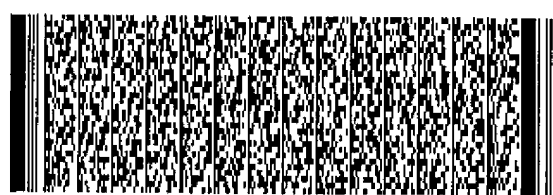
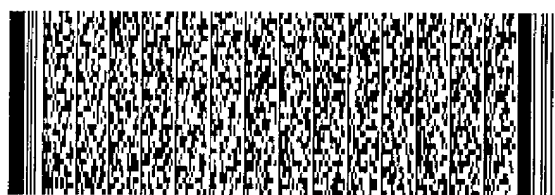
五、發明說明 (11)

聚甲基戊烯、乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丁烯-丙烯共聚物等。其中，由聚丙烯或超高分子量聚乙烯(平均分子量為100萬~500萬左右)組成的更好。

構成本發明鹼性電池用間隔片的上述"高性能纖維片材"，還可以含有熱粘纖維。所說的熱粘纖維，可以舉出公知無紡布中使用的熱粘纖維。當"高性能纖維片材"中含有熱粘纖維時，能提高間隔片的抗拉強度和抗彎性，所以能夠製造合格率優良的電池。

上述熱粘纖維，優選至少在纖維表面上含有熔點比熱粘纖維以外全部構成纖維的熔點更低的樹脂成分(有時叫作低熔點成分)，這樣能夠不降低構成上述"高性能纖維片材"的成分中除熱粘纖維之外全部纖維成分的纖維強度。這種低熔點成分，優選熔點比上述"高性能纖維片材"中熱粘纖維之外的任何構成纖維的樹脂成分，低 10°C 以上，更優選低 15°C 以上的。

為獲得優良耐鹼性，上述熱粘纖維也可以由一種以上下列聚合物製成：例如聚烯烴類樹脂，例如聚乙烯(例如低密度聚乙烯、線型低密度聚乙烯、高密度聚乙烯或超高分子量聚乙烯等)、聚丙烯、聚甲基戊烯、乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丁烯-丙烯共聚物等。當上述"高性能纖維片材"含有超高分子量聚乙烯纖維作為高強度纖維時，為不使超高分子量聚乙烯纖維強度降低，應當優選在至超高分子量聚乙烯纖維的軟化溫度(例如 125°C)更低的溫度下使熱粘纖維熱粘。因此作為低熔點成分，這種熱粘纖維優選含有低密



五、發明說明 (12)

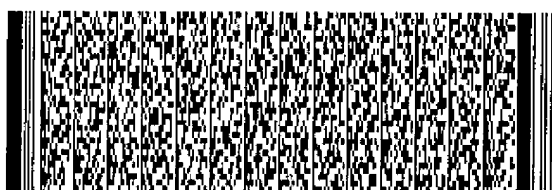
度聚乙烯的。

上述熱粘纖維既可以只由單一樹脂成分構成，也可以由兩種以上樹脂成分構成。優選後者熱粘纖維，因為它能進一步提高間隔片的抗拉強度。在由兩種以上樹脂成分組成的情況下，纖維斷面形狀可以呈芯殼型、並列型、偏芯型、海島型、多重雙金屬型或橙子型。

對於構成本發明鹼性電池用間隔片的上述"高性能纖維片材"中所包含極細纖維、高強度纖維和/或熱粘纖維的比例，並沒有特別限制。高性能纖維片材中，通常可以含有0~70質量%(優選10~70質量%)極細纖維、0~70質量%(優選5~40質量%)高強度纖維和0~95%(優選10~85質量%)熱粘纖維。上述"高性能纖維片材"，優選由高強度纖維和熱粘纖維，或者由高強度纖維、熱粘纖維和極細纖維組成的。

此外，構成本發明鹼性電池用間隔片的上述"高性能纖維片材"，除了極細纖維、高強度纖維和/或熱粘纖維之外，還可以含有纖度超過0.55分特的非極細纖維、高強度纖維或熱粘纖維的聚烯烴類纖維。若使用這種聚烯烴類纖維，由於形成適當孔隙而能製成具有優良的氣體(例如氧氣)透過性間隔片。

本發明的上述"高性能纖維片材"或含有這種片材的間隔片，其化學耗氧量(以下記作"COD")優選小於250毫克·氧/米²。若COD超過250毫克·氧/米²，則氧導致顯著劣化，使用這種高性能纖維片材作為間隔片的電池壽命短。所說



五、發明說明 (13)

的COD值更優選小於230毫克·氧/米²，最好小於220毫克·氧/米²。其中本說明書中的COD值，是按後述實施例中記載方法測定的數值。

構成本發明電池用間隔片的高氮撲獲性纖維片材。與單位質量相當的平均氮撲獲量應當大於0.4毫摩爾/克，優選0.45毫摩爾/克以上，更優選0.5毫摩爾/克以上。若平均氮撲獲量低於0.4毫摩爾/克，則自放電抑制作用降低。

在本說明書中所說的"平均氮撲獲量"，如上所述，是指在十處以上測得的氮撲獲量數值的平均值，利用由工序(A)~(D)組成的測定方法，對目標纖維片材上任意十處以上之處測定氮撲獲量，算出這些數值的平均值後即可得到。

(A) 試驗片的預處理

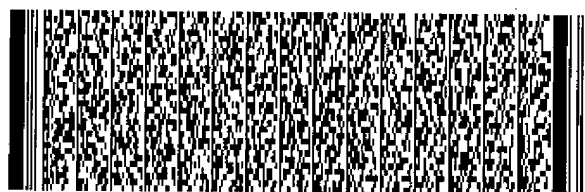
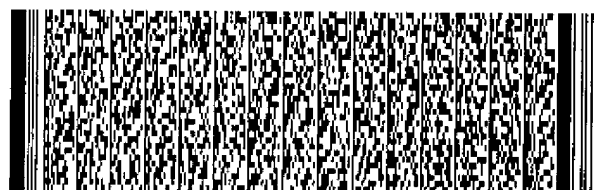
(1) 從試樣中取大約2克試驗片，測定試驗片的質量(W，單位：克)(測定精度達0.001克)。

(2) 用量筒量取120毫升8摩爾/升氫氧化鉀水溶液，注入250毫升三角瓶(帶玻璃塞)中。

(3) 用純水將試驗片完全潤濕後充分擰乾，切成約1厘米²的小片，放入上述(2)的三角瓶中。

(4) 用移液管再向上述三角瓶中準確添加5毫升含有0.3摩爾/升氮和8摩爾/升氫氧化鉀的水溶液(向8摩爾/升氫氧化鉀水溶液中添加氯化銨，製成氮濃度為0.3摩爾/升的溶液)後，迅速蓋玻璃塞振盪，充分浸漬試驗片。

(5) 將置有試驗片的三角瓶放入40℃恒溫槽中靜置三



五、發明說明 (14)

天。

(6) 在上述(2)中另外準備兩個三角瓶，除了不在三角瓶中放置試驗片之外，重複上述(2)~(5)中操作。

(B) 殘氮的蒸餾[使用巴納斯-維格奈蒸餾裝置(參見附圖1)按基耶達微量氮測定法蒸餾]

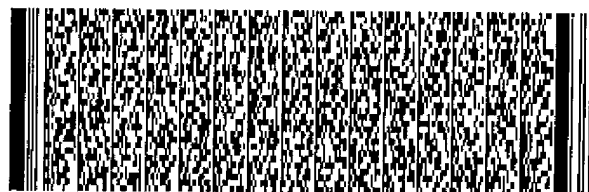
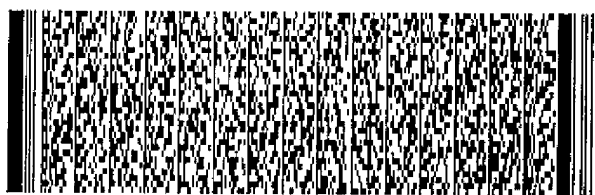
(1) 從恒溫槽中取出三角瓶，置於自來水中冷卻。

(2) 另外，從附圖1所示的巴納斯-維格奈蒸餾裝置1的加料管21，向水蒸汽發生用圓底燒瓶11內加入純水，將其煮沸。其中，若不使用管21，例如也可以向圓底燒瓶11中加入純水後，裝好蒸餾裝置。

(3) 使用與上述(1)中三角燒瓶不同的新的500毫升三角燒瓶作為撲獲氮用燒瓶，向其中注入200毫升純水，然後用滴定管加入2.5毫升0.1摩爾/升鹽酸，再加入十滴左右的甲基紅後，將此500毫升三角燒瓶作為撲獲氮用燒瓶16安裝在巴納斯-維格奈蒸餾裝置1上。此時，自蒸餾裝置的冷卻器15中伸出的導管26的下端，恰好處於上述500毫升三角燒瓶16的液體之中。

(4) 用移液管自上述(1)的三角燒瓶中取25毫升含氮的溶液，從巴納斯-維格奈蒸餾裝置1的注液口13注入。注入的含氮溶液經導管24流入真空瓶14中。用純水流動洗滌上述注液口13後，由旋塞17關閉注液口13。

(5) 利用使上述(2)的圓底燒瓶11內的純水沸騰的方法產生水蒸汽。產生的水蒸汽依次通過導管22、排水器12、導管23和導管24後，被引入上述真空瓶14中。此水蒸汽使真



五、發明說明 (15)

空瓶中含氮溶液所含的氮蒸發，蒸發的氮蒸氣經過安裝在真空瓶14上部的導管25被送入冷凝器15中冷凝。冷凝的氮經過從冷凝器15伸出的導管26，被回收在撲獲氮用的500毫升三角燒瓶16中。

(6)上述氮蒸餾終止後，從巴納斯-納格奈蒸餾裝置1上取下撲獲氮用的500毫升三角燒瓶16。用蒸餾水洗滌從冷凝器15伸出的導管26的外部，將此洗滌液也收集在上述500毫升三角燒瓶中。

(C) 滴定

(1)當上述(B)中(6)的500毫升三角燒瓶內溶液顏色為粉紅色的情況下(即殘留鹽酸的情況下)，用滴定管向此燒瓶中滴加0.1摩爾/升氫氧化鉀水溶液的方法滴定至溶液變黃(將滴加的0.1摩爾/升氫氧化鉀水溶液量記作 V_1)。當上述(B)中(6)的500毫升三角燒瓶內溶液顏色為黃色的情況下(即未殘留鹽酸的情況下)，用滴定管向此燒瓶中滴加0.1摩爾/升鹽酸的方法滴定至溶液變紅(將滴加的0.1摩爾/升鹽酸量記作 V_2)。

(2)在作為空白準備的500毫升三角燒瓶中，由於此三角燒瓶中的酸被全部消耗而變黃，所以用滴定管滴加0.1摩爾/升鹽酸至溶液變紅的方法滴定(滴加的0.1摩爾/升鹽酸量記為 V_0)。

(D) 氮撲獲量的確定

(1)氮撲獲量(C_p ，單位：毫摩爾氮/克)可以按下式(1)算出：



五、發明說明 (16)

$$C_p = (n_0 - n_p) / W \quad (1)$$

[式中， n_0 是用下式(1_a)算出的空白試驗中殘存的氮量(毫摩爾氮)，而 n_p 是用下式(1_b)算出的未被試驗片撲獲的氮量 n_1 (毫摩爾氮)，或者是用下式(1_c)算出的未被試驗片撲獲的氮量 n_2 (毫摩爾氮)]。

其中， n_0 是兩個空白的平均值。

計算式(1_a):

$$n_0 = (125/25) \times (2.5 + V_0) \times 0.1 \quad (1_a)$$

計算式(1_b):

$$n_1 = (125/25) \times (2.5 - V_1) \times 0.1 \quad (1_b)$$

計算式(1_c):

$$n_2 = (125/25) \times (2.5 + V_2) \times 0.1 \quad (1_c)$$

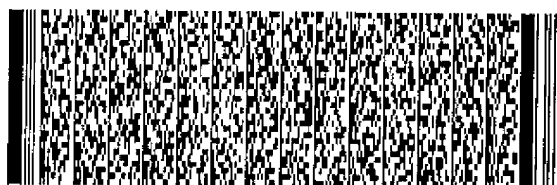
構成本發明鹼性電池用間隔片的高氮撲獲性纖維片材，其單位質量的鉀離子交換容量優選為0.3~2meq/克，更優選0.4~1.7meq/克，最優選0.5~1.5meq/克。若鉀離子交換容量低於0.3meq/克，則有濕潤性惡化的傾向；反之若鉀離子交換容量超過2meq/克，則電解液中的鉀離子被撲獲，鉀離子濃度降低，有電池壽命縮短的傾向。

