

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-507543

(P2005-507543A)

(43) 公表日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int.Cl.⁷

H O 1 M 2/16

// H O 1 M 12/06

F I

H O 1 M 2/16

H O 1 M 12/06

P

Z

テーマコード (参考)

5 H O 2 1

5 H O 3 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2003-504488 (P2003-504488)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月7日 (2002.6.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年12月8日 (2003.12.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/018144
 (87) 国際公開番号 W02002/101852
 (87) 国際公開日 平成14年12月19日 (2002.12.19)
 (31) 優先権主張番号 0113989.8
 (32) 優先日 平成13年6月8日 (2001.6.8)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 500034767
 エヴァレディー バッテリー カンパニー
 インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 オハイオ州 44145
 ウェストレイク デトロイト ロード
 25225 ピーオーボックス 4507
 77
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学電池用のセパレータ

(57) 【要約】

エチレン系不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸またはメタクリル酸と芳香族スルホネートまたはカルボキシレート、例えば、スチレンスルホン酸ナトリウムとのコポリマーは、単独でまたは基体上に支持されて、電気化学電池用のセパレータとして使用し得る。

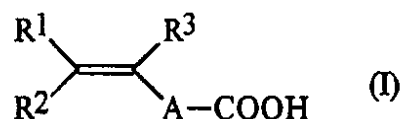
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気絶縁性であるがイオン伝導性であるセパレータによって隔離された陽極と陰極を含む電気化学電池において、

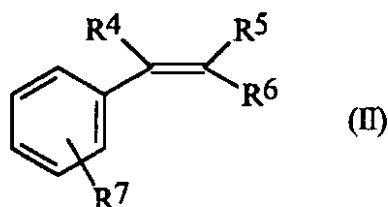
前記セパレータが、下記の式 I のエチレン系不飽和カルボン酸またはその塩と下記の式 II の芳香族化合物とのコポリマーを含むことを特徴とする前記電気化学電池：

【化 1】



10

【化 2】



20

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、水素原子、1～10個の炭素原子を有するアルキル基、およびアリール基からなる群から選ばれ； R^7 は、スルホネート基、カルボキシレート基および会合した平衡カチオンからなる群から選ばれ；Aは、直接結合および8個までの原子を有するアルキル基からなる群から選ばれる)。

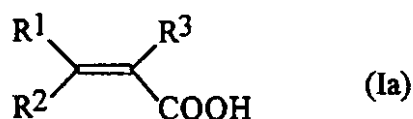
【請求項 2】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のすべてが水素原子を示す、請求項 1 記載の電気化学電池。

【請求項 3】

前記式 (I) の化合物が下記の式 (Ia) を有する、請求項 1 記載の電気化学電池：

【化 3】



30

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、請求項 1 において定義したとおりである)。

【請求項 4】

R^1 、 R^2 および R^3 のすべてが水素原子を示す、請求項 3 記載の電気化学電池。

【請求項 5】

前記式 (Ia) の化合物がアクリル酸またはメタクリル酸である、請求項 3 記載の電気化学電池。

40

【請求項 6】

前記式 (Ia) の化合物がアクリル酸である、請求項 3 記載の電気化学電池。

【請求項 7】

前記式 (II) の化合物がスチレンスルホネートである、請求項 1 記載の電気化学電池。

【請求項 8】

前記式 (II) の化合物がスチレンスルホン酸ナトリウムである、請求項 7 記載の電気化学電池。

【請求項 9】

前記式 (I) の化合物 (1 種以上) 対前記式 (II) の化合物 (1 種以上) のモル比が 20 : 80 ~ 60 : 40 である、請求項 1 記載の電気化学電池。

50

【請求項 10】

前記セパレータが前記陽極または前記陰極上の前記ポリマーのコーティングである、請求項 1 記載の電気化学電池。

【請求項 11】

前記セパレータが前記ポリマーのコーティングを有する多孔質基体である、請求項 1 記載の電気化学電池。

【請求項 12】

前記基体の両面が前記ポリマーによってコーティングされている、請求項 11 記載の電気化学電池。

【請求項 13】

前記基体の 1 面のみが前記ポリマーによってコーティングされている、請求項 12 記載の電気化学電池。

【請求項 14】

前記基体上の前記ポリマーのコーティングが前記基体の厚さを通して部分的にのみ延びている、請求項 11 記載の電気化学電池。

【請求項 15】

前記ポリマーの量が 10～60 gsm である、請求項 1～14 のいずれか 1 項記載の電気化学電池。

【請求項 16】

前記ポリマーの量が 20～50 gsm である、請求項 15 記載の電気化学電池。

【請求項 17】

前記ポリマーの量が 30～40 gsm である、請求項 15 記載の電気化学電池。

【請求項 18】

陽極または陰極をバッテリーハウジング中に挿入し；セパレータを、式(I)の酸またはその塩と前記式(II)の芳香族化合物との前記コポリマーの溶液または分散液を前記陽極または前記陰極上に塗布し、前記コポリマーを前記溶液または分散液から析出させることによって、前記陽極または陰極上に形成させ；そして、電気化学電池を完成させることを特徴とする、請求項 1～17 のいずれか 1 項記載の電気化学電池の組立て方法。

【請求項 19】

前記コポリマーを、前記溶液または分散液から、前記溶液または分散液をアルカリ性水溶液と接触させることによって析出させる、請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

前記アルカリ性水溶液を前記電気化学電池用の電解質として使用する、請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】

前記アルカリ性水溶液が KOH の溶液である、請求項 19 記載の方法。

【請求項 22】

バッテリーハウジング中に、陽極、陰極、および前記式(I)の酸またはその塩と前記式(II)の芳香族化合物とのコポリマーのコーティングを支持している多孔質基体を含むセパレータを挿入し、前記コーティングされた多孔質基体を前記陽極と陰極の間に位置させ、そして、前記電池を完成させる、請求項 11～17 のいずれか 1 項記載の電気化学電池の組立て方法。

【請求項 23】

バッテリーハウジング中に、陽極、陰極、および前記陽極と前記陰極の間に位置させた式(I)の酸またはその塩と前記式(II)の芳香族化合物とのコポリマーのフィルムを含むセパレータを挿入し、そして、前記電池を完成させる、請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の電気化学電池の組立て方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、電気化学電池において使用するための新規なセパレータに関する。

【背景技術】

【0002】

多くの電気化学電池の構造は、イオン転移を可能としながら、陰極と陽極間の物理的および電氣的接触を避けるためのセパレータを必要としている。さらにまた、このセパレータは、短絡ひいては電池の突発的および早期の欠陥に至らしめ得る酸化亜鉛析出物(樹枝状結晶)の生長を防止することも必要とする。この問題は、再充電可能な亜鉛-空気電池のような亜鉛電極を組み込む再充電可能な電池においてとりわけ深刻である。円筒状電池においては、一般に‘紙’と称する材料がそのようなセパレータを製造するのに通常使用されている。使用される上記紙を改質させる多くの試みがなされてきたが、すべての用途において完全なものは存在していない。事実、上記セパレータの性質と構造が電気化学電池の性能に有意の作用を有し得るといふ何らかの理解がなされたのは、つい最近のことである。

【0003】

さらにまた、標準の電気化学電池は、極めて狭い許容度において、国際的に合意した寸法に合致しなければならない。即ち、これらの電池内で利用し得る容積は、厳格に制限されている。従って、不活性材料(セパレータのような)が占める容積は活性材料が占めることのできない容積であり、そのため、電池の性能は低迷している。従って、セパレータが占める電池内の容積を最小にすることが望ましい。セパレータは、典型的には、電極間に挿入した紙シートまたはセロファンフィルムである。バッテリー容量を最大にするために、紙およびセロファンセパレータは、すでに、脆弱過ぎないでバッテリーアッセンブリ内でのセパレータの取扱いおよび設置をおおよそ可能にする程の薄さにある。また、より薄めの紙セパレータは、その繊維質構造の多孔性故に、電極間で短絡を生ずるであろう。事実、殆どすべての場合、とりわけより普遍的な消費者電池においては、樹枝状結晶によるセパレータの浸透に対する必要な抵抗性を得るためには、セパレータ紙の少なくとも二重層を使用することが標準的技法である。

即ち、通常使用されるセパレータよりも薄くこれらセパレータの他の要件も満たすセパレータを製造することは困難である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者等は、今回、単独のまたは他のセパレータ材料上に支持されたある種の群のコポリマーが電気化学電池内のセパレータとして有効に使用できることを見出した。

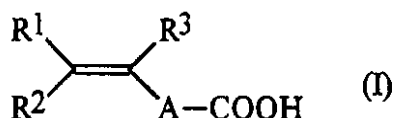
【課題を解決するための手段】

【0005】

即ち、本発明は、電気絶縁性であるがイオン伝導性であるセパレータによって隔離された陽極と陰極を含む電気化学電池を提供し、該電気化学電池は、上記セパレータが、(1)下記の式Iのエチレン系不飽和カルボン酸またはその塩と(2)下記の式IIの芳香族化合物とのコポリマーを含むことを特徴とする：

【0006】

【化1】



【0007】

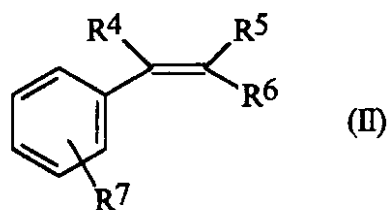
【化2】

10

20

30

40



【0008】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、水素原子、1～10個の炭素原子を有するアルキル基、およびアリール基からなる群から選ばれ； R^7 は、スルホネート基、カルボキシレート基および会合した平衡カチオンからなる群から選ばれ；Aは、直接結合および8個までの炭素原子を有するアルキル基からなる群から選ばれる)。

上記コポリマーは、セパレータを電池内でその場で形成させるのに使用するのが好ましい場合には、セパレータとしてそれ自体で使用でき、あるいは、より薄い紙および/またはより少ない層を使用可能とする場合には、多孔質基体(例えば、伝統的なセパレータ紙)上のコーティングとして使用できる。

