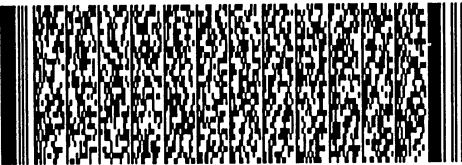


|       |       |
|-------|-------|
| 申請日期： | IPC分類 |
| 申請案號： |       |

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

|                     |                       |                                                                                |
|---------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 一、<br>發明名稱          | 中 文                   |                                                                                |
|                     | 英 文                   |                                                                                |
| 二、<br>發明人<br>(共10人) | 姓 名<br>(中文)           | 4. 井上 博史<br>5. 古川 直治<br>6. 野原 慎士                                               |
|                     | 姓 名<br>(英文)           | 4. Hiroshi INOUE<br>5. Naoji FURUKAWA<br>6. Shinji NOHARA                      |
|                     | 國 籍<br>(中英文)          | 4. 日本 JP 5. 日本 JP 6. 日本 JP                                                     |
|                     | 住居所<br>(中 文)          | 4. 日本國大阪府市大野芝町23府大宅舍4-112<br>5. 日本國京都府八幡市橋本北淨土原50-12<br>6. 日本國大阪府市香丘町2-1-8-102 |
|                     | 住居所<br>(英 文)          | 4.<br>5.<br>6.                                                                 |
| 三、<br>申請人<br>(共1人)  | 名稱或<br>姓 名<br>(中文)    |                                                                                |
|                     | 名稱或<br>姓 名<br>(英文)    |                                                                                |
|                     | 國 籍<br>(中英文)          |                                                                                |
|                     | 住居所<br>(營業所)<br>(中 文) |                                                                                |
|                     | 住居所<br>(營業所)<br>(英 文) |                                                                                |
|                     | 代表人<br>(中文)           |                                                                                |
|                     | 代表人<br>(英文)           |                                                                                |

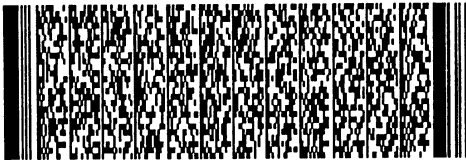


|       |       |
|-------|-------|
| 申請日期： | IPC分類 |
| 申請案號： |       |

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

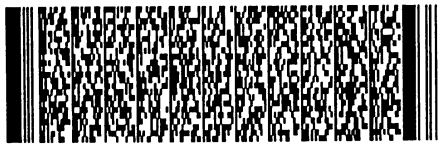
|                     |                       |                                                                                                                            |
|---------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、<br>發明名稱          | 中 文                   |                                                                                                                            |
|                     | 英 文                   |                                                                                                                            |
| 二、<br>發明人<br>(共10人) | 姓 名<br>(中文)           | 7. 杉戶 義文<br>8. 小熊 尚實<br>9. 吉川 幸男                                                                                           |
|                     | 姓 名<br>(英文)           | 7. Yoshifumi SUGITO<br>8. Naomi OGUMA<br>9. Sachio YOSHIKAWA                                                               |
|                     | 國 籍<br>(中英文)          | 7. 日本 JP 8. 日本 JP 9. 日本 JP                                                                                                 |
|                     | 住居所<br>(中 文)          | 7. 日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6 大日精化工業股份有限公司內<br>8. 日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6 大日精化工業股份有限公司內<br>9. 日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6 大日精化工業股份有限公司內 |
|                     | 住居所<br>(英 文)          | 7.<br>8.<br>9.                                                                                                             |
| 三、<br>申請人<br>(共1人)  | 名稱或<br>姓 名<br>(中文)    |                                                                                                                            |
|                     | 名稱或<br>姓 名<br>(英文)    |                                                                                                                            |
|                     | 國 籍<br>(中英文)          |                                                                                                                            |
|                     | 住居所<br>(營業所)<br>(中 文) |                                                                                                                            |
|                     | 住居所<br>(營業所)<br>(英 文) |                                                                                                                            |
|                     | 代表人<br>(中文)           |                                                                                                                            |
|                     | 代表人<br>(英文)           |                                                                                                                            |



|       |       |
|-------|-------|
| 申請日期： | IPC分類 |
| 申請案號： |       |

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

|                                                                                     |                           |                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------|
| 一、<br>發明名稱                                                                          | 中 文                       |                                            |
|                                                                                     | 英 文                       |                                            |
| 二、<br>發明人<br>(共10人)                                                                 | 姓 名<br>(中 文)              | 10. 中村 道衛                                  |
|                                                                                     | 姓 名<br>(英 文)              | 10. Michiei NAKAMURA                       |
|                                                                                     | 國 籍<br>(中 英 文)            | 10. 日本 JP                                  |
|                                                                                     | 住 居 所<br>(中 文)            | 10. 日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6<br>大日精化工業股份有限公司內 |
|                                                                                     | 住 居 所<br>(英 文)            | 10.                                        |
| 三、<br>申請人<br>(共1人)                                                                  | 名稱或<br>姓 名<br>(中 文)       |                                            |
|                                                                                     | 名稱或<br>姓 名<br>(英 文)       |                                            |
|                                                                                     | 國 籍<br>(中 英 文)            |                                            |
|                                                                                     | 住 居 所<br>(營 業 所)<br>(中 文) |                                            |
|                                                                                     | 住 居 所<br>(營 業 所)<br>(英 文) |                                            |
|                                                                                     | 代 表 人<br>(中 文)            |                                            |
|                                                                                     | 代 表 人<br>(英 文)            |                                            |
|  |                           |                                            |

## 一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

日本 JP

2001/10/04

特願2001-308268

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 五、發明說明 (1)

