

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4825397号  
(P4825397)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月16日(2011.9.16)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C 2 5 D 5/54 (2006.01)</b>	C 2 5 D 5/54
<b>C 2 5 D 7/00 (2006.01)</b>	C 2 5 D 7/00 R
<b>C 0 8 J 9/36 (2006.01)</b>	C 0 8 J 9/36 C E R
<b>D 0 6 M 13/352 (2006.01)</b>	C 0 8 J 9/36 C E Z
<b>D 0 6 M 15/564 (2006.01)</b>	D 0 6 M 13/352

請求項の数 10 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-516789 (P2002-516789)	(73) 特許権者	503041812
(86) (22) 出願日	平成13年7月27日(2001.7.27)		エス.シー.ピー.エス. エス.エー.
(65) 公表番号	特表2004-505178 (P2004-505178A)		フランス国、エフ-93110 ロスニー
(43) 公表日	平成16年2月19日(2004.2.19)		ーヌーボア、ブルバード アルザスーロ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2001/001357		レーヌ、85-91
(87) 国際公開番号	W02002/011153	(74) 代理人	100106596
(87) 国際公開日	平成14年2月7日(2002.2.7)		弁理士 河備 健二
審査請求日	平成20年4月15日(2008.4.15)	(72) 発明者	ブニエ、ベルナル
(31) 優先権主張番号	00/10107		フランス国、エフ-94420 ル プレ
(32) 優先日	平成12年8月1日(2000.8.1)		ッシ トレヴィス、アブニユ シャルル
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		パネル、13
		(72) 発明者	ドニア、デニス
			フランス国、エフ-75116 パリ、ア
			ブニユ フォック、44

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】鉛を被覆した複雑な多孔性構造体およびその導電的活性化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

網状発泡体、フェルト又は織物を成す繊維またはメッシュによって構成される複雑な多孔性構造体に、鉛又は鉛合金の電気化学的な沈積を行うことを目的に、それらの全表面にわたり電気的導電性にする処理を行うための方法であって、

- a) 所望の連続的な電気伝導度を有する導電性ポリマーを形成するための処理と、
- b) 導電性ラッカーを薄く被覆沈積することにより導電性ポリマーからなる層を表面保護するための処理と

からなる2つの連続する被覆工程で行われ、かつ、

これらの2つの沈積は、それ自身、該多孔性構造体の繊維又はメッシュの表面上で、それらの多孔性を塞ぐことなしに、それらの厚みを通して行われることを特徴とする、複雑な多孔性構造体の導電性処理方法。

【請求項2】

前記導電性ポリマーの最初の沈積は、

- a) 基体である前記構造体を酸化前処理する工程、
- b) 水洗をした後、所望に応じて脱水し乾燥する工程、
- c) モノマーを沈積する工程、
- d) 脱水する工程、
- e) モノマーを酸化ドーブすることにより導電性ポリマーに重合させる工程、
- f) 水洗をした後、脱水する工程、及び

g) 所望に応じて乾燥する工程

からなる処理を終了して得られ、かつ、

これらの各処理は、処理すべき構造体全体において順次、かつ、それらの内部の多孔性を塞ぐことなしに、それらの全表面にわたり導電性ポリマーの形成をもたらすような方法で行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の多孔性構造体の導電性処理方法。

【請求項 3】

前記最初の沈積の導電性ポリマーは、ポリピロールであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の多孔性構造体の導電性処理方法。

【請求項 4】

前記導電性ラッカーは、少なくとも 1 つの可塑剤、電気的導電性剤、及び溶剤を混合することにより得られたラッカーであることを特徴とする、請求項 1 に記載の多孔性構造体の導電性処理方法。

10

【請求項 5】

前記導電性ラッカーの導電性剤は、カーボン又はグラファイトからなり、かつ、粉末状、フィラメント状又はレンズ状のいずれかの形態で存在することを特徴とする、請求項 1 又は 4 に記載の多孔性構造体の導電性処理方法。