【0009】

従って、本発明は、陽極または陰極をバッテリーハウジング中に挿入し；式(I)の酸またはその塩と式(II)の芳香族化合物とのコポリマーの溶液または分散液を上記陽極または上記陰極上に塗布し(例えば、スプレーすることにより)、上記コポリマーを上記溶液または分散液から析出させることによって、セパレータを上記陽極または陰極上に形成させ；そして、電気化学電池を完成させることを特徴とする電気化学電池の組立て方法も提供する。

【0010】

さらに、本発明は、式(I)の酸またはその塩と式(II)の芳香族化合物とのコポリマーのコーティングを有する多孔質基体を含むセパレータによって隔離された陽極と陰極を含む電気化学電池も提供する。

さらにまた、本発明は、バッテリーハウジング中に、陽極、陰極、および該陽極と陰極間に位置させた式(I)の酸またはその塩と式(II)の芳香族化合物とのコポリマーのコーティングを支持している多孔質基体を含むセパレータを挿入し、そして、上記電池を完成させることを特徴とする電気化学電池の組立て方法も提供する。

【0011】

さらに、本発明は、式(I)の酸またはその塩と式(II)の芳香族化合物とのコポリマーのフィルムを含むセパレータによって隔離された陽極と陰極を含む電気化学電池も提供する。さらにまた、本発明は、バッテリーハウジング中に、陽極、陰極、および該陽極と陰極間に位置させた式(I)の酸またはその塩と式(II)の芳香族化合物とのコポリマーのフィルムを含むセパレータを挿入し、そして、電気化学電池を完成させることを特徴とする電気化学電池の組立て方法も提供する。

【0012】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 がアルキル基を示す式Iおよび式IIの化合物においては、これらのアルキル基は、1～10個の炭素原子を有する直鎖または枝分れ鎖の基であり得、例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニルおよびデシル基があり、これらのうち、1～6個の炭素原子を有するアルキル基が好ましく、より好ましくはメチルおよびエチル基であり、最も好ましくはメチル基である。しかしながら、とりわけ好ましいのは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のすべてが水素原子を示すことである。

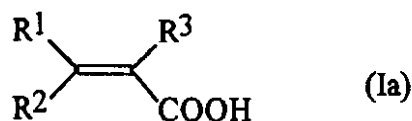
【0013】

Aがアルキル基を示す場合、そのアルキル基は、1～8個の炭素原子を有する直鎖または枝分れ鎖の基であり得、例としては、メチル、エチル、プロピル、トリメチル、テトラメチ

ル、ペンタメチル、ヘキサメチル、ヘプタメチルおよびオクタメチル基がある。しかしながら、Aは、好ましくは、直接結合、即ち、下記の式(Ia)：

【0014】

【化3】



の化合物、とりわけ R^1 、 R^2 および R^3 のすべてが水素原子を示すような化合物である。

10

【0015】

式(I)または(Ia)で示され得る不飽和酸の特定の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、2-、3-および4-ペンタン酸、2-、3-、4-および5-ヘキサン酸、ヘプテン酸類、オクテン酸類、ノネン酸類、デセン酸類、ウンデセン酸類、ドデセン酸類、トリデセン酸類、テトラデセン酸類、ペンタデセン酸類、ヘキサデセン酸類、ヘプタデセン酸類、オクタデセン酸類(とりわけ、オレイン酸)、ノナデセン酸類、およびイコセン酸類がある。これらのうち、3~6個の炭素原子を有する低級酸が好ましく、アクリル酸およびメタクリル酸が最も好ましい。これら酸のエステル類は、加水分解して酸形に戻ることができ、また酸よりも疎水性であることから、アルカリ電池内での使用においては好ましくない。エステル側鎖が長いほど、セパレータはより疎水性でありイオン伝導性が低い。塩類に関しては、1価のカチオンが好ましい。適切な塩類の例としては、ナトリウムおよびカリウム塩のようなアルカリ金属塩類；およびアンモニウム塩類がある。

20

【0016】

式(II)の芳香族化合物においては、好ましいのは、 R^4 が水素原子またはメチル基であること、また、 R^5 と R^6 の1つが水素原子であり他方が水素原子または1~4個の炭素原子を有するアルキル基(好ましくはメチル基)であることである。最も好ましいのは、 R^4 、 R^5 および R^6 のすべてが水素原子を示すことである。

R^7 、スルホネートまたはカルボキシレート基および会合した平衡カチオンであり得る。好ましくは、 R^7 は、スルホネート基である。平衡カチオンの性質上に特別の制限はなく、例としては、水素原子、およびナトリウム、カリウムまたはリチウムのようなアルカリ金属原子がある。

30

【0017】

上記スルホネートまたはカルボキシレート基 R^7 に対する不飽和基 $-CR^4=CR^5R^6$ の位置は、重要ではない。しかしながら、そのような化合物の好都合な入手性故に、互いにパラ位である。

本発明において使用するとりわけ好ましい群のコポリマーは、式(I)の酸と式(II)のスルホネート(即ち、 R^7 がスルホネート基を示す)とのコポリマーである。より好ましいのはアクリル酸またはメタクリル酸とスチレンスルホネートのコポリマーであり、最も好ましいのはアクリル酸とスチレンスルホネートとのコポリマーである。最も好ましいのは、アクリル酸とスチレンスルホン酸ナトリウムとのコポリマーである。

40

【0018】

本発明において使用するコポリマーを調製するのに使用する各モノマーの相対的割合は、広範囲に亘って変動し得る。例えば、式(I)の化合物(1種以上)対式(II)の化合物(1種以上)のモル割合は、20：80~80~20で変動し得る。しかしながら、これらの割合は、コポリマーの特性および本発明のアルカリ電気化学電池におけるセパレータとしての挙動に影響を有し得る。一般に、上記コポリマー中で式(I)の化合物の割合を増大させると、望ましいコポリマーのイオン伝導性も同時に増大するが、電池の電解質中での望ましくないコポリマーの溶解性も増大する。上記コポリマー中で式(II)の化合物の割合を増大させると、望ましい電池の電解質中でのコポリマーの安定性は改善されるが、コポリマーの上記イオン伝導性の低下も生じ、これは望ましいものではない。従って、コポリマー中に含ませる

50

式(I)の化合物(1種以上)対式(II)の化合物(1種以上)のモル比は、コポリマーの所望の物理的安定性とイオン伝導度との間にバランスをとるように選定しなければならない。20:80~80:20のモル比(式(I):式(II))は数種の電池においては実用性があるけれども、20:80~40:60の比が好ましい。選定する正確な比率は、ポリマーが暴露される加工パラメーターまたは環境条件のような要因によって影響される。20:80、30:70および40:60の比が好ましい。

本発明において使用するコポリマーは、本発明の1部を構成しない周知技術である熱開始型フリーラジカル溶液重合によって調製し得る。

【0019】

上記コポリマーは、単独でセパレータとして使用する場合、電池内で溶液または分散液としてその場でスプレーするのが好ましい。即ち、電池を、陽極または陰極のいずれか一方の電極を電池ハウジング中に挿入し、次いで、上記コポリマーの溶液または分散液を陽極または陰極上に塗布(例えば、スプレーして)することによって部分的に組み立てる。上記溶液または分散液を乾燥させる。その後、他方の電極を電池内に挿入して、電池を完成させる。

10

【0020】

使用する溶媒または分散剤は重要(決定的)ではないが、上記コポリマーを溶解または分散させ得且つ接触し得る陽極もしくは陰極または電池の他の構成成分に有害であってはならない。さらにまた、溶媒または分散剤は、除去するのが比較的容易であるのが好ましく(例えば、蒸発により)、また、環境的に有害または接触し得る作業者の健康に有害でないのが好ましい。適切な溶媒または分散剤の例としては、水、および水とアルコール、例えばメタノールまたはエタノールとの混合物がある。

20

また、上記ポリマーの溶液または分散液は、適切な非吸収性基体、例えば、ガラス上でフィルムとして形成し、例えば蒸発により溶媒または分散剤を除去して上記ポリマーのフィルムを残存させることができる。その後、このフィルムは、例えば、マンドレルに巻付けてチューブを形成し、その後、電池ハウジング内に挿入して基体として使用し得る。

【0021】

さらなる別法として、上記コポリマーは、非溶媒を上記コポリマーに加えることによって、凝固により上記溶液または分散液から析出させ得る。バッテリー環境においては、不必要な材料を最小限にすることが重要であり、上記非溶媒として、電気化学電池中に本来的に存在する物質を使用するのが好ましい。この場合、好ましい非溶媒は、アルカリ金属、好ましくはカリウムまたはナトリウム、最も好ましくはカリウムの水酸化物の水溶液である。アルカリ金属水酸化物の濃度は、好ましくは34%~42%(質量/質量溶液)、より好ましくは35%~37%(質量/質量溶液)、最も好ましくは約36%(質量/質量溶液)である。詳細には、使用するアルカリ金属水酸化物溶液の総量はGB 2,363,899号に記載されたガイダンスに従い、上記電解質量は、二酸化マンガンの1個の電子放電の計算値において、水酸化カリウムの計算濃度が49.5%~51.5%(質量/質量溶液)であるようにすべきである。

30

【0022】

塗布するコポリマーの量は、生長中の酸化亜鉛結晶による浸透に対して抵抗性である破壊されないまたは主として破壊されないフィルムを得るのに少なくとも十分であるべきである。フィルムが生長中の酸化亜鉛結晶による浸透および短絡に対して抵抗性であるならば、小さな孔またはクラックのような稀な欠陥は許容し得る。これを達成するためには、使用するコポリマー量は、10~60 gsm(グラム/平方メートル)、好ましくは20~50 gsm、最も好ましくは30~40 gsmである。

