

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3672925号
(P3672925)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl.⁷

F I

HO 1 M 2/14
B 2 9 C 73/04
HO 1 M 2/16
// B 2 9 C 65/08
B 2 9 K 105:04

HO 1 M 2/14
B 2 9 C 73/04
HO 1 M 2/16
B 2 9 C 65/08
B 2 9 K 105:04

P

請求項の数 12 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-518218
(86) (22) 出願日 平成7年12月6日(1995.12.6)
(65) 公表番号 特表平10-510393
(43) 公表日 平成10年10月6日(1998.10.6)
(86) 国際出願番号 PCT/EP1995/004772
(87) 国際公開番号 W01996/019014
(87) 国際公開日 平成8年6月20日(1996.6.20)
審査請求日 平成14年2月25日(2002.2.25)
(31) 優先権主張番号 P4446675.7
(32) 優先日 平成6年12月12日(1994.12.12)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者
ダラミック、インク、
ドイツ連邦共和国、2 2 8 4 4 ノルデル
シュテット、エルレンガング 3 1
(74) 代理人
弁理士 加藤 朝道
(72) 発明者
ベーンシュテット、ヴェルナー
ドイツ連邦共和国、2 4 5 5 8 ヘンシュ
テット-ウルツブルク、リンカテンヴェー
ク 1 3
(72) 発明者
イーメルス、クラウス ハイニンリッヒ
ドイツ連邦共和国、2 2 3 0 3 ハンブル
ク、メーアヴァインシュトラーセ 1 3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バッテリー・セパレータの補修法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蓄電池の多孔質セパレータの製造起因の欠陥箇所を補修する方法において、セパレータ生産中にイン・ラインで、補修材料を欠陥箇所に目的として施し、かくして、上記欠陥箇所を閉鎖するか、イン・ラインで欠陥箇所を個々に加熱し、かくして、溶接することを特徴とする方法。

【請求項 2】

補修材料として、分散媒体中に分散させたポリマーおよび/または樹脂を使用し、被覆後、分散媒体を気化させて除去することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸および/またはメタクリル酸エステルをベースとするポリマーおよび/または樹脂を使用することを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

補修材料として、重合可能な材料を使用し、欠陥箇所に施した後、重合させることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸および/またはメタクリル酸エステルをベースとする重合可能な材料を使用することを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

10

20

アクリラートモノマーとして、2 - フェノキシエチルアクリラートおよび/またはエポキシ化大豆油アクリラートを使用することを特徴とする請求項 4 ~ 5 の 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

更に熱開始および/または光開始のための重合開始剤を含む重合可能な材料を使用することを特徴とする請求項 4 ~ 6 の 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

補修材料として、熱溶融コンパウンド(ホット・メルト)を使用し、欠陥箇所塗布後、冷却によって硬化させることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

欠陥箇所を超音波によって個々に溶接することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 10】

セパレータが、熱可塑性合成樹脂からなることを特徴とする請求項 1 ~ 9 の 1 つに記載の方法。

【請求項 11】

セパレータが、PVC, ポリエチレン、ポリプロピレンまたはこれらの混合物からなり、場合によっては、充填剤を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

セパレータが、製品ロールの形であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 の 1 つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

[技術分野]

本発明は、バッテリー(蓄電池)・セパレータの欠陥箇所を補修する方法に関する。この方法は、欠陥箇所に対する補修材料の適切な被覆または欠陥箇所の個別的加熱を含む。

[背景技術]

バッテリー・セパレータは、電極板の間の直接的接触を阻止し、かくして、短絡を阻止するため、蓄電池に使用される。セパレータは、酸および酸化に対して安定な多孔質材料から製造され、この場合、気孔径は、膜を介するイオン流動を可能とするが、夾雑物および蓄電池極板から溶出した粒子の通過を阻止するよう選択する。

平均気孔径が約 10 ~ 30 μm のマクロ多孔質セパレータと、平均気孔径が 1 μm 以下のミクロ多孔質セパレータとを区別する。ミクロ多孔質セパレータの場合、気孔径が小さいため、粒子および夾雑物の侵入の危険性、即ち、短絡の危険性は、特に小さい。従って、ミクロ多孔質セパレータを装備した鉛蓄電池は、通常、長い寿命を有する。

