

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年12月29日 (29.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/124895 A1

(51) 国際特許分類: H01M 2/16, 6/06

(TANO, Eiji) [JP/JP]; 〒5731196 大阪府枚方市中宮本町1-5-605 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/010763

(22) 国際出願日: 2005年6月13日 (13.06.2005)

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-179327 2004年6月17日 (17.06.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP). 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原田 敏充 (HARADA, Toshimitsu) [JP/JP]; 〒7028601 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号株式会社クラレ内 Okayama (JP). 凧比佐志 (NAGI, Hisashi) [JP/JP]; 〒7028601 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号株式会社クラレ内 Okayama (JP). 川井 弘之 (KAWAI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒5308611 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号株式会社クラレ内 Osaka (JP). 和田 誠司 (WADA, Seiji) [JP/JP]; 〒5760021 大阪府交野市妙見坂7-12-29 Osaka (JP). 田野 英二

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEPARATOR FOR BATTERY AND ALKALINE BATTERY

(54) 発明の名称: 電池用セパレータ及びアルカリ電池

(57) Abstract: A separator for an alkaline battery comprising a wet-laid nonwoven fabric comprising an alkali-resistant fiber, and a carboxyl-containing crosslinking highly water-absorptive polymeric compound which has been adhered at 5.0 to 45.0 g/m² to the fabric and has been crosslinked. A silicate compound has been added to the crosslinking highly water-absorptive polymeric compound so that the silicate compound is contained in an amount of 1.0 x 10⁻⁴ to 10 mg/cm² per unit area of the separator. The separator for an alkaline battery having the above constitution can enhance the absorption of an electrolysis solution, can hold the electrolysis solution for a long period of time, has low electrical resistance in itself, can suppress the growth of dendrite, can prevent shortcircuiting derived from the formed dendrite, and further can suppress the thickness after electrolysis solution absorption, can increase the volume of a negative electrode agent, can withstand drop impact, and is less likely to undergo oxidation degradation in an alkaline battery. The separator for an alkaline battery is used to constitute an alkaline primary battery.

(57) 要約: 本発明の電池用セパレータは、耐アルカリ性繊維を含む湿式不織布に、カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物を5.0~45.0 g/m²付着させ、架橋させてなるアルカリ電池用セパレータであって、該架橋型高吸水性高分子化合物中に、ケイ酸塩化合物をセパレータ単位面積当りに1.0 x 10⁻⁴~10 mg/cm²含むように添加することにより、電解液の吸液性を高め、電解液を長時間保持し、且つセパレータ自体の電気抵抗も小さく、さらにデンドライトの成長を抑制し、発生したデンドライトによる短絡を防止し、さらには、電解液吸液後の厚さを抑制し、負極剤の容量を増やすことができ、落下衝撃にも耐え得ることができ、アルカリ乾電池中での酸化劣化を受け難い電池用セパレータであり、該電池用セパレータを用いてアルカリ一次電池を構成する。

WO 2005/124895 A1

明 細 書

電池用セパレータ及びアルカリ電池

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリマンガン電池、水銀電池、酸化銀電池、空気亜鉛電池等のアルカリ一次電池に好適な電池用セパレータ、及び該電池用セパレータを具備してなるアルカリ一次電池に関する。さらに詳しくは、耐アルカリ性繊維を含む湿式不織布に、特定のケイ酸塩化合物を含有する架橋型高吸水性高分子化合物を付着させ、架橋させてなる、アルカリ一次電池用セパレータ、及び該電池用セパレータを具備してなるアルカリ一次電池に関する。

背景技術

[0002] 一般にアルカリ一次電池には、正極活物質と負極活物質を隔離するためのセパレータが用いられている。このセパレータには

1. 前記正極活物質と負極活物質の内部短絡を防止すること、
2. 十分な起電反応を生じさせるために高い電解液吸液性を有し、イオン伝導性が良好で電気抵抗が低いこと、
3. 電池内部に組込まれた際の占有率が小さく、正極活物質・負極活物質等の量を増やせる(電池使用可能時間を長くできる)こと、
4. 電池内部に組み込まれた際、電池の搬送や携帯時に振動・落下による衝撃によってセパレータ自体が座屈せず、内部短絡を引き起こさないこと、

などの様々な性能が要求される。

上記の性能を達成すべく、耐薬品性、親水性、機械的性能等に優れるポリビニルアルコール系繊維を用い、さらに電解液吸液性等を高めるためにセルロース系繊維等を併用した電池用セパレータが提案されている(特許文献1参照)。

しかしながら、電解液中での水素の発生を抑えるために負極を構成する亜鉛に添加されているアルミニウム成分の作用によって、針状の酸化亜鉛が析出するいわゆるデンドライトに起因した短絡が生じて電圧の異常低下を引き起こし、結果として電池寿命が短くなるという問題がある。

また、従来のアルカリマンガン電池の正極合剤として使用される二酸化マンガんと黒鉛の混合物は、高温保存下ではアルカリマンガン電池用セパレータと正極合剤との接触面に存在するセルロース繊維を酸化劣化させ、その結果、正極容量が低下し電池性能が低下するという問題もある。

[0003] 一方、近年の各種デジタル機器の急速な普及、高機能化により、アルカリ電池にはより一層の電池特性の改善が求められている。これら電池が使用される機器の負荷電力は次第に大きくなり、強負荷放電性能に優れる電池が要望されている。そこで、正極活物質として二酸化マンガんにオキシ水酸化ニッケルを混合し、強負荷放電特性を向上させたアルカリ電池も実用化されている。しかし、オキシ水酸化ニッケルは、二酸化マンガンよりも酸化力が強いので、上記アルカリ電池用セパレータでは、正極合剤との接触面に存在するセルロース繊維が非常に速く酸化劣化し、強負荷電池性能が低下する問題が指摘されている。

[0004] また、正極活物質と負極活物質との内部短絡を防止するために、耐アルカリ性繊維として、ポリビニルアルコール系繊維とセルロース系繊維を叩解し、繊維密度の高い緻密層と密度の低い保液層(粗層)を組み合わせた二層構造の電池用セパレータが提案されている(特許文献2参照)。しかしながら、良好な吸液性能と内部短絡防止機能を両立させるのは難しく、デンドライトによる短絡を防止するために緻密層の比率を多くすると吸液量が少なくなり、液切れによる内部短絡が生じて電池寿命が短くなるという問題がある。また緻密層にセルロース繊維の高叩解品を使用するとセパレータ自体のコシが低下するために、電池の搬送や携帯時における振動・落下の衝撃によってセパレータ自体が座屈し、内部短絡を生じてしまう事象も発生する。

さらに、正極活物質に使用されている二酸化マンガンの接触面に存在するセルロース繊維が酸化劣化を受け、電池寿命が短くなる問題があり、当然オキシ水酸化ニッケルを混合した正極合剤を使用した高性能(強負荷放電特性に優れる)電池内では、さらに速くセルロース繊維が酸化劣化し、強負荷放電性能が低下する問題がある。

[0005] 一方、内部短絡を防止するために耐アルカリ性繊維とセルロース繊維を併用した紙または不織布と、セロハンフィルムを併用したものが採用されている。しかし該セパレ

ータは吸液性能に劣り、吸液量を確保するには紙基材を多くする必要がある。そのため、電池内部でのセパレータの占有率が増え、正極・負極活物質の量が制限され、さらにセロハンフィルムを使用すること、及び紙基材を多くしたことによって極間距離が長くなり内部抵抗の上昇を招き、結果的に大容量の放電性能が得られなくなるという問題がある。