40

【0023】

また、上記コポリマーは、電気化学電池技術においてセパレータとして一般的に使用するタイプの多孔質基体上に支持させ得る。この場合、上記コポリマーは、1面または両面にコーティングとして塗布してもよく、あるいは基体中に含浸させてもよい。いずれの場合も、上記コポリマーを溶液または分散液として適用し、その後、乾燥させるか(例えば、蒸発による溶媒の除去によって)または上述のようにして凝固させる。上述したように、

50

その量は、好ましくは10～60 gsm、より好ましくは20～50 gsm、最も好ましくは30～40 gsmである。

【0024】

使用する溶液または分散液中のコポリマーの濃度は、その溶液または分散液の粘度に影響する。その粘度は、好ましくは10～50Pa*s、より好ましくは15～35Pa*s、最も好ましくは20～25Pa*sである。これらの範囲の粘度において、上記コポリマー溶液または分散液は、標準のロールコーティング法を使用してコーティングするのに十分に濃厚であり、従って、上記コポリマーは、そのような方法を使用して、基体の1面または両面に塗布し得る。それよりも低い粘度においては、上記溶液または分散液は、基体中に含浸せしめるのが好ましい。好ましい粘度は、溶媒が水である場合、20～45%、より好ましくは25～35%、最も好ましくは約30%の固形分を有する溶液を調製することによって達成し得る。 10

【0025】

基体に適用するコポリマーの量は広範囲に亘って変動し得るが、基体の1面上の1層として、基体の各面上の2層としてあるいは含浸によってのいずれの適用であっても、20～60 gsm(グラム/平方メートル)の量を適用し、上記コポリマーが基体を通して延びるようにするのが好ましい。コーティングを1面上の一重コートとして20 gsmで塗布した場合、目視検査において、そのコーティングは薄いことが判り；約40 gsmのコーティング量では、目視検査において、そのコーティングは厚くて重いようである。さらにまた、本発明者等は、本発明の上記コーティングしたセパレータを含む電気化学電池の稼動性能(即ち、持続時間)が、コーティング量が増大するにつれて低下することを見出している。一方、コーティングは、電気化学電池内の内部短絡を防止する目的を達成するには十分に厚いことを必要とする。これら2つの要素の間にバランスをとらなければならない、バランスをとる点は、上記電気化学電池の大きさおよび意図する用途によって変化する。後述の各実施例における方針に従う簡単な実験により、当業者であれば、如何なる特定の用途においても上記のバランスをとる点を決定することは可能であろう。適用する上記コポリマー量は、より好ましくは20～50 gsm、最も好ましくは30～40 gsmである。 20

【0026】

コーティングするのに使用する装置は任意の通常のコーティング装置であり得、多くの形のそのような装置は、商業的に入手可能である。本明細書において使用した装置は、Dixon Pilot Coater (英国ハートフォードシャー州レッチワースのT.H. Dixon & Co.社製)であった。この装置または等価の一貫製造装置は、本発明を実施するのに使用し得る。 30

【0027】

基体用に選定した材料は、ある種の特定の要件を満たさなければならない：その材料は、イオン伝導性であるが電気絶縁性でなければならない。また、その材料は、強アルカリ性環境における酸化、還元双方の条件下で安定でなければならない。理想的には、その材料は、強靱且つ可撓性でもなければならない、電解質を迅速に吸収し得なければならない。そのような材料は、電気化学電池の製造における当業者にとって周知である。それらの材料は、織物、不織布、注型物または貼り合せ物であり得る。

【0028】

基体として使用し得る多くの種類のセパレータ材料が、入手可能であり、当該技術において周知である。本発明において使用するのに選定したこれらのうちの特定の1つが重要なのではなく、任意の通常のセパレータ材料を基体として使用できる。適切な材料の例としては、ポリビニルアルコール(ビニロン)と、Nippon Kodoshi社(NKK)からVLZ75およびVLZ105として市販されているマーセル硬化材繊維との混合物；Hollingaworth and Vose社から市販されている同様な材料；およびFreudenberg社から市販されているリオセル(lyocell)レーヨン繊維、ポリビニルアルコール繊維、マトリックス繊維およびバインダー繊維の混合物がある。 40

【0029】

上記コポリマー溶液または分散液を電気化学電池内以外で乾燥させる場合、スチームドラム乾燥によるのが好ましい。他の形の乾燥も可能である。 50

電気化学電池の他の構成成分は、周知であり、例えば、McGraw-Hill社から1995年に出版されたDavid Linden著のHandbook of Batteries' Second Editionに記載されている。この文献の開示内容は参考として本明細書に引用する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

図1に示すように、アルカリマンガン電池10は、本発明のセパレータ24によって隔離され、且つ適切なシール32によって密封された缶22内に収容された陽極26と陰極12を含む。さらに、通常、アルカリ、例えば、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物の33~42質量%濃度の水溶液である電解質も存在している。水酸化カリウムの上記量は、好ましくは、1電子量に対し50~51%、最も好ましくは約50.6%の電池放電後の最終水酸化カリウム濃度を与えるような量である。 10

【0031】

上記陽極は、主活性成分として亜鉛を含有するペーストの形であり得る。さらに、陽極は、一定割合の電解質、即ち、水酸化カリウム水溶液も一般に含有してペーストを構成している。カルボマー、例えば、Carbopol 940TMのような増粘剤、および酸化亜鉛および/またはガス発生抑制剤、例えば、水酸化インジウムのような他の成分も、当該技術において周知のように、所望に応じて含ませ得る。Carbopol 940TMは、米国オハイオ州クリーブランドのNoveon社から入手し得る。

【0032】

上記陰極は、アルカリマンガン電池の場合、その主成分として二酸化マンガン(MnO₂)を含有する。MnO₂は、通常のように、全体的にまたは主として電気化学MnO₂ (EMD)であるが、ある種の化学MnO₂ (CMD)も特定の目的においては所望に応じて含ませ得る。さらに、陰極内での電子導電性を改善するための導電性材料を含ませることもしばしば必要とし、好ましい導電性材料はグラファイトである。最後に、各材料を事前混合して一定割合の電解質、一般的には水酸化カリウム水溶液を含む陰極を形成させるのが好ましい。 20

【0033】

図1に示した細長円筒状電池構造体以外の電池構造体も上述のようなセパレータを利用し得る。例えば、小型亜鉛-空気電池100は、図2に示すように、式(I)と式(II)の化合物のコポリマーの層を含むセパレータを容易に組み込み得る。セパレータ13は、陽極5とニッケルスクリーン15および正電極混合物17を含む陰極9との間に位置させる。 30

【0034】

図3には、3.9オームの抵抗器を通して1日毎に5分間放電させた3種の電気化学電池における閉回路電圧対放電時間のプロットを示す。曲線“a”は、コーティングされていないセパレータの一重ラップを含む電池を示す。この電池は、セパレータを通しての内部短絡を生じ、早期に破損した。曲線“b”は、コーティングされていないセパレータの二重ラップを有する電池を示す。曲線“c”は、モル比20:80のアクリル酸:スチレンスルホネートを含むポリマーの30 gsmコーティングでコーティングしたセパレータの一重ラップを含む本発明の電池である。曲線“c”で示すバッテリーは、内部短絡を生じてなく、曲線“b”で示す通常のバッテリーよりも良好な稼動を示していた。

【0035】

図4は、アクリル酸対スチレンスルホネートの異なる比率を有する3種のポリマーにおけるセパレータコーティング量と抵抗値間の相関を示す。データは、セパレータの抵抗値が、コーティング量が増大するにつれて増大していることを例証している。また、データは、セパレータの抵抗値がポリマー中のアクリル酸の割合が増大するにつれて低下していることも例証している。

【0036】

本発明を以下の非限定的な実施例により具体的に説明する。各実施例において、使用した各電気化学電池は、国際的に承認されたサイズAAを有し、今日使用されている最も普通サイズの電気化学電池である。この電池は、およそ6.2 mlの各成分用に利用し得る内容積を有する(利用できる実際の容積は、電池の正確な構成によりこの値から幾分変動し得る)。 40 50

しかしながら、報告する結果は、他の電池サイズに十分に縮小拡大可能であり、当該技術において周知のように、陰極内径と外径、および電池高さにおいて適切な許容性を与える。例えば、本発明は、利用可能な内容積がおよそ1.35 mlであるAAAA、利用可能な内容積がおよそ2.65 mlであるAAA、利用可能な内容積がおよそ20.4 mlであるCおよび利用可能な内容積がおよそ43.7 mlであるDのような他の周知の標準または非標準電池サイズ、並びに9Vバッテリーのような多くの他の標準または非標準電池サイズに、上記と同じ陰極対陽極容積比を使用して、同じ方法で応用し得る。

【実施例1】

【0037】

コーティングしたセパレータの製造

これらの実験において使用したセパレータ紙は、VLZ75、即ち、日本のNippon Kodoshi社製の通常のセパレータ紙であった。

下記のアクリル酸(AA)対スチレンスルホン酸ナトリウム(SS)比を有するコポリマーを使用した：

AA : SS 20 : 80
 30 : 70
 40 : 60

【0038】

これらの各々を、別個に、水中で30質量%の固形分に溶解させた。得られた溶液は、20～25 Pa*sの粘度を有していた。これらの溶液をVLZ75紙にロールコーターを使用して塗布し、その後、コーティングした紙をスチームドラム乾燥させた。各ロールは、粘着を防止するためにシリコーン紙で被覆されていた。コポリマー溶液の量は、20、30、40または50 g/smの最終コーティング量を与えるように調整した。

得られたコーティング紙はすべて強靱で可撓性があり、そのコーティングは剥がれ落ちの兆候を示さなかった(目視観察)。

【実施例2】

【0039】

各セパレータ材料の吸収性試験

試験したセパレータ材料は、下記のとおりであった：

VLZ75

VLZ105

25 μm厚のセロファンをラミネートしたVLZ75

30 gsmの20 : 80 AA : SSコポリマーでコーティングしたVLZ75

コーティングしていないVLZ75およびVLZ105の場合、これらは、通常の電気化学電池において要求されているので、二重層として使用した。各コーティング紙は、一重層のみで使用了。