30

セパレータは、一般に、差込形セパレータまたは袋形セパレータの形で使用される。差込形セパレータは、単品として製造され、セパレータ・メーカにおいて所要の高さおよび幅に截断される。上記セパレータは、比較的剛であり、バッテリーの製造時に、かかるものとして蓄電池極板の間に挿入される。袋形セパレータは、一般に、所望の幅のロールに巻いた製品として製造され、バッテリー・メーカにおいて始めて全自動プロセスで所定長さに切断され、袋に成形される。3 辺を閉じたこの袋は、蓄電池極板を受容するのに役立つ。

セパレータ製造時の問題点は、欠陥箇所、即ち、膜の気孔径よりも本質的に大きい径を有する穴の発生にある。このような欠陥箇所は、短絡の危険性を増大し、蓄電池の寿命を短縮する。なぜならば、夾雑物および電極板からの溶出粒子が、上記穴を介して容易に流出するからである。袋形セパレータの場合、短絡危険性が特に大きい。なぜならば、この場合、蓄電池極板から溶出した粒子が、開放状態の差込形セパレータの場合とは異なり、スラッジチャンバ内に落下せず、袋内に残存するからである。

40

差込形セパレータの場合、欠陥のある製品を問題なく選別できるが、製品ロールの場合には、検知された穴は、一般に、バッテリー・メーカにおいて截断後に欠陥部分を選別できるようマーキングによる標示を必要とする。選別に伴う経費をできる限り低くするため、バッテリー・メーカは、通常、製品ロールの単位長さ当りの最大数の欠陥箇所を指定する。この仕様を越える製品は、バッテリー・メーカによって受入れられず、従って、拒否される。

従って、単品のセパレータ製品の場合とは異なり、欠陥のある製品ロールの選別によって

50

、バッテリー・メーカーまたはセパレータ・メーカーには、有意の生産ロスに関連する著しい経費が生ずる。

フッ化カルボキシポリマーをベースとする無孔のイオン交換膜を補修する方法および手段は、ドイツ特許公開第4328954号および米国特許公開第4535112号から公知である。補修の場合、フッ化カルボキシポリマー溶液またはフッ化カルボキシポリマー/スルホンポリマー混合物溶液を損傷箇所に塗布し、次いで、溶剤を気化させる。塗布は、手作業で多層に行うのが好ましい。この場合、強く負荷される膜には、補足工程において、補強材料を設ける。上述の方法は、煩瑣であり、比較的高い温度および長い乾燥時間を必要とする。更に、膜の機械的負荷によって電解質セル内に生じた欠陥箇所の手作業による個々の補修が記載されているに過ぎない。

10

[発明の開示]

本発明の課題は、蓄電池の多孔質セパレータ、特に、袋形セパレータの製造のための製品ロールの製造起因の欠陥箇所を補修する方法を創成することにある。この方法は、欠陥箇所を迅速且つ恒久的に補修でき、セパレータの“イン・ライン”補修に適していなければならない。

この方法によって形成された補修箇所は、高い耐酸性と、良好な付着性と、良好な可撓性とを有していなければならない。更に、使用する補修材料は、慣用のセパレータ材料に適合しなければならず、即ち、例えば、セパレータを損傷する溶剤を含んでいてはならない。

この課題は、補修すべき箇所に適切な補修材料を施すか、補修すべき箇所を個々に加熱し、この際、場合によっては、同時に圧縮する方法によって解決される。

20

[発明の実施の形態]

補修材料としては、ポリマー分散体および樹脂分散体が特に好適であり、この場合、上記分散体を薄層としてセパレータリボン上に施（被覆）し、欠陥箇所の被覆後、分散媒体を気化させてフィルムを形成する。溶剤気化後のフィルム厚が、0.01~0.1mmであれば好ましい。これには、セパレータに良好に付着する可撓性で耐酸性のフィルムを形成するすべてのポリマー分散体および樹脂分散体が適する。分散体の与件は、個々の事例について、実験的に、例えば、補修したセパレータを3%熱硫酸中に浸漬し、次いで、補修した欠陥箇所の範囲における屈曲実験（約180°の折曲）によって容易に求めることができる。次いで、被覆層の付着性を判断する。この処理において、フィルムがセパレータ表面から外れてはならない。アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸および/またはメタクリル酸エステルをベースとするポリマー分散体および樹脂分散体が好ましい。アクリル樹脂分散体（例えば、プリマールHA-8, Rohm社、在フランクフルト）、ポリアクリル酸エステル分散体とアクリル樹脂分散体の混合物（例えば、2重量部のアクロナール30D（アクリル酸メチルエステル、BASF）と1重量部のプリマールHA-16との混合物）およびアクリル酸エステル分散体と塩化ビニリデンとベースとするコポリマー分散体との混合物（例えば、1重量部のアクロナール30Dと1重量部のジオファン233D（BASF）との混合物）が好ましい。