[0006] また、耐アルカリ性繊維を用いた紙基材に吸液性能を増やすために、架橋型高吸水高分子を $0.5 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$ 含浸・塗布した電池用セパレータが提案されている(特許文献3～5参照)が、かかるセパレータもデンドライトの成長を抑制できないため、デンドライトによる短絡を高度に防止することは難しく、内部短絡を生じてしまうという問題がある。

[0007] 一方、ゲル状電解液からなる負極合剤中にケイ素元素を含む化合物を特定量含有させたアルカリ電池が提案されている(特許文献6参照)が、放電特性(3.9Ω で1日に5分間放電させ、 60°C で1ヶ月保存後の放電試験)は満足するものの、落下時にセパレータ自体の座屈が確認され、内部短絡を生じる問題や、従来のアルカリ電池に使用されている二酸化マンガんと黒鉛を主成分とする正極合剤および、さらに二酸化マンガんに酸化力の強いオキシ水酸化ニッケルを使用した高性能(強負荷放電特性に優れる)電池の正極合剤に接触する面におけるセルローズ繊維が酸化劣化することで空隙が大きくなり、内部短絡が発生したり、正極容量が低下して電池性能が低下するといった問題がある。

[0008] 特許文献1:特開平6-163024号公報
特許文献2:特開平10-92411号公報
特許文献3:特開昭57-105957号公報
特許文献4:特開昭57-105958号公報
特許文献5:特開平2-078150号公報
特許文献6:特開平9-035720号公報
発明の開示

[0009] 本発明は、上記のような現状に鑑み、電解液の吸液性を高め、電解液を長時間保持でき、正極合剤に使用されている二酸化マンガ人やオキシ水酸化ニッケル混合物

からの酸化劣化を受け難く、さらに負極におけるデンドライトの成長を抑制することで内部短絡を防止し、且つセパレータ自身の電気抵抗も低く、さらには電解液吸液後の厚さを抑制し、正極合剤および負極合剤の容量を増やすことを可能としたアルカリ電池用セパレータを提供することを目的とする。さらに、本発明の目的は、電池の搬送や携帯時の振動・落下による衝撃を受けても内部短絡を防止できるアルカリ一次電池、特に円筒型アルカリ一次電池を提供することにある。

[0010] 上記目的を達成すべく、本発明者らは鋭意検討を重ねた。その結果、耐アルカリ性繊維を用いた湿式不織布に対し、ケイ酸塩化合物をセパレータ単位面積当りに $1.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ 含むように添加したカルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物を特定量塗布・含浸し、架橋させてなるセパレータを用いると、電解液を吸液・膨潤させ、不織布の細孔を詰めるとともに高吸液性能を長時間保持することが可能であり、且つ、正極活物質である二酸化マンガンや、強酸化剤であるオキシ水酸化ニッケル混合物による酸化劣化を受け難く、さらにデンドライトの成長を抑制するとともにデンドライトによる短絡を高度に防止し、且つ落下衝撃性にも耐え得ることができると見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明は、耐アルカリ性繊維を含む湿式不織布に、カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物を $5.0 \sim 45.0 \text{ g/m}^2$ 付着させ、架橋させてなるアルカリ電池用セパレータであって、該架橋型高吸水性高分子化合物中に、ケイ酸塩化合物をセパレータ単位面積当りに $1.0 \times 10^{-4} \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ 含むように添加したことを特徴とするアルカリ電池用セパレータである。

[0012] 本発明によれば、電解液の吸液性を高め、電解液を長時間保持でき、正極合剤による酸化劣化を受け難く、さらにデンドライトの成長を抑制することで内部短絡を防止し、セパレータ自身の電気抵抗も低く、電解液吸液後の厚さを抑制することで電池内の正・負極合剤の容量も増やすことを可能とした電池セパレータを得ることができる。また、該セパレータを具備することにより、搬送や携帯時の振動・落下に対する衝撃に耐え得るアルカリ電池を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において使用する架橋型高吸水性高分子化合物は、分子内、または末端にカルボキシル基を有するものであり、且つ架橋型の高分子であって、耐アルカリ性に優れるものであれば、いずれも使用できる。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸塩、ポリイタコン酸、ポリイタコン酸塩、ポリマレイン酸、ポリマレイン酸塩、ポリクロトン酸、ポリクロトン酸塩、無水マレイン酸共重合体(インブチル-無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル-無水マレイン酸共重合体)等が好適に使用できる。また、上記ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸塩、ポリイタコン酸塩、ポリクロトン酸塩としては、ナトリウム塩に限定されるわけではなく、カリウム塩、リチウム塩などを採用することができるが、中でもカリウム塩が好適に使用される。これらの中でも、特にポリアクリル酸カリウム塩や無水マレイン酸共重合体は、不織布への含浸・塗布工程通過性、及び電池セパレータでの遮蔽性と高吸液性能の点から好適に使用できる。

[0014] 上記架橋型高吸水性高分子化合物の分子量は、特に制限するものではないが、平均分子量としては1,000~1,000,000の範囲のものが好ましく使用され、粘性を有する溶液の取り扱い、及び不織布への含浸・塗布工程を考慮して、5,000~800,000のものがより好ましく使用され、10,000~500,000のものがさらに好ましく使用される。

[0015] また、架橋剤としては、グリセロールポリグリシジルエーテルに代表される水溶性エポキシ樹脂やポリエチレンイミン等が挙げられる。これらの架橋剤を上記のカルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物に添加して、加熱等により、該架橋型高吸水性高分子化合物を架橋させることができる。

[0016] 上記架橋剤の分子量は、特に制限されるものではないが、20,000以下のものが好ましく使用され、15,000以下のものがより好ましく使用される。分子量が20,000を越えると粘度が高くなり、取り扱い性が困難になる。また、架橋剤の使用量は特に制限されるものではないが、例えば、架橋型高吸水性高分子化合物として水溶性が

リアクリル酸(分子量が200,000~300,000)を使用する場合、架橋型高吸水性高分子化合物に対して、架橋剤を0.01~30質量%、より好ましくは0.01~15質量%で使用することが望ましい。架橋剤の添加量が0.01質量%未満の場合は、架橋型高吸水性高分子化合物が十分に架橋されない場合がある。また架橋には30質量%程度で十分であり、30質量%を越えて添加する必要はない。

- [0017] 本発明の電池用セパレータに使用する不織布としては、耐アルカリ性に優れた合成繊維、及び/又はフィブリル化可能な耐アルカリ性セルロース繊維を用いて、湿式法にて抄造された不織布が好適である。耐アルカリ性に優れる合成繊維としては、ポリビニルアルコール系繊維、エチレン-ビニルアルコール系共重合体繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維、ポリアミド繊維、ポリプロピレン/ポリエチレン複合繊維、ポリプロピレン/エチレン-ビニルアルコール系共重合体複合繊維、ポリアミド/変性ポリアミド複合繊維から選択された1種又は複数のもを使用することができる。中でも電解液との親和性(濡れ性)に優れるポリビニルアルコール系繊維を主体繊維、バインダー繊維に使用することが望ましい。
- [0018] 該ポリビニルアルコール系繊維を主体繊維として使用する場合には、水中溶解温度90℃以上、特に100℃以上の繊維が好ましい。具体的には平均重合度1000~5000、鹼化度95モル%以上のビニルアルコール系ポリマーからなる繊維が好適に挙げられる。該ビニルアルコール系ポリマーは他の共重合成分により共重合されていてもよいが、耐水性等の点から共重合量は20モル%以下、特に10モル%以下であるのが好ましい。また、アセタール化等の処理が施されていることが望ましい。
- [0019] 該ポリビニルアルコール系繊維は、ビニルアルコール系ポリマーのみから構成されている必要はなく、他のポリマーを含んでいても構わないし、他のポリマーとの複合紡糸繊維、混合紡糸繊維(海島繊維)であっても構わない。電解液吸液性等の点からはビニルアルコール系ポリマーを30質量%以上、特に50質量%以上、さらには80質量%以上含むポリビニルアルコール繊維を用いることが好ましい。該繊維の繊度は、セパレート性、薄型化の点から3.3dtex以下、特に1.5dtex以下であるのが好ましく、抄紙性の点から0.01dtex以上、さらに0.07dtex以上であるのが好ましい。繊維長は単繊維繊度に応じて適宜設定すればよいが、抄紙性等の点から繊維長0.