【請求項 6】

前記導電性ラッカーからなる層の沈積は、刷毛塗り、浸漬、又はスプレーで行われることを特徴とする、請求項 1、4 又は 5 のいずれかに記載の多孔性構造体の導電性処理方法。

20

【請求項 7】

全表面にわたり鉛又は鉛合金を電解による金属化が特定の導電性活性化処理により可能となった網状発泡体、フェルト又は織物を成す繊維またはメッシュによって構成される複雑な多孔性構造体であって、

該導電性活性化処理は、該構造体に所望の伝導度を賦与する導電性ポリマーからなる第 1 の沈積と、電解用の鉛コーティング浴中で該構造体を陰分極することに伴い該導電性ポリマーの導電性を非活性化する影響から導電性ポリマーの表面保護を確実にするための導電性ラッカーからなる第 2 の薄い沈積とからなる、該構造体の表面を被覆するための 2 つの連続的な工程により得られることを特徴とする、導電性処理された多孔性構造体。

【請求項 8】

30

基体である前記構造体表面上に形成される導電性ポリマーは、ポリピロールであることを特徴とする、請求項 7 に記載の導電性処理された多孔性構造体。

【請求項 9】

前記導電性ポリマーのためのラッカーの導電性剤は、カーボン又はグラファイトからなり、かつ、これらは、粉末状、フィラメント状又はレンズ状のいずれかの形態で存在することを特徴とする、請求項 7 に記載の導電性処理された多孔性構造体。

【請求項 10】

前記導電性ラッカーの沈積は、表面当たり、 $0.3 \sim 2 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする、請求項 7 又は 9 に記載の導電性処理された多孔性構造体。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属のまたは金属化された複雑な多孔性構造体の製造の分野に関する。

【0002】

さらに詳しくは、本発明は、特に、電気化学的ジェネレーター (electrochemical generators)、サウンドインシュレーターなどのための集電体 (charge collector) や電極サポート (electrode support) として使用するための、金属のまたは金属化された複雑な多孔性構造体の製造の分野に関する。

【0003】

50

本発明に関する構造体は、鉛または鉛を主成分とした合金で電氣的に金属化されることを意図している。

【0004】

本発明に関する金属のまたは金属化された構造体は、開孔の程度が高い、発泡体、フェルト又は織物タイプのものであり、多数の空間を規定する三次元フレームワークを持つ、繊維またはメッシュの密集したネットワークの外観を呈し、互いに、または構造体の外側と連絡している。

【0005】

発泡体は、網状の、セル状構造体であり、高い多孔度（80%より大きく、約98%程度まで可能）と、セルが開孔するための開口した多孔構造を持っており、ネットワークのメッシュ全体、少なくともその大部分が、互いに連絡状態となっている。

10

【0006】

フェルトは、織られていない（non-woven）繊維がランダムに絡まったもの（entanglement）であり（ほとんどの部分が、本質的に、それらが構成するいわゆる「ラップ」の平面内に位置するが）、変則的な形状と大きさでもってそれらの間にある繊維内空間を規定しており、互いに連絡する。この繊維は、結合剤により固められていても或いはいなくともよい。

【0007】

織物は、絡みあった織物の繊維または糸の集合体から作られた構造体であり、織られているかまたは網状にされている。それらは厚く複雑な構造体の形状をとることができ、特にそれらが、それらを保持し同時に空間を空けて離し、相互に連結させる、編まれた糸（knitted thread）により連結された、二つの外部の織物の面（faces）から作られた場合には、例えば、ラシエルタイプの空間により作りうるような形状などのように、厚く複雑な構造体の形状をとることができる。

20

【0008】

これらの様々な複雑な形状の多孔性構造体は、本発明によれば、厚み全体にわたって金属化されることを意図しているが、それらの発達した表面の全体にわたって、それらの多孔性の大部分を詰まらせることなく、様々な基体物質に適用することができる。

【0009】

発泡体には、有機物、無機物または合成物質が用いられ、特に、ポリアミド、ポリウレタン（ポリエステルまたはポリエーテル）およびポリプロピレンのようなポリマーが用いられる。