在本說明書中記載的"鉀離子交換容量"，是指用以下操作過程(A)~(E)組成的測定方法算出的數值。

(A) 試驗片的準備

(1) 沿試樣的寬度方向取50mm×200mm的試驗片3片作為試驗片。

(2) 測定取樣的各試驗片的質量(W，單位：克)(測定精度



五、發明說明 (17)

為0.001克)。

(B) 試驗片的預處理

(1) 在帶蓋的塑料容器中加入1摩爾/升鹽酸水溶液。其中，鹽酸水溶液的量，是指在下步驟(2)中能夠將放入塑料容器中的試驗片充分淹沒的量。

(2) 用純水將試驗片充分濕潤後，放入帶蓋的塑料容器中，密閉。

(3) 將上述帶蓋的塑料容器置於60℃恒溫槽中1小時。

(4) 1小時後，從帶蓋的塑料容器中取出試驗片，用純水充分洗滌。

(C) 加鹼

(1) 將上述(B)項預處理過的試驗片一個個捲成圓形後，放入新的帶蓋塑料容器(100毫升)中，加入純水90毫升。用滴定管向其中準確滴加10毫升0.1摩爾/升氫氧化鉀標準溶液，蓋好蓋子後輕輕搖動。

(2) 作為空白，在與上述(1)不同的兩個帶蓋塑料容器(100毫升)中，各加入90毫升純水，用滴定管向其中準確滴加10毫升0.1摩爾/升氫氧化鉀標準溶液，蓋好蓋子後輕輕搖動。

(3) 將上述(1)和(2)中各帶蓋塑料容器全部放入60℃恒溫槽中2小時。

(4) 2小時後，取出塑料容器，放入水中冷卻至常溫(20分鐘左右)。

(D) 滴定



五、發明說明 (18)

(1) 從容有試驗片的帶蓋塑料容器中僅僅取出液體，轉移至燒杯中(試驗片仍然在容器中處於含浸狀態下)。

(2) 用純水充分洗淨帶蓋容器內和試驗片，將洗滌液也加入上述(1)的燒杯中。

(3) 一邊攪拌燒杯中的溶液，一邊加入幾滴滴定指示劑酚酞溶液(大約2滴)(溶液變成紅色)。

(4) 用滴定管加入0.1摩爾/升鹽酸標準液，進行滴定。

(5) 記錄溶液顏色由紅色變成無色時的數值(試驗片的鹽酸滴定量:b毫升)。

(6) 就準備的兩個帶蓋塑料容器作為空白，重複上述(1)~(5)中的操作，滴定(空白的鹽酸消耗量:c毫升)。

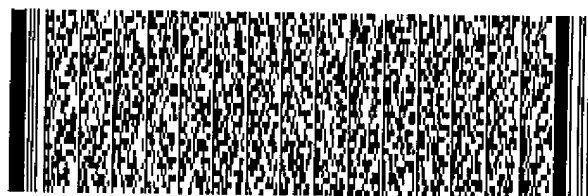
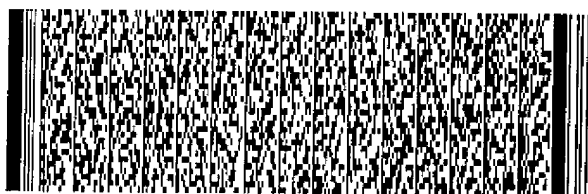
(E) 鉀離子交換容量的確定

(1) 鉀離子交換容量(X; 單位: meq/克)按照以下算式(2)計算，用三個試驗片的測定計算平均值表示(精確至小數點後1位):

$$[X(\text{meq/克})] = \{(c-b) \times 0.1\} / W \quad (2)$$

[式中，X是相當於單位重量的離子交換容量，b是試驗片的鹽酸滴定量，c是空白的鹽酸滴定量，W是試驗片的重量(克)]。

構成本發明鹼性電池用間隔片的上述"高性能纖維片材"，接枝率優選為5~20%，更優選6~16%，最好為7~15%。當接枝率低於5%時，濕潤性具有惡化的傾向，而接枝率一旦高於20%，具有或者內壓增高，或者電極乾枯(乾燥)或鉀離子濃度降低的傾向。



五、發明說明 (19)

本說明書中所說的"接枝率"，是指公式(3)定義的數值：

$$[\text{接枝率}(\%)] = \{A/(A+B)\} \times 100 \quad (3)$$

(式中，A是因接枝聚合處理而導入聚合物的質量，B是進行接枝聚合處理前纖維片材的乾燥質量)。

在本發明鹼性電池用間隔片之中，特別是上述"表面氧化型纖維片材"和"內部高羧基化纖維片材"，但並不限於此，例如可以用包含以下步驟：

(1)在氧存在下，對附著有能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物的纖維片材進行第一步接枝聚合工序(以下稱為第1a接枝聚合處理工序)，和

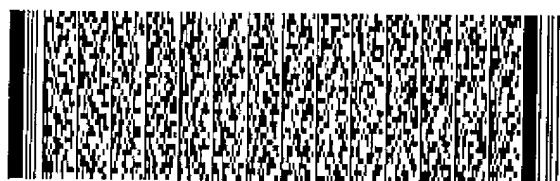
(2)進而在用非透氣性薄膜纏繞在纖維片材周圍的狀態下，進行第二步接枝聚合處理工序(以下稱為第2a接枝處理工序)的本發明製造方法A加以製備。

而且，在本發明鹼性電池用間隔片之中，特別是上述"高氯撲獲性纖維片材"，但並不限於此，例如可以用包含以下步驟：

(1)在氧存在下，對附著含有能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物以及含有0.01~3質量%表面活性劑的接枝聚合用溶液的纖維片材進行第一步接枝聚合工序(以下稱為第1b接枝聚合處理工序)，

(2)進而在用非透氣性薄膜覆蓋纖維片材上面和下面全部區域的狀態下，進行第二步接枝聚合處理工序(以下稱為第2b接枝處理工序)的本發明製造方法B加以製備。

在本發明的各種製造方法A和B中，能夠用作原料使用的



五、發明說明 (20)

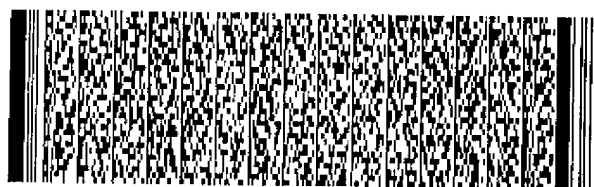
纖維片材(也就是附著接枝聚合用溶液之前的纖維片材,以下稱為"處理前的纖維片材"),例如可以舉出無紡布、織物、編織物或其複合物等。纖維可以三維配置,從電解液保持性優良的觀點來看,優選含有無紡布的,更優選由無紡布製成的。

構成上述處理前的纖維片材,例如可以舉出聚烯烴類纖維(例如聚丙烯纖維或聚乙烯纖維)、聚醯胺纖維、維尼綸纖維、亞乙烯纖維、聚氯乙烯纖維、聚酯纖維、丙烯酸纖維或聚氨酯纖維等。這些纖維中,從耐鹼性優良的觀點來看,優選使用聚烯烴類纖維。

上述處理前的纖維片材,能用常法容易製造。例如所用的無紡布,可以如下製造。

也就是說,使用上述纖維(優選聚烯烴類纖維),利用濕法或乾法(例如梳棉法、氣流成網法、熔噴法或紡粘法)等形成纖維網。其中,纖維長度一般因纖維網的形成方法而異,例如利用濕法形成纖維網的情況下,使用纖維長度1~25毫米左右的短纖維,而利用乾法(梳棉法和氣流成網法等)形成纖維網的情況下,一般使用纖維長度25~110毫米左右的長纖維。這種纖維網既可以由一層組成,也可以將濕法纖維網和乾法纖維網、纖維配合不同的纖維網或不同的纖維網層疊在一起。特別是將乾法纖維網和濕法纖維網層疊在一起製成的,既有濕法纖維網的均一性,又具有乾法纖維網的強度。

然後,可以將這種纖維網粘合在一起製成無紡布。作為



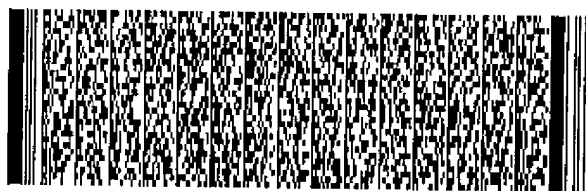
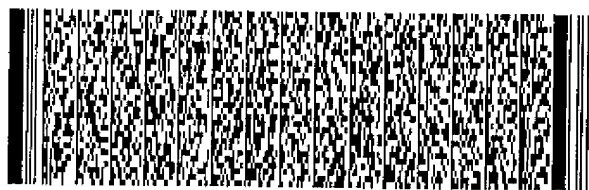
五、發明說明 (21)

粘合的方法，例如可以舉出(1)用流體流(例如水流)交織的方法，(2)事先將熱粘纖維混合作為構成纖維網的纖維，再將這種熱粘纖維一部分或全部熱粘的方法，(3)用粘接劑部分或全部粘接的方法，以及(4)同時並用這些方法的方法等。其中，如上所述，在將濕法纖維網和乾法纖維網層疊在一起的情況下，優選採用流體流(例如水流)交織的方法，這樣能夠使濕法纖維網和乾法纖維網之間沒有區別，實際上製成一層無紡布。而且，在含有用機械處理法能夠分割成極細纖維的分割性纖維的情況下，利用流體流也具有能夠同時分割分割性纖維的效果。此外，若是熱粘纖維熱粘，則能夠提高間隔片的抗拉強度和抗彎性，因而是適用的。

本發明製造方法A使用的接枝聚合液中，至少含有能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物。

本發明製造方法B使用的接枝聚合液中，至少含有能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物以及0.01~3質量%表面活性劑。

作為可用於本發明製造方法A和B中的能夠接枝聚合的單體，例如可以舉出乙烯基單體(即具有C=C雙鍵的單體)。作為上述的乙烯基單體的具體化合物，例如可以舉出不飽和一元羧酸(例如丙烯酸、 α -乙基丙烯酸、丁烯酸、異丁烯酸、乙烯基醋酸、甲基丙烯酸、當歸酸、惕各酸、烯丙基醋酸、 α -乙基丁烯酸、肉桂酸、10-十一碳烯酸、油酸、反油酸、芥酸、巴西烯酸、三十碳烯酸、山梨酸、亞



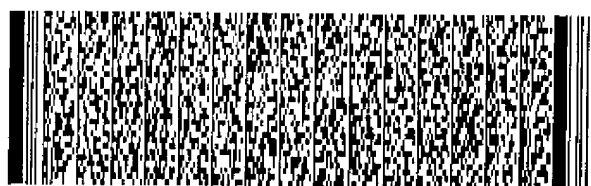
五、發明說明 (22)

油酸、桐酸、亞麻酸、花生四烯酸、乙炔基羧酸、丁炔酸、硬脂炔酸、山萘炔酸或西門木炔酸)或上述不飽和一元羧酸的衍生物(例如酯化物)、不飽和二元羧酸(例如馬來酸、富馬酸、甲基馬來酸、甲基富馬酸、戊烯二酸、衣康酸、烯丙基丙二酸、芸康酸、粘康酸或丁烯二酸)或上述不飽和二元羧酸的衍生物(例如酯化物),不飽和三元羧酸(例如烏頭酸)或上述不飽和三元羧酸的衍生物(例如酯化物),雜環乙烯基單體(例如乙烯基吡啶或乙烯基吡咯烷酮)或芳族乙烯基單體(例如苯乙烯)。使用苯乙烯作為能夠接枝聚合單體的情況下,優選在實施了第2a、2b接枝聚合處理工序後,再進行磺化。