5～10mm、特に1～5mmとするのが好ましい。

[0020] 本発明の電池用セパレータを構成する不織布に使用するフィブリル化可能な耐アルカリ性セルロース繊維としては、レーヨン繊維(ポリノジックレーヨン繊維、有機溶剤系セルロース繊維を含む)、アセテート系繊維、マーセル化天然パルプ(木材パルプ、コットンリントールパルプ、麻パルプ等)が挙げられる。これらフィブリル化可能な耐アルカリ性セルロース繊維の1種または2種以上を水に分散させ、ビーター、ディスクリファイナーまたは高速叩解機等の製紙用叩解機で所定の濾水度まで叩解して使用することができる。フィブリル化可能な耐アルカリ性セルロース繊維を用いる場合は、叩解の程度が濾水度(CSF)の値で0～700ml、好ましくは、0～550mlの範囲とし、該フィブリル化可能な耐アルカリ性セルロース繊維の配合量を0～70質量%の範囲、好ましくは20～60質量%の範囲とすることが望ましい。70質量%を越えて耐アルカリ性セルロース繊維を含有すると、セパレータのコシ強力が弱くなり、電池の搬送や携帯時に振動・落下による衝撃によってセパレータ自体が座屈し、内部短絡を生じる恐れがある。なお、ここでいう濾水度とは、CSF(カナダ標準形濾水度、Canadian Standard Freeness)で、JIS P 8121に規定のカナダ標準形の方法で測定した値である。

また、耐アルカリ性セルロース繊維を用いない場合としては、耐アルカリ性合成繊維として例えば、繭形断面、扁平断面、若しくは丸形断面を有するポリビニルアルコール系繊維の0.6dtex以下を用いるのが好ましく、ポリビニルアルコール系繊維を叩解し、細繊維度化して使用することや、ポリビニルアルコール系扁平断面繊維を叩解せずに使用することも可能である。

[0021] 本発明に用いるバインダーとしては、耐アルカリ性、電解液吸液性の点からポリビニルアルコール系バインダーが用いられる。形態としては、繊維状、粉末状、溶液状のものがあるが、湿式抄造によってセパレータを抄造する場合は、繊維状バインダーが好ましい。繊維状バインダーを用いた場合は、乾燥前の持ち込み水分をコントロールすることにより、バインダーを完全に溶解させず、繊維形態を残したままバインダー繊維と主体繊維との交点のみを点接着させることができるため、電解液吸液性の低下、電池内部抵抗の上昇を招くことなくセパレータの強力を保持することができるので、

繊維状バインダーを使用するのが好ましい。

繊維状バインダーとして、ポリビニルアルコール系バインダー繊維を用いる場合、その水中溶解温度としては、60～90℃が好ましく、さらに好ましくは、70～90℃である。また平均重合度は500～3000程度、鹼化度97～99モル%のポリビニルアルコール系ポリマーから構成された繊維が好適に使用される。勿論、他のポリマーとの複合紡糸繊維、混合紡糸繊維(海島繊維)であっても構わない。電解液吸液性、機械的性能等の点からはビニルアルコール系ポリマーを30質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上、特に80質量%以上含むポリビニルアルコール系バインダー繊維を用いることが好ましい。繊維度は、水分散性、他成分との接着性、ポアサイズ等の点から0.01～3dtex程度であるのが好ましく、繊維長は、1～5mm程度であるのが好ましい。勿論、上記繊維以外の他の繊維を配合しても構わない。またバインダー繊維の配合量は、5～30質量%が望ましい。バインダーの配合量が5質量%未満の場合は、電池組立工程に必要なセパレータの引張強力が得られなかったり、架橋型高吸水性高分子化合物を塗布・含浸工程時の湿強力が保持されず、塗布・含浸工程通過性が困難になる。また30質量%を越える場合には、電解液吸液性が劣る点、及び不織布内の繊維間の細孔を塞ぐため電気抵抗を上昇させる点で望ましくない。

[0022] 次に本発明の電池用セパレータに使用する不織布の製造方法について説明する。上記した耐アルカリ性合成繊維及び／又はフィブリル化可能な耐アルカリ性セルロース繊維を所定の濾水度に叩解し、これに耐アルカリ性繊維、及びポリビニルアルコール系繊維バインダーを添加混合して原料としたものを用いて、湿式法にて不織布化することにより本発明の電池用セパレータに使用する不織布が得られる。湿式法での不織布化については特に限定されないが、例えば一般の湿式抄紙機を用いることにより効率的に所望の不織布を製造できる。用いる抄き網としては、円網、短網、及び長網等が挙げられ、通常の抄紙方法で抄紙することができる。また場合によっては、異種の網を組み合せ、抄紙しても構わない。

その後、湿式法にて得られた不織布を接触型(ヤンキー型)乾燥機で乾燥させ、本発明の電池用セパレータに使用する不織布を得る。

[0023] 次いで得られた不織布に、架橋型高吸水性高分子化合物を5.0～45.0g/m²、

好ましくは $8.0 \sim 35.0 \text{ g/m}^2$ の範囲で付着するように塗布または含浸する。該架橋型高吸水性高分子化合物の付着量が 5.0 g/m^2 未満であると、針状のデンドライトによる内部短絡を十分防止できなくなる。逆に架橋型高吸水性高分子化合物の付着量が 45.0 g/m^2 を越えると、セパレータ自体のインピーダンス(抵抗値)が高くなり、電池性能が劣る。また電池性能電解液吸液後のセパレータが厚くなり、電池内部でのセパレータの占有率が多くなるため、正・負極剤の容量が制限されることとなり重放電の放電性能が得られなくなる。

また、このときに、架橋型高吸水性高分子化合物中に対し、ケイ酸塩化合物をセパレータ単位面積当たり $1.0 \times 10^{-4} \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ の範囲で含まれるように添加する。該ケイ酸塩化合物を架橋型高吸水性高分子化合物内に上記した量添加することで、ケイ酸塩化合物が適度な分子間でのネットワーク構造を形成し、これによりデンドライトによる短絡を高度に防止するだけでなく、電池の搬送や携帯時の振動・落下に対する耐衝撃性が大きく向上する。

ケイ酸塩化合物の添加量が $1.0 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^2$ 未満では、針状のデンドライトの抑制効果は少なく、逆に 10 mg/cm^2 を越えて架橋型高吸水性高分子化合物内に添加した場合、粘度が急激に上昇するとともにケイ酸塩化合物が凝集して沈殿物となり、不織布への塗布・含浸工程時に均一に付与することが困難となる。また放電容量が低下してしまい、維持電圧も低下する場合がある。デンドライト抑制および耐衝撃性向上の点からケイ酸塩化合物の添加量は、 $5.0 \times 10^{-3} \sim 5 \text{ mg/cm}^2$ が好ましく、より好ましくは $5.0 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ mg/cm}^2$ である。