30

【0010】

フェルトと織物にも、有機物、無機物または合成物質が用いられ、上記に挙げたポリマーや、ガラス、石または炭素繊維、または綿、ウールまたはその類似物といった天然繊維が用いられる。

【0011】

本発明に関する構造体は、鉛または鉛を主成分とした合金から作られているかまたは、鉛または合金類似物が被覆されており、様々な適用に好ましいものである。特に、酸電解質を用いる鉛蓄電池（ $PbPbO_2$ ）の電極サポート-集電体（electrode support-charge collector）に好適である。

40

【0012】

【従来の技術】

鉛蓄電池は、良好な特性を持つ電気化学的二次電池であり、特に、低価格で、比較的製造が容易である。しかし、技術的性能、特に、比エネルギー（specific energy）、要求される高出力に見合うキャパシティー（容量）または寿命に関する性能がかなり低いレベルにある点で障害（handicapped）がある。

【0013】

活性物質（the active materials）内の密な導電性ネットワーク（a dense conductive network）を構成する一方、最良の条件

50

下で、比エネルギー (specific energy) と高出力に見合う能力の両方における改良が、従来使用されてきた鉛グリッドと比べて軽い電極サポート - 集電器 (electrode support - collectors) の使用を通じて、有利に求めることができる。

【0014】

鉛と合金の発泡体は、織物と同様に、また、より少ない程度まではフェルトも、特に陽極の作成には、腐食に関する制約 (constraints) は負極に関する制約よりずっと厳しくなく、この物質への適切な答えを構成することができる。本発明による構造体における金属の繊維または網の清浄の (finesness) ためには、このようなケースにおける腐食の減少を考慮に入れることが必須である。

10

【0015】

これらの構造体を電気分解によって (電気めっきによって) 金属化するためには、基体物質は、まず第一に、鋭敏化 (be sensitized) されなければならない。つまり、この場合、電氣的に伝導性に作られなければならない。

【0016】

これは、出発基材 (starting substrate) の「導電活性化」 ("conductive activation") と、しばしば呼ばれる工程である。以下のような、様々な導電活性化の方法が提案されている。

- 金属の化学堆積 (沈積、deposition) の後、電気化学的堆積を行う - 例えば、具体的には、導電性ラッカーまたはペンキの形態で、炭素または黒鉛、銅、銀の導電性粒子の堆積の後、電気化学的堆積を行う

20

- 具体的には、陰極スパッタリング、ガス拡散またはイオン堆積といった、金属の真空堆積の後、電気化学的堆積を行う

- 導電性ポリマーの化学堆積の後、金属の電気化学的堆積を行う

【0017】

もし、鉛の化学堆積が達成できない場合、同じ金属の真空堆積によって行われる活性化が、次に続く鉛または鉛合金の電気化学的堆積を行うようにできる。しかし、これは高価な活性化工程を含むことになり、また、このために、適用と両立すべきコストを、結果として低くしなければならない製品の適用のためには、不適切な技術になるだろう。

【0018】

別の金属 (銅、銀、その他) の堆積による活性化は、コストと同様の問題に加えて、ジェネレーターの酸性電解質との適合性に関して、PbPbO<sub>2</sub> 蓄電器における使用に関連する困難を呈するだろう。

30

【0019】

炭素あるいは導電性ポリマーの堆積を含むプロセスに関しては、それらは、それぞれ別の理由のために、後に続く、鉛または鉛合金の堆積を行うことを不可能にするとわかる。

【0020】

予め、炭素または黒鉛粒子を含むラッカーで被覆されている発泡体への、鉛 (または鉛合金) のガルヴァーニ堆積 (Galvanic deposition) は、このような方法によって得られる電氣的伝導性が低いレベルにあるために、事実上不可能だと思われる。すなわち、厚さ 1.5 ~ 2.0 mm の発泡体上に、見掛け上の表面積 1 m<sup>2</sup> 当たり約 50 ~ 90 g のラッカーがあるときは、この方法で構造体を電気活性化した後、500 / square のオーダーの表面抵抗が計測される。それ故、得られる導電性は乏しく、その上、多くの場合に、均質でない。