在這些能夠接枝聚合的單體中,從容易接枝聚合的觀點來看,優選羧基直接結合在帶雙鍵的碳原子上的不飽和一元羧酸或不飽和二元羧酸。而且,從容易控制聚合和通過接枝聚合能夠產生良好親水性的觀點來看,更優選丙烯酸或甲基丙烯酸。

作為能夠接枝聚合的低聚物或聚合物,例如是上面例示的能夠接枝聚合單體的聚合物。作為纖維片材可以使用的能接枝聚合的聚合物,從反應活性考慮,優選丙烯酸或甲基丙烯酸的低聚物或聚合物。

在本發明製造方法A和B中,使這種能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物附著在處理前纖維片材上時,可以採用:例如(1)將含有單體、低聚物和/或聚合物的溶液塗布或分布在處理前纖維片材上的方法,和(2)將處理前



五、發明說明 (23)

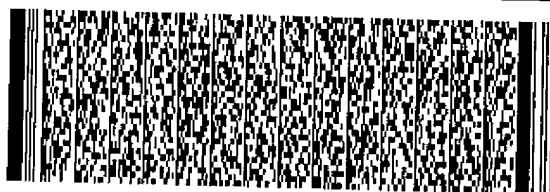
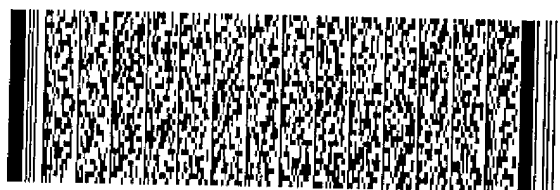
的纖維片材浸漬在含有單體、低聚物和/或聚合物的溶液中的方法。

在本發明製造方法A和B中使用的接枝聚合液，既可以單獨含有可接枝聚合的單體、低聚物或聚合物，也可以同時含有兩種以上單體、低聚物和/或聚合物。

對於上述接枝聚合用液中所含能接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物濃度，雖然沒有特別限制，但是優選5～60%質量%，更優選10～40質量%，再優選15～35質量%，最好為20～35質量%。當能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物濃度低於5質量%時，有電解液保持性或抑制自放電作用降低的傾向。當能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物濃度在10質量%以上時，則更容易得到接枝率在5%以上的間隔片；而當能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物濃度超過60質量%時，耐氧化性有降低的傾向；當能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物濃度在40質量%以下時，則更容易得到接枝率在20%以下的間隔片。

能用於本發明製造方法B的接枝聚合液中所含的表面活性劑，可以舉出例如非離子表面活性劑(例如聚氧乙烯烷基醚或聚氧乙烯烷基酚醚、高級醇或烷基乙氧化物)或陰離子表面活性劑(例如高級脂肪酸的鹼金屬鹽、烷基磺酸鹽或磺基琥珀酸酯鹽)。考慮到賦予濕潤性或電池性能優選非離子表面活性劑，更優選高級醇或烷基乙氧化物。

本發明製造方法B使用的接枝聚合液中所含的表面活性劑濃度，只要在0.01～3質量%範圍內就沒有特別限制，但



五、發明說明 (24)

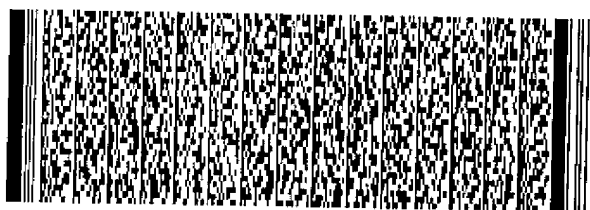
是優選0.03~3質量%，更優選0.05~1質量%。表面活性劑濃度不足0.01質量%時，得到的接枝聚合纖維片材在鹼溶液中的濕潤性惡化；而當表面活性劑濃度高於3質量%時，很難製成平均氮撲獲量大於0.4毫摩爾/克的間隔片，而且也容易產生粘著性，給製造帶來麻煩。

本發明製造方法A和B中使用接枝聚合液，必要時還可以含有例如鏈轉移劑和/或反應引發劑。

例如，據認為向接枝聚合液中添加鏈轉移劑能縮短接枝鏈，容易洗除未反應的均聚物，所以有利於製造。而且，使用含有鏈轉移劑的接枝聚合液實施第1a, 1b接枝聚合工序(即在氧存在下進行接枝聚合處理)時，因自放電抑制作用優良而優選。因此，自放電抑制作用優良的情況下可以降低接枝率，結果還有耐氧化性提高的二次效果。

上述鏈轉移劑，可以使用低級醇(如異丙醇)、多官能團醇(如聚乙二醇)或二元羧酸(如馬來酸)，考慮到對電池性能影響，優選聚乙二醇，特別優選聚合度小於2000的聚乙二醇。所用聚乙二醇的聚合度超過2000時變成固體，難於均勻分散。若不能均勻分散，則不能產生均勻的接枝聚合反應，例如會導致氮撲獲性不均勻。上述聚乙二醇聚合度的下限值為100左右，更優選聚合度為200~1000的聚乙二醇。

對於本發明製造方法A和B用接枝聚合液中可包含鏈轉移劑(例如聚乙二醇)的濃度，雖然沒有特別限制，但是優選3~50質量%，更優選優選3~30質量%，最好為5~25質量



五、發明說明 (25)

%。鏈轉移劑濃度低於3質量%時，很難製成平均氮撲獲量大於0.4毫摩爾/克的間隔片，而且容易產生粘著性，給製造帶來麻煩。若鏈轉移劑濃度超過50重量%，則接枝率降低，而且氮撲獲量也降低。

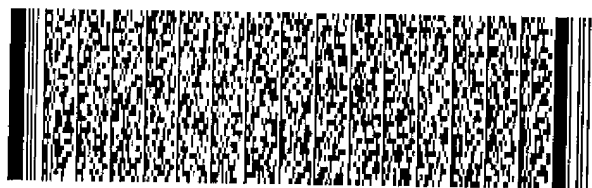
本發明製造方法A和B中接枝聚合液可以包含的反應引發劑，例如可以是二苯甲酮、過氧化物(如過氧化苯甲醯)或偶氮化合物，考慮到對電池性能的影響，優選二苯甲酮。

對於本發明製造方法A和B所用接枝聚合液中可以含有的反應引發劑(特別是二苯甲酮)濃度，雖然沒有特別限制，但是優選0.05~1質量%，更優選0.05~0.5質量%，最好是0.05~0.3質量%。反應引發劑濃度不足0.05質量%時，接枝聚合反應不能充分進行，而反應引發劑濃度超過1質量%的情況下，很難製成平均氮撲獲量高於0.4毫摩爾/克的間隔片。

對於本發明製造方法A和B中所用接枝聚合液的溶劑(分散劑)沒有特別限制，可以使用例如水、醇或酮。

上述的接枝聚合液，必要時還可以含有均聚物生成抑制劑(例如硫酸鐵)。

使接枝聚合液附著在處理前纖維片材上之際，若含有多餘接枝聚合液，則在重力作用下接枝聚合液產生偏置，結果在偏置狀態下接枝聚合，所以應當除去多餘的接枝聚合液。也就是說，當使接枝聚合液附著在處理前纖維片材上時，相對於處理前纖維片材面密度100克/米²，接枝聚合液的數量優選處於40~250克/米²之間，更優選處於50



五、發明說明 (26)

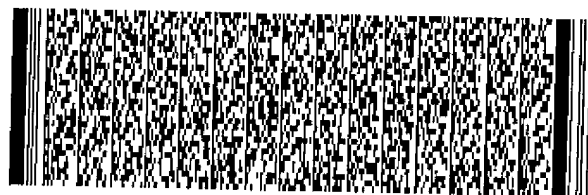
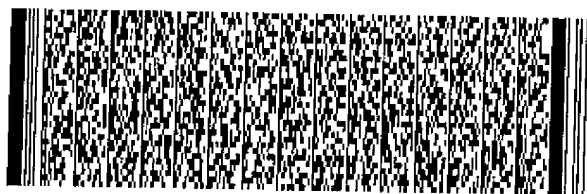
~200 之間。除去這種多餘的接枝聚合液的手段，可以舉出例如在一對軋輥之間通過或在平板壓機之間通過等方法。

為使接枝聚合液與處理前纖維片材間具有良好親合性，使接枝聚合液附著在處理前纖維片材之前，例如最好用紫外線照射、電暈放電和/或等離子放電等手段對處理前纖維片材作表面處理。

在本發明製造方法A，B的第1a, 1b接枝聚合處理工序中，在氧存在下，對附著有接枝聚合液的纖維片材進行第1a, 1b接枝聚合處理。這種在氧存在下進行第1a, 1b接枝聚合處理，只要存在氧即可，例如可以在空氣中進行，或者邊供氧邊進行，從製造工序簡單(容易使氧濃度一定)的角度出發，優選在空氣中進行。

第1a, 1b接枝聚合處理工序中採用的接枝聚合方法，可以舉出例如紫外線照射、遠紅外線照射或放射線(X-射線、 α -射線、 β -射線或 γ -射線)照射聚合或者熱聚合等方法。這些方法中，雖然都能僅在纖維表面產生接枝聚合，但是考慮到反應引發劑產生游離基的時間短，並能夠在短時間內進行接枝聚合，因而優選紫外線照射聚合法。

在本發明製造方法A的第1a接枝聚合處理工序中，單體、低聚物和/或聚合物接枝聚合時，在構成處理前纖維片材表面的纖維外側表面上，對具有530.5~531.5eV(電子伏特)鍵能的物質(據認為是氧原子和/或氧分子)也同時進行吸附反應，所以能夠提高間隔片的耐氧化性。而且，



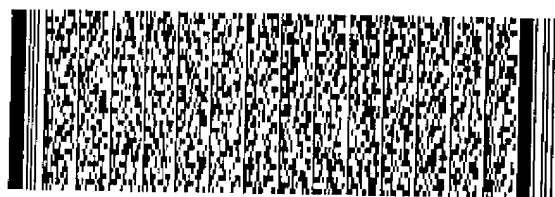
五、發明說明 (27)

即使用具有羧基的物質作為能進行接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物，由於構成處理前纖維片材表面的纖維外側表面上幾乎不存在羧基，或者即使存在數量也很少，所以能提高纖維片材的耐氧化性。

在第1a, 1b接枝聚合處理工序中，可以使第1a, 1b接枝聚合處理進行到接枝聚合液完全不蒸發揮散的程度。第1a, 1b接枝聚合處理工序中的接枝聚合處理時間，例如可以根據所用接枝聚合方法的種類、接枝聚合條件(例如照射強度)、接枝率或氮撲獲率適當確定。

在本發明製造方法A、B的第2a, 2b接枝聚合處理工序中，將經第1a, 1b接枝聚合處理工序得到的第一步接枝聚合的纖維片材，用不透氣性薄膜纏繞(第2a接枝聚合處理工序)的狀態下，或者用不透氣性薄膜將第1接枝聚合處理的纖維片材的上面和下面全部區域覆蓋的狀態(第2b接枝聚合處理工序)下，再進行第二步接枝聚合處理，賦予親水性。

通過用不透氣性薄膜纏繞，能夠防止載帶在第一步接枝聚合後纖維片材上的單體、低聚物和/或聚合物進一步蒸發揮散。在此第二步接枝聚合處理工序中，通過在氧存在下接枝聚合，可以認為已經接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物因進一步接枝聚合能延長接枝鏈。因此，構成第1接枝聚合處理的纖維片材內部的纖維表面上因容易進行第2接枝聚合，所以在使用單體、低聚物和/或聚合物形的具有羧基物質的情況下，在構成第1接枝聚合處理的纖維



五、發明說明 (28)

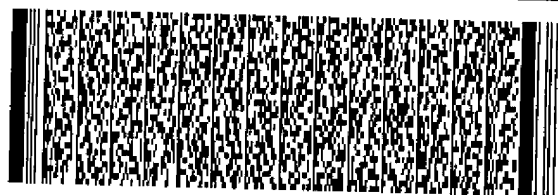
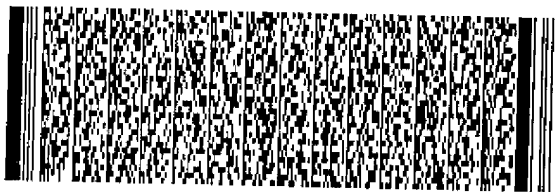
片材內部的纖維表面上能結合許多羧基。另外可以想見氧原子和/或氧分子在第1接枝聚合處理的纖維片材表面側纖維上的吸附過程也進一步進行。