- [0024] 本発明に使用するケイ酸塩化合物としては、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カルシウムやケイ酸マグネシウム等のケイ酸塩が挙げられ、粉末であってもよいし液体でも構わない。中でも特にケイ酸カリウムが好適に使用される。
- [0025] 該架橋型高吸水性高分子化合物の付与方法は、湿式法によって得られた不織布に含浸または塗布すればよく、特にその方法に制限されるものではない。塗布方法としては、ローラー転写(ロールコート)、エアナイフコート、ブレードコート等の種々の方法があるが、特に制限されない。
- [0026] 次に乾燥工程、及びキュアリング工程について説明する。乾燥工程に使用する乾

燥機は接触型乾燥機(ヤンキー型、多筒式乾燥機等)、非接触型乾燥機(熱風スルー乾燥機、オープン乾燥機、電熱(赤外線))等いずれの乾燥機でも使用することができる。

接触型乾燥機にて乾燥する場合は、乾燥機表面に架橋型高吸水性高分子化合物を塗布した層を接触させて乾燥させることが好ましい。また、非接触型乾燥機を使用する場合も同様に架橋型高吸水性高分子化合物を塗布した層の側に熱源を設置するのが好ましい。例えば、熱風スルー乾燥機の場合であれば、熱風の当る面が架橋型高吸水性高分子化合物を塗布した層であるのが好ましい。

キュアリング工程において、熱処理する機器は、上記乾燥工程と同様に接触型乾燥機、非接触型乾燥機のいずれでも使用できる。キュアリング時の熱処理条件は100°C以上とするのが望ましい。100°C未満であれば1時間以上の熱処理時間が必要となり、実生産には不向きであるため、100°C以上であることが望ましく、150°C以上が好ましく、さらに生産効率を上げるためには180°C以上の温度で処理することがより好ましい。

[0027] また乾燥工程、及びキュアリング工程を経たセパレータは、必要に応じて熱プレスまたは冷間プレスによって目的とする厚さに調整することも可能である。

[0028] 本発明のアルカリ電池用セパレータにおいて、デンドライトによる内部短絡をより高度に防止できる遮蔽度の範囲として、15秒/20cm³以上であることが好ましく、より好ましくは100秒/20cm³以上、さらに好ましくは、15~300秒/20cm³である。遮蔽度が15秒/20cm³以上であると、遮蔽性が十分となり、酸化亜鉛の針状のデンドライトによる内部短絡を防ぐことができ、保液量不足もなく、電池性能及び電池寿命の低下を防止することができる。ここで、本発明にいう遮蔽度は、アルカリ電池用のセパレータの「緻密度」の指標となるものであり、後述する方法により求めることができる。

[0029] また、本発明のアルカリ電池用セパレータは、電池の搬送や携帯時の振動・落下による衝撃によるセパレータ自体の座屈、内部短絡を防止する観点から、コシ強力を1.96N以上とすることが好ましく、より好ましくは、1.96~5.88Nである。本発明にいうコシ強力は、電池用セパレータにおけるいわゆる「硬さ」の指標となるものであり、後

述する方法により求めることができる。

- [0030] 上記したように、電池を高性能化および長寿命化するためには、正・負極剤の容量を増やし、セパレータの占有率を少なくすることが必要である。かかる観点からセパレータの電解液吸液後の厚さは、0.08～0.300mmが好ましく、さらには0.08～0.250mmが好ましい。
- [0031] また、十分な起電反応を生じさせるために、イオン伝導性が良好でセパレータ自身のインピーダンス(抵抗値)が小さいものが良い。特に、電池寿命の延命化のためには、電池反応末期において電解液が少なくなった状態でもセパレータ自身が電解液を保液し、インピーダンスの小さいものが良い。電池寿命の基準として、電気抵抗値(特に、液切れ状態時:遠心脱水後の電気抵抗値)を1.0Ω以下とすることが好ましく、0.5～0.8Ωがより好ましい。
- [0032] 本発明のアルカリ電池用セパレータを用いることで、強負荷放電性能にも耐え得る高性能且つ、長寿命であるアルカリ電池を得ることができる。アルカリ電池内のセパレータ形状としては、特に制限されず、クロストリップ(十字構造有底円筒状セパレータ)、ラウンドストリップ(筒捲円筒状セパレータ)、スパイラル(螺旋巻き構造セパレータ)等が挙げられる。特に、本発明のアルカリ電池用セパレータをアルカリ電池に組み込む際には、架橋型高吸水性高分子化合物を塗布した面が負極側に面するよう配置することが好ましい。
- [0033] 該アルカリ電池を構成する極剤は、負極活物質として酸化亜鉛、電解液として40質量%の水酸化カリウム水溶液、ゲル化剤、亜鉛粉末から構成されるゲル状物を用いることができる。亜鉛粉末は、水銀、カドミウム、鉛が添加されていないものを使用するのが望ましい。特に該亜鉛粉末中にピスマス、インジウム、カルシウムおよびアルミニウムから選ばれた少なくとも一種を含有した亜鉛合金粉末が好適に使用される。一方、正極には二酸化マンガんと黒鉛を主構成材料とした正極合剤を用いることができる。また、強負荷放電性能に優れるアルカリ電池に使用されているオキシ水酸化ニッケルを含有させた正極合剤を使用することが好ましい。なお、強負荷放電特性とその保存性能の優位性を確保する観点から、二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルのより好ましい含有比率は、二酸化マンガん:オキシ水酸化ニッケル=(80質量部

:20質量部)～(40質量部:60質量部)である。

- [0034] 本発明のアルカリ電池用セパレータは、円筒型電池の底紙としても用いることができる。湿式法によって得られた不織布に、上記架橋型高吸水性高分子化合物を20.0～45.0g/m²の範囲で、付着し、架橋することにより得られたセパレータを用いると、電解液を吸液・膨潤させ、不織布の細孔を詰めることで遮蔽性を確保し、高吸液性能を長時間保持することが可能となり、現在使用されている底紙(紙/セロハン/紙)と同等の性能を発揮することができ、本発明のアルカリ電池用セパレータを底紙として問題なく使用することができる。

実施例

- [0035] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例中の各物性値は下記の方法により測定したものである。

- [0036] (1)水中溶解温度(°C)

400mlの水(20°C)に試料繊維を2.6g投入し、昇温速度1°C/min、攪拌速度280rpmの条件で攪拌しながら昇温し、繊維が完全に溶解したときの温度を水中溶解温度とする。

- [0037] (2)濾水度(CSF)(ml)

JIS P 8121「パルプの濾水度試験方法」に準じてカナダ標準濾水度を測定する。

- [0038] (3)坪量(g/m²)

JIS P 8124「紙のメートル坪量測定方法」に準じて測定する。

- [0039] (4)厚さ(mm)及び密度(g/cm³)

厚さは、得られたセパレータの5カ所を標準環境下(20°C×65%RH)に4時間以上放置した後、PEACOCK Dial-Thickness Gauge H Type(φ10mm×180g/cm²)にて測定した。密度は、坪量を厚さで除して算出する。

- [0040] (5)電解液吸液後厚さ(mm)

試料を35質量%KOH水溶液(20°C)に30分浸漬し、次いで正方形の試料の2辺が交わる頂点の1つを持ち上げた状態で30秒間静止させ、自然液切りした後、PEA

COCK Dial-Thickness Gauge H Type(ϕ 10mm \times 180g/cm²)にてセパレータの厚さを測定する。

[0041] (6) 通気度(cm³/cm²/秒)

フラジール通気度試験機((株)東洋精機製作所製)にて測定する。

[0042] (7) 遮蔽度(秒/20cm³)