## 【發明之詳細說明】

## 【發明所屬技術領域】

本發明係有關一種電解液用高分子凝膠前驅物之製造方式，特別是用作為電池隔膜之電解液用高分子凝膠劑。

## 【習知技術】

習知鹼性電池之電解質，乃以液態方式儲存於容器內，為求長期性安全儲存電解液，容器務求強韌堅固，是造成電池微型化之困難。

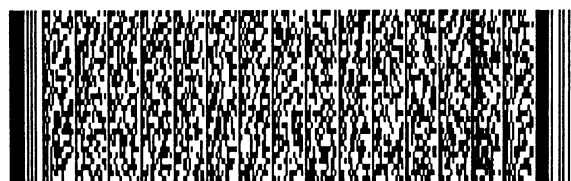
另，現行習用濃鹼性電解液之電池，其內附隔膜乃以經磺化親水處理過後之織布、不織布，以保對電解液之親和性與毛細管力，利於使電解液儲存於織布或不織布中；但，於高溫下經長時間後，經親水化處理過之上述織布、不織布所構成之隔膜，其表面之親水基逐漸分解剝離，造成織布、不織布之疏水化，其排水性使隔膜中之電解液呈不均質分布，造成二次使用電池性能低下之原因。

近年來，於電解液中吸收吸液性高分子，使其成為膨潤凝膠以固定電解液，防止電解液外洩，提高電池之安全性；藉此凝膠狀物固定電解液，使電池能長期保存之法因應而生。

## 【發明欲解決之問題】

上述之習知吸液性高分子，含有親水基之羧基、磺酸基、醚基等，該吸液性高分子，以其親水性之多官能性單體被用作為交聯劑。

上述吸液性高分子，其交聯結合為醚結合、胺基結合、胺



## 五、發明說明 (2)

基甲酸結合等，帶有電解液之濃鹼溶液中，上述結合藉皂化反應進行加水分解；並上述吸液性高分子存於使用鹼電解液之電池內，就耐久性之觀點來看於長期高溫環境下使用有所難點。

賦予鹼性水溶液中具耐久性高分子之代表性交聯劑(多官能性單體)，應係二乙烯基苯，該二乙烯基苯因具疏水性，因此無法與親水性單體均勻混合；亦即，均質吸液性高分子之製造乃成難題。例如，親水性單體之丙烯酸與屬於疏水性多官能性單體二乙烯基苯之共聚物，如不藉助熔媒，雖能以塊狀重合法進行重合，但重合時之溫度將無法控制，因此造成丙烯酸與二乙烯基苯無法達實用階段之均質重合。

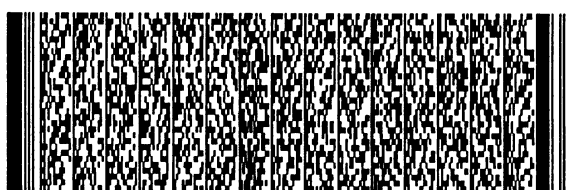
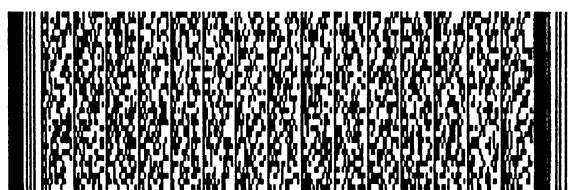
如上述理由，以高效率將含高濃度丙烯酸液之電解液凝膠化固定，且能長時間暴露於高溫下亦不會分解之電解液高分子凝膠劑，就現時點來說並無安定之供給源。

因此本發明之目的，係提供將高濃度鹼水溶液凝膠化，使其即使呈高濃度鹼狀態長時間暴露於高溫下，亦不會分解之電解液用高分子凝膠劑簡易製造方法。

再者，本發明之目的，係提供能簡易形成薄膜化、即使置於高濃度鹼電解液中亦能產生安定之電池隔膜功能之高分子凝膠劑製造方法。

## 【解決問題之方法】

上述目的可藉以下所述之本發明達成。亦即一種係藉皂化

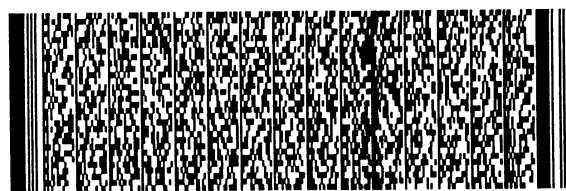


## 五、發明說明 (3)

能生成羧基之疏水性基單體A，與疏水性多官能性單體B所構成之共聚物，該共聚物之皂化物能做為使電解液凝膠化之電解液用高分子凝膠劑前驅物。

上述本發明所記皂化之羧基所產生之疏水性基，乃碳素數1~18之烷氧基羧基；單體A與單體B之共聚物比為單體A100質量約當單體B之0.01~10質量；單體B為二乙烯基芳基化合物及二乙烯基氟代鏈烷化合物；就單體單位言，則包含甲基丙烯酸酯單位、二乙烯基苯單位，及苯乙烯磺酸單位；單體A與單體B之共聚合於水性媒介中進行；另包含前驅物之水分散系共聚物，該共聚物之粒徑為0.1~100  $\mu\text{m}$ 。另，本發明提供前述之前驅物，係藉水、親水性有機溶劑以酸或鹼產生皂化為特徵之電解液用高分子凝膠劑之製造方法、並提供以該方法所得之電解液用高分子凝膠劑。關於該製造方法，前驅物必須具備耐鹼性支持體；其支持體，則以聚丙烯系、聚乙烯系纖維製成之不織布、織布或多孔質薄膜；聚丙烯系及聚乙烯系製成之不織布、織布，其淨重應為10~300  $\text{g}/\text{m}^2$ ，特別維持在20~100  $\text{g}/\text{m}^2$ ，纖維之直徑為1~10  $\mu\text{m}$ ；聚丙烯系及聚乙烯系纖維製成之不織布、織布所對應之前驅物塗佈量以固形分換算為2.5~20  $\text{g}/\text{m}^2$ ；聚丙烯系纖維製成之不織布，應含0.1~5質量之口風基為理想。