30

例えば、噴霧塗布の場合に、加工作業を容易化するため、分散体またはその混合物を、好ましくは、分散体1重量部当り2重量部の割合の適切な溶剤で希釈できる。好ましい溶剤は水である。かくして、分散体の粘度をほぼ任意に調節できる。

40

補修箇所の外観を改善するため、市販のピグメント（例えば、カーボンブラックまたは二酸化チタン）を付加して分散体をセパレータ材料の色調に適合させることができる。目視検査または光電式検査において補修箇所がもはや透明に見えることのないよう、分散体を着色するのが好ましい。

補修材料としては、更に、薄層としてセパレータリボン上に被覆し、欠陥箇所の被覆後に重合させる重合可能な材料、例えば、液状アクリレート（acrylate）モノマー、アクリレートオリゴマーおよびこれらの混合物が適する。重合層の厚さが、0.01~0.1mmであれば好ましい。これには、重合後にセパレータに良好に付着する可撓性で耐酸性のフィルムを形成するすべてのモノマーおよびオリゴマーが適する。この場合も、材料の与件

50

は、個々の事例について、上述の如く、実験的に容易に求めることができる。アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸および/またはメタクリル酸エステルをベースとする重合可能な材料が好ましい。2 - フェノキシアクリラートモノマー（例えば、サルトマー 339, Cray社、在テニスブリスト）、エポキシ化大豆油アクリラート (epoxidized soya bean oil-acrylate) オリゴマー（例えば、クレイノール 111, Cray社）、2 - フェノキシアクリラートモノマーとエポキシ化大豆油アクリラートオリゴマーとの混合物、特に、重量比 1 : 1 ~ 1 : 9 のかかる混合物（例えば、1 重量部のサルトマー 339 と 1 または 9 重量部のクレイノール 111 との混合物）、ウレタンアクリラートオリゴマー（例えば、ホトマー 6162, Akcros社、在ジューグブルグ）と 2 - フェノキシアクリラートモノマーとの混合物、特に、比 1 : 1 ~ 1 : 9 のかかる混合物（例えば、1 または 9 重量部のホトマー 6162 と 1 重量部のサルトマー 339 との混合物）、エポキシ化大豆油アクリラートオリゴマーとウレタンアクリラートオリゴマーとの混合物、特に、比 1 : 2 ~ 1 : 3 の混合物（例えば、1 重量部のクレイノール 111 と 2 または 3 重量部のホトマー 6162 との混合物）およびエポキシアクリラート（例えば、ホトマー 3005, Akcros社）が特に好ましい。

10

例えば、噴霧塗布の場合に、処理作業を容易化するため、重合可能な材料またはその混合物を、好ましくは、重合可能な材料 1 重量部当り最大 2 重量部の割合の適切な溶剤で希釈できる。好ましい溶剤は、エチルアルコールおよびイソプロピルアルコールである。一般に、重合前に溶剤を気化させる。特に好適な材料比は、1 : 2 : 3 または 1 : 2 : 4（重量部）のエポキシ化大豆油アクリラートオリゴマー（例えば、クレイノール 111）/ウレタンアクリラートオリゴマー（例えば、ホトマー 6162）/イソプロピルアルコール混合物である。

20

分散体と同様、好ましくは、補修箇所がもはや透明には見えないよう、重合可能な材料をセパレータの色調に適合させることができる。しかしながら、この場合、ケース・バイ・ケースで、セパレータに対する付着、フィルム形成および硬化時間が、無色の材料に比して不利に影響されることがある。