而且在第2b接枝聚合處理工序中，通過用不透氣性薄膜覆蓋纖維片材上面和下面全部區域，能防止自第1接枝聚合處理的纖維片材中蒸發的單體、低聚物和/或聚合物揮散。

在第2a和2b接枝聚合處理工序中，上述不透氣性薄膜只要是不能透過氣體(尤其是接枝聚合用液體蒸汽)的薄膜就沒有特別限制，但是從反應引發劑在吸收波長下光透過率高(例如80%以上)的觀點來看，例如優選聚烯烴類薄膜(如聚乙烯膜或聚丙烯膜)。這是因為一旦反應引發劑在吸收波長下光透過率低，就會妨礙聚合反應進行。

在第2b接枝聚合處理工序中，用不透氣性薄膜覆蓋第1接枝聚合處理的纖維片材上面和下面全部區域的情況下，用不透氣性薄膜夾住第1接枝聚合處理的纖維片材時，為了允許第1接枝聚合處理的纖維片材內部空間及其外側表面附近的空間存在空氣，不要從兩側加壓。也就是說，在存在氧的條件下進行第2b的接枝聚合處理工序。

而且，在第2b接枝聚合處理工序中，既可以用不透氣性薄膜覆蓋第1接枝聚合處理的纖維片材的端部及其周邊部分(例如覆蓋第1接枝聚合處理的纖維片材上面的不透氣性薄膜與覆蓋第1接枝聚合處理的纖維片材下面的不透氣性薄膜連接在一起)，也可以不用不透氣性薄膜覆蓋其端部及



五、發明說明 (29)

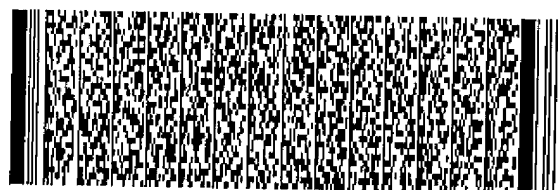
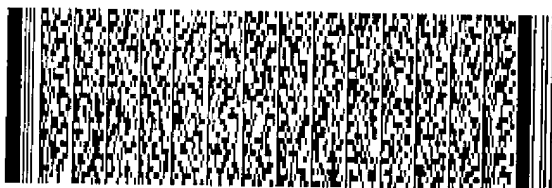
周邊部分(例如覆蓋第1接枝聚合處理的纖維片材上面的不透氣性薄膜與覆蓋第1接枝聚合處理的纖維片材下面的不透氣性薄膜互相分離)。

第2a和2b接枝聚合處理工序，優選在100℃(更優選110℃)以上溫度條件下進行。這樣，通過高溫能容易製造出耐氧化性優良而且平均氮撲獲量達0.4毫摩爾/克以上的高性能纖維片材(間隔片)。

第2a和2b接枝聚合處理工序中採用的接枝聚合方法，可以舉出例如紫外線照射、遠紅外線照射或放射線(X-射線、 α -射線、 β -射線或 γ -射線)照射聚合或者熱聚合等方法。關於第1a和1b接枝聚合處理工序中的接枝聚合方法，可以採用前面例示的方法。其中，第1a和1b接枝聚合處理工序中的第1a和1b接枝聚合(即在氧存在下接枝聚合)與第2a和2b接枝聚合處理工序中的第2a和2b接枝聚合(即用不透氣性薄膜纏繞或用不透氣性薄膜覆蓋狀態下接枝聚合)，除了纏繞或覆蓋第1接枝聚合處理的纖維片材的薄膜有無之外，其它聚合條件可以相同或不同。

例如，在第2b接枝聚合處理工序中，可以將第2b接枝聚合處理進行到氮撲獲量達到0.4毫摩爾/克以上(優選0.45毫摩爾/克以上，更優選0.5毫摩爾/克以上)為止。第2a和2b的接枝聚合處理工序的接枝聚合處理時間，可以根據接枝聚合方法的種類、接枝聚合條件(例如照射強度)、接枝率或氮撲獲率適當確定。

對於第1a和1b接枝聚合的處理時間(A)與第2a和2b接枝



五、發明說明 (30)

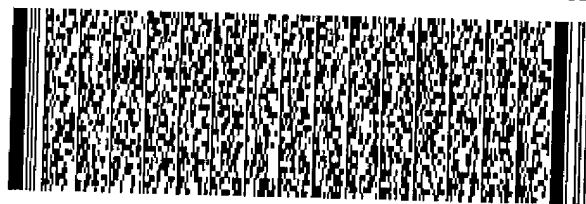
聚合的處理時間(B)之比(即A:B)雖然沒有特別限制,但是優選1:8~5:4,更優選2:7~5:4。第一步接枝聚合處理時間與第二步接枝聚合處理時間之比小於1:8時,構成間隔片表面纖維外側表面上具有530.5~531.5eV鍵能的物質數量減少,會使耐氧化性變劣,或者使氮撲獲量降低。反之,若第一步接枝聚合處理時間與第二步接枝聚合處理時間之比大於5:4,則接枝聚合反應難於進行,使電解液保持性降低或者使抑制自放電更困難,結果導致容量保持率產生降低傾向。

實施第一步和第二步接枝聚合處理工序得到的纖維片材,例如最好用水、溫水、熱水或乙醇等充分洗滌乾淨。因為第一步和第二步接枝聚合處理工序得到的纖維片材,會或多或少含有未反應物(例如單體、低聚物和/或聚合物)。

而且,第一步和第二步接枝聚合處理工序得到的纖維片材,可以用公知的親水方法,例如表面活性劑處理法,氣體處理法(所述氣體是用氮氣等惰性氣體稀釋的氟氣與選自氧氣、二氧化碳氣和二氧化硫氣體中至少1種氣體的混合氣體)或放電處理法等方法作進一步親水處理,加快電解液的注液速度,提高電池的生產效率。

在表面活性劑處理工序中,相對於間隔片質量,優選使之附著0.1~3(更優選0.2~1.5,尤其是0.3~1.2)質量%表面活性劑。

包含本發明表面氧化型纖維片材的本發明鹼性電池用間



五、發明說明 (31)

隔片，不易被電池內部產生的氧劣化，而且耐氧化性和自放電抑制作用優良。而且，包含本發明的內部高羧基化纖維片材的本發明鹼性電池用間隔片，不易被電池內部產生的氧劣化，而且耐氧化性和自放電抑制作用優良。此外，包含高氮撲獲性纖維片材的本發明鹼性電池用間隔片，不僅自放電抑制作用優良，而且具有濕潤性和容量保持率波動小的優良特性。

因此，本發明的這些鹼性電池用間隔片，能夠適用於鎳-鎘電池或鎳-氫電池等過充電時產生氧的電池中。當然，也適於作為其它一些鹼性電池中間隔片，例如鹼性一次電池（例如鹼性錳電池、水銀電池、氧化銀電池或空氣電池）或鹼性二次電池（例如銀-鋅電池、銀-鎘電池、鎳-鋅電池或充電式鎳-錳電池）的間隔片。

[實施例]

以下通過實施例具體說明本發明，但是本發明的範圍並不受這些實施例的限制。其中，用X-射線微量分析儀對構成間隔片表面的纖維外側表面和構成纖維間隔片內部的纖維表面的測定，按照以下操作進行。

(1) 將間隔片浸漬在1當量的鹽酸水溶液中2小時。

(2) 充分水洗後，浸漬在1當量的氫氧化鉀水溶液中2小時，用鉀置換氫。

(3) 充分水洗後乾燥。

(4) 用能量分散型X-射線微量分析儀測定鉀。

實施例1

五、發明說明 (32)

將芯材成分由聚丙烯組成且殼材成分由高密度聚乙烯(熔點 132°C)組成的芯殼型熱粘纖維(纖度=1.2分特;纖維長=10毫米,高密度聚乙烯佔纖維表面的100%)100質量%分散成漿,用常規濕式抄造法使這種漿形成纖維網。接著在 136°C 熱處理這種纖維網,使之在10牛頓/厘米線壓力的輥間通過,使作為芯殼型熱粘纖維殼材成分的高密度聚乙烯粘結,形成處理前無紡布(面密度= $55.4\text{克}/\text{米}^2$)。

另外,用如下組成製備了接枝聚合液。

(1) 丙烯酸單體	25	質量%
(2) 二苯甲酮	0.3	質量%
(3) 硫酸鐵	0.4	質量%
(4) 非離子表面活性劑	3	質量%
(5) 水	71.3	質量%

然後,將上述處理前無紡布浸漬在上述接枝聚合用混合液中(相對於面密度為 $100\text{克}/\text{米}^2$ 的無紡布,含有 $80\text{克}/\text{米}^2$ 比例的混合液),進而在空氣中,在無紡布兩面各設置一個金屬鹵化物水銀燈,在 $180\text{毫瓦}/\text{厘米}^2$ 照度下,對無紡布兩側表面照射中心波長為 365nm 紫外線15秒鐘,使丙烯酸接枝聚合。接著,用兩片不透氣性薄膜夾住此第1接枝聚合處理後的無紡布成三明治狀,以便不排除在第1接枝聚合處理後的無紡布內部空間和外側表面附近空間的空氣。再次用各設置一個的金屬鹵化物水銀燈,在 $180\text{毫瓦}/\text{厘米}^2$ 照度下,對第1接枝聚合處理後的無紡布兩側表面照射中心波長為 365nm 的紫外線15秒鐘,使丙烯酸進一步聚

五、發明說明 (33)

合在在在上述工序中聚合的接枝聚合物上。此時，第1接枝聚合處理後的無紡布溫度為 110°C ，上述接枝聚合用液處於從兩片不透氣性薄膜四周蒸發的狀態下。然後用水充分洗滌此經接枝聚合的無紡布，乾燥後在10牛頓/厘米線壓力下作礫光處理，製成面密度 $60.8\text{克}/\text{米}^2$ 、厚度0.15毫米、接枝率9.8%的間隔片。

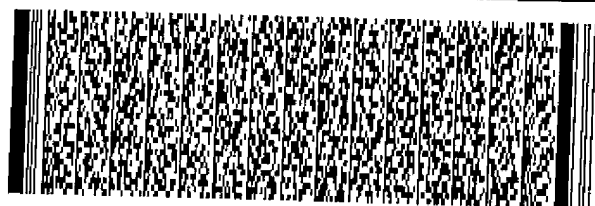
在發射光電逸出角等於 30° 的條件下，用X-射線光電分光計測定構成此間隔片表面纖維的外側表面後，檢出了具有 $530.5\sim 531.5\text{eV}$ 鍵能的物質(參見附圖2)。在附圖2中，曲線a是源於O或 O_2 的波形分離光譜，曲線b是源於 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 的波形分離光譜，曲線c是源於 $\text{C}-\text{O}$ 的波形分離光譜，曲線d是 O_{1s} 光譜。其中，曲線a~c是為了分析曲線d的 O_{1s} 光譜中存在的官能團，利用Gauss/Lorentzian函數進行波形分離處理得到的光譜。

而且，在發射光電逸出角等於 90° 的條件下，用X-射線光電分光計測定構成此間隔片表面纖維的外側表面後，根本未檢出具有 $530.5\sim 531.5\text{eV}$ 鍵能的物質。

此外，用X-射線微量分析儀測定構成此間隔片表面纖維的外側表面和構成間隔片內部纖維的表面後，在表面區域完全不存在羧基，而僅在內部區域存在羧基。

對照例1

將與實施例1同樣形成的處理前無紡布浸漬在與實施例1同樣的接枝聚合用混合液中後(相對於面密度為 $100\text{克}/\text{米}^2$ ，含有 $80\text{克}/\text{米}^2$ 比例的混合液)，用不透氣性薄膜夾住



五、發明說明 (34)