40

【0021】

導電活性化後の複雑な多孔性構造体のようなものの表面抵抗の計測は、1辺が「a」の正方形表面を持つ、二つの導電性接触ブロック (conductive contact blocks)、それらの1辺は、また「a」に等しい長さで、それら自身を間隔を離すように位置されて、お互いに向き合うようにその構造体に置かれるが、これに接続されたオームメーター (ohmmeter) の援助を用いて行われることは、思い出されるである

50

う。「 / square」で表現される測定された抵抗の値は、「a」に採用された値に依存しないが、「a」= 1センチメートルがよく使用される。

【0022】

1998年3月19日のフランス特許、FR 98 03375の発明に記載されたプロセスに従って、導電性ポリマー、特にポリピロールの堆積によって活性化された構造体の場合には、利用可能な導電性のレベルが高いにもかかわらず、経済的かつ産業上実行可能な条件のもとで鉛（または合金）の堆積を行うことは大変困難であると証明される。なぜならば、厚さ1.5~2.0mmの発泡体上に、見掛け上の表面積1m<sup>2</sup>当たり約5~10gの導電性ポリマーがあるときは、ポリピロールの堆積による導電活性により、15~30 / squareの表面抵抗が容易に達成されるからである。

10

【0023】

この困難は、電気分解中に、導電性ポリマー層の、少なくとも部分的な非活性化を引き起こす、鉛フルオロボレート(lead fluoroborate)またはサルファメート(sulfamate)(サルファミック(sulfamic)及び/またはフルオロボリック酸(fluoroboric acid))に基づく酸性溶液で、鉛の電解質堆積が実行されるという事実と関係がある。この非活性化(あるいは脱ドーピング、dedoping)は、ポリピロールに電氣的伝導特性を供給する、ポリピロールのドーピングイオンの脱挿入(deinsertion)の電気化学的反応に一致する。したがって、この脱挿入は、ポリマーの導電性の低下をもたらすことになる。

【0024】

この現象は、電解浴槽の中で、金属化される構造体の陰分極によって引き起こされるが、明らかに、電気めっき作業の実施に影響する。導電性ポリマーの堆積によって活性化された構造体へのどんな電気分解工程の間でも、前述の構造体は、陰極となるように分極化されているが、金属堆積反応とドーピングイオンの脱挿入の間に起こる競争にさらされる。鉛の堆積の場合には、例えば、電気化学的銅めっきやニッケルめっき浴で観察される場合に反して、支配するのは導電性ポリマーの非活性化である。

20

【0025】

したがって、この活性化の優れた質にもかかわらず、鉛の堆積は、開始が困難であり、それから、最高でも大変遅くしか広がらず、そして、一般的に、樹脂状で、均質な堆積ではない。

30

【0026】

原則として、この問題に取り組み解決することは、多孔性の構造体上に鉛を堆積する問題への異なったアプローチを用いるというような姿勢がとられることにより可能である。すなわち、それは、電気分解を放棄して、省略される電気活性化工程を可能にする別の堆積工程を適用することである。

【0027】

前述のように、鉛の化学堆積を行うことは不可能である。真空堆積は、特に高い堆積密度には、非常に高価であるとわかる。スクーピング技術(the technique of scooping)は、熔融状態の鉛のスプレー法には、原則として、使用可能である。実際は、一般的に、作業者と環境の両方に関連する安全上の理由から、この方法を避けるのが好ましい。

40

【0028】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、技術的にも経済的にも満足な条件の下で、鉛の電解堆積を行うことを可能にする、新規な導電活性方法の定義に対する独創的な対応を提供することである。

【0029】

【課題を解決するための手段】

フランス特許FR 98 03375(公開番号 2 776 211)に記載されたように、本発明の構成内で、一方では経費のレベルを削減し、もう一方ではガルヴァーニ金属化(Galvanic metallization)前の構造体の高いレベルの導電