セパレータを35質量%KOH水溶液(20℃)に30分浸漬し、正方形の試料の2辺が交わる頂点の1つを持ち上げた状態で30秒間静止させ、自然液切りした後、メンブレンフィルターカートリッジ(ADVANTEC(株)製(ハウジング材:PP製)内径23mm ϕ)の中に入れ、気密性を有するように締め、上から注射器を差込み、その注射器の上に荷重500gを掛け、20cm³の空気が通過するのに要する時間(秒/20cm³)を測定する。

[0043] (8) 吸液量(g/25cm²)

50mm \times 50mmの試料を35質量%KOH水溶液(20℃)に浴比1/100の条件で30分間浸漬し、正方形の試料の2辺が交わる頂点の1つを持ち上げた状態で30秒間静止させ、自然液切りした後、遠心分離機(himac CT 5DL:日立製作所(株)製)にて遠心脱水(3,000rpm \times 10分)を行った後の重量を測定して、下記の式より算出する。

$$\text{吸液量(g/25cm}^2\text{)} = \text{WA} / (10000/25) \times (\text{W2} - \text{W1}) / \text{W1}$$

WA = 試料の坪量、W1 = 試料の質量、W2 = 遠心脱水後の質量

[0044] (9) コシ強力(N)

試料(45mm \times 50mm)を筒状に2重巻きにし、内径8mm ϕ \times 長さ40mmのPP製の筒の中に挿入し、その後35質量%KOH水溶液を添加し、筒状に入れたセパレータの上部先端(高さ45mm)まで濡れるようにした。その後、カトーテック(株)製ハンデュー圧縮試験機(KES-G5)を使用し、加圧板(2cm²)を圧縮速度1mm/secにて降下させ、筒から出た試料5mmの圧縮強力を測定する。

[0045] (10) インピーダンス(抵抗値)

試料を上記トータル吸液量、及び繊維分吸液量測定時と同じ方法で、35%質量KOH水溶液(20℃)に30分浸漬し、保液十分な状態(正方形の試料の2辺が交わる頂

点の1つを持ち上げた状態で30秒間静止し、液切りした状態)と、同一試料を遠心分離機(himac CT 5DL:日立製作所(株)製)にて、遠心脱水(3,000rpm×10分)を行ない液切れ状態としたものをそれぞれ20℃×65%RHの測定雰囲気下にてインピーダンス測定器(国洋電気工業(株)製 KC-547 LCR METER)で厚さを一定(0.100mm)にして測定する。

[0046] (11)電池性能評価

電池性能評価方法として、単3(LR6)サイズのアルカリ乾電池を作製し、その組立直後、及び高温保存(80℃で3日間保存)後における放電性能を比較した。放電性能は、環境温度20℃において、3.9Ω負荷で1日5分間ずつの間欠放電したときの終止電圧0.9Vに至るまでの放電時間で評価した。セパレータを組み込み、正極剤に二酸化マンガと黒鉛混合物を使用したアルカリ電池(実施例1~5)について性能を評価したものは、比較例1で得られた電池における、組立直後、及び高温保存後での放電時間をそれぞれ100としたときの相対値で示した。また、二酸化マンガにオキシ水酸化ニッケルを混合させた正極合剤を使用したアルカリ電池(実施例6、7)については、比較例6で得られた電池における組み立て直後、および高温保存後での放電時間を100としたときの相対値で示した。組立直後及び、高温保存後の放電時間の相対値が100以上であれば長寿命且つ、内部短絡せず、酸化劣化していないと判断した。相対値が100以上105未満であれば○、105以上であれば◎、また100未満では×と判断した。

なお、電池作製法は実施例1および実施例6にて詳細に記述する。

[0047] (12)耐落下試験

電池組立後、10個の電池を高さ1mから落下させ、落下後の電池が1個でも短絡した場合を×、短絡が全く起きなかった場合を○と評価した。

[0048] 実施例1

ポリビニルアルコール系主体繊維(VPB103×3:(株)クラレ製<繭形断面>)1.1dtex×3mm(水中溶解温度100℃以上)80質量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維(ビニロンバインダー:繭形断面)1.1dtex×3mm(水中溶解温度70℃)20質量%を加えて混合して原料とし、これを長網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥

機にて乾燥して、坪量30.5g/m²、厚さ0.110mmの湿式不織布基材を得た。

カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、ポリアクリル酸(ジュリマーAC-10LHP:日本純薬(株)製<平均分子量250,000>)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、これに架橋剤としてポリエチレンイミン(エポミンSP-200:(株)日本触媒製<分子量10,000>)を架橋型高吸水性高分子化合物に対し1質量%添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り 8.0×10^{-2} mg/cm²含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(オーカシル:東京応化工業(株)製)を加えて、得られた湿式不織布基材の片面にナイフコートにて塗布し、10.5g/m²の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。その後、熱風スルー乾燥機にて乾燥したあと、熱風スルー乾燥機にてキュアリングを200℃×1分にて実施した。次にカレンダーにて厚さ調整を行い、坪量が41.0g/m²、厚さ0.130mmの電池用セパレータを得た。

[0049] 次に電池評価のために、二酸化マンガ94.3質量%、黒鉛粉末4.8質量%、および電解液である40質量%のKOH水溶液0.93質量%からなる正極剤をミキサーで均一に混合し、一定粒度に調整した。

なお、二酸化マンガンは粒径20~50μm、黒鉛粉末は粒径10~25μmの範囲のものを分級した。続いて、一定粒度に調整された正極剤を短筒状のペレットに圧縮成型した。

[0050] 一方、負極合剤としては、ゲル化剤であるポリアクリル酸ナトリウム1質量%、40質量%のKOH水溶液33質量%、亜鉛合金粉末66質量%、さらにケイ素元素濃度が亜鉛粉末に対して、50質量ppmになるようにケイ酸カリウムを添加したゲル状の負極剤を用いた。なお、亜鉛合金粉末として、亜鉛粉末に対し、ビスマスを200質量%、インジウムを500質量%およびアルミニウムを30質量%添加したものをを用いた。

[0051] 得られた正極合剤ペレット、ゲル状負極合剤、および得られたセパレータと底紙(ビニロン不織布/セロハン/ビニロン不織布複合体)を用いて、セパレータがラウンドストリップ(筒捲円筒状セパレータ)型構造となるよう電池を組み立て、耐落下試験及び電池性能評価を行った。その結果を表1に示す。

[0052] 実施例2

実施例1と同じく、ポリビニルアルコール系主体繊維(VPB103×3:(株)クラレ製<繭形断面>)1. 1dtex×3mm(水中溶解温度100℃以上)35質量%、マーセル化パルプをディスクリファイナーにてCSF=550mlにまで叩解したものの50質量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維(VPB105-1×3:繭形断面)1. 1dtex×3mm(水中溶解温度70℃)15質量%とを混合し、これを短網-円網にて2層抄き合せを行い、ヤンキー型乾燥機にて乾燥し、坪量34. 1g/m²、厚さ0. 110mmの湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、イソブチルマレイン酸共重合体(イソバン-10:(株)クラレ製<平均分子量160, 000>)を用い、これに架橋剤としてポリエチレンイミン(エポミンSP-200:(株)日本触媒製<分子量10, 000>)を架橋型高吸水性高分子化合物に対して1質量%添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り $5. 0 \times 10^{-3}$ mg/cm²含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(オーカシール:東京応化工業(株)製)を加えたものを、得られた湿式不織布基材の片面にナイフコートにて塗布し、12. 2g/m²の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量46. 3g/m²、厚さ0. 138mmの電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して、実施例1と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表1に示す。