無紡布，在此無紡布兩側各設置一個金屬鹵化物水銀燈，在180毫瓦/厘米照度下照射中心波長為365nm紫外線30秒鐘，使丙烯酸接枝聚合。然後，用水充分洗滌此接枝聚合後的無紡布。乾燥後經線壓力10牛頓/厘米礫光處理，製成面密度59.8克/米²、厚度0.15毫米和接枝率10.5%的間隔片。

在發射光電逸出角等於30°條件下，用X-射線光電分光計測定構成此間隔片表面纖維的外側表面後，根本未檢出具有530.5~531.eV(電子伏特)鍵能的物質(參見附圖3)。即未得到源於O或O₂的波形分離光譜。在附圖3中，各曲線b、c和d分別與附圖2中的相同。

此外，用X-射線微量分析儀測定構成此間隔片表面纖維的外側表面和構成間隔片內部纖維的表面後發現，在表面區域和內部區域都存在同等數量的羧基。

實施例2

由聚丙烯成分(斷面形狀為扇形，熔點=160℃)和高密度聚乙烯(斷面形狀為扇形，熔點=130℃)組成的、具有橙子形狀斷面的、纖度2.2分特和纖維長度10毫米的、能夠用水流分割的分割性纖維(能夠分割成8根纖度0.138分特聚丙烯極細纖維和8根纖度0.138分特聚乙烯極細纖維)佔70質量%，以及芯材成分由聚丙烯組成且殼材成分由低密度聚乙烯(熔點110℃)組成的纖度2.2分特和纖維長10毫米的芯殼型熱粘纖維佔30質量%的混合纖維，經分散製漿後，按常規濕式抄造法使之形成纖維網。



五、發明說明 (35)

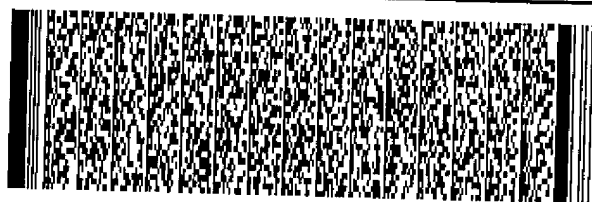
接著通過在 115°C 熱處理這種纖維網，僅使芯殼型熱粘纖維中的低密度聚乙烯成分粘結。進而，將此被熱粘後的纖維網置於100目的網上，用噴嘴直徑0.13毫米間距0.6毫米的噴嘴板向兩面交替噴射兩次壓力12.7MPa的水流，使分割性纖維分割。然後，在 115°C 下熱處理此分割的纖維網，再次僅使芯殼熱粘纖維中低密度聚乙烯成分粘結形成處理前無紡布。此後，與實施例1同樣接枝聚合，充分水洗，乾燥後在10牛頓/厘米線壓力下礫光處理，製成面密度 $60.5\text{克}/\text{米}^2$ 、厚度0.15毫米、接枝率10%的間隔片。

在發射光電逸出角等於 30° 的條件下，用X-射線光電分光計測定構成此間隔片表面纖維的外側表面後，檢出了具有 $530.5\sim 531.5\text{eV}$ 鍵能的物質。而且在發射光電逸出角等於 90° 的條件下，用X-射線光電分光計測定構成間隔片表面纖維的外側表面後，根本未檢出具有 $530.5\sim 531.5\text{eV}$ 鍵能的物質。

此外，用X-射線微量分析儀測定構成此間隔片表面纖維的外側表面和構成間隔片內部纖維的表面後發現，表面區域完全不存在羧基，僅內部區域存在羧基。

實施例3

與實施例2同樣方式形成面密度 $35\text{克}/\text{米}^2$ 的濕式纖維網。另外，除了實施例2的分割性纖維和纖維長度為38毫米之外，將與實施例2完全相同的分割性纖維佔70質量%，與除了實施例2的芯殼型纖維和纖維長度為38毫米之外，將與實施例2完全相同的芯殼型纖維佔30質量%共同混合，



五、發明說明 (36)

用梳棉機開纖，形成面密度為 20 克/米^2 的同向性纖維網。然後，將濕式纖維網和同向性纖維網層疊在一起，形成層疊纖維網。

接著，與實施例2完全相同地處理此層疊纖維網，即按照使芯殼型熱粘纖維中低密度聚乙烯成分熱粘、用水流使分割性纖維分割、使芯殼型熱粘纖維中低密度聚乙烯成分再熱粘的順序操作，製成實際上是一層的由長纖維和短纖維交織在均勻交織在一起的處理前無紡布。進而，與實施例1完全相同地進行接枝聚合，充分水洗，乾燥後在 10 牛頓/厘米 線壓力下礫光處理，製成面密度 59.2 克/米^2 、厚度 0.15 毫米 、接枝率 10.2% 的間隔片。

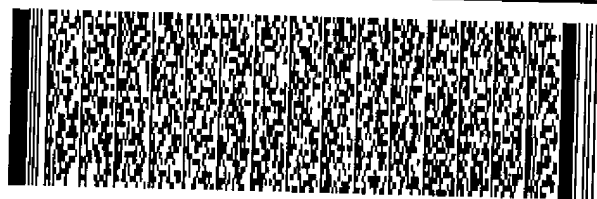
在發射光電逸出角等於 30° 的條件下，用X-射線光電分光計測定構成此間隔片表面纖維的外側表面後，檢出了具有 $530.5 \sim 531.5 \text{ eV}$ 鍵能的物質。而且在發射光電逸出角等於 90° 的條件下，用X-射線光電分光計測定構成間隔片表面纖維的外側表面後，根本未檢出具有 $530.5 \sim 531.5 \text{ eV}$ 鍵能的物質。

此外，用X-射線微量分析儀測定構成此間隔片表面纖維的外側表面和構成間隔片內部纖維的表面後發現，表面區域完全不存在羧基，僅內部區域存在羧基。

實施例4

接枝聚合液是用以下成分製備的。

- | | | |
|-----------|-----|-----|
| (1) 丙烯酸單體 | 25 | 質量% |
| (2) 二苯甲酮 | 0.3 | 質量% |



五、發明說明 (37)

(3) 硫酸鐵	0.4 質量%
(4) 非離子表面活性劑	3 質量%
(5) 水	61.3 質量%
(6) 聚乙二醇(聚合度400)	10 質量%

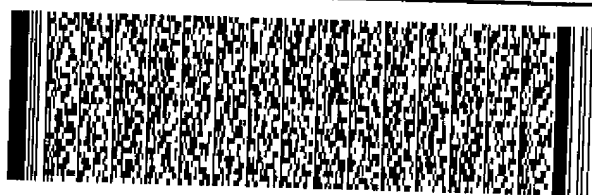
然後，除了將與實施例1同樣形成的處理前無紡布浸漬在上述接枝聚合用混合液中之外，與實施例1同樣使之接枝聚合，充分水洗，乾燥後在10牛頓/厘米線壓力下礫光處理，製成面密度60.3克/米²、厚度0.15毫米、接枝率9.9%的間隔片。

在發射光電逸出角等於30°的條件下，用X-射線光電分光計測定構成此間隔片表面纖維的外側表面後，檢出了具有530.5~531.5eV鍵能的物質。而且在發射光電逸出角等於90°的條件下，用X-射線光電分光計測定構成間隔片表面纖維的外側表面後，雖然檢出了具有530.5~531.5eV鍵能的物質，但是與發射光電的逸出角為30°測定時相比，檢出該物質的數量少。

此外，用X-射線微量分析儀測定構成此間隔片表面纖維的外側表面和構成間隔片內部纖維的表面後發現，表面區域完全不存在羧基，僅內部區域存在羧基。

對照例2

將與實施例1同樣形成的處理前無紡布浸漬在與實施例4同樣的接枝聚合混合液中後(相對於無紡布面密度100克/米²，含有80克/米²的混合液)，用不透氣性薄膜夾住無紡布，在此無紡布兩側各設置一個金屬鹵化物水銀燈，以



五、發明說明 (38)

180 毫瓦/厘米²的照度照射中心波長365nm紫外線30秒鐘，使丙烯酸接枝聚合。接著，將此接枝聚合的無紡布充分水洗，乾燥後在10牛頓/厘米線壓力下礫光處理，製成面密度60克/米²、厚度0.15毫米、接枝率11%的間隔片。

在發射光電逸出角等於30°的條件下，用X-射線光電分光計測定構成此間隔片表面纖維的外側表面後，完全未檢出具有530.5~531.5eV(電子伏特)鍵能的物質。

此外，用X-射線微量分析儀測定構成此間隔片表面纖維的外側表面和構成間隔片內部纖維的表面後發現，在表面區域和內部區域都存在同等程度的羧基。

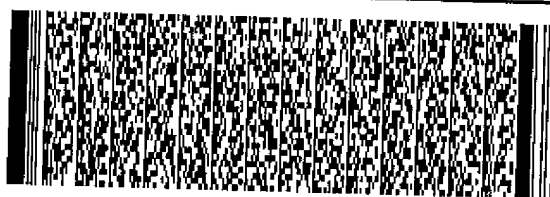
實施例5

接枝聚合液是用以下成分製備的。

(1) 丙烯酸單體	25	質量%
(2) 二苯甲酮	0.3	質量%
(3) 硫酸鐵	0.4	質量%
(4) 非離子表面活性劑	3	質量%
(5) 水	51.3	質量%
(6) 異丙醇	20	質量%

然後，除了將與實施例1同樣形成的處理前無紡布浸漬在上述接枝聚合用混合液中之外，與實施例1同樣使之接枝聚合，充分水洗，乾燥後在10牛頓/厘米線壓力下礫光處理，製成面密度60.4克/米²、厚度0.15毫米、接枝率9.8%的間隔片。

在發射光電逸出角等於30°的條件下，用X-射線光電分



五、發明說明 (39)

光計測定構成此間隔片表面纖維的外側表面後，檢出了具有530.5~531.5eV鍵能的物質。而且在發射光電逸出角等於90°的條件下，用X-射線光電分光計測定構成間隔片表面纖維的外側表面後，雖然檢出了具有530.5~531.5eV鍵能的物質，但是與發射光電的逸出角為30°測定時相比，檢出該物質的數量少。

此外，用X-射線微量分析儀測定構成此間隔片表面纖維的外側表面和構成間隔片內部纖維的表面後發現，表面區域完全不存在羧基，僅內部區域存在羧基。

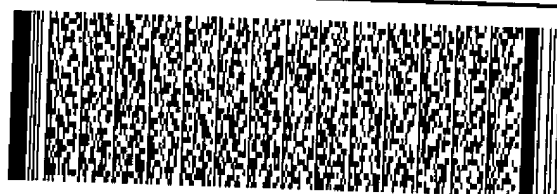
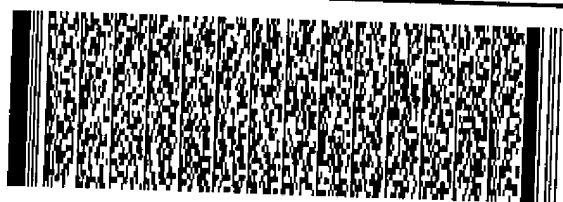
實施例6

接枝聚合液是用以下成分製備的。

(1) 丙烯酸單體	25	質量%
(2) 二苯甲酮	0.3	質量%
(3) 硫酸鐵	0.4	質量%
(4) 非離子表面活性劑	3	質量%
(5) 水	61.3	質量%
(6) 馬來酸	20	質量%

然後，除了將與實施例1同樣形成的處理前無紡布浸漬在上述接枝聚合用混合液中之外，與實施例1同樣使之接枝聚合，充分水洗，乾燥後在10牛頓/厘米線壓力下礫光處理，製成面密度59.2克/米²、厚度0.15毫米、接枝率9.2%的間隔片。

在發射光電逸出角等於30°的條件下，用X-射線光電分光計測定構成此間隔片表面纖維的外側表面後，檢出了具



五、發明說明 (40)

有530.5~531.5eV鍵能的物質。而且在發射光電逸出角等於90°的條件下，用X-射線光電分光計測定構成間隔片表面纖維的外側表面後，雖然檢出了具有530.5~531.5eV鍵能的物質，但是與發射光電的逸出角為30°測定時相比，檢出該物質的數量少。