按照本發明，藉單體A及單體B所共有之疏水性，能輕易製造單體A與單體B之均質共聚物。因該共聚物具疏水性，對



## 五、發明說明 (4)

同樣具疏水性之聚丙烯纖維製成織布、不織布等之支持體能有強韌支撐性。於支持體支持下產生皂化，單體A單位能輕易被含羧基之單位皂化，吸收濃厚鹼電解液並形成凝膠化固定，但由於上述共聚物不具加水分解性之結合，因此能存於濃厚鹼中並長時間暴露於高溫下且不分解保持安定。

## 【發明之效果】

本發明之方法，係提供一種電解液用高分子凝膠劑之製造方式，此凝膠劑係能輕易將高濃度鹼水溶液予以凝膠化固定、且其得以長時間暴露於高溫下亦不會分解。

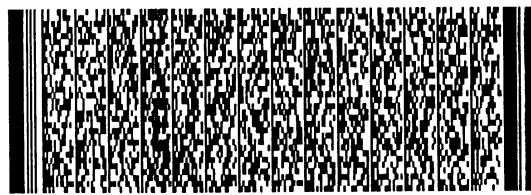
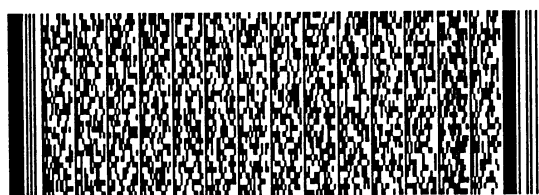
另，本發明亦提供一種兼具輕易膠膜化、且能安定存於高濃度鹼電解液中兼具電池隔膜之電解液用高分子凝膠劑。

## 【發明實施型態】

於此列舉本發明之理想實施型態，並詳細說明。

本發明之高分子凝膠化前驅物，乃含有藉皂化生成羧基之疏水性基之疏水性單體A，以及疏水性多官能性單體B之共成合體，較通常之皂化生成更多羧基、經濃厚鹼電解液吸收，能使該液體凝膠化並固定。

前述單體A，即皂化後能產生羧基之疏水性基之疏水性單體。乃如丙烯酸烷基酯、偏丙烯酸烷基酯、衣康酸烷基酯、富馬酸烷基酯及馬來酸烷基酯。上述烷基之碳素數為1~18，最佳應為碳素數3以下之烷基；更佳為甲基酯，特



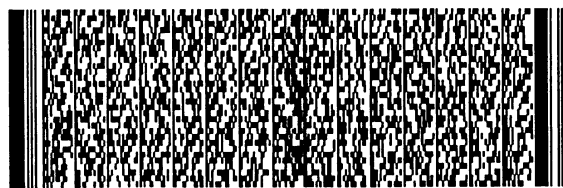
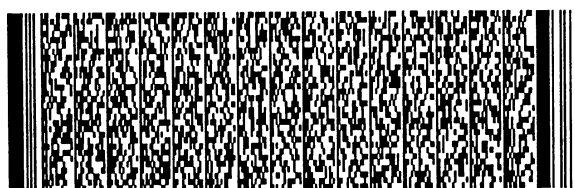
## 五、發明說明 (5)

別是丙烯酸甲基酯(甲基丙烯酸酯)。

前述單體B，係帶有兩個以上之附加重合性結合之疏水性單體。例如二乙烯基苯、二乙烯基?等二乙烯基芳基化合物。1,4-二乙烯八氟代正丁烷、1,6-二乙烯十二氟己烷、1,8-二乙烯六十氟代正丁烷等二乙烯氟代鏈烷化合物，不具加水分解性基者為理想，聚乙二醇之雙丙烯酸酯、丙二醇之雙丙烯酸酯等多價醇之聚丙烯酸等併用為理想。但，所得共聚物之耐久性，又以二乙烯基芳基化合物及二乙烯基八氟代正丁烷等二乙烯氟代鏈烷化合物為理想，特別是二乙烯基苯。

前述單體A及單體B之共重合比，以單體A100質量比單體B之0.01~10質量比為理想，單體A100質量比單體B0.05~10質量則更為理想。單體B之使用量若太少則所得共聚物之交聯密度過低，皂化後之共聚物會溶出鹼電解液中。另一方面，單體B之使用量若過多，皂化後之鹼電解液之吸液性會太低。

本發明所用之共聚物，前述單體A及單體B相加，單體A與單體B之合計為100質量，加上0.5~15質量之親水性單體C。建議使用之單體C為：(偏)丙烯酸、衣康酸、富馬酸、苯乙烯磺酸、羥乙基(偏)丙烯酸、乙烯基吡啶、末端帶有丙烯腈基之聚乙二醇，或其烷基醚等親水性單體。特別是苯乙烯磺酸，作為自己乳化劑對無皂乳化重合用而言非常有效；另共重合之苯乙烯磺酸單位，其苯乙烯磺酸基能做為自電極溶出之金屬捕捉劑，對防止該共聚物之