50

性を併せ持つ活性化方法に必要な研究が、導電性ポリマーの堆積を支持することに結びついた。しかし、金属化される構造体の導電性を減少せずに、電解槽の陰極で、前記構造体の分極化によって引き起こされる電気化学的攻撃から活性層を保護することができる実施を備えた工程を補足することを可能としなければならなかった。

【0030】

導電性ポリマー保護の様々な方法が思い描くことができる。本発明の構成内でなされた選択は、特に経済的性質の基準、つまり、費用の厳密な制限の必要と、技術的性質の基準、つまり、実施が単純なことから、従来の産業技術の使用、に基づいたものである。これらの考察は、例えば、鉛の電気分解の非活性化の影響に対抗する、自動保護機能を含めることが可能な合成ポリマーの設計を放棄することに、こうして結びついた。

10

【0031】

【発明の実施の形態】

本発明によれば、付加的な保護堆積は、導電性のラッカーまたはワニスの薄い層により作られ、導電性ポリマーの層に適用される。

【0032】

この保護ラッカーは、少なくとも1つの可塑化剤と、導電性材料と、溶剤を混合することにより得られる。

【0033】

選択的な基準のいくつかは、導電性ポリマーの層のための、保護ラッカーの決定において考慮されなければならない。

20

【0034】

第一に、このラッカーは、導電性ポリマー層とその特性の有害な低下を引き起こす危険があってはいけない。特に、溶剤またはラッカーを準備するために用いられる溶剤は、それらが完全に蒸発する前に、そのような悪化が起こらないように選択されなければならない。

【0035】

ラッカーは、その後、少なくとも構造体が電氣的に堆積された金属や合金によって被覆されるまで、鉛の電気分解浴内で化学的な抵抗が可能であると証明されるものでなければならない。

【0036】

同様のラッカーは、さらに、本来的に、構造体がサポート-チャージ集電体(support-charge collector)として使用される、蓄電気(accumulator)電極において、化学的に安定であり、しかも、電気化学的に中性でなければならないか、または、少なくとも、そこでいかなる望ましくない影響も起こしてはならない。このようにして、特に、前記電極の活性物質と結合する電気化学種を形成することが、危険であってはならないし、そして、蓄電池(accumulator)の電解媒体において、著しく否定的な方法で反応してはならない。この基準は、このように、例えば、PbPbO<sub>2</sub>蓄電池(accumulator)への適用においては、銅を主成分としたラッカーといった、蓄電池(accumulator)の酸性電解質によって腐食されるような導電性原料を選択しないことへ結びつく。

30

40

【0037】

同様の基本的な適用に関連して、経済的制約を考慮するためには、また、安いラッカーを使用することが重要である。この観点から見て、銀を主成分としたラッカーを思い描くことは困難である。特に、もし、その構造体が、鉛蓄電池(accumulator)の陽極(負電極)のみならず、陰極(陽電極)において、サポート-コレクターとして使用することが意図されるならば、さらに、腐食の危険を呈するため、銀を主成分としたラッカーを思い描くことは困難である。

【0038】

これらの様々な理由のために、本発明の構成においては、電氣的導電性が低いレベルであるにもかかわらず、炭素または黒鉛を含んだラッカーあるいはワニス支持される。他方

50

では、本発明の構成では、ラッカーの層が薄いことが、以下に明らかになることから、重要である。

【0039】

鉛の電気的堆積を実行することができるためには、活性化された構造体が、高い程度の導電性を持っていることが、必須である。導電性のポリマーを使用し、導電活性によって提供されるものは、この観点から見て完全に満足である。したがって、電気分解中にそれを保護する導電性ポリマーを被覆する必要は、構造体の導電性の低下に結びついてはならない。そしてその低下は、前述したように、表面抵抗値によって評価される。