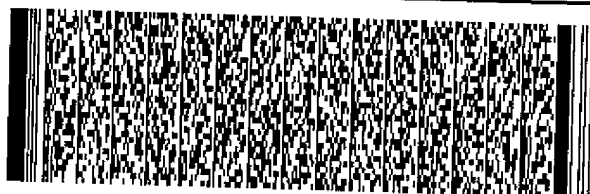
此外，用X-射線微量分析儀測定構成此間隔片表面纖維的外側表面和構成間隔片內部纖維的表面後發現，表面區域完全不存在羧基，僅內部區域存在羧基。

實施例7

將聚丙烯芯成分和高密度聚乙烯(熔點132℃)殼成分製成的纖度0.77分特、長度5毫米的芯殼型熱粘纖維佔80重量%和纖度2.2分特和長度10毫米、抗拉強度8cN/分特的高強度聚丙烯纖維佔20重量%的混合纖維分散成漿，用濕法抄造法將其製成纖維網。然後，在136℃對此纖維網熱處理後，使之通過線壓力10牛頓/厘米(常溫)的輥間，使作為芯殼型熱粘纖維殼成分的高密度聚乙烯熱粘形成處理前無紡布。

此外，用以下成分製備了接枝聚合液。

(1) 丙烯酸單體	30	質量%
(2) 二苯甲酮	0.1	質量%
(3) 硫酸鐵	0.4	質量%
(4) 非離子表面活性劑	1	質量%
(5) 聚乙二醇(聚合度400)	10	質量%
(6) 水	58.5	質量%



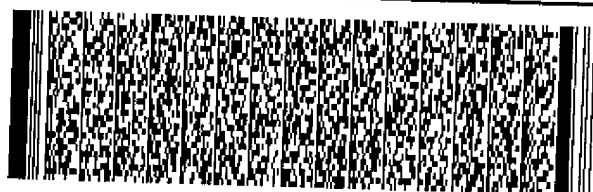
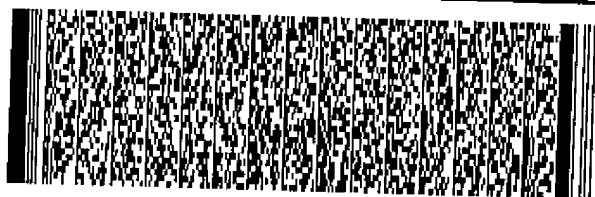
五、發明說明 (41)

然後，使上述處理前無紡布浸漬上述接枝聚合用混合液（相對於面密度 $100\text{克}/\text{米}^2$ ，含有 $80\text{克}/\text{米}^2$ 比例的混合液），在無紡布兩側各設置的一個金屬鹵化物水銀燈，以 $180\text{毫瓦}/\text{厘米}^2$ 的照度照射中心波長為 365nm 的紫外線 15 秒鐘，使丙烯酸接枝聚合。存在於無紡布表面層纖維上丙烯酸幾乎不聚合，而處於無紡布表面層以內纖維上的丙烯酸則產生接枝聚合。

然後，用不透氣性薄膜夾住此第1接枝聚合處理後的無紡布，使第1接枝聚合處理後的無紡布兩側不加壓，以便允許第1接枝聚合處理後的無紡布內存在空氣。用第1接枝聚合處理後的無紡布兩側各設置的一個金屬鹵化物水銀燈，以 $180\text{毫瓦}/\text{厘米}^2$ 的照度照射中心波長為 365nm 的紫外線 16 秒鐘，使在上述工序中能夠接枝聚合的共聚物與丙烯酸進一步聚合。進而充分水洗經接枝聚合的無紡布，乾燥後在 $10\text{牛頓}/\text{厘米}$ 線壓力下礫光處理，製成面密度 $60.8\text{克}/\text{米}^2$ 、厚度 0.15毫米 、接枝率 9.8% 的間隔片。

在發射光電逸出角等於 30° 的條件下，用X-射線光電分光計測定構成此間隔片表面纖維的外側表面後，檢出了具有 $530.5\sim 531.5\text{eV}$ 鍵能的物質。而且在發射光電逸出角等於 90° 的條件下，用X-射線光電分光計測定構成間隔片表面纖維的外側表面後，完全沒有檢出具有 $530.5\sim 531.5\text{eV}$ 結合鍵能的物質。

此外，用X-射線微量分析儀測定構成此間隔片表面纖維的外側表面和構成間隔片內部纖維的表面後發現，表面區



五、發明說明 (42)

域完全不存在羧基，僅內部區域存在羧基。

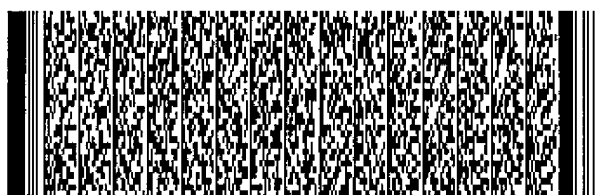
實施例8

將佔80重量%的聚丙烯芯成分和高密度聚乙烯(熔點132℃)殼成分製成的芯殼型熱粘纖維(纖度=0.8分特，纖維長度=5毫米)和佔20重量%的高強度聚丙烯纖維(纖度=2.2分特，纖維長度=10毫米，抗拉強度=8cN/分特的混合纖維分散成漿，用濕法抄造法將其製成纖維網。然後，在136℃對此纖維網熱處理後，使之通過線壓力10牛頓/厘米(常溫)的輥間，使作為芯殼型熱粘纖維中殼成分的高密度聚乙烯熱粘形成處理前無紡布。

此外，用以下成分(1)~(6)製備了接枝聚合液。其中，硫酸鐵是作為均聚物形成抑制劑而加入的。

(1) 丙烯酸單體	30	質量%
(2) 二苯甲酮	0.1	質量%
(3) 硫酸鐵	0.4	質量%
(4) 非離子表面活性劑	0.5	質量%
(5) 聚乙二醇(聚合度400)	10	質量%
(6) 水	59	質量%

然後，使上述處理前無紡布浸漬上述接枝聚合用混合液(相對於面密度為100克/米²，含有80克/米²比例的混合液)，在無紡布兩側各設置的一個金屬鹵化物水銀燈，在空氣中以180毫瓦/厘米²的照度照射中心波長為365nm的紫外線15秒鐘，使丙烯酸接枝聚合。接著，用兩片不透氣性薄膜夾住此第1接枝聚合處理後的無紡布成三明治狀，操



五、發明說明 (43)

作時應當允許在第1接枝聚合處理後的無紡布內部空間及其外側表面附近空間的空氣存在。用無紡布兩側各設置的一個金屬鹵化物水銀燈，以180毫瓦/厘米²的照度照射中心波長為365nm的紫外線15秒鐘，使上述工序中粘合的接枝共聚物與丙烯酸進一步聚合。此時，無紡布溫度為110℃，上述接枝聚合液處於從兩片不透氣性薄膜四周蒸發的狀態下。

接著，充分水洗經接枝聚合的無紡布，乾燥後在10牛頓/厘米線壓力下礫光處理，製成本發明的間隔片(面密度=60.8克/米²，厚度=0.15毫米，接枝率=9.8%)

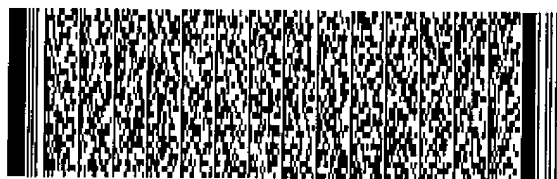
實施例9

除了使用由以下成分製備的接枝聚合液之外，重複上述實施例8的操作手續，製成本發明的間隔片(面密度=60.8克/米²，厚度=0.15毫米，接枝率=9.8%)。

(1) 丙烯酸單體	30	質量%
(2) 二苯甲酮	0.1	質量%
(3) 硫酸鐵	0.4	質量%
(4) 非離子表面活性劑	0.1	質量%
(5) 聚乙二醇(聚合度400)	10	質量%
(6) 水	59.4	質量%

實施例10

除了使用由以下成分製備的接枝聚合液之外，重複上述實施例8的操作手續，製成本發明的間隔片(面密度=60.8克/米²，厚度=0.15毫米，接枝率=9.8%)。



五、發明說明 (44)

(1) 丙烯酸單體	30	質量%
(2) 二苯甲酮	0.1	質量%
(3) 硫酸鐵	0.4	質量%
(4) 非離子表面活性劑	0.05	質量%
(5) 聚乙二醇(聚合度400)	10	質量%
(6) 水	59.45	質量%

實施例11

除了使用由以下成分製備的接枝聚合液之外，重複上述實施例8的操作手續，製成本發明的間隔片(面密度=60.8克/米²，厚度=0.15毫米，接枝率=9.8%)。

(1) 丙烯酸單體	30	質量%
(2) 二苯甲酮	0.3	質量%
(3) 硫酸鐵	0.4	質量%
(4) 非離子表面活性劑	3	質量%
(5) 聚乙二醇(聚合度400)	10	質量%
(6) 水	61.3	質量%

物質性質評價

(A) COD

COD值用以下方法測得。

(1) 根據作為氧化劑使用的20~40%高錳酸鉀消耗量的大小，將間隔片剪切(面積A厘米²)。例如切成5厘米的正方形(面積0.0025米²)。

(2) 再將上述間隔片切成1~2厘米²的正方形後，置於300毫升燒瓶中。



五、發明說明 (45)

(3) 用量筒向燒瓶中注入100毫升純水。

(4) 一邊將硫酸水溶液(按容積計硫酸:蒸餾水=1:2)振盪混合,一邊注入燒瓶中10毫升。

(5) 一邊用滴定管向燒瓶中滴加5毫摩爾/升(N/40)高錳酸鉀溶液10毫升,一邊振盪混合,立即置於80℃熱水浴中(帶振盪器)使之反應30分鐘。此時,使熱水浴水面高於燒瓶內水面,以便使之充分反應。經30分鐘反應後,確認是否殘留有高錳酸鉀的紅色。由於顏色消失意味著間隔片量過多,所以應當減少間隔片數量後重複上述(1)~(5)中的操作。

(6) 從熱水浴中取出燒瓶,用滴定管向燒瓶中滴加12.5毫摩爾/升(N/40)碘酸鈉溶液10毫升,振盪使之充分反應。此時,應當確認高錳酸鉀的紅色消失變成無色。

(7) 一邊使燒瓶內溶液保持在60~80℃,一邊用5毫摩爾/升(N/40)高錳酸鉀溶液滴定。當淡紅色保持30秒以上時為滴定終點。讀取此時所需的高錳酸鉀溶液的量a(毫升)。

(8) 另取100毫升純水置於燒瓶中,進行(4)~(7)中操作(空白試驗)。讀取此時所需高錳酸鉀溶液的量b(毫升)。

(9) 用以上試驗結果,按照下式(4)算出COD。

$$\text{COD}(\text{毫克} \cdot \text{O} / \text{米}^2) = (a - b) \times f \times 0.2 \times 1/A \quad (4)$$

上式中,a為滴定所需的高錳酸鉀量(毫升),b為空白滴定所需的高錳酸鉀量(毫升),f為5毫摩爾/升高錳酸鉀溶液的校正因子,而且A是間隔片的面積(米²)。



五、發明說明 (46)

實施例1~7和對照例1~2間隔片的COD值，如表1所示。

(B) 使用X-射線光電分光計的測定方法

X-射線光電分光計的測定，是按照以下條件用X-射線光電分光計(JPS-9010MX，日本電子社製)測定的。

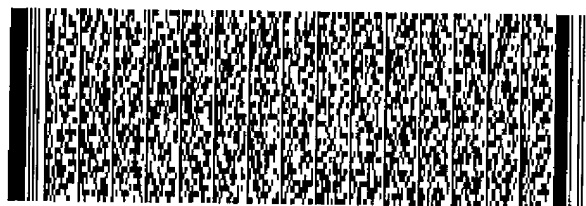
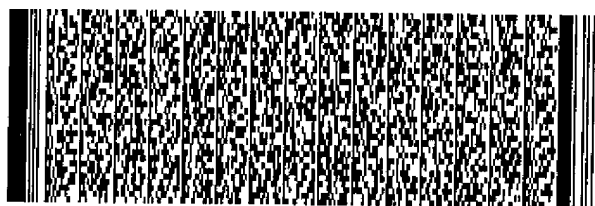
間隔片用純水洗滌乾淨後乾燥，固定在樣品架上。然後，在真空度達到 10^{-6} Pa(帕斯卡)的真空下，用Mg-k α 作為激發源(X-射線源)，於10KV加速電壓和10mA電子束電流條件下測定對象表面。結果示於表1之中。