## 五、發明說明 (6)

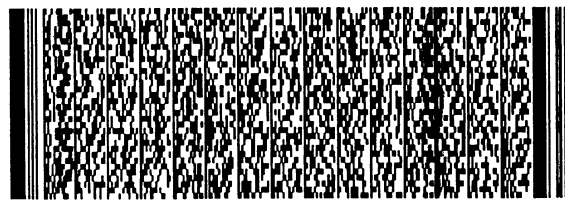
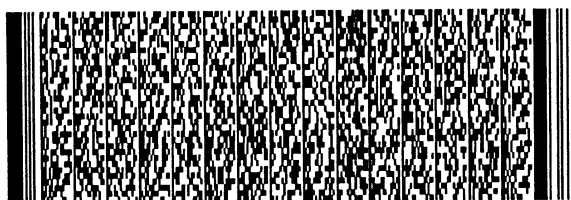
皂化物構成之電解液吸液性降低而言有重要作用。上述親水性單體C過多時，單體C將形成親水性之單獨聚合物，導致難以將二乙烯基苯等疏水性多官能單體B均一導入共聚物中。

本發明所用之共聚物中，將前述單體A與單體B相加，單體A與單體B之合計量為100質量，能與0.5~50質量之其他疏水性單體進行共重合。建議之疏水性單體為苯乙烯、醋酸乙烯基、丙烯酞、甲基丙烯酞等。上述疏水性單體過多時，將降低最後所得電解液用高分子凝膠劑之電解液吸液性。

上述各單體所用之共重合，行塊狀重合雖無不可能，但水性媒體溶於重合開始劑時能以乳化重合、無皂重合、分散重合；甚或單體溶於開始劑時，亦能以懸濁重合(微粒重合)、氣泡重合等形式進行。共重合時，使用界面活性劑、聚乙烯醇、聚乙烯脲咯烷酮等亦可，特別是以微粒子分散液作為共聚物所得之乳化重合為理想。

水溶性重合開始劑係過硫酸鹽類，例如過硫酸鉀、過硫酸銨、過酸化氫、水溶性偶氮系，例如2,2'-偶氮(2-甲基丙酸酯肟)、二氮氯化物、2,2'-偶氮(2-(1-(2-羥基乙基)-2-間二氮染環戊烯-2-yl)丙烷)二氮氯化物、2,2'-偶氮(氰戊酸酯酸)等，單體之可溶開始劑中以偶氮系之偶氮異丁氰，過氧化物系中則以過氧化苯酞、t-丁基-氫過氧化物、雙-t-丁基過氧化物為代表。

所得之共聚物分散液(亦稱乳膠或膠乳)之固形分濃度約



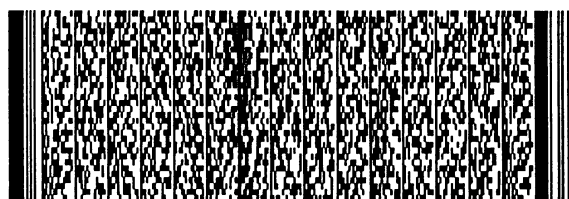
## 五、發明說明 (7)

1~50 質量% 為理想。另，所得之共聚物，為增進對織布、不織布之含浸性，分散粒子之粒徑相當重要。分散樹脂之粒徑為  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  為理想。特別是小於  $50 \mu\text{m}$ ，最好能保持在  $2 \mu\text{m}$  以下。

上述所得之共聚物本身之吸水性予吸液性亦少，該共聚物經皂化後生成多數羧基，能做為強鹼性電解液之凝膠劑。自本發明前述共聚物分離出之薄膜經適當成型後，亦即以織布、不織布等方式供予支持體加以皂化為理想。另，若使共聚物維持原狀不分離，直接以織布、不織布作為支持體予以皂化後亦可。不論何種方式皆能輕易形成共聚物；另，為求支持體堅韌性，可於共重合液中添加耐加水分解性之粘合劑。

耐加水分解性粘合劑，以天然橡膠、氯丁烯橡膠、異戊橡膠、苯乙烯-丁二烯共聚物、丁腈-丁二烯共聚物之合成橡膠、及其氫附加物，乙烯-醋酸乙烯基共聚物及其皂化物、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚異丁烯、丁縮醛樹脂、矽膠樹脂等。上述粘合劑可以隨機、A-B-A 塊、多型塊（其中混雜 A-B 塊亦可）、接枝等各式結合式樣運用。特別以丁基橡膠、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚異丁烯之合成橡膠及其氫附加物為理想。上述粘合劑亦可以水分散液（乳膠或膠乳）替代。

作為接著附著劑之低分子，係於受熱時發揮粘著性之物質，計有松香、石油系樹脂等，可添加為可塑劑係有鄰苯二甲酸雙環己酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二丁



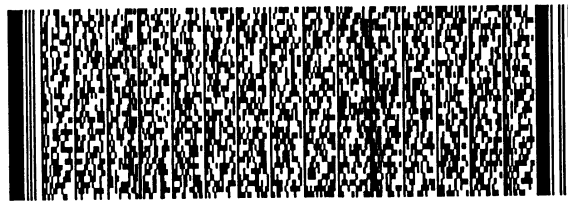
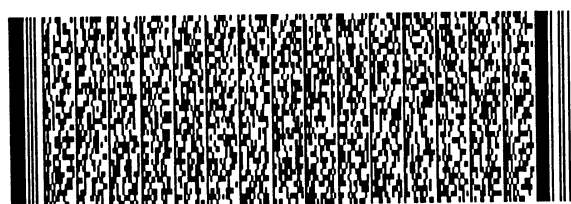
## 五、發明說明 (8)