【0040】

これらの条件の下では、保護的ラッカーの層が、実質的に、測定できる表面抵抗のレベルを増加させてはならない。ラッカーは、従って、電気的絶縁体であってはならない。炭素、または黒鉛を主成分としたラッカーは、低い導電性を持つが、もしそれが、注目できるような悪化もなく、導電性ポリマーの土台となる堆積の、低い表面抵抗値の特性を計測することが可能なままであれば、薄い層に唯一適用される。ラッカーの層の厚さが増加するほど、ラッカー自身の特性に近づくまで表面抵抗の値は増加し、鉛の電気分解であることが簡単ではなくなり、それが不可能なまでになる。

【0041】

次いで、導電性ラッカーの層は、第一の導電活性化（導電性ポリマー）の上に付加される第二の導電活性化としてみなすべきではないということは、明らかである。それはまた、厚い層で適用される（見掛け上の表面積  $1 \text{ m}^2$  あたりのラッカーが少なくとも  $50 \text{ g}$  のオーダーの密度）、しかし導電性ポリマーの保護層としては、それ自体の活性、つまり、導電性ポリマーの堆積による活性で与えられる電気的特性を、重大には減少しないように、薄くするべきである。

【0042】

本発明の構成においては、様々な方法によって、このタイプの炭素または黒鉛を主成分としたラッカーの薄い層の堆積を達成することが可能である。特に、ブラッシングすること（ほとんど開放している（open）構造体に）、ラッカーの浴槽に構造体を浸漬すること、または、構造体を貫通して（through）前記ラッカーをスプレーすることによって、達成できる。

【0043】

導電性ポリマーの堆積によって活性化された構造体の改質された表面全体の、保護ラッカーによる被覆は、望む保護が最も効果的であるように、そして、鉛電気分解が最良の条件下で実行されるように、完全でなければならない。

【0044】

したがって、前述した、FR 98 03375 明細書に記載された方法に従って導電活性を行った後、炭素または黒鉛を主成分としたラッカーからなる微細な保護層を適用すると、本発明に関する多孔性の構造体（発泡体、フェルトまたは織物）は、鉛または鉛を主成分とする合金の電解堆積を被ることができるようになる。

【0045】

本発明の多孔性構造体は、以下に述べる2つの連続した準備作業を受けることにより、電解の処理によって鉛または鉛合金の密着した堆積を被ることができるようになる。

【0046】

- 導電性ポリマーの沈積による導電活性化.....例えば、フランス特許FR 98 03375 に記載された化学的工工程。
- 導電性ラッカーの薄い被覆堆積による導電活性化層の表面の保護処理。

【0047】

特許FR 98 03375 によって記述されたように、活性化されるべき構造体の繊維または網状体の表面全体に導電性ポリマーを形成する工工程は、それ自体が、以下の工工程からなる。

- a) 基体構造体を酸化前処理する工工程、

10

20

30

40

50

- b) 水洗をした後、所望に応じて脱水し ( d r a i n i n g ) 乾燥する工程、
- c) モノマーを沈積する工程、
- d) 脱水 ( d r a i n i n g ) する工程、
- e) モノマーを酸化ドープすることにより導電性ポリマーに重合させる工程、
- f) 水洗をした後、脱水 ( d r a i n i n g ) する工程、及び
- g) 所望に応じて乾燥する工程

## 【 0 0 4 8 】

保護ラッカーは、それ自体、電氣的に導電性だが、活性化の機能は、導電性ポリマーの最初の堆積によって、構造体に与えられる。表面のラッカーの導電性の性質の目的は、全体の表面の抵抗の望ましくない増加を回避することであり、導電性における改良による、導電性のポリマーの導電活性機能を補うことではない。

10

## 【 0 0 4 9 】

本発明による導電活性は、鉛または鉛合金のガルヴァーニ堆積 ( g a l v a n i c d e p o s i t i o n ) を受けることを可能にする多孔性構造体を製造するための理由としては、この目的のためには、導電性ポリマーの堆積と、その後の導電性ラッカーの薄い保護層の堆積との二つの主要な連続する段階が考えられる。

## 【 0 0 5 0 】

本発明を制限しない例として、また、それをさらに例証し説明するために、ここに、導電性ポリマーの堆積による全体の導電活性処理、その後の導電性ラッカーの薄い層の堆積による、本発明の方法を好適に適用した実施例の説明を以下に記載する。