(C) 容量保持率的測定

製成了以發泡鎳為原料的糊狀鎳正極(33毫米寬，182毫米長)和糊狀儲氫合金負極(網狀金屬類合金，寬33毫米，長247毫米)作為電極的集電體。然後，將按照上述實施例1~11和上述對照例1~2製成的各種間隔片切成寬35和長410毫米大小後，分別夾在正極和負極之間，捲成捲筒狀，製成與SC型對應的電極組。將此電極組置於外裝罐內後，向此外裝罐內注入5摩爾/升氫氧化鉀和1N氫氧化鋰作為電解液，封罐後製成圓筒形鎳氫電池。

接著，對各圓筒形鎳氫電池在0.1C下相對於容量充電150%後，再於0.1C下放電，測定終止電壓為1.0V的初期容量(A)。進而，再於0.1C下相對於容量充電150%後，於65℃恒溫室內放置5日。然後再於0.1C下放電，測定終止電壓為1.0V的初期容量(B)。按照下式(5)，由這些結果算出容量保持率(C)。

$$C(\%) = (B/A) \times 100 \quad (5)$$



五、發明說明 (47)

其中，就各種間隔片各使用10個樣品進行了測定。

結果示於表1和2之中。在表2中，括弧內的數據表示10個數值中的最大值和最小值，其外的數據表示10個數據的平均值。單位是"%"。

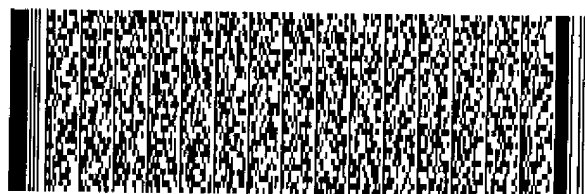
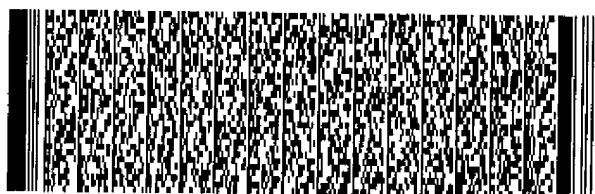
(D) 循環壽命試驗

按照以下方法測定了實施例1~7以及對照例1~2的壽命。首先，作為電極的集電體，製成了以發泡鎳為原料的糊狀鎳正極(33毫米寬，182毫米長)和糊狀儲氫合金負極(網狀金屬類合金，寬33毫米，長247毫米)。然後，將剪切成33毫米寬、410毫米長的實施例1~7和對照例1~2的各間隔片分別夾在正極和負極之間，捲成捲筒狀，製成與SC型對應的電極組。將此電極組置於外裝罐內後，向此外裝罐內注入5N氫氧化鈉和1N氫氧化鉀作為電解液，封罐後製成圓筒形鎳氫電池。其次，對各圓筒形鎳氫電池重複0.2C、150%充電和1C、終止電壓1.0V放電，測定直到放電容量達到初期容量50%時的循環數。結果示於表1之中。

(E) 氫撲獲量的測定

按上述方法測定了在上述實施例7~11中製造的本發明間隔片以及上述對照例1中製造的對照用間隔片的氫撲獲量。其中，就各個間隔片的測定都是使用10個樣品進行的。

結果示於表2之中。表2中，括弧內的數值，表示10個數據中的最小值和最大值，括弧上面達到數據表示10個數據的平均值。單位是毫摩爾/克。



五、發明說明 (48)

表1

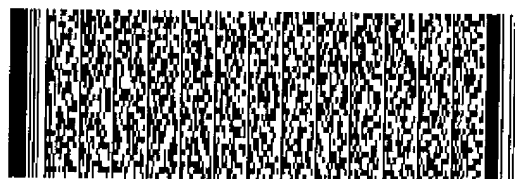
	A	B	C	COD (mg · O/m ²)	容量保持 率(%)	循環壽命 (循環數)
實施例1	有	無	無	205	60	1000<
對照例1	無	無	有	282	45	500
實施例2	有	無	無	198	60	1000<
實施例3	有	無	無	201	60	1000<
實施例4	有	有少許	無	220	60	1000<
對照例2	無	無	有	260	45	500
實施例5	有	有少許	無	150	60	1000<
實施例6	有	有少許	無	210	60	1000<
實施例7	有	有少許	無	220	60	1000<

A: 在發射光電子逸出角等於30°條件下，用X-射線光電分光計測定構成此間隔片表面纖維的外側表面時，是否能檢出具有530.5~531.5eV鍵能的物質。

B: 在發射光電子逸出角等於90°條件下，用X-射線光電分光計測定構成此間隔片表面纖維的外側表面時，是否能檢出具有530.5~531.5eV鍵能的物質。

C: 用X-射線微量分析儀測定構成此間隔片表面纖維的外側表面和構成間隔片內部纖維的表面時，是否檢出了表面區域的羧基。

表1說明，使用本發明的表面氧化型纖維片材或內部高羧基化纖維片材作為間隔片製成的鎳氫電池，是一種耐氧化性和自放電抑制作用均優良，能夠長時間使用的電池。



五、發明說明 (49)

表 2

	氮撲獲量	容量保持率
實施例8	0.55(0.53~0.58)	61(58~62)
實施例9	0.58(0.56~0.60)	62(60~63)
實施例10	0.63(0.62~0.64)	63(62~64)
實施例7	0.48(0.40~0.52)	60(50~62)
實施例11	0.43(0.38~0.48)	58(48~61)
對照例1	0.35(0.32~0.38)	45(42~48)

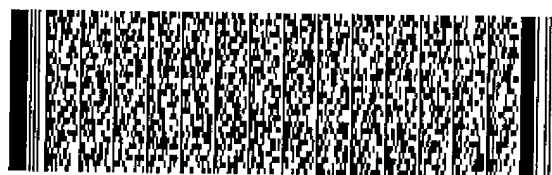
表2說明，用本發明高氮撲獲性纖維片材製成的間隔片，由於容量保持率高，而且容量保持率波動小，所以是質量穩定的間隔片。

[產業上之利用領域]

含有本發明的表面氧化型纖維片材的本發明鹼性電池用間隔片，難於被電池內部產生的氧所劣化，而且耐氧化性和自放電抑制作用均優良。含有本發明的內部高羧基化纖維片材的本發明鹼性電池用間隔片，也難於被電池內部產生的氧所劣化，而且耐氧化性和自放電抑制作用均優良。此外，含有本發明的高氮撲獲性纖維片材的本發明鹼性電池用間隔片，不僅自放電抑制作用優良，而且還具有在濕潤性和容量保持率波動性優良的特性。

以上雖然是按照特定實施方式說明本發明的，但是本領域普通技術人員自知的各種變化也包括在本發明的範圍內。

[元件編號之說明]



五、發明說明 (50)

- | | |
|----|---------|
| 1 | 維格奈蒸餾裝置 |
| 11 | 圓底燒瓶 |
| 12 | 排水器 |
| 13 | 注液口 |
| 14 | 真空瓶 |
| 15 | 冷卻器 |
| 16 | 三角燒瓶 |
| 17 | 旋塞 |
| 21 | 加料管 |
| 22 | 導管 |
| 23 | 導管 |
| 24 | 導管 |
| 25 | 導管 |
| 26 | 導管 |



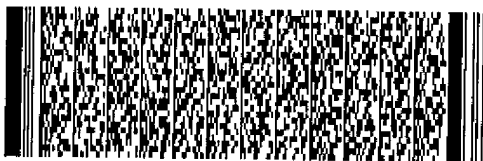
圖式簡單說明

[圖式之簡單說明]

附圖1是氦撲獲量測定用裝置的示意說明圖。

附圖2是在發射光電子逸出角度 30° 條件下，用X-射線光電分光計測定構成實施例1間隔片表面纖維的外側表面的記錄圖。

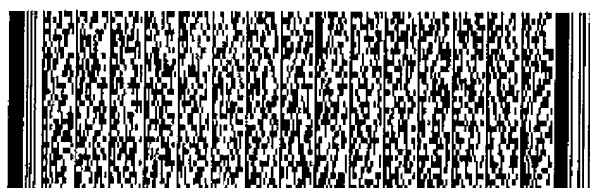
附圖3是在發射光電子逸出角度為 30° 條件下，用X-射線光電分光計測定構成對照例1間隔片表面纖維的外側表面的記錄圖。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：鹼性電池用間隔片及其製法)

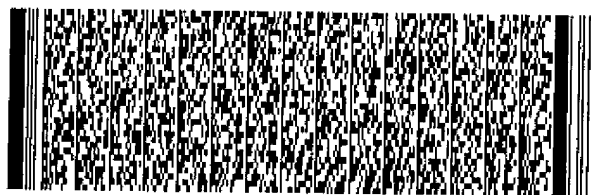
本發明公開了一種鹼性電池用間隔片，其中含有這樣一種纖維片材，在發射光電子的逸出角等於約 30° 條件下，用X-射線光電分光計對構成此纖維片材表面纖維的外側表面測定的場合下，其中存在顯示 $530.5 \sim 531.5\text{eV}$ (電子伏特)鍵能的物質；或者結合在構成纖維片材內部的纖維表面上的羧基存在量，比結合在構成纖維片材表面的纖維外側表面上的羧基存在量多；或者平均氮撲獲量在 0.4 毫摩爾/升以上。本發明的鹼性電池用間隔板，自放電抑制作用 and 濕潤性優良，而且容量保持率的波動小。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



六、申請專利範圍

1. 一種鹼性電池用間隔片，其中含有這樣一種纖維片材，當發射光電子的逸出角約等於 30° 條件下，用X-射線光電分光計對構成此纖維片材表面纖維的外側表面測定的場合下，其中存在顯示 $530.5 \sim 531.5\text{eV}$ (電子伏特)鍵能的物質。
2. 一種鹼性電池用間隔片，其中含有這樣一種纖維片材，其中結合在構成纖維片材內部的纖維表面上的羧基存在量，比結合在構成纖維片材表面的纖維外側表面上的羧基存在量多。
3. 一種鹼性電池用間隔片，其中含有平均氮撲獲量在 0.4 毫摩爾/升以上的纖維片材。
4. 一種鹼性電池用間隔片，其中含有這樣一種纖維片材，當發射光電子的逸出角約等於 30° 條件下，用X-射線光電分光計對構成此纖維片材表面纖維的外側表面測定的場合下，其中存在顯示 $530.5 \sim 531.5\text{eV}$ (電子伏特)鍵能的物質；而且結合在構成纖維片材內部的纖維表面上的羧基存在量，比結合在構成纖維片材表面的纖維外側表面上的羧基存在量多。
5. 一種鹼性電池用間隔片，其中含有這樣一種纖維片材，當發射光電子的逸出角約等於 30° 條件下，用X-射線光電分光計對構成此纖維片材表面纖維的外側表面測定的場合下，其中存在顯示 $530.5 \sim 531.5\text{eV}$ (電子伏特)鍵能的物質；而且其中的平均氮撲獲量在 0.4 毫摩爾/升以上。
6. 一種鹼性電池用間隔片，其中含有這樣一種纖維片



六、申請專利範圍

材，其中結合在構成纖維片材的內部纖維表面上的羧基存在量，比結合在構成纖維片材表面的纖維外側表面上的羧基存在量多；而且平均氮撲獲量在0.4毫摩爾/升以上。

7. 一種鹼性電池用間隔片，其中含有這樣一種纖維片材，當發射光電子的逸出角約等於 30° 條件下，用X-射線光電分光計對構成此纖維片材表面纖維的外側表面測定的場合下，其中存在顯示 $530.5 \sim 531.5\text{eV}$ (電子伏特)鍵能的物質；結合在構成纖維片材內部的纖維表面上的羧基存在量，比結合在構成纖維片材表面的纖維外側表面上的羧基存在量多；而且平均氮撲獲量在0.4毫摩爾/升以上。