酯、鄰苯二甲己二酸酯、環烷油等。在皂化前之共聚物所形成薄膜之可塑化，鑄膜時浸漬於貧熔媒中，可將可塑劑自薄膜上去除，形成多孔質薄膜。

不使用以上添加劑亦可，若需使用時，合計添加量應控制在皂化前之共聚物或皂化後之共聚物100質量比1~100質量範圍內為理想。合計添加量過多時，將造成電池電解液用高分子凝膠劑之性能降低。

上述本發明所用之支持體，以具優良耐鹼性之聚丙烯系或聚乙烯系纖維製成織布、不織布，另或多孔質薄膜為理想。此支持體之厚度應處於5~500  $\mu\text{m}$ 範圍內為理想，最好能控制於20~300  $\mu\text{m}$ 範圍內。厚度未滿5  $\mu\text{m}$ 時，用於電池隔膜易造成作用不完全，超過500  $\mu\text{m}$ 時即失去超薄型電池之意義。上述織布、不織布之淨重以維持於10~300  $\text{g}/\text{m}^2$ 之範圍為理想。未滿10  $\text{g}/\text{m}^2$ 之隔膜即失去效用。另，超過300  $\text{g}/\text{m}^2$ 時共聚物分散液即難易滲入支持體中。上述織布、不織布之構成纖維粗細以1~10  $\mu\text{m}$ 為理想。

上述支持體亦可不經親水化處理，但一般皆以經親水化處理為理想。親水化處理分碼化處理、電暈放電處理、塗附含羧基或氫氧基之樹脂液、於織布、不織布中織入部分親水性纖維等方式。其中代表性之碼化處理，係在織布、不織布中加入0.1~5質量%之碼基。織布、不織布中碼基含量未滿0.1質量%時，織布、不織布之親水性過弱，無法完全含浸共聚物之水分散液。含量超過5質量%之織布、不織布易造成碼基之脫落，且降低織布、不織布之強度。另，上



## 五、發明說明 (9)

述織布、不織布需能讓電池內產生之氣體(氧氣等)透過，乃重要課題。因此織布、不織布內殘留若干疏水性部分，與前述共聚物之含浸係同等重要。

本發明中，共聚自行皂化、或待成形為薄膜狀後再行皂化亦可。或於支持體支持狀態下之共聚物進行皂化；但以支持體、特別為織布、不織布內含浸共聚物之狀態下進行皂化為理想。於織布、不織布內含浸上述共聚物之方法，一般以押板方式進行塗布為理想，此外亦有噴霧、刮刀塗佈、流塗以及凸板等方式。上述共聚物於織布、不織布內之浸含量應為共聚物之固形分 $2.5\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ ，另，應占織布、不織布內空間的 $20\sim 250$ 容積%、特別以 $80\sim 120$ 容積%為理想。

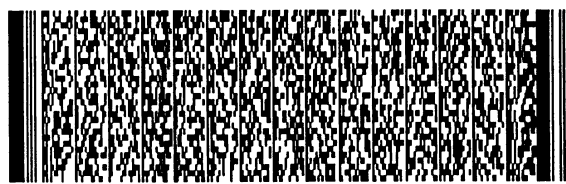
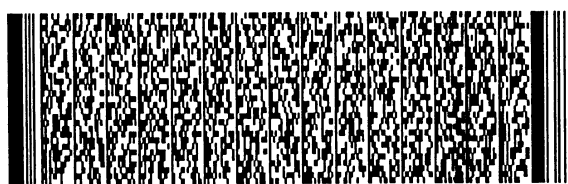
上述共聚物之皂化，以甲醇、乙醇等水系混合溶劑下進行為理想。皂化使用之觸媒，以酸或鹼皆可。若以酸進行皂化，則應使用硫酸或鹽酸。若以鹼進行皂化，則使用氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀。皂化所生之羧基以K、Na、Li等鹼金屬鹽、或電池中之鹼電解液加以中和為理想。

## 【實施例】

以下列舉實施例及參考例對本發明作一具體說明，又其中之「份」或「%」若無特別限定則表示重量基準。

## 實施例1(共聚物A之合成)

將74部之甲基丙烯酸酯、10.6部之苯乙烯、6.3部之羧基



## 五、發明說明 (10)

乙基甲基丙烯酸酯、6.4部之苯乙烯磺酸蘇打、0.8部之二乙烯基苯(純度55%)、1.2部之過硫酸鉀及500部之純水置入反應容器，於氮氣環境下以70℃溫度共聚8小時。該共聚液中之共聚物粒徑為200~300nm。

## 實施例2(共聚物B之合成)

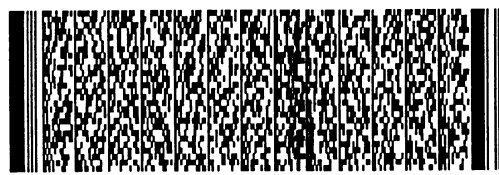
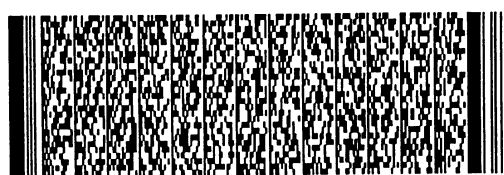
將70部之甲基丙烯酸酯、3部之苯乙烯磺酸蘇打、3.66部之二乙烯基苯(純度55%)、1.5部之過硫酸鉀及550部之純水置入反應容器，於氮氣環境下以70℃溫度共聚8小時，該共聚液中之共聚物粒徑為300~500nm。