20

## 【 0 0 5 1 】

## 【発明の実施の形態】

鉛の電解堆積を目的として活性化されるように意図された構造体は、「 p p I 80 」 ( 直線インチにつき、80個の孔のグレードに相当する、つまり、約3,000個孔/直線メートル) として知られるグレードのポリウレタン発泡体であり、セルが開放されており ( o p e n - c e l l e d ) ( 本質的に開放した多孔質の網状)、密度は  $30 \text{ kg} / \text{m}^3$  のオーダーであり、約  $6,500 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  の表面積である。

## 【 0 0 5 2 】

前述のフランス特許 F R 98 03375 で説明された方法を用いて導電性ポリマーを沈積する。ポリピロールは、その最初の多孔性を塞ぐことなく、ポリウレタン発泡体の実際の表面の全面にわたり形成される。この処理を発泡体ブロックの上で行った後、皮をむいて厚さ2mmの発泡体シートからなる1つのロールを得る。

30

## 【 0 0 5 3 】

このタイプをした1枚のシート上に固定したポリピロールの量は、見掛け上の表面積当たり約  $0.008 \text{ kg} / \text{m}^2$  である。この量は、所望とする物性に応じて通常の方法を用いて見掛け上の表面積当たり約  $5 \sim 12 \text{ g} / \text{m}^2$  の範囲で容易に変更できる。

## 【 0 0 5 4 】

また、これらの量は、活性化前の多孔質基体を構成する基体物質の化学的性質の関数として、さらに、実際の表面積と見掛け上の表面積の間に存在する比の関数として変更することもできる。

40

## 【 0 0 5 5 】

勿論、本発明の多孔性構造体としては、網状発泡体タイプではなくて織布又は不織布タイプのものを用いることもできる。

## 【 0 0 5 6 】

本実施例においては、活性化処理条件の定義のために望ましい表面抵抗率を約  $20 / \text{square}$  と固定し、また域に応じて約  $18 \sim 21 / \text{square}$  の値で測定を行った。また、本発明の範囲内で、処理のパラメータを用いれば、望ましい性能の関数として抵抗率の水準を約  $10 \sim 60 / \text{square}$  の範囲で適宜変更して選択してもよい。

## 【 0 0 5 7 】

次いで、ポリピロールは、導電性ラッカーの薄い保護層を沈積することにより被覆される

50

。

## 【0058】

この導電性ラッカーとしては、10gのポリスチレン、90gのメチルエチルケトンおよび15gの粉末カーボンブラック（粒径：約1 $\mu$ m）からなる組成のものが用いられる。

## 【0059】

また、粉末グラファイトを混入したラッカーを用いてもよいが、そのときは通常2～3 $\mu$ m程度のよりその粒径の大きいものがよく、それにより規則性に欠ける表面状態に導くことができる。

## 【0060】

ラッカーに配合する導電剤は、球状または非球状粉末、フィラメント、レンズ状形態などの種々の形態で存在できる。微細な粉末は、一般的に構造体の繊維やメッシュの上で薄い沈積を得ることを可能にし、その結果構造体を塞ぐという危険を減少させるために好適であるので、より好ましく用いられる。

10

## 【0061】

また、ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、合成ゴム等のような他の可塑剤、またはアルコール、ケトン又はエーテルのような他の溶媒を使用してもよい。例えば、薄層中で使用する場合、日本グラファイト工業からベルニファイトBP112として市販されている製品は、本発明による導電性保護的ラッカーの機能を達成することができる。

## 【0062】

本実施例では、ラッカーは、孔を塞ぐことなしに多孔質の全表面を被覆する微細な連続的な沈積を得ることができるように、その2つの面を通じて構造体の内部にスプレーされる。その後、溶媒は自然に又は空気を吹き付けるかゆっくりと加熱するかのいずれかにより蒸発させる。