【0040】

AAサイズ缶内に陰極とセパレータのみを収容する各試験電池を製造した。各試験電池を秤量した。過剰の36%質量/質量KOH水溶液(典型的な電気化学電池電解質)を各秤量缶に加えた。その後、各缶を一定時間放置し、次いで、過剰の電解質を放出させて、各缶を秤量した。この重量と初期重量の差が陰極とセパレータ中に含浸した電解質量である。

電解質を各電池中に含浸せしめた時間は変動した。結果は、20分後の吸収量(この量が、殆どの場合、吸収された電解質の最高量)およびこの最高吸収に達するのに要した時間として報告する。試験を30分吸収後に終了させ、従って、VLZ75/セロファンにおいて示した結果は、30分後の結果を示しており、この時点で、最高吸収に達してなかった。結果を下記の表1に示す。

【0041】

表1

10

20

30

40

50

各セパレータの物理的測定値

セパレータ	層数	厚さ (μm)	gsm	放出試験(陰極+セパレータ) g	
				20分後の吸収量 (g)	最高値までの時間 (分)
VLZ75	2	114	-	1.32	
VLZ105	2	160	-	1.59	1分
VLZ75/ セロファン	1	91	-	1.42	30分
VLZ75/20:80 AA:SS	1	67	30	1.28	2分

10

セロファンは、KOH水溶液中で膨潤し、この溶液を十分に吸収するのに30分を費やしている。VLZ75/20:80 AA:SSは、最良のセパレータ紙の1つとして認められているVLZ105とほぼ同程度に速く電解質を吸収する。しかしながら、一重層セパレータは、二重層よりも少なく吸収する。

【実施例3】

【0042】

電気化学電池中での各セパレータの性能比較

本発明に従うAAサイズ電気化学電池を下記のようにして組立てた：

20

各ペレットが2.84 gの重さであり、1.080 cmの高さ、1.345 cmの外径および0.900 cmの内径を有する陰極ペレットを製造した。使用した陰極混合物は、94.76質量%の電気化学二酸化マンガン(EMD)、3.64質量%のグラファイトおよび1.60質量%の水酸化カリウム40%質量/質量水溶液からなっていた。EMDは、Toso Hellas GHUであった。グラファイトは、Superior Graphite社のThermopure GA17であった。

【0043】

その後、上記ペレットを標準AAサイズニッケルメッキスチール缶に缶当たり4個のペレットで挿入した。缶をTimcal LB1099またはAcheson Colloid EB099のいずれかで予備コーティングした。ペレットは押嵌め込みであったので、内径は0.885 cmに低下した。この時点で、セパレータを缶中に挿入した。本発明のセパレータおよびセロファンにラミネートさせた標準セパレータ紙を含むセパレータの場合は、一重層を底部および側部において使用し一緒に押付けてチューブを形成し、1端(底部)を閉じた。その後、十分な電解質(36%質量/質量水酸化カリウム水溶液)を加えて上記陰極/缶アッセンブリとセパレータを正しく湿潤させた。本発明の電池においては、この量は1.13 gであった。

30

【0044】

その後、下記の組成を有する7.10 gの陽極ペーストを上記アッセンブリ中に、上記セパレータによって形成されたチューブ内に挿入した。

陽極ペーストの組成：

亜鉛	70.100質量%
Carbopol 940 TM	0.370質量%
In(OH) ₃	0.016質量%
ZnO	0.036質量%
電解質*	29.480質量%

40

*電解質は、水酸化カリウム36%質量/質量水溶液であった。

使用した亜鉛量の2%はフレークとしてであり、残りは粉末であった。亜鉛粉末は、少量のビスマス、インジウムおよびアルミニウムを含む合金であった。亜鉛フレークは、米国オハイオ州コロンプスのTransmet社から入手した。

最後に、0.35 gの36%質量/質量水酸化カリウム水溶液を加え、缶を通常の方法で密閉した。総電池内容積は6.33 mlであり、各成分の容積は6.20 mlであった。

【0045】

50

対照、即ち、2層のセパレータ紙を使用する電池の場合、これらの電池を上述のようにして組立て、セパレータの各層をこの場合も一緒に押付けて同様なチューブを形成させたが、当該セパレータが本発明の電池のセパレータまたはセロファンラミネートセパレータを使用したセパレータよりも大きい容積を占めるため、下記の量と割合は上述の割合と異なっていた(本発明の電池における相応する量はカッコ内に示している)。

陽極ペースト重量	6.80 g (7.10 g)
陽極ペーストの亜鉛含有量	73.200% (70.100%)
陽極ペーストのCarbopol 940 TM 含有量	0.340% (0.370%)
陽極ペーストのIn(OH) ₂ 含有量	0.017% (0.016%)
陽極ペーストのZnO含有量	0.036% (0.035%)
陽極ペーストの電解質含有量	26.410% (29.480%)
フレークとしての亜鉛パーセント	0% (2%)

10

【0046】

その後、組立てた各電池を、Arbin Instruments社(3206 Longmire Drive, College Station, TX77845, USA)からの標準試験装置Model No. BT2043およびソフトウェアMITS97(これも、Arbin Instruments社から)を使用して、下記の試験に供した。

3R9/1h/0V8

この試験においては、各電気化学電池を3.9Ωの抵抗体に通して1時間放電させ、次に、1時間開回路に置き、そして、このサイクルを0.8Vの終点電圧に達するまで繰り返した。結果を分(m)で報告する。

20

1A/連続/1V0

この試験においては、各電気化学電池を、1Vの終点電圧に達するまで1Aの一定電流で連続放電させた。結果を分(m)で報告する。

結果は、下記の表2に示す。

【0047】

表2

各セパレータの性能比較

セパレータ	層数	厚さ μm	gsm	シリケート	放電性能	
					3R9/1h/0V8 m	1A/連続/1V0 m
VLZ105	2	160	-	有	489	47
VLZ75/ セロファン	1	91	-	無	492	46
VLZ75/20:80 AA:SS	1	67	30	無	504	52

30

本発明のセパレータを含有する電気化学電池の性能は、公知のセパレータを含有する電池の性能よりも実質的に良好であることが理解できる。

【実施例4】

40

【0048】

各セパレータの比較

AAサイズ電気化学電池を実施例3において述べたようにして組立てた。

組立てた各電池を上記1A/連続/1V0試験に供した。結果を下記の表3に示す。この表および後の表において、アンペア時間(Ah)は、第1電子反応は終了するが第2電子反応は起らないとの想定の下に算出した。

【0049】

表3

新規なセパレータと通常のセパレータの比較

陰極			KOH	セパレータ	陽極	1A/連続/1V0		
陰極 Ah	MD : C比	D mm	初期		フレ ーク	性能 m	陰極 有効%	陽極 有効%
3.1	20	8.05	36	2*VLZ105	0	44	23.7	17.8
3.1	20	8.05	36	VLZ/75/20 : 80	0	49	26.3	19.8
3.1	26	8.65	36	2*VLZ105	0	46	24.7	18.6
3.1	26	8.65	36	VLZ/75/20 : 80	0	51	27.4	20.6
3.1	26	8.85	36	2*VLZ105	0	46	24.7	18.6
3.1	26	8.85	36	VLZ/75/20 : 80	1	52	28.0	21.1
2.8	23	8.65	39	2*VLZ105	0	52	31.0	23.3
2.8	23	8.65	39	VLZ/75/20 : 80	3	56	33.3	25.1
3.0	30	9.05	37	2*VLZ105	0	44	24.4	18.4
3.0	30	9.05	37	VLZ/75/20 : 80	4	50	27.8	20.9
2.8	26	8.85	39	2*VLZ105	1	53	31.5	23.7
2.8	26	8.85	39	VLZ/75/20 : 80	5	56	33.3	25.1
2.7	23	8.85	40	2*VLZ105	3	55	34.0	25.6
2.7	23	8.85	40	VLZ/75/20 : 80	7	56	34.6	26.0
2.7	26	9.05	40	2*VLZ105	5	55	34.0	25.6
2.7	26	9.05	40	VLZ/75/20 : 80	8	54	33.3	25.1
2.6	23	9.05	41	2*VLZ105	6	55	35.3	26.5
2.6	23	9.05	41	VLZ/75/20 : 80	10	54	34.6	26.0

10

20

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明のセパレータによって隔離され、且つ適切なシールによって密封された缶内に収容された陽極と陰極を含むアルカリマンガン電池を示す。

【図2】本発明のセパレータを含む小型亜鉛-空気電池を示す。

30

【図3】3.9オームの抵抗器を通して1日毎に5分間放電させた3種の電気化学電池における閉回路電圧対放電時間のプロットを示すグラフである。

【図4】アクリル酸対スチレンスルホネートの異なるモル数を有する3種のポリマーにおけるセパレータコーティング量と抵抗値間の相関を示すグラフである。

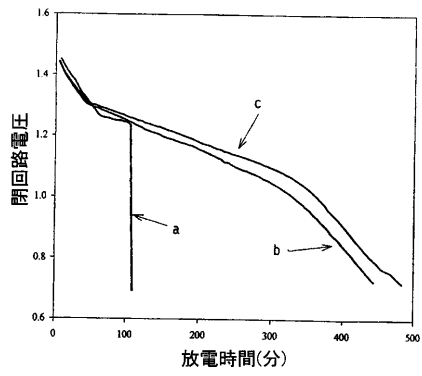
【符号の説明】

【0051】

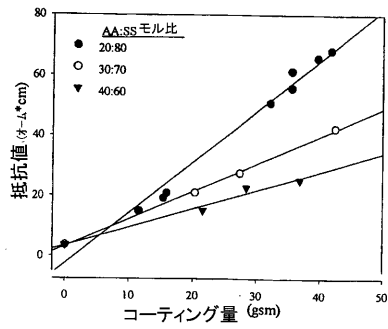
- 10 アルカリマンガン電池
- 12 陰極
- 22 缶
- 24 セパレータ
- 26 陽極
- 32 シール
- 100 小型亜鉛-空気電池
- 105 陽極
- 109 陰極
- 113 セパレータ
- 115 ニッケルスクリーン
- 117 正電極混合物

40

【図 3】



【図 4】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
19 December 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/101852 A2

(51) International Patent Classification: H01M 2/16

Christopher, F. [GB/GB]; 20 Wolsingham Drive, Newton
Hall, Durham DH11 5SP (GB). SCHUBERT, Mark, A.
[US/US]; 1636 Oak Bark Circle, Brunswick, OH 44212
(US). MYERS, John, P. [US/US]; 9650 Idlewood Drive,
Brooklyn, OH 44144 (US).