## 實施例3(共聚物C之合成)

將實施例2中苯乙烯磺酸蘇打以甲基丙烯酸鉀代替，其餘維持原案進行共聚。該共聚液中之共聚物粒徑為1000~3000nm。

## 實施例4(共聚物D之合成)

將41.7部之甲基丙烯酸酯、3.1部之羧基乙基甲基丙烯酸酯、1.2部之二乙烯基苯(純度55%)、0.9部之偶氮異丁銨、4.1部之聚乙醇醇、50部之二甲苯及600部之純水置入反應容器，於氮氣環境下以75℃溫度共聚8小時，再以多氣聯偏氣乙烯製、每平方英吋200孔眼之濾網過濾，經水充分洗去固態物、去除聚乙醇醇後，以80℃加以乾燥。所得之共聚物粒徑為5000~10000nm。



## 五、發明說明 (11)

## 比較例1(共聚物E之合成)

不使用實施例1中之二乙烯基苯，其餘維持原案進行共聚。

## 比較例2(共聚物F之合成)

將實施例2中之二乙烯基苯以4.45部之雙偏丙烯三甘醇代替，其餘與實施例1相同，進行共聚。

## 比較例(共聚物G之合成)

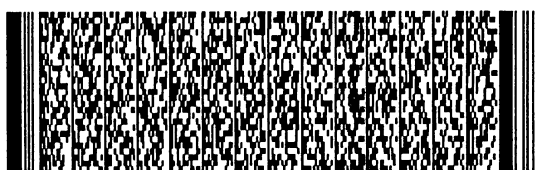
將99部之丙烯酸、1部之二乙烯基苯(純度55%)與500部之甲基乙基甲酮、1部之偶氮異丁酞置入燒瓶加熱至80℃進行共聚，析出塊狀之凝膠化物分散體。以甲醇洗淨後乾燥。

## 實驗方法

## (1) 氫氧化鉀實驗(鹼吸液率(%))

製作經80℃加熱之45質量%氫氧化鉀溶液，測量共聚物之質量(M0)後，加入上述之氫氧化鉀溶液，靜置5日冷卻(期間皂化已完成)。後將已知質量之共聚物以多氯聯偏氯乙烯製、每平方英吋200孔眼之濾網過濾、充分吸液、並測定其質量(M1)。以 $([M1-M0]/M0) \times 100$ 算出吸液量，其餘共聚物B~G之吸液量亦同理求出。結果列於表一。

以多氯聯偏氯乙烯製網濾過之液態、膠態樣本以-0%表示



## 五、發明說明 (12)

以作區分。其評價則因電解液無法固定化而為「不良」。

## 評價

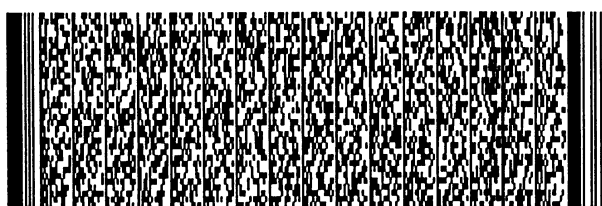
鹼吸液率達50%以上，方能做為電池之電解液用高分子凝膠劑。

## (2) 殘存率(%)

測定鹼吸液率(1)、各鹼吸液物經水洗淨、去除多餘之KOH水溶液後，以M2代表乾燥後之質量，而樣本之殘存率(%)則以 $E = M2/M0 \times 100$ 表示，結果列於表1

## 評價

殘存率越高，作為單體共聚時之交聯劑則越有效，且顯示出共聚物對於鹼溶液具不溶性。亦即，使用二乙烯基苯之共聚物A~D，與二乙烯基苯產生均勻之共聚、且共聚物中溶出之鹼化物也呈少量。共聚物E~F中共聚出之雙偏丙烯三甘醇顯示出加水分解之反應。殘存量達10%以上方能做為電池電解液用高分子凝膠劑。



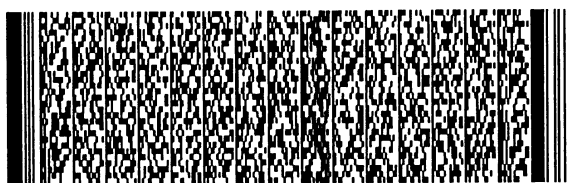
## 五、發明說明 (13)

表一

|     |   | 共聚物 | 餘吸液率(%) | 殘存率(%) | 評價           |
|-----|---|-----|---------|--------|--------------|
| 實施例 | 1 | A   | 2000    | 50     | 良好           |
|     | 2 | B   | 1500    | 95     | 良好           |
|     | 3 | C   | 1000    | 81     | 良好           |
|     | 4 | D   | 1200    | 82     | 良好           |
| 比較例 | 1 | E   | -0      | 0      | 不良<br>(無吸液性) |
|     | 2 | F   | -0      | 0      | 不良<br>(無吸液性) |
|     | 3 | G   | 30      | 2      | 不良<br>(無吸液性) |

## 應用例1

共聚物B之分散液，塗佈於以押板方式完成碼化處理之聚丙烯織布(厚度=130  $\mu\text{m}$ 、淨重31g/ $\text{m}^2$ )上，並經乾燥(前驅物加工織布)。塗佈量(固形分)為5g/ $\text{m}^2$ 。經此塗佈之織布，靜置65℃之氫氧化鉀15%、甲醇51%及水34%溶液中2小時(其間皂化已完成)。取出後以甲醇洗淨多餘之氫氧化鉀，使其乾燥。此時樹脂含浸量為7.5g/ $\text{m}^2$ ，顯示丙烯酸甲基單位已定量地經丙烯酸鉀單位皂化、且織布上之塗佈