20

## 【0063】

また、ラッカーの薄層はポリピロールで被覆された発泡体シートを炭素を主体とするラッカー中に浸漬することによっても得ることができる。この浸漬処理は、発泡体中に空気を吹き込むことにより行われるが、これは構造体のメッシュの上で異常に厚い沈積をもたらしたり或いは表面の孔を塞いだりする原因となる過剰なラッカーを除去することを目的とする。

## 【0064】

炭素を主体とするラッカーからなる層自体が本発明の導電活性方法を構成する場合には、課された必要性とは対照に、その沈積をそれを炭素化するとともにその導電度を連続的に増加させるための熱処理と一緒に行うことは本発明では必ずしも必要としない。

30

## 【0065】

本実施例によれば、発泡体シート上に形成される保護的なラッカー層の沈積の量は、見掛け上の表面積当たり0.008kg/m<sup>2</sup>に相当する。この量は、発泡体シートの表面抵抗値を著しく増加させることなしに、本発明の範囲内において、見掛け上の表面積当たり約4～25g/m<sup>2</sup>（すなわち、実際の表面積当たり約0.3～2g/m<sup>2</sup>）の範囲で変化させてもよい。さらに銘記すべきこととして、炭素を主体とするラッカーからなる層自体が本発明の導電活性方法を構成しかつ単なる保護でない場合には、その沈積の量は、厚さが1.5～2mmの発泡体シートでは、一般に見掛け上の表面積当たり約50～80g/m<sup>2</sup>（すなわち、実際の表面積当たり約4～6g/m<sup>2</sup>）のオーダーでなければならない。

40

## 【0066】

保護的ラッカーを沈積した後、構造体の表面抵抗率を測定すると、18～25 / square の間の値であった。一般に、抵抗の変化は、保護的ラッカーを適用した結果として、ラッカーの沈積前にあった状態との関係で0～5 / square だけ変化することが観測される。満足の行く状態下で鉛又はその合金を電解メッキするためには、本発明により活性化された、即ち導電性ポリマ と次いで保護的な導電性ラッカーとで連続的にコーティングされた後の構造体の抵抗率は、約60 / square を超えてはいけない。

50

## 【 0 0 6 7 】

本発明により活性化された多孔性構造体の上では、特に " フルオロボレート ( f l u o r o b o r a t e ) " タイプの浴からの鉛の電解メッキが、困難を伴わずに開始され、その後、本方法及びそれから得られる製品を工業的かつ経済的に価値のあるものにするスピードで全開始表面から均一に拡散する。従って、構造体の全表面上で、見掛け上の表面積当たり数百 g から数 k g の鉛を沈積することが可能となる。

## 【 0 0 6 8 】

さらに、非合金の鉛よりも優れた機械特性及び / 又は防錆特性をもつ鉛 - スズまたは鉛 - アンチモン合金のような鉛を主体とする合金を電解メッキすることが可能となる。

## 【 0 0 6 9 】

本発明の方法で金属化された構造体は、有機物質 ( 基体ベース物質、導電性ポリマー、ラッカー可塑剤、カーボンブラックまたはグラファイト粉末 ) を除去し、電気化学的合金又は金属のみを残すために、熱処理を行ってもよいし、或いは行わなくともよい。しかしながら、鉛又はその合金の場合、その展性のみならず融点が低い水準にあるので、対象とする用途の面で矛盾がない限り、内部の有機物ネットワークを保持することが可能である。

## 【 0 0 7 0 】

上記のことから容易に予想できるように、本発明は、当然のことながら実施例で説明された具体的な態様に限定されない。また、本発明は、実施例に限定されないが、その変形の全てを包含する。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>H 0 1 B</i> 5/16 (2006.01)		D 0 6 M	15/564
<i>H 0 1 B</i> 13/00 (2006.01)		H 0 1 B	5/16
<i>H 0 1 M</i> 4/80 (2006.01)		H 0 1 B	13/00 5 0 3 Z
<i>C 0 8 L</i> 101/00 (2006.01)		H 0 1 M	4/80 C
		<i>C 0 8 L</i>	101:00

審査官 瀧口 博史

(56)参考文献 特表2002-507660(JP,A)  
特開平08-041683(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C25D 5/54