8. 如申請專利範圍第1項記載之鹼性電池用間隔片，其中鉀離子交換容量為 $0.3 \sim 2\text{meq/g}$ 。

9. 如申請專利範圍第2項記載之鹼性電池用間隔片，其中鉀離子交換容量為 $0.3 \sim 2\text{meq/g}$ 。

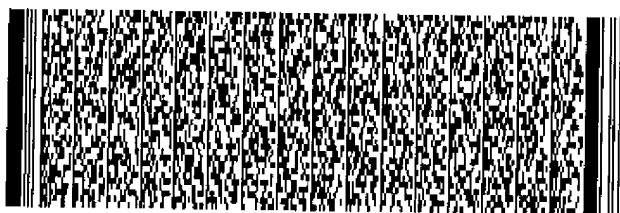
10. 如申請專利範圍第3項記載之鹼性電池用間隔片，其中鉀離子交換容量為 $0.3 \sim 2\text{meq/g}$ 。

11. 如申請專利範圍第1項記載之鹼性電池用間隔片，其中前述的纖維片材是接枝聚合的纖維片材。

12. 如申請專利範圍第2項記載之鹼性電池用間隔片，其中前述的纖維片材是接枝聚合的纖維片材。

13. 如申請專利範圍第3項記載之鹼性電池用間隔片，其中前述的纖維片材是接枝聚合的纖維片材。

14. 如申請專利範圍第11項記載之鹼性電池用間隔片，其中前述的接枝率為 $5 \sim 20\%$ 。



六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第12項記載之鹼性電池用間隔片，其中前述的接枝率為5～20%。

16. 如申請專利範圍第13項記載之鹼性電池用間隔片，其中前述的接枝率為5～20%。

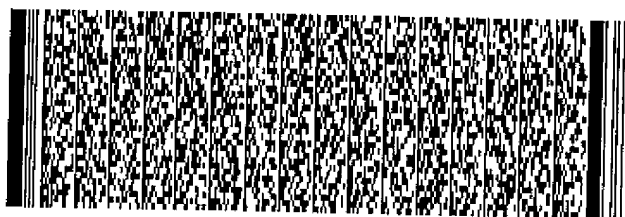
17. 一種鹼性電池用間隔片的製法，其中包括在氧存在下，對附著有含有能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物的接枝聚合液的纖維片材進行接枝處理後，在用不透氣性薄膜圍繞纖維片材四周的狀態下，進行進一步接枝處理，製成鹼性電池間隔片用接枝聚合化的纖維片材的工序。

18. 一種鹼性電池用間隔片的製法，其中包括在氧存在下，對附著含有能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物以及0.01～3質量%表面活性劑的接枝聚合用液的纖維片材進行接枝處理後，在用不透氣性薄膜覆蓋纖維片材上面和下面全部表面的狀態下，進行進一步接枝處理，製成鹼性電池間隔片用接枝聚合化的纖維片材的工序。

19. 如申請專利範圍第17項記載之製法，其中在前述的接枝聚合液中所含能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物的濃度為5～60質量%。

20. 如申請專利範圍第18項記載之製法，其中在前述的接枝聚合液中所含能夠接枝聚合的單體、低聚物和/或聚合物的濃度為5～60質量%。

21 如申請專利範圍第17項記載之製法，其中在前述的接枝聚合液中還含有3～50質量%鏈轉移劑。



六、申請專利範圍

22. 如申請專利範圍第18項記載之製法，其中在前述的接枝聚合液中還含有3~50質量%鏈鎖移劑。

23. 如申請專利範圍第21項記載之製法，其中前述的鏈轉移劑是聚乙二醇。

24. 如申請專利範圍第22項記載之製法，其中前述的鏈鎖移劑是聚乙二醇。

25. 如申請專利範圍第17項記載之製法，其中在前述的接枝聚合液中，還含有0.05~1質量%反應引發劑。

26. 如申請專利範圍第18項記載之製法，其中在前述的接枝聚合液中，還含有0.05~1質量%反應引發劑。

27. 如申請專利範圍第17項記載之製法，其中在用不透氣性薄膜圍繞纖維片材四周的狀態下進行所說的接枝聚合處理是在100℃以上溫度條件下實施的。

28. 如申請專利範圍第18項記載之製法，其中在用非透氣性薄膜覆蓋纖維片材上面和下面全部區域的狀態下進行所說的接枝聚合處理是在100℃以上溫度條件下實施的。

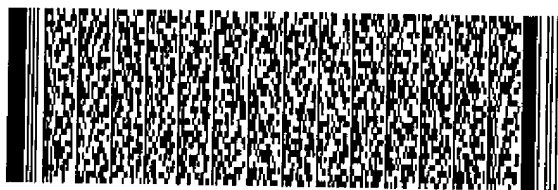


圖 1

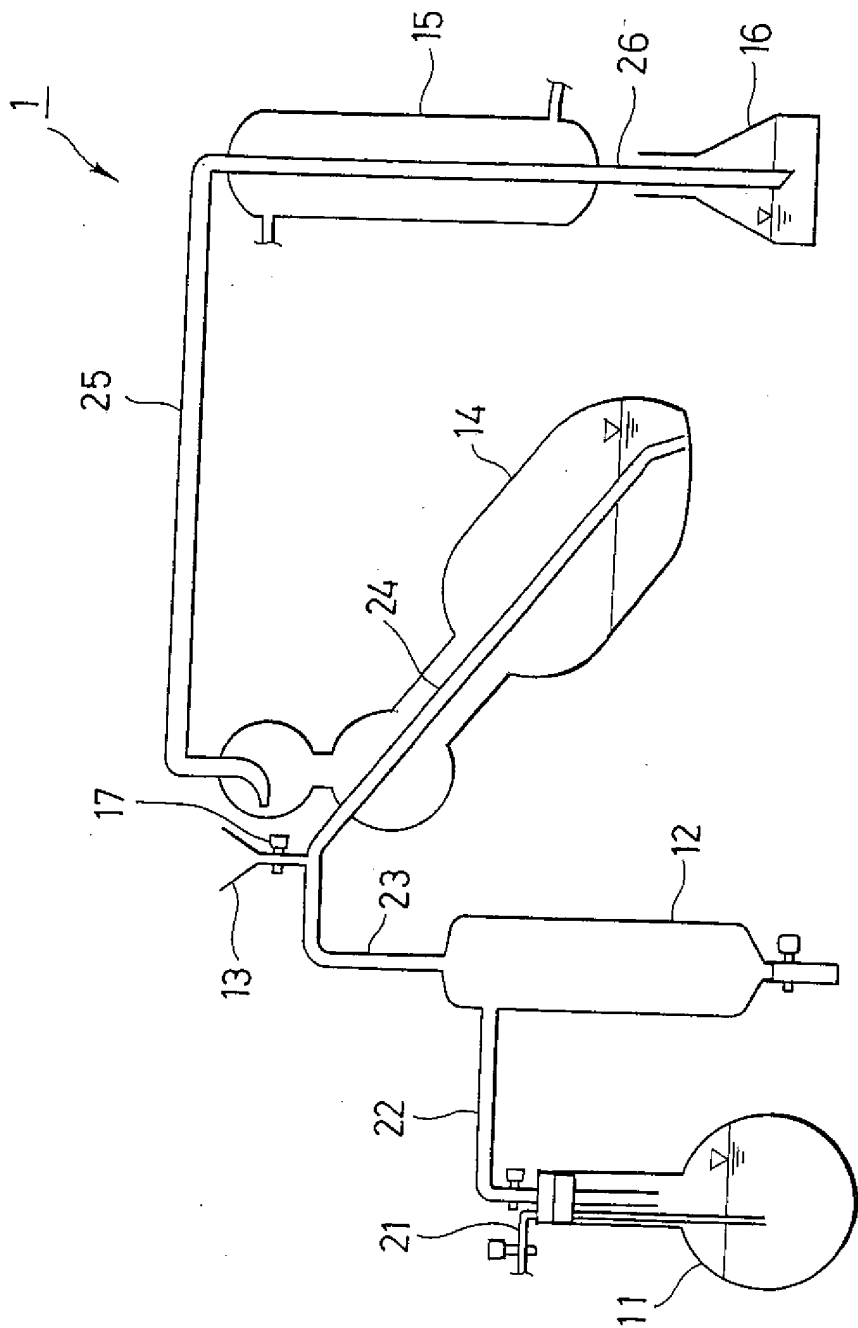


圖 2

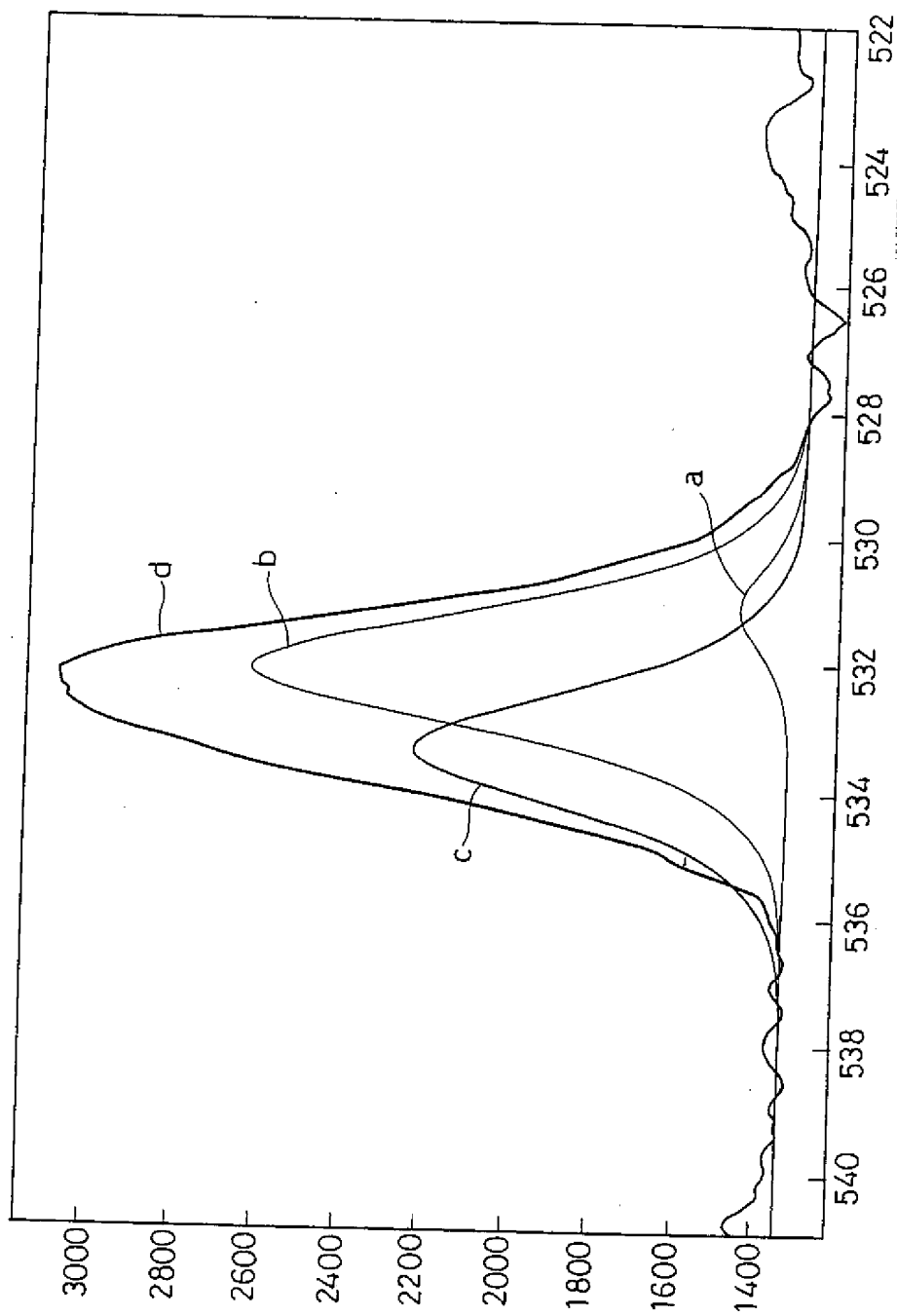


圖 3