## 五、發明說明 (14)

樹脂亦無脫落。證明此塗佈有皂化過之共聚物織布，能快速吸收水或濃厚氫氧化鉀溶液。

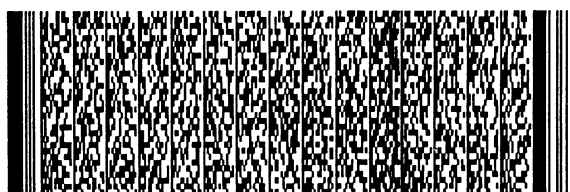
此織布之導電度於吸取40%氫氧化鉀水溶液狀態下(吸液量 $70\text{ g/m}^2$ )為 $0.239\text{ S/cm}$ 。為求比較，未含浸共聚物B之上述聚丙烯織布，其吸取40%氫氧化鉀水溶液薄膜之導電度亦為 $0.239\text{ S/cm}$ ，確認和上述結果相同。

## 應用例2

共聚物B之分散液，按後述表2之各種塗佈量，塗於以押板方式完成碼化處理之聚丙烯不織布(厚度= $125\text{ }\mu\text{m}$ 、淨重 $62\text{ g/m}^2$ 、比重1.0)上並經乾燥(前驅物加工不織布)。將此樹脂含浸不織布，靜置 $65^\circ\text{C}$ 之氫氧化鈉15%、甲醇51%及水34%溶液中2小時(其間皂化已完成)。取出後以甲醇及異丙醇洗淨多餘之氫氧化鉀，以 $80^\circ\text{C}$ 乾燥。

另，為調查共聚物B之鹼化物單獨吸液性，將實施例2所記載之分散液100部與10%之氫氧化鉀甲醇溶液130部予以混合、置於 $70^\circ\text{C}$ 下4小時。以多氯聯偏氯乙烯製、每平方英寸200孔眼之濾網過濾、再以甲醇充分洗淨、用異丙醇代替甲醇後予以乾燥。粗粉碎成60mesh之粉末。以紅外線吸收光譜加以分析，檢驗出無酯基殘留，確認已完全鹼化反應。另，上述鹼化物能以本體重量90倍之水吸收、或45質量%之氫氧化鉀15倍。

## 評價方式



## 五、發明說明 (15)

浸含各式份量之上述共聚物B鹼化物之不織布，為電池電解液之45質量%氫氧化鉀水溶液(比重1.33)吸收，測定其鹼吸液量、殘存率及導電度，其結果如後表2所記。

殘存率及導電度測定方式與應用例1相同，鹼吸液量測定則以濾紙按壓吸有電解液之不織布，使濾紙吸取不織布內之電解液，再行測定1 m<sup>2</sup>不織布內所吸取之鹼液含量。電解液之殘存率為30%以下時，有電池漏液之危險。

表2

| 共聚物B<br>之含浸量<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 鹼吸液量<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 殘存率<br>(%) | 導電度<br>(S/cm) | 綜合評價 |
|-------------------------------------|-----------------------------|------------|---------------|------|
| 0                                   | 0                           | 30         | 0.78          | ×    |
| 2.5                                 | 27.5                        | 82         | 0.70          | ○    |
| 5.0                                 | 55.0                        | 100        | 0.58          | ○~◎  |
| 10                                  | 110                         | 100        | 0.44          | ◎    |
| 15                                  | 165                         | 100        | 0.26          | ○    |
| 20                                  | 220                         | 100        | 0.18          | ○    |
| 25                                  | 275                         | 100        | 0.01          | △    |
| 30                                  | 330                         | 100        | 0.0           | ×    |

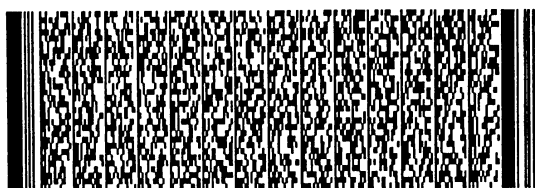
## 圖例說明

◎ 優秀

○ 良好

△ 尚可

× 低劣



## 五、發明說明 (16)

上述表2中，不織布內鹼化物之含浸量已 $2.5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 為理想。含浸量若未滿 $2.5 \text{ g/m}^2$ 則有漏液之虞。另，超過 $20 \text{ g/m}^2$ 則有鹼化物過量、電解液枯竭致使導電度降低。可得知於上述含浸量範圍外處理之不織布，作為電池之分離器乃非常之不妥。另，樹脂含浸量為 $5 \text{ g/m}^2$ 之前述處理不織布，作為鎳氫二次電池之分離器，可得優異之效果。

## 參考例1

將應用例2中所得之鹼化物粉末，添加10%於甲醇/甲基乙基甲酮(比重1/1)，以油漆搖拌器分散2小時，做出分散液(平均粒徑 $200 \mu\text{m}$ )。試將此分散液按應用例2同樣操作方式含浸於不織布中，無法均勻含浸。



圖式簡單說明

## 四、中文發明摘要 (發明名稱：電解液用高分子凝膠劑前驅物)

本發明係提供一種高分子凝膠劑前驅物，特徵為含有藉皂化生成羧基之帶疏水性基單體A，與疏水性多官能性單體B所構成之共聚物，該共聚物之皂化物能做為使電解液凝膠化之電解液用高分子凝膠劑前驅物，係以水及親水性有機溶媒其一，並以酸或鹼其一作為皂化劑。

## 陸、英文發明摘要 (發明名稱：HIGH-MOLECULAR GELLING AGENT PRECURSOR FOR ELECTROLYTE)

A high-molecular gelling agent precursor for an electrolyte comprises a copolymer formed of (A) a hydrophobic monomer having a hydrophobic group, which forms a carboxyl group upon saponification, and (B) a hydrophobic polyfunctional monomer. The saponification product by saponifying the precursor of acids and alkalis while using a reaction medium selected from the group of water



四、中文發明摘要 (發明名稱：電解液用高分子凝膠劑前驅物)

陸、英文發明摘要 (發明名稱：HIGH-MOLECULAR GELLING AGENT PRECURSOR FOR ELECTROLYTE)

and hydrophobic organic solvents.