[0053] 実施例3

実施例1と同じく、主体繊維としてポリビニルアルコール系主体繊維(VPB103×3:繭形断面)1. 1dtex×3mm(水中溶解温度100℃以上)40質量%、有機溶剤系レーヨン繊維1. 7dtex×2mm(テンセル:レンチング社製)を高速離解機にてCSF=300 mlにまで叩解したものの45質量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維(ビニロンバインダー:繭断面)1. 1dtex×3mm(水中溶解温度70℃)15質量%とを混合し、これを短網-円網抄紙機にて2層抄き合せ抄紙を行い、ヤンキー型乾燥機にて乾燥し、坪量23. 0g/m²、厚さ0. 115mmの湿式不織布基材を得た。実施例1と同様のポリアクリル酸(ジュリマーAC-10LHP:日本純薬(株)製<平均分子量250, 000>)に水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン(エポミンSP-200:(株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対し、1

質量%添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り $1.0 \times 10^{-1} \text{mg/cm}^2$ 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(和光純薬工業(株)製)を加えたものを、得られた湿式不織布基材の片面にローラー転写にて塗布し、スクレーパーにて搾液を実施して 8.0g/m^2 の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量 31.0g/m^2 、厚さ 0.148mm の電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用し、負極剤中の亜鉛合金粉末から、ケイ素元素を含まないものを負極剤に使用したこと以外は、実施例1と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表1に示す。

[0054] 実施例4

ポリビニルアルコール系主体繊維(VPB053×3:(株)クラレ製<繭断面>)0.6dte x×3mm(水中溶解温度 100°C 以上)30質量%、ポリビニルアルコール系主体繊維(VPB103×3:(株)クラレ製<繭形断面>)1.1dtex×3mm(水中溶解温度 100°C 以上)50質量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維(VPB105-1×3:(株)クラレ製<繭形断面>)1.1dtex×3mm(水中溶解温度 70°C)20質量%を加えて混合して原料とした。この原料を用い、短網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥し、坪量 38.0g/m^2 、厚さ 0.120mm の湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1と同様のポリアクリル酸(ジュリマーAC-10LHP:日本純薬(株)製<平均分子量250,000>)を用い、これに水酸化ナトリウム水溶液を混合してポリアクリル酸ソーダとし、架橋剤としてポリエチレンイミン(エポミンSP-200:(株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対し、1質量%添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り $4.0 \times 10^{-2} \text{mg/cm}^2$ 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(オーカシール:東京応化工業(株)製)を加えたものを、得られた湿式不織布基材にナイフコートにて塗布し、 12.0g/m^2 の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量が 50.0g/m^2 、厚さ 0.130mm の電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いた底紙を使用し、実施例1と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表1に示す。

[0055] 実施例5

ポリビニルアルコール系主体繊維 (VPB103×3: (株)クラレ製<繭断面>) 1. 1dte x×3mm (水中溶解温度100℃以上) 60質量%、マーセル化パルプを20質量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維 (VPB105-1×3: (株)クラレ製<繭形断面>) 1. 1dte x×3mm (水中溶解温度70℃) 20質量%を加えて混合して原料とした。この原料を用い、短網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥し、坪量38. 2g/m²、厚さ0. 120mmの湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1と同様のポリアクリル酸(ジュリマーAC-10LHP: 日本純薬(株)製<平均分子量250, 000>)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン(エポミンSP-200: (株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対し、1質量%添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り $5. 0 \times 10^{-2}$ mg/cm²含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(和光純薬工業(株)製)を加えたものを、得られた湿式不織布基材にナイフコートにて塗布し、9. 5g/m²の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量が47. 7g/m²、厚さ0. 126mmの電池用セパレータを得た。

[0056] 次に電池評価のために、強負荷放電性能が優れるアルカリ電池の正極合剤に使用されている、オキシ水酸化ニッケル46. 9質量%、二酸化マンガンを46. 9質量%、黒鉛粉末4. 8質量%、ポリエチレン粉末0. 47質量%および電解液である40質量%の水酸化カリウム水溶液0. 93質量%をミキサーで均一に混合し、一定粒度に調整した。なお、オキシ水酸化ニッケルは粒径5~15 μm、二酸化マンガンは粒径20~50 μm、黒鉛粉末は粒径10~25 μm、およびポリエチレン粉末は粒径5~15 μmの範囲のものを分級化した。続いて、一定粒度に調整された正極合剤を短筒状のペレットに圧縮成型した。

[0057] 該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用し、上記二酸化マンガンをオキシ水酸化ニッケルを混合した正極合剤を使用し、負極剤は実施例1に記載しているものから、ケイ素元素を含まないものを使用したこと以外は、実施例1と同様の電池を作製し耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表1に示す。

[0058] 実施例6

ポリビニルアルコール系主体繊維 (VPB033×3: (株)クラレ製<繭形断面>) 0.4d tex×3mm (水中溶解温度100℃以上) 30質量%、ポリビニルアルコール系主体繊維 (VPB033×3: (株)クラレ製<繭形断面>) 1.1d tex×3mm (水中溶解温度100℃以上) 50質量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維 (VPB105-1×3: (株)クラレ製<繭形断面>) 1.1d tex×3mm (水中溶解温度70℃) 20質量%を加えて混合して原料とした。この原料を用い、短網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥し、坪量30.2g/m²、厚さ0.117mmの湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1と同様のポリアクリル酸(ジュリマーAC-10LHP: 日本純薬(株)製<平均分子量250,000>)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン(エポミンSP-200: (株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対して1質量%添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り 8.0×10^{-2} mg/cm²含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(オーカシール: 東京応化工業(株)製)を加えたものを、得られた湿式不織布基材にナイフコートにて塗布し、28.0g/m²の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量が58.2g/m²、厚さ0.157mmの電池用セパレータを得た。該セパレータと該セパレータを底紙として使用し、実施例5と同様にオキシ水酸化ニッケルが混合された正極合剤を使用し、負極剤としてケイ素元素を含まないものを使用した電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表1に示す。

[0059] 比較例1

ポリビニルアルコール系主体繊維 (VPB033×2: (株)クラレ製<繭形断面>) 0.4d tex×2mm (水中溶解温度100℃以上) 35質量%、有機溶剤系レーヨン繊維(テンセル: レンチング社製) 1.7d tex×2mm (CSF=300ml) 50質量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維 (VP105-1×3: (株)クラレ製<繭形断面>) 1.1d tex×3mm (水中溶解温度70℃) 15質量%とを混合して原料とし、これを短網一円網抄紙機にて2層抄きあわせ抄紙を行い、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量34.8g/m²

、厚さ0.114mmの電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例1と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

[0060] 比較例2

緻密層に、ポリビニルアルコール系主体繊維(VPB053×2:(株)クラレ製<繭形断面>)0.6dtex×2mm(水中溶解温度100℃以上)25重量%、有機溶剤系レーヨン繊維(テンセル:レンチング社製)1.7dtex×2mm(CSF=10ml)70質量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維(VPB105-1:(株)クラレ製<繭形断面>)1.1dtex×3mm(水中溶解温度70℃)5質量%を加えて混合して原料とした。また、粗層用として、ポリビニルアルコール系主体繊維(VPB053×2:(株)クラレ製<繭形断面>)0.6dtex×2mm(水中溶解温度100℃以上)25質量%、ポリノジックレーヨン繊維0.6dtex×2mm(未叩解:CSF=740ml)60質量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維(VPB105-1×3:(株)クラレ製<繭形断面>)1.1dtex×3mm(水中溶解温度70℃)15質量%とを混合して原料とした。これらの原料を短網-円網抄紙機にて2層積層抄紙した。抄紙に際し、緻密層の坪量を20.0g/m²、粗層の坪量を23.0g/m²となるように調整し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量43.2g/m²、厚さ0.120mmの電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例2と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表1に示す。