(21) International Application Number: PCT/US02/18144

(22) International Filing Date: 7 June 2002 (07.06.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0113989.8 8 June 2001 (08.06.2001) GB(71) Applicant (for all designated States except US): EV-
ERADY BATTERY COMPANY, INC. [US/US];
25225 Detroit Road, P.O. Box 450777, Westlake, OH
44145 (US).

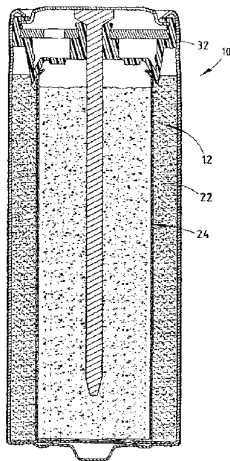
(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): RANDELL,

(74) Agents: FRASER, Stewart, A. et al.; Eveready Battery
Company, Inc., 25225 Detroit Road, P.O. Box 450777,
Westlake, OH 44145 (US).(81) Designated States (national): AU, AG, AI, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Continued on next page]

(54) Title: SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL CELLS

(57) Abstract: A copolymer of an ethylenically unsaturated carboxylic acid,
e.g. acrylic or methacrylic acid, and an aromatic sulphonate or carboxylate,
e.g. sodium styrenesulphonate, either alone or supported on a substrate, may
be used as a separator for an electrochemical cell.

WO 02/101852 A2

WO 02/101852 A2



(84) **Designated States** (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BI, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL CELLS

The present invention relates to a novel separator for use in electrochemical cells.

Many constructions of electrochemical cells require a separator to prevent physical and electrical contact between the cathode and anode, while permitting ionic transfer. Moreover, it is necessary that the separator should prevent growth of zinc oxide deposits (dendrites) which could lead to shorting and thus abrupt and premature failure of the cell. This problem is particularly acute in rechargeable cells that incorporate a zinc electrode, such as rechargeable zinc-air cells. In cylindrical cells, materials commonly referred to as 'paper' are normally used to make such separators. Although many attempts have been made to modify the papers used, none is perfect for all applications. Indeed, it is only in recent years that there has been any understanding that the nature and construction of the separator can have a significant effect on the performance of the electrochemical cell.

Moreover, standard electrochemical cells have to fit, within a very small tolerance, internationally agreed dimensions. Thus, the volume available within these cells is strictly limited. Hence, any volume occupied by inactive materials (such as the separator) is volume that cannot be occupied by active materials, and so the performance of the cell suffers. It is therefore desirable to minimize the volume in the cell occupied by the separator. Separators are typically paper sheets or cellophane films disposed between the electrodes. In order to maximise battery capacity, the paper and cellophane separators are already about as thin as they can be without being too fragile to allow handling and installation of the separator in the battery assembly. Also, thinner paper separators will result in shorting between the electrodes because of the porosity of the fibrous structure. Indeed, in almost all cases, especially in the more popular consumer cells, it is standard practice to use at least a double layer of separator paper in order to provide the required resistance to penetration of the separator by dendrites.

WO 02/101852

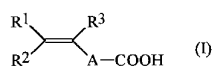
2

PCT/US02/18144

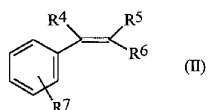
Thus, it is difficult to produce a separator which is thinner than those conventionally used, but which also meets these other requirements.

We have now discovered that a certain class of copolymers, either alone, or supported on another separator material, can be used, with advantage, as the separator in an electrochemical cell.

Thus, the present invention provides an electrochemical cell comprising an anode and a cathode separated by a separator which is electrically insulating but ionically conducting, said separator comprises:
a copolymer of (1) an ethylenically unsaturated carboxylic acid of formula (I) or salt thereof;



and (2) an aromatic compound of formula (II);



wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , and R^6 are selected from the group consisting of a hydrogen atom, an alkyl group having from 1 to 10 carbon atoms and an aryl group; R^7 is selected from the group consisting of a sulphonate group, a carboxylate group and an associated balancing cation; and A is selected from the group consisting of a direct bond and an alkyl group having up to 8 carbon atoms.

The copolymer may be used by itself as a separator, in which case it is preferably used to form the separator *in situ* in the cell, or it may be used as a

coating on a porous substrate (for example traditional separator paper), in which case it can allow thinner paper and/or fewer layers to be used.

The invention thus also provides a process for assembling an electrochemical cell in which: an anode or a cathode is inserted into a battery housing; a separator is formed on said anode or cathode by applying, e.g. by spraying, a solution or dispersion of a copolymer of an acid of formula (I) or salt thereof and an aromatic compound of formula (II) thereon and depositing the copolymer from the solution or dispersion; and completing the electrochemical cell.

10 The invention further provides an electrochemical cell comprising an anode and a cathode separated by a separator comprising a porous substrate having a coating of a copolymer of an acid of formula (I) or salt thereof and an aromatic compound of formula (II).

15 The invention still further provides a process for assembling an electrochemical cell in which there are inserted into a battery housing an anode, a cathode and a separator comprising a porous substrate supporting a coating of a copolymer of an acid of formula (I) or salt thereof and an aromatic compound of formula (II) located between the anode and the cathode and completing the cell.

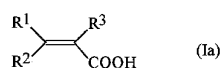
20 The invention further provides an electrochemical cell comprising an anode and a cathode separated by a separator comprising a film of a copolymer of an acid of formula (I) or salt thereof and an aromatic compound of formula (II).

25 The invention still further provides a process for assembling an electrochemical cell in which there are inserted into a battery housing an anode, a cathode and a separator comprising a film of a copolymer of an acid of formula (I) or salt thereof and an aromatic compound of formula (II) located between the anode and the cathode and completing the cell.

In compounds of formula I and formula II, where R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 or R^6 represent an alkyl group, this may be a straight or branched chain group having from 1 to 10 carbon atoms, and examples include the methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, t-butyl, pentyl, isopentyl, neopentyl, hexyl, isohexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, nonyl and decyl groups, of which those groups having from 1 to 6 carbon atoms are preferred, the methyl and ethyl groups being more preferred and the methyl group being most preferred.

However, we particularly prefer that R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 and R^6 should all represent hydrogen atoms.

Where A represents an alkyl group, this may be a straight or branched chain group having from 1 to 8 carbon atoms, and examples include the methyl, ethyl, propyl, trimethyl, tetramethyl, pentamethyl, hexamethyl, heptamethyl and octamethyl groups. However, A should preferably be a direct bond, i.e. compounds of formula (Ia):



15

and especially such compounds where R^1 , R^2 and R^3 all represent hydrogen atoms.

Specific examples of the unsaturated acid that may be represented by formula (I) or (Ia) include: acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, isocrotonic acid, 2-, 3- and 4-pentenoic acid, 2-, 3-, 4- and 5-hexenoic acid, the heptenoic acids, the octenoic acids, the nonenoic acids, the decenoic acids, the undecenoic acids, the dodecenoic acids, the tridecenoic acids, the tetradecenoic acids, the pentadecenoic acids, the hexadecenoic acids, the heptadecenoic acids, the octadecenoic acids (especially oleic acid), the nonadecenoic acids and the icosenoic acids. Of these, the lower acids having from 3 to 6 carbon atoms are preferred, acrylic acid and methacrylic acid being most preferred. Esters of these

20

25

acids are not preferred for use in alkaline cells as they can hydrolyze back to the acid form and are more hydrophobic than the acid. The longer the ester side chain, the more hydrophobic and less ionically conductive the separator will be. With regard to salts, monovalent cations are preferred. Examples of suitable salts include: the alkali metal salts, such as the sodium and potassium salts; and ammonium salts.

In the aromatic compounds of formula (II), we prefer that R^4 should be a hydrogen atom or a methyl group, and that one of R^5 and R^6 should be a hydrogen atom and the other should be a hydrogen atom or an alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms, preferably a methyl group. Most preferably, all of R^4 , R^5 and R^6 represent hydrogen atoms.

R^7 can be a sulphonate or carboxylate group and the associated balancing cation. Preferably, R^7 is a sulphonate group. There is no particular restriction on the nature of the balancing cation, and examples include: hydrogen atoms, and alkali metal atoms, such as sodium, potassium or lithium.

The position of the unsaturated group, $-CR^4=CR^5R^6$, relative to the sulphonate or carboxylate group R^7 is not critical. However, because of convenient availability of such compounds, they be *para* to each other.

A particularly preferred class of copolymers for use in the present invention are copolymers of an acid of formula (I) and a sulphonate of formula (II) (i.e. R^7 represents a sulphonate group). More preferred are copolymers of acrylic or methacrylic acid and a styrenesulphonate and most preferred is a copolymer of acrylic acid and a styrenesulphonate. Most preferred is a copolymer of acrylic acid and sodium styrenesulphonate.