## 六、申請專利範圍

1. 一種電解液用高分子凝膠化前驅物，其包含：一種由(A)藉皂化生成羧基之疏水性基之疏水性單體，與(B)疏水性多官能性單體組成之共聚物，該共聚物之皂化產物使該電解液凝膠化之特性。
2. 如申請專利範圍第1項所述之前驅物，其中該藉皂化生成羧基之疏水性基為碳素數1至18之烷氧基羧基。
3. 如申請專利範圍第1項所述之前驅物，其中該疏水性多官能性單體B對該疏水性單體A之共聚合比、重量比為0.01:100~10:100。
4. 如申請專利範圍第1項所述之前驅物，其中該疏水性多官能性單體(B)係至少一種選自二乙烯基芳基化合物及二乙烯基氟代鏈烷化合物之單體。
5. 如申請專利範圍第4項所述之前驅物，其中該共聚物包含(作為單體單位)甲基丙烯酸酯單位、二乙烯基苯單位及苯乙烯磺酸單位。
6. 如申請專利範圍第1項所述之前驅物，其係一種呈水分散系統形式之共聚物，其中該共聚物粒徑介於0.1至100  $\mu\text{m}$  範圍間。
7. 一種用於製備如申請專利範圍第5項或第6項中所述之前驅物之方法，其包含將該疏水性單體(A)與該疏水性多官能性單體(B)於水性媒體中進行共聚合作用。
8. 一種電解液用高分子凝膠劑之製造方法，其包含將如申請專利範圍第5項或第6項中所述之前驅物與選自酸類及鹼類之皂化劑，同時使用選自水及疏水性有機溶劑之反應媒



## 六、申請專利範圍

介進行皂化反應。

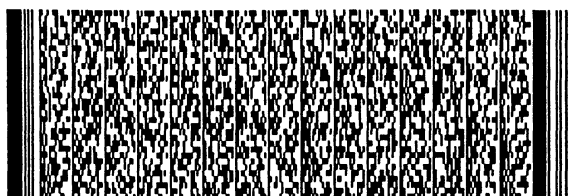
9. 如申請專利範圍第8項所述之電解液用高分子凝膠劑之製造方法，其中前驅物係以耐鹼性支持體以為支持。

10. 如申請專利範圍第8項所述之電解液用高分子凝膠劑之製造方法，其中該支持體係選自不織布、織布（各係以至少一種選自聚丙烯、聚乙烯之樹脂纖維製成）及多孔質薄膜。

11. 如申請專利範圍第10項所述之電解液用高分子凝膠劑之製造方法，其中該織布、不織布之淨重為 $10\sim 300\text{ g/m}^2$ ，且該纖維之粗細係直徑 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。

12. 如申請專利範圍第10項或第11項所述之電解液用高分子凝膠劑之製造方法，其中於該以至少一種選自聚丙烯、聚乙烯之樹脂纖維製成之織布、不織布之該前驅物之塗佈量，以固形分換算為 $2.5\sim 20\text{ g/m}^2$ 。

13. 如申請專利範圍第10項所述之電解液用高分子凝膠劑之製造方法，其中該支持體為由包含0.1至5重量百分比口風基之聚丙烯製成之不織布。



公 告 本

92. 8. 20

年 月 日

修正本

申請日期: 91. 10. 2

IPC分類

申請案號: 91122710

H01M 1/02

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

567631

|                     |                       |                                                                                                           |
|---------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、<br>發明名稱          | 中 文                   | 電解液用高分子凝膠劑前驅物                                                                                             |
|                     | 英 文                   | HIGH-MOLECULAR GELLING AGENT PRECURSOR FOR ELECTROLYTE                                                    |
| 二、<br>發明人<br>(共10人) | 姓 名<br>(中文)           | 1. 瀧澤 稔<br>2. 土居 誠司<br>3. 岩倉 千秋                                                                           |
|                     | 姓 名<br>(英文)           | 1. Minoru TAKIZAWA<br>2. Seiji DOI<br>3. Chiaki IWAKURA                                                   |
|                     | 國 籍<br>(中英文)          | 1. 日本 JP 2. 日本 JP 3. 日本 JP                                                                                |
|                     | 住居所<br>(中 文)          | 1. 日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6 大日精化工業股份有限公司內<br>2. 日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6 大日精化工業股份有限公司內<br>3. 日本國大阪府市三原台1-1-1108 |
|                     | 住居所<br>(英 文)          | 1.<br>2.<br>3.                                                                                            |
| 三、<br>申請人<br>(共1人)  | 名稱或<br>姓 名<br>(中文)    | 1. 大日精化工業股份有限公司                                                                                           |
|                     | 名稱或<br>姓 名<br>(英文)    | 1. Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd                                                          |
|                     | 國 籍<br>(中英文)          | 1. 日本 JP                                                                                                  |
|                     | 住居所<br>(營業所)<br>(中 文) | 1. 日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6<br>(本地址與前向貴局申請者不同)                                                               |
|                     | 住居所<br>(營業所)<br>(英 文) | 1.                                                                                                        |
|                     | 代表人<br>(中文)           | 1. 高橋 靖                                                                                                   |
|                     | 代表人<br>(英文)           | 1. Osamu TAKAHASHI                                                                                        |