[0061] 比較例3

ポリビニルアルコール系主体繊維(VPB103×3:(株)クラレ製<繭形断面>)1.1dtex×3mm(水中溶解温度100℃以上)55質量%、レーヨン繊維1.7dtex×3mm(未叩解:CSF=760ml)30質量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維(VPB105-1×3:(株)クラレ製<繭断面>)1.1dtex×3mm(水中溶解温度70℃)15質量%とを混合して原料とし、これを短網-円網抄紙機にて2層抄きあわせ抄紙を行い、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量31.0g/m²、厚さ0.110mmの電池用セパレータを得た。この電池セパレータとセロハンフィルム#300(二村化学(株)製:坪量30g/m²、厚さ0.020mm)を併用して使用し、実施例1と同様の正極剤、負極剤を使用

し、クロストリップ型セパレータ方式にて電池を作製し、耐落下試験及び電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

[0062] 比較例4

ポリビニルアルコール系主体繊維 (VPB103×3: (株)クラレ製<繭形断面>) 1. 1dtex×3mm (水中溶解温度100℃以上) 40質量%、CSF=550mlに叩解したマーセル化パルプを50重量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維 (VPB105-1×3: (株)クラレ製<繭形断面>) 1. 1dtex×3mm (水中溶解温度70℃) 10質量%を加えて混合して原料とし、これらの原料を長網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量34. 6g/m²、厚さ0. 110mmの湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1と同様のポリアクリル酸(ジュリマーAC-10LHP: 日本純薬(株)製<平均分子量250, 000>)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンジミン(エポミンSP-200: (株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対し、1質量%添加したものを、得られた湿式不織布基材の片面にローラー転写にて塗布し、スクレーパーにて搾液して5. 0g/m²の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させ、実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量39. 6g/m²、厚さ0. 120mmの電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例1と同様の電池を作製した。耐落下試験及び、電池性能評価の結果を表2に示す。

[0063] 比較例5

ポリビニルアルコール系主体繊維 (VPB053×2: (株)クラレ製<繭形断面>) 0. 6dtex×2mm (水中溶解温度100℃以上) 30質量%、有機溶剤系レーヨン繊維(テンセル: レンチング社製) 1. 7dtex×2mm (CSF=300ml) 55質量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維 (VPB105-1×3: (株)クラレ製<繭形断面>) 1. 1dtex×3mm (水中溶解温度70℃) 15質量%を加えて混合して原料とし、これらの原料を短網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量35. 1g/m²、厚さ0. 116mmの湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1と同様のポリアクリル酸(ジュリマーAC-10LHP: 日本純薬(株)製<

平均分子量250,000)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン(エポミンSP-200:(株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対し、1質量%添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り $8.2 \times 10^{-2} \text{mg/cm}^2$ 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(オーカシール:東京応化工業(株)製)を加えたものを、得られた湿式不織布基材を含浸させ、スクレーパーにて搾液して 3.0g/m^2 の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量 38.1g/m^2 、厚さ 0.130mm の電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例1と同様に電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

[0064] 比較例6

ポリビニルアルコール系主体繊維(VPB053×2:(株)クラレ製<繭形断面>) $0.6 \text{dte} \times 2 \text{mm}$ (水中溶解温度 100°C 以上)30質量%、マーセル化パルプを55質量%、ポリビニルアルコール系バインダー繊維(VPB105-1×3:(株)クラレ製<繭形断面>) $1.1 \text{dte} \times 3 \text{mm}$ (水中溶解温度 70°C)15質量%を加えて混合して原料とし、これらの原料を短網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して、坪量 20.9g/m^2 、厚さ 0.090mm の湿式不織布基材を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1で使用したポリアクリル酸(ジュリマーAC-10LHP:日本純薬(株)製<平均分子量250,000>)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン(エポミンSP-200:(株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対して1質量%添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り $1.0 \times 10^{-1} \text{mg/cm}^2$ 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(和光純薬工業(株)製)を加えたものを得られた湿式不織布基材を含浸させ、スクレーパーにて搾液して 55.0g/m^2 の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量 75.9g/m^2 、厚さ 0.175mm の電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例1と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

[0065] 比較例7

実施例1と同様の原料を用い、抄紙方法も同様にして坪量 30.8g/m^2 、厚さ 0.108mm の湿式不織布を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1と同様のポリアクリル酸(ジュリマーAC-10LHP:日本純薬(株)製<平均分子量 $250,000$ >)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン(エポミンSP-200:(株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対して1質量%添加し、さらに、セパレータ単位面積当り $2.3 \times 10^{-6}\text{mg/cm}^2$ 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(和光純薬工業(株)製)を加えたものを、得られた湿式不織布基材にナイフコートにて塗布し、 7.0g/m^2 の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量 37.8g/m^2 、厚さ 0.130mm の電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例1と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

[0066] 比較例8

実施例1と同様の原料を用い、抄紙方法も同様にして坪量 30.5g/m^2 、厚さ 0.110mm の湿式不織布を得た。カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物として、実施例1と同様のポリアクリル酸(ジュリマーAC-10LHP:日本純薬(株)製<平均分子量 $250,000$ >)を用い、これに水酸化カリウム水溶液を混合してポリアクリル酸カリウムとし、架橋剤のポリエチレンイミン(エポミンSP-200:(株)日本触媒製)を架橋型高吸水性高分子化合物に対して1質量%添加し、さらにケイ酸カリウムがセパレータ単位面積当り 15mg/cm^2 含まれるようにケイ酸カリウム水溶液(オーカシー:東京応化工業(株)製)を加えたものを、得られた湿式不織布基材にナイフコートにて塗布し、 20.0g/m^2 の架橋型高吸水性高分子化合物を付着させた。実施例1と同様に乾燥、キュアリング、及び厚さ調整を経て、坪量 50.5g/m^2 、厚さ 0.145mm の電池用セパレータを得た。該セパレータと実施例1で用いたのと同様の底紙を使用して実施例1と同様の電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

[0067] 比較例9

比較例1と同様のセパレータ及び、底紙を使用し、電池を構成する極剤として実施例6で用いた正極剤を使用し、負極剤として実施例1で用いたのと同様のゲル剤を使用して電池を作製し、耐落下試験及び、電池性能評価を行った。その結果を表2に示す。

[0068] [表1]