The relative proportions of the monomers used to manufacture the copolymer used in the present invention may vary over a wide range. For example, the molar proportion of the compound or compounds of formula (I) to

the compound or compounds of formula (II) may vary from 20:80 to 80:20. However, these proportions do have an effect on the properties of the copolymer and its behavior as the separator in an alkaline electrochemical cell of the present invention. In general, increasing the proportion of the compound of formula (I) in
5 the copolymer simultaneously increases the ionic conductivity of the copolymer, which is desirable, while also increasing the solubility of the copolymer in the cell's electrolyte, which is undesirable. Increasing the proportion of the compound of formula (II) in the copolymer improves the stability of the copolymer in the cell's electrolyte, which is desirable, while also decreasing the
10 conductivity of the copolymer, which is undesirable. Consequently, the ratio of compound(s) of formula (I) to the compound(s) of formula (II) incorporated into the copolymer must be selected to strike a balance between the desired physical stability and ionic conductivity of the copolymer. While a molar ratio (formula (I):formula (II)) of from 20:80 to 80:20 is feasible for some cells, a ratio of 20:80
15 to 40:60 is preferred. The exact ratio selected is influenced by factors such as processing parameters or environmental conditions to which the polymer will be exposed. Ratios of 20:80, 30:70 and 40:60 are preferred.

The copolymers employed in the present invention may be prepared by thermally initiated free radical solution polymerization which is a well-known
20 technique that does not form part of the present invention.

Where the copolymer alone is to be used as a separator, it is preferably sprayed as a solution or dispersion *in situ* in the cell. Thus, the cell is partially assembled by inserting one of the electrodes, either the anode or the cathode, into the cell housing and then applying, e.g. by spraying, the solution or dispersion of
25 the copolymer onto that anode or cathode. The solution or dispersion is allowed to dry. Then the other electrode is inserted into the cell and the cell is completed.

The solvent or dispersant used is not critical, although it should be capable of dissolving or dispersing the copolymer and should not harm the anode or cathode or other components of the cell with which it may come into contact.

Moreover, it is preferred that it should be relatively easy to remove, e.g. by evaporation, and it is also preferred that it should not be environmentally harmful or harmful to the health of workers who may come into contact with it. Examples of suitable solvents or dispersants include: water and mixtures of water and an alcohol, for example methanol or ethanol.

Alternatively, a solution or dispersion of the polymer can be formed into a film on a suitable non-absorbent substrate, e.g. glass, and the solvent or dispersant removed, e.g. by evaporation, to leave a film of the polymer. This may then, for example, be wound on a mandrel to form a tube, which can then be inserted into a cell housing for use as the substrate.

As a further alternative, the copolymer may be deposited from the solution or dispersion by coagulation by adding a non-solvent to the copolymer. In a battery environment, where it is important to minimize the presence of unnecessary materials, it is preferred to use as the non-solvent a material that would naturally be present in the electrochemical cell. In this case, the preferred non-solvent is an aqueous solution of an alkali metal, preferably potassium or sodium, but most preferably potassium, hydroxide. The concentration of alkali metal hydroxide is preferably from 34% to 42% (w/w solution), more preferably from 35% to 37% (w/w solution) and most preferably about 36% (w/w solution). In particular, it is preferred that the total amount of the alkali metal hydroxide solution used should be in accordance with the guidance given in GB 2,363,899, so that the amount of electrolyte is such that, at a calculated level of one electron discharge of the manganese dioxide, the calculated concentration of potassium hydroxide is between 49.5 and 51.5% (w/w solution).

The amount of copolymer applied should be at least sufficient to provide an unbroken or mainly unbroken film which is resistant to penetration by growing crystals of zinc oxide. Provided that the film is resistant to penetration by growing crystals of zinc oxide and to shorting, small, infrequent blemishes, such as holes or cracks, can be tolerated. In order to achieve this, we prefer that the

amount used should be from 10 to 60 gsm (grams per square meter), more preferably from 20 to 50 gsm and most preferably from 30 to 40 gsm.

Alternatively, the copolymer may be supported on a porous substrate of the type commonly used as a separator in electrochemical cell technology. In this case, it may be applied as a coating to one or both sides, or it may be soaked into the substrate. In either case, it is applied as a solution or dispersion and then dried (by removal of solvent, e.g. by evaporation) or coagulated as described above. As above, it is preferred that the amount is from 10 to 60 gsm, more preferably from 20 to 50 gsm and most preferably from 30 to 40 gsm.

The concentration of copolymer in the solution or dispersion used will affect the viscosity of that solution or dispersion. We prefer that the viscosity should be in the range from 10 to 50 Pa*s, more preferably from 15 to 35 Pa*s and most preferably from 20 to 25 Pa*s. At viscosities in these ranges, the copolymer solution or dispersion is sufficiently thick to be coated effectively using a standard roller coating method, and so the copolymer may be applied, using such a method, to one or both sides of the substrate. At lower viscosities, the solution or dispersion is preferably allowed to soak into the substrate. The preferred viscosities may be achieved, when the solvent is water, by forming a solution having a solids content of from 20 to 45%, more preferably from 25 to 35% and most preferably about 30%.

The amount of the copolymer applied to the substrate may vary over a wide range, but we prefer to apply an amount of from 20 to 60 gsm (grams per square meter), whether this is applied as one layer on one side of the substrate, as two layers on each side of the substrate or by soaking, so that the copolymer extends through the substrate. Where the coating is applied as a single coat on one side, at 20 gsm, visual inspection shows the coating to appear thin; at a coating weight of about 40 gsm, on visual inspection, the coating appears thick and heavy. Moreover, we have found that the service performance (i.e. run time) of an electrochemical cell incorporating the coated separator of the present

invention decreases as the coating weight increases. On the other hand, the coating needs to be sufficiently thick to achieve the objective of preventing internal shorting in the electrochemical cell. A balance must be struck between these two factors, and the point at which the balance is struck will vary depending on the size and intended use of the electrochemical cell. Simple experimentation, following the guidelines in the subsequent examples, will allow a person skilled in the art to determine where to strike the balance for any particular application. More preferably the amount of copolymer applied is from 20 to 50 gsm and most preferably from 30 to 40 gsm.

10 The apparatus used for coating may be any conventional coating apparatus, and many forms of such apparatus are available commercially. The apparatus used herein was a Dixon Pilot Coater, manufactured by T.H. Dixon & Co. Ltd., Letchworth, Herts, England, and this, or equivalent full-scale apparatus, may be used in practising the present invention.

15 The material chosen for the substrate has to meet certain specific requirements: it must be ionically conductive but electrically insulating. It must also be stable under both oxidising and reducing conditions in a strongly alkaline environment. Ideally, it should also be strong and flexible and should be capable of rapidly absorbing electrolyte. Such materials are well known to the person skilled in the manufacture of electrochemical cells. They may be woven or non-woven, cast, or bonded.

A great variety of separator materials, which may be used as the substrate, are available and well known in the art. The particular one of these chosen for use in the present invention is not critical, and any conventional separator material may be employed as the substrate. Examples of suitable materials include the mixtures of polyvinyl alcohol (vinylon), and mercerised hardwood fiber sold as VLZ75 and VLZ105 (respectively about 75 and 105 μm thick) by Nippon Kodoshi Corporation (NKK), the similar material sold as by Hollingsworth and

Vose and the mixture of lyocell rayon fiber, polyvinyl alcohol fiber, matrix fiber and binder fiber sold by Freudenberg.

Where the copolymer solution or dispersion is to be dried, other than in the electrochemical cell, this is preferably by steam drum drying. Other forms of
5 drying are possible.

The other components of electrochemical cells are well known and are described, for example, in 'Handbook of Batteries' Second Edition by David Linden, published by McGraw-Hill, 1995, the disclosures of which are incorporated herein by reference.

10 As shown in Fig. 1, an alkaline manganese cell 10 comprises an anode 26 and a cathode 12 separated by the separator 24 of the present invention, and contained within a can 22, sealed with an appropriate seal 32. In addition, there will be an electrolyte, normally an aqueous solution of an alkali, e.g. an alkali metal hydroxide, such as potassium hydroxide, in a concentration from 33 to 42
15 weight percent. The amount of potassium hydroxide will preferably be such as to give a final potassium hydroxide concentration after discharge of the cell to the one electron level of from 50 to 51%, most preferably about 50.6%.

The anode may be in the form of a paste containing as the main active component zinc. In addition, it will generally contain a proportion of the
20 electrolyte, normally an aqueous solution of potassium hydroxide, to form a paste. A thickening agent, such as a carbomer, for example Carbopol 940™, and other ingredients, such as zinc oxide and/or a gassing inhibitor, e.g. indium hydroxide, may also be included, if desired, as is well known in the art. Carbopol 940™ is available from Noveon, Cleveland, OH U.S.A.

25 The cathode will, in the case of an alkaline manganese cell, contain manganese dioxide (MnO_2) as its main ingredient. The MnO_2 is, as is conventional, wholly or mainly electrochemical MnO_2 (EMD), although some chemical MnO_2 (CMD) may be included if desired for particular purposes. In

addition, it is often necessary to incorporate a conductive material in order to improve electronic conduction within the cathode, and the preferred conductive material is graphite. Finally, it is preferred to pre-mix the materials forming the cathode with a proportion of the electrolyte, generally an aqueous solution of potassium hydroxide.

Cell constructions other than the elongated cylindrical cell construction shown in Fig. 1 can utilize a separator as described herein. For example, a miniature zinc-air cell 100, as shown in Fig. 2, can readily incorporate a separator that includes a layer of the copolymer of the compounds of formula (I) and formula (II). Separator 13 is located between anode 5 and cathode 9 which includes a nickel screen 15 and a positive electrode mix 17.

Shown in Fig. 3 is a plot of closed circuit voltage versus discharge time for three electrochemical cells that were discharged across a 3.9 ohm resistor for five minutes per day. Curve "a" represents a cell that contained a single wrap of uncoated separator. The cell developed an internal short through the separator and failed prematurely. Curve "b" represents a cell with a double wrap of uncoated separator. Curve "c" represents a cell of this invention that includes a single wrap of separator coated with a 30 gsm coating of a polymer comprising a 20:80 molar ratio of acrylic acid:styrene sulfonate. The battery represented by curve "c" did not develop an internal short and did provide service better than the conventional battery represented by curve "b".