重合は、光、電子照射、熱、水分または空気供給によって開始できる。この場合、熱および光による開始が好ましい。混合物は、適切な重合開始剤（特に、熱開始剤または光開始剤）と混合するのが好ましい。特に好ましい実施例の場合、混合物は、更に、共開始剤を含む。光開始剤としては、イソプロピルチオキサントンが好ましく、共開始剤としては、4 - (ジメチルアミノ)安息香酸エチルが好ましい。

30

上述の補修材料は、すべての適切な方法（例えば、噴霧、カレンダーリングまたは塗布）によって補修箇所に被覆できる。補修材料を非接触で被覆できる方法（例えば、噴霧）が好ましい。

本発明に係る方法の別の実施例の場合、補修箇所に熱溶融コンパウンド（ホット・メルト）を被覆する。ポリエチレン・ベースのホット・メルトが好ましい。加熱された押し棒で補修箇所に上記ホット・メルトを押し付け、次いで、補修材料の冷却によってホット・メルトを硬化させる。この目的に特に好ましい材料は、PKL社（在リンニヒ）からスメルタン 52 - 068 なる名称で市販されている。ホット・メルトの粘度、可撓性および接着挙動は、材料の分子量の選択によって制御できる。

40

補修材料の被覆の外に、個々に加熱、溶接して欠陥箇所を排除できる。これには、超音波が特に好適である。欠陥箇所の溶接を加速するため、溶接中、補修すべき箇所を軽く押圧するのが好ましい。

本発明に係る方法は、熱可塑性合成樹脂（例えば、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはこれらの混合物）からなり、場合によっては、充填剤を含むマクロ多孔質セパレータおよびミクロ多孔質セパレータの補修に特に好適である。

補修箇所は、高い可塑性を有し、本発明に係る方法にもとづき補修したセパレータは、問題なく袋に加工できる。これは、特に、重要な範囲（例えば、袋の下縁の折り目または袋の溶接範囲）に 1 つまたは複数の補修箇所があるようなセパレータにも当てはまる。補修箇所は、折畳時にも溶接時にも問題を生ずることはない。

50

バッテリー・セパレータは、一般に、隆起した補強リブを有する。リブの脚範囲は、セパレータ補修時に別の問題範囲をなす。なぜならば、この範囲には、特に大きい機械的負荷が生ずるからである。この場合も、本発明に係る方法によって、すべてのバリエーションにおいて、欠陥箇所の確実に恒久的な補修が可能である。

使用した補修材料は、セパレータ表面に十分に付着し、補修したセパレータから作製した袋形セパレータは、その耐酸性、機械的強度および付着性に関して、非補修材料から作製した袋形セパレータとあらゆる点で一致する。

蓄電池の内部抵抗に対する補修箇所の影響は、無視できる程度に小さい。それぞれ $24\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ または $2 \times 12\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ の面積および 60 m^2 のセパレータ抵抗を有する6つのセパレータ袋を含むセルの場合、セパレータは、セルの内部抵抗に 0.180 m を加える。 9 cm^2 の補修箇所は、セパレータに起因する内部抵抗を 0.18081 m に増加し、これは、DIN 43539 - 02にもとづき実施したバッテリーの冷始動スタート (cold-start) 試験において、典型的な 9.3000 V (30 sec 値) から 9.2998 V への電圧減少 (計算値) に相当する。

従って、本発明に係る補修法によって、欠陥のある製品ロールの選別に起因する生産ロスおよび欠陥材料の不完全な選別に起因するバッテリーの故障は、有意な不利さが生じることなく簡単且つ有効に回避できる。

本方法は、セパレータリボン生産時に“イン・ライン”補修に適する。この場合、補修に必要な経費は、欠陥箇所のマーキング経費よりも多いことは殆どない。一般に、恒久的補修には、欠陥箇所に補修材料を1回被覆すれば十分である。欠陥箇所の検知は、先行技術から公知の態様で行う。

実施例を参照して、以下に、本発明を詳細に説明する。

[発明を実施するための最良の形態]