Fig. 4 demonstrates the relationship between the separator's coating weight and resistivity for three polymers with different ratios of acrylic acid to styrene sulfonate. The data demonstrates that the resistivity of the separator increases as the coating weight increases. The data also demonstrates that the resistivity of the separator decreases as the percentage of acrylic acid in the polymer increases.

The invention is illustrated by the following non-limiting examples. In the examples, the electrochemical cells used are of internationally recognised size AA, being the most common size electrochemical cell in use today. This has an

internal volume available for ingredients of approximately 6.2 ml – the actual volume available may vary somewhat from this value depending upon the exact construction of the cell. However, the results reported here are fully scaleable to other cell sizes, making appropriate allowance, as is well known in the art, for cathode inner and outer diameter and cell height. For example, the present invention may be applied in the same way, using the same ratios of cathode to anode volume, to other well known standard or non-standard cell sizes, such as AAAA whose available internal volume is approximately 1.35 ml, AAA whose available internal volume is approximately 2.65 ml, C whose available internal volume is approximately 20.4 ml and D whose available internal volume is approximately 43.7 ml, and many other standard and non-standard cell sizes, including 9V batteries.

EXAMPLE 1

Preparation of Coated Separator

The separator paper used in these experiments was VLZ75, a conventional separator paper manufactured by Nippon Kodoshi Corporation of Japan.

Copolymers having the following ratios of acrylic acid (AA) to sodium styrenesulphonate (SS) were used:

AA:SS –	20:80
	30:70
	40:60

Each of these was separately dissolved in water to a solids content of 30% by weight. The resulting solutions had a viscosity of 20 - 25 Pa*s. These solutions were applied to VLZ75 paper using a roll coater and the coated papers were then steam drum dried. The rolls were covered with silicone paper to prevent sticking. The amounts of copolymer solution were adjusted so as to give a final coating weight of 20, 30, 40 or 50 gsm.

The resulting coated papers were all strong and flexible and the coatings showed no sign of flaking off (visual observation).

EXAMPLE 2

Absorption tests for separator materials

5 The separator materials tested were as follows:

VLZ75

VLZ105

VLZ75 laminated with 25 μ m thick cellophane

VLZ75 coated with 30 gsm of a 20:80 AA:SS copolymer

10 In the case of VLZ75 and VLZ105, uncoated, these were used as double layers, since that is required in conventional electrochemical cells. Only single layers of the coated papers were used.

Test cells were prepared containing a cathode and separator only in an AA size can. Each test cell was weighed. An excess of a 36% w/w aqueous solution
15 of KOH (a typical electrochemical cell electrolyte) was added to each weighed can. The cans were then left for a set period, after which the excess electrolyte was thrown out and the cans were weighed. The difference between this weight and the initial weight is the amount of electrolyte soaked into the cathode and separator.

20 The period for which the electrolyte was allowed to soak into the cells was varied, and the results are reported as the weight absorbed after 20 minutes (which is, in most cases, the maximum weight of electrolyte absorbed) and the time required to reach this maximum absorption. The experiment was terminated after 30 minutes absorption, and so the result shown for VLZ75/cellophane shows the
25 result after 30 minutes, at which time the maximum absorption had not been reached. The results are shown in the following Table 1.

Table 1

Physical measurements on separators

Separator	Layers	Thickness μm	gsm	Throw Out Test (Cathode + Separator) g	
				Weight absorbed after 20 m (g)	Time to max. (m)
VLZ75	2	114	-	1.32	
VLZ105	2	160	-	1.59	1m
VLZ75/ Cellophane	1	91	-	1.42	30m
VLZ75/20:80 AA:SS	1	67	30	1.28	2m

- Cellophane swells in aqueous KOH and takes over 30 minutes to absorb the solution fully. VLZ75/20:80 AA:SS soaks up the electrolyte almost as fast as VLZ105, which is recognised as one of the best separator papers. However, single layer separators soak up less than two layers.

EXAMPLE 3**Comparison of performance of separators in electrochemical cells**

- AA size electrochemical cells according to the present invention were assembled as follows:

- Cathode pellets were made, each pellet weighing 2.84 g, having a height of 1.080 cm, an outer diameter of 1.345 cm and an inner diameter of 0.900 cm. The cathode mix used consisted of 94.76 weight % electrochemical manganese dioxide (EMD), 3.64 weight % graphite and 1.60 weight % of a 40% w/w aqueous solution of potassium hydroxide. The EMD was Toso Hellas GHU. The graphite was Superior Graphite Company's Thermopure GA17.

The pellets were then inserted into a standard AA size nickel plated steel can, 4 pellets per can. The can was pre-coated with either Timcal LB1099 or Acheson Colloid EB099. Since the pellets were a push fit, the inner diameter reduced to 0.885 cm. At this point, the separator was inserted into the can. In the case of the separator of the present invention and the separator comprising standard separator paper laminated to cellophane, a single layer was used with bottom and sides stuck together to make a tube, closed at one end (the bottom). Sufficient electrolyte (a 36% w/w aqueous solution of potassium hydroxide) was then added to just wet the cathode/can assembly and separator. For the cells of the present invention, this was 1.13 g.

7.10 g of an anode paste having the following composition was then inserted into the assembly, within the tube created from the separator.

Composition of anode paste:

Zinc	70.100 weight %
Carbopol 940™	0.370 weight %
In(OH) ₃	0.016 weight %
ZnO	0.036 weight %
Electrolyte *	29.480 weight %

* The electrolyte was a 36% w/w aqueous solution of potassium hydroxide.

2 % of the weight of zinc used was as flake, the remainder was a powder. The zinc powder was an alloy that included small amounts of bismuth, indium and aluminum. The zinc flake was from Transmet Corporation of Columbus, OH U.S.A.

Finally, 0.35 g of a 36% w/w aqueous solution of potassium hydroxide was added, and the can was sealed in the usual way. The total cell internal volume was 6.33 ml and the volume of ingredients was 6.20 ml.

In the case of the control, cells using two layers of separator paper, these were assembled as described above, the layers of separator again being stuck together to make a similar tube, but, because the separator occupied more volume than that of the cells of the present invention or those using a cellophane-laminated separator, the following amounts and proportions differed from those described above (the corresponding amounts for the cells of the present invention are shown in parentheses):

Anode paste weight	6.80 g (7.10 g)
Zinc content of anode paste	73.200% (70.100%)
Carbopol 940™ content of anode paste	0.340% (0.370%)
In(OH) ₂ content of anode paste	0.017% (0.016%)
ZnO content of anode paste	0.036% (0.035%)
Electrolyte content of anode paste	26.410% (29.480%)
Percent of zinc as flake	0% (2%)

The assembled cells were then subjected to the following tests, using a standard test machine Model No. BT2043 from Arbin Instruments, 3206 Longmire Drive, College Station, TX77845, USA, and software MITS97, also from Arbin Instruments.

15 3R9/1h/0V8

In this test, the electrochemical cells were discharged through a resistance of $3.9\ \Omega$ for 1 hour, then placed on an open circuit for 1 hour, and the cycle was repeated until an endpoint voltage of 0.8 V was reached. The results are reported in minutes (m).

5 1A/Cont./1V0

In this test, the electrochemical cells were discharged at a constant current of 1 A continuously, until an endpoint voltage of 1 V was reached. The results are reported in minutes (m).

The results are shown in the following Table 2.

10

Table 2

Performance comparison of separators

Separator	Layers	Thickness μm	gsm	Silicate	Discharge Performance	
					3R9/1h/0V8 m	1A/Cont./1V0 m
VLZ105	2	160	-	YES	489	47
VLZ75/ Cellophane	1	91	-	NO	492	46
VLZ75/20:80 AA:SS	1	67	30	NO	504	52

It can be seen that the performance of the electrochemical cell containing the separator of the present invention is substantially better than that of the cells

15 containing the known separators.

EXAMPLE 4**Comparison of separators**

AA size electrochemical cells were assembled as described in example 3.

- The assembled cells were then subjected to the 1A/Cont./1V0 test. The results are shown in the following Table 3. In this and subsequent Tables, the ampere hours (Ah) are calculated on the assumption that the first electron reaction goes to completion but that the second electron reaction does not take place.

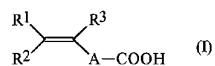
Table 3

Comparison of novel separator with conventional separator

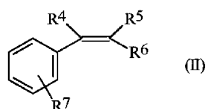
Cathode			KOH	Sep.	Anode	1A / Cont. / 1V0		
Cathode Ah	MD:C Ratio	D mm	Initial		Flake	Perf. m	Cathode Eff. %	Anode Eff. %
3.1	20	8.05	36	2*VLZ105	0	44	23.7	17.8
3.1	20	8.05	36	VLZ75/20:80	0	49	26.3	19.8
3.1	26	8.65	36	2*VLZ105	0	46	24.7	18.6
3.1	26	8.65	36	VLZ75/20:80	0	51	27.4	20.6
3.1	26	8.85	36	2*VLZ105	0	46	24.7	18.6
3.1	26	8.85	36	VLZ75/20:80	1	52	28.0	21.1
2.8	23	8.65	39	2*VLZ105	0	52	31.0	23.3
2.8	23	8.65	39	VLZ75/20:80	3	56	33.3	25.1
3.0	30	9.05	37	2*VLZ105	0	44	24.4	18.4
3.0	30	9.05	37	VLZ75/20:80	4	50	27.8	20.9
2.8	26	8.85	39	2*VLZ105	1	53	31.5	23.7
2.8	26	8.85	39	VLZ75/20:80	5	56	33.3	25.1
2.7	23	8.85	40	2*VLZ105	3	55	34.0	25.6
2.7	23	8.85	40	VLZ75/20:80	7	56	34.6	26.0
2.7	26	9.05	40	2*VLZ105	5	55	34.0	25.6
2.7	26	9.05	40	VLZ75/20:80	8	54	33.3	25.1
2.6	23	9.05	41	2*VLZ105	6	55	35.3	26.5
2.6	23	9.05	41	VLZ75/20:80	10	54	34.6	26.0

We Claim:

1. An electrochemical cell comprising an anode and a cathode separated by a separator which is electrically insulating but ionically conducting, wherein said separator comprises a copolymer of an ethylenically unsaturated
 5 carboxylic acid of formula I or salt thereof



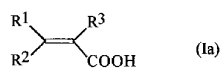
and an aromatic compound of formula II



- 10 wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 and R^6 are selected from the group consisting of a hydrogen atom, an alkyl group having from 1 to 10 carbon atoms, and an aryl group, R^7 is selected from the group consisting of a sulphonate, a carboxylate group and an associated balancing cation, and A is selected from the group consisting of a direct bond and an alkyl group having up to 8 atoms.

2. An electrochemical cell according to claim 1, in which R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 and
 15 R^6 all represent hydrogen atoms.

3. An electrochemical cell according to claim 1, in which the compound of formula (I) has the formula (Ia):



where R^1 , R^2 and R^3 are as defined in claim 100.

4. An electrochemical cell according to claim 3, where R^1 , R^2 and R^3 all represent hydrogen atoms.
5. An electrochemical cell according to claim 3, in which said compound of formula (Ia) is acrylic acid or methacrylic acid.
6. An electrochemical cell according to claim 3, in which said compound of formula (Ia) is acrylic acid.
7. An electrochemical cell according to claim 1 in which said compound of formula (II) is a styrenesulphonate.
8. An electrochemical cell according to claim 7, in which said compound of formula (II) is sodium styrenesulphonate.
9. An electrochemical cell according to claim 1, in which the molar ratio of said compound or compounds of formula (I) to said compound or compounds of formula (II) is from 20:80 to 60:40.
10. An electrochemical cell according to claim 1, in which the separator is a coating of said polymer on said anode or said cathode.
11. An electrochemical cell according to claim 1, in which the separator is a porous substrate having a coating of said polymer.
12. An electrochemical cell according to claim 11, in which the substrate is coated on both sides with said polymer.
13. An electrochemical cell according to claim 12, in which the substrate is coated on one side only with said polymer.
14. An electrochemical cell according to claim 11, in which the coating of said polymer on said substrate extends only partway through the thickness of the substrate.

15. An electrochemical cell according to any one of the preceeding claims, in which the amount of said polymer is from 10 to 60 gsm.
16. An electrochemical cell according to claim 15, in which the amount of said polymer is from 20 to 50 gsm.
- 5 17. An electrochemical cell according to claim 15, in which the amount of said polymer is from 30 to 40 gsm.
18. A process for assembling an electrochemical cell according to any one of the preceding claims, in which: an anode or a cathode is inserted into a battery housing; a separator is formed on said anode or cathode by applying a solution or dispersion of said copolymer of an acid of formula (I) or salt thereof and
10 said aromatic compound of formula (II) thereon and depositing said copolymer from said solution or dispersion; and completing the electrochemical cell.
19. A process according to claim 18, in which the copolymer is deposited from the solution or dispersion by contacting the solution or dispersion with an aqueous
15 alkaline solution.
20. A process according to claim 19, in which the aqueous alkaline solution is used as the electrolyte for the electrochemical cell.
21. A process according to claim 19, in which the aqueous alkaline solution is a
20 solution of KOH.
22. A process for assembling an electrochemical cell according to any one of Claims 11 to 17, in which there are inserted into a battery housing an anode, a cathode and a separator comprising a porous substrate supporting a coating of a copolymer of said acid of formula (I) or salt thereof and said aromatic
25 compound of formula (II), said coated porous substrate located between the anode and the cathode, and completing the cell.

23. A process for assembling an electrochemical cell according to any one of Claims 1 to 9, in which there are inserted into a battery housing an anode, a cathode and a separator comprising a film of a copolymer of an acid of formula (I) or salt thereof and said aromatic compound of formula (II) located
5 between the anode and the cathode and completing the cell.

Fig. 1

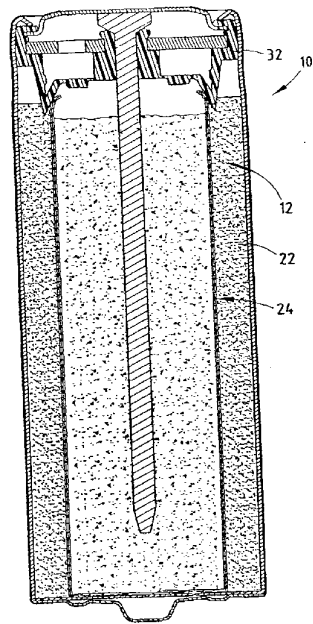
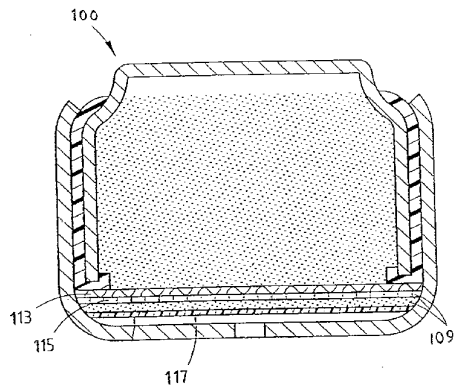


Fig. 2



WO 02/101852

3/3

PCT/US02/18144

Fig. 3

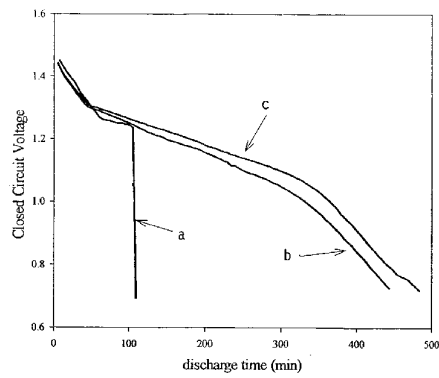
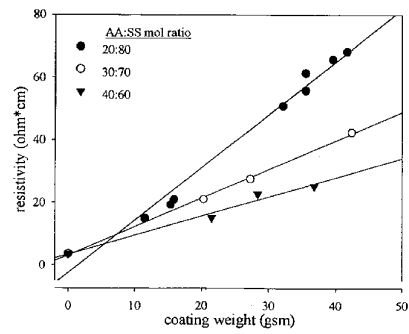


Fig. 4



【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
19 December 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/101852 A3

- (51) International Patent Classification: H01M 2/16
- (21) International Application Number: PCT/US02/18144
- (22) International Filing Date: 7 June 2002 (07.06.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
0113989.8 8 June 2001 (08.06.2001) GB
- (71) Applicant (for all designated States except US): EVEREADY BATTERY COMPANY, INC. [US/US]; 25225 Detroit Road, P.O. Box 450777, Westlake, OH 44145 (US).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): RANDELL, Christopher, F. (GB/GB); 20 Welsingham Drive, Newton Hall, Durham DH11 5SP (GB). SCHUBERT, Mark, A. [US/US]; 1636 Oak Bark Circle, Brunswick, OH 44212 (US). MYERS, John, P. [US/US]; 9650 Idlewood Drive, Brooklyn, OH 44144 (US).
- (74) Agents: FRASER, Stewart, A. et al.; Eveready Battery Company, Inc., 25225 Detroit Road, P.O. Box 450777, Westlake, OH 44145 (US).
- (81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- (88) Date of publication of the international search report:
25 September 2003
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/101852 A3

(54) Title: SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL CELLS

(57) Abstract: A copolymer of an ethylenically unsaturated carboxylic acid, e.g. acrylic or methacrylic acid, and an aromatic sulphonate or carboxylate, e.g. sodium styrenesulphonate, either alone or supported on a substrate, may be used as a separator for an electrochemical cell.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/18144
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M2/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WD 01 99214 A (RANDELL CHRISTOPHER FRED ;EVEREADY BATTERY INC (US)) 27 December 2001 (2001-12-27) page 24; claim 20 ---	1-23
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; ONOE, KOICHI ET AL: "Hydrophilic block copolymer-olefin polymer compositions and coatings and antistatic agents therefrom" retrieved from STN Database accession no. 134:132994 CA XP002249861 abstract & JP 2001 026695 A (JSR CO., LTD., JAPAN) 30 January 2001 (2001-01-30) --- -/--	1-23
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such contribution being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 July 2003		Date of mailing of the international search report 12/08/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-3040, Tx. 51 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Sánchez García, J.M.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/18144
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. .
A	DATABASE CA 'OnLine! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TANAKA, MASATO ET AL: "Manufacture of battery separators" retrieved from STN Database accession no. 129:151131 CA XP002249862 abstract & JP 10 208722 A (OJI PAPER CO., LTD., JAPAN) 7 August 1998 (1998-08-07)	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/18144

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0199214	A	27-12-2001	GB 2363899 A AU 7427101 A EP 1293001 A1 WO 0199214 A1	09-01-2002 02-01-2002 19-03-2003 27-12-2001
JP 2001026695	A	30-01-2001	NONE	
JP 10208722	A	07-08-1998	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 ランデル クリストファー エフ

イギリス ダーラム ディーエイチ 1 5 エスピー ニュートン ホール ウォルシンガム ドラ
イヴ 20

(72)発明者 シューバート マーク エイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 44212 ブランズウィック オーク バーク サークル 16
36

(72)発明者 マイアーズ ジョン ピー

アメリカ合衆国 オハイオ州 44144 ブルックリン アイドルウッド ドライヴ 9650

Fターム(参考) 5H021 BB09 BB12 CC04 EE02 EE03 EE06 EE15 EE18 EE20 HH01

HH10

5H032 AA01 AS03 BB05 BB10 CC01 CC06 EE04