実施例 1

2 - フェノキシエチルアクリレート (2-phenoxyethylacrylate) 10 g をイソプロピルチオキサントン (光開始剤) 0.05 g および 4 - (ジメチルアミノ)安息香酸エチル (共開始剤) 0.10 g と混合した。電磁弁制御機構および広いスリットノズルを有し高圧空気で運転される実験用噴霧装置 (テージェット 650017, Spraying System 社、在ハンブルグ) によって、充填剤を含むポリエチレンからなるセパレータの径 0.3 mm の穴に上記溶液を噴霧した。UVランプ ($180 \sim 450\text{ nm}$, 出力 3 kV , IST管 MCXタイプ) 下でフィルムを 5 sec 硬化させた。硬化したフィルムは、穴を完全に閉鎖し、極めて可撓性であり、セパレータ上に極めて強く付着した。37% 硫酸中で 80 において1週間にわたって補修箇所を処理した後、補修箇所は変化を示さなかった。

実施例 2

実施例 1 を反復した。但し、2 - フェノキシエチルアクリレートの代わりに、同量の大豆油 (soya bean oil) アクリレートを使用した。混合物の比較的高い粘度にもとづき、溶液を穴に塗布した。実験条件および実験結果は、実施例 1 のそれに対応した。

実施例 3

実施例 1 を反復した。但し、2 - フェノキシエチルアクリレートの代わりに、等量の 2 - フェノキシエチルアクリレートとエポキシ化大豆油アクリレートとの混合物を使用した。混合物は、比較的低い粘度を有し、セパレータ上に噴霧できた。実験結果は、実施例 1 に対応した。

実施例 4

実施例 1 を反復した。但し、2 - フェノキシエチルアクリレートの代わりに、イソプロピルアルコールにエポキシ化大豆油アクリレートを溶解した溶液 (1 : 1) を使用した。UVランプで照射する前に、温風ファンで約1分間ブローして溶剤を気化させた。残余の実験条件および実験結果は、実施例に対応した。

実施例 5

1部のアクロナール (商標) 30D (アクリレート分散体, BASF) と、1部のジオフ

10

20

30

40

50

ァン(商標)233D(塩化ビニリデン/アクリラート分散体, BASF)と、2部の水とからなる混合物を、充填剤を含むポリエチレンからなるセパレータの径0.3mmの穴に噴霧した。100の空気循環炉内で5分間乾燥して、穴を完全に被う付着性が良く可撓性の閉じたフィルムを形成した。このフィルムは、37%硫酸中で80において1週間処理した後、何らの変化も示さなかった。

実施例6

150に加熱したホット・メルト(スメルタン52-068, PKL)を、平坦な押し棒面の中心に深さ約1.5~2.0mmの円形ポアを有する同じく150に加熱した押し棒に塗布した。可塑性のホット・メルトを含む押し棒をセパレータリボンの欠陥箇所に押付け、手で加える圧力によって可塑性で粘稠なホット・メルトを穴に圧入した。数時間後、ホット・メルトは硬化し、穴は、栓状のホット・メルトによって恒久的に閉鎖された。硬化した過剰のホット・メルトは、冷却後、わざわざ除去する必要はなかった。

10

実施例7

超音波使用による穴の溶接のため、KLN社のシステム585超音波発生器および超音波ヘッド、機器型式250/707を使用した。型式名称Sol908(40kHz)のソノトロード(Sonotrode)を使用した。

充填剤を含むポリエチレンからなる厚さ0.25mmのセパレータの穴のある箇所にソノトロードを押付けた。穴の径は、約0.3mmであった。溶接すべきセパレータ材料に若干の圧力を加えて溶接を促進するため、鉄床とソノトロードとの間の間隔を0.20mmに調節した。ソノトロードの機械的振動エネルギーによって、セパレータの当該箇所を加熱し、加えた圧力にもとづき、加熱されたセパレータの塑性変形可能な材料によって穴を溶接した。照明ボックス上のセパレータを肉眼で調べた結果、穴が閉鎖されていることが判明した。

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

B 2 9 L 31:34

F I

B 2 9 L 31:34

(72)発明者 ルホッフ、ユルゲン

ドイツ連邦共和国、2 2 8 4 8 ノルデルシュテット、ヘルマン - レンス - ヴェーク 2 0

(72)発明者 クライ、ハンス - ヨアヒム

ドイツ連邦共和国、2 4 5 5 8 ヘンシュテット - ウルツブルク、ウゼドーマー シュトラーセ
3 8

(72)発明者 フィッシャー、カルステン

ドイツ連邦共和国、2 2 3 3 9 ハンブルク、ブロームベールヴェーク 7 9

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開昭58 - 087286 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 2/14