表 通 例

	1	2	3	4	5	6
不織布構成層	同一層	←	←	←	←	←
セパレータ	80	35	40	50	60	50
割合		50	45		20	
配合	%					
ポリビニルアルコール主体繊維(筒型) 0.4dtex × 3mm						30
ポリビニルアルコール主体繊維(筒型) 0.6dtex × 3mm				30		
ポリビニルアルコール主体繊維(筒型) 1.1dtex × 3mm			40	50		
ポリビニルアルコール主体繊維(扁平型) 1.6dtex × 3mm (CSF=600)						
ポリビニルアルコール主体繊維(扁平型) 1.7dtex × 2mm (CSF=10)						
ポリビニルアルコール主体繊維(扁平型) 1.7dtex × 2mm (CSF=300)						
ポリビニルアルコール主体繊維(扁平型) 1.7dtex × 2mm (CSF=740)						
ポリビニルアルコール主体繊維(扁平型) 1.7dtex × 2mm (未明解: CSF=760)						
ポリビニルアルコール主体繊維(扁平型) 1.1dtex × 3mm	20	15	15	20	20	20
不織布基材質量	30.5	34.1	23.0	38.0	38.2	30.2
不織布基材厚さ	0.110	0.110	0.115	0.120	0.120	0.117
音吸水高	ポリアクリル酸カリウム	イソアクリル酸カリウム	ポリアクリル酸カリウム	ポリアクリル酸カリウム	ポリアクリル酸カリウム	ポリアクリル酸カリウム
音吸水高分子名	ポリエチレンイミン	←	←	←	←	←
架橋剤	10.5	12.2	8.0	12.0	9.5	28.0
高分子付着量	片面塗布	←	←	←	←	基材に含浸
高分子塗布方法	8.0 × 10 ⁻²	5.0 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻¹	4.0 × 10 ⁻²	5.0 × 10 ⁻²	8.0 × 10 ⁻²
ケイ酸塩化合物添加量	41.0	46.3	31.0	50.0	47.7	58.2
セパレータ厚さ	0.130	0.138	0.148	0.130	0.126	0.157
セパレータ厚さ	0.315	0.336	0.209	0.385	0.379	0.371
電解液吸液量(繊維分)	0.167	0.165	0.278	0.178	0.139	0.390
不織布基材の通気度	50.1	25.9	23.9	43.0	41.0	40.1
透過度	24.2	26.2	38.9	19.1	18.7	抜けない
インピーダンス(保液求極)	0.634	0.662	0.671	0.720	0.770	0.694
インピーダンス(遠心脱水後)	0.890	0.798	0.849	0.784	0.720	0.810
インピーダンス	5.10	3.42	2.15	3.92	3.53	4.41
電解液吸液後の厚さ	0.172	0.240	0.238	0.168	0.19	0.270
底紙	使用	使用	使用	使用	使用	使用
電極	使用	使用	使用	使用	使用	使用
電極中のケイ素添加有無	50ppm	←	無	←	←	←
評価	11.4	107	109	101	120	108
電池性能評価	109	105	108	102	125	121
電池性能評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎
電池性能評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎
電池性能評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0069] [表2]

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		同一層	緻密層	粗層	同一層	同一層	同一層	同一層	同一層	同一層
セ	不織布構成層	35	25	55	40	30	55	80	80	35
ハ	ポリ・ニルコアール主体繊維(編型) 0.4dtex×3mm									
レ	ポリ・ニルコアール主体繊維(編型) 0.6dtex×3mm									
エ	ポリ・ニルコアール主体繊維(編型) 1.1dtex×3mm									
イ	ポリ・ニルコアール主体繊維(編型) 1.6dtex×3mm (CSF=600)									
ロ	溶剤系レーヨン繊維 1.7dtex×2mm(CSF=10)		70							
タ	溶剤系レーヨン繊維 1.7dtex×2mm(CSF=300)	50				55				50
チ	マセル化バルブ(未明解)				50					
配	マセル化バルブ(CSF=550ml)									
合	ポリマジックレーヨン 0.6dtex×2mm(未明解、CSF=740)		60							
	レーヨン 1.7dtex×3mm(未明解、CSF=760)			30						
	ヒロンハイター繊維 1.1dtex×3mm	15	5	15	10	15	15	20	20	15
物	不織布基材質量	34.8	43.2	31.0	34.6	35.1	20.9	30.8	30.5	34.8
	不織布基材厚さ	0.114	0.120	0.110	0.100	0.116	0.090	0.108	0.110	0.114
	高吸水高分子名	-	-	セロファンフィルム	ポリアクリル酸カリウム	ポリアクリル酸カリウム	ポリアクリル酸カリウム	ポリアクリル酸カリウム	ポリアクリル酸カリウム	-
	架橋剤	-	-	-	ポリエチレンイミン	-	-	-	-	-
	高分子子付着量	-	-	30.0	5.0	3.0	55.0	7.0	20.0	-
	高分子子塗布方法	-	-	-	片面塗布	片面塗布	基材に含浸	片面塗布	片面塗布	-
	ケイ酸塩化合物添加量(架橋型高吸水性高分子内)	無	無	無	無	8.2×10 ⁻²	1.0×10 ⁻¹	2.3×10 ⁻⁶	15	無
性	セパレート質量	34.8	43.2	61.0	39.6	38.1	75.9	37.8	50.5	34.8
	セパレート厚さ	0.114	0.120	0.130	0.120	0.130	0.175	0.130	0.145	0.114
	セパレート孔径	0.305	0.360	0.469	0.330	0.293	0.434	0.291	0.348	0.305
	電解液吸液量(繊維分)	0.103	0.129	0.160	0.120	0.162	0.389	0.159	0.332	0.103
	不織布基材の通気度	8.3	7.8	抜けない	7.4	8.8	21.0	50.2	50.1	8.3
	透過度	7.3	12.0	抜けない	16.1	11.3	抜けない	16.0	30.1	7.3
	インビデックス(保液段階)	0.801	0.781	0.635	0.781	0.761	0.781	0.718	0.698	0.801
	インビデックス(凍心脱水後)	1.021	1.275	1.291	0.899	0.901	1.022	0.990	0.998	1.021
	インシールド	N	1.16	1.26	1.97	1.72	1.99	4.42	4.99	2.10
	電解液吸液後の厚さ	1.18	0.187	0.260	0.160	0.152	0.353	0.156	0.189	0.152
底	ヒロン不織布/セロハン/ヒロン不織布複合体	使用	使用	-	使用	使用	使用	使用	使用	使用
紙	ヒロン不織布/架橋型高吸水性高分子塗布	使用	使用	-	使用	使用	使用	使用	使用	使用
極	正極剤(従来型: MnO ₂ +黒鉛)	使用	使用	-	使用	使用	使用	使用	使用	使用
電	同上(強負荷放電型: MnO ₂ +オキシ水酸化ニッケル混合)	使用	使用	-	使用	使用	使用	使用	使用	使用
極	負極剤中のケイ素元素添加有無	50ppm	←	←	←	←	←	←	←	←
評	耐溶剤試験	×	×	×	○	○	○	○	○	×
	電池性能評価: 電池組立後容量(壽命)	100	98	99	100	100	98	98	92	100
	電池性能評価: 電池保存後(80°C×3日間)容量	100	76	70	75	81	76	79	69	100
価	電池性能総合評価	○	×	×	×	×	×	×	×	○
	総合評価	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0070] 表1及び表2に示した通り、実施例1、2は耐アルカリ性繊維を使用した湿式不織布の片面にカルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物にケイ酸塩化合物

を添加した高分子を塗布し、架橋させたセパレータである。単位面積当りの電解液吸液量、特に繊維分吸液量は、架橋した高吸水性高分子化合物が付着していないもの(比較例1、2、3)に比し、略同等から1.5倍以上を確保している。特にインピーダンス(液切り状態想定:遠心脱水後)が1.00Ω以下の低い抵抗値となり、電池寿命が長くなる傾向が見られる。

また針状デンドライトを防止するために必要な遮蔽性を確保・維持することが出来た。また、コシ強さも1.96N以上であり、落下衝撃にも耐え得るセパレータが得られていることが分かる。電池性能評価でも比較例1に比し、80℃で3日間保存後の放電性能も約5~9%向上し、優れていることがわかる。

- [0071] 実施例3の結果から、耐アルカリ性繊維を使用した湿式不織布を用い、カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物中にケイ酸塩化合物を添加した高分子を塗布し、架橋させたセパレータであれば、負極剤の亜鉛合金中にケイ素元素を添加しなくても針状のデンドライトの成長を抑制する効果があり、電池性能においても実施例1、2に比較しても性能自体変わらず、問題なく使用できることがわかる。
- [0072] 実施例4の結果から、ナトリウム塩でも問題なく使用できるが、カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子のポリアクリル酸塩としてはナトリウム塩よりもカリウム塩の方が、好ましい結果となっていることがわかる。
- [0073] 実施例5の結果から、強負荷放電性能を向上させる目的で二酸化マンガんにオキシ水酸化ニッケルを混合させた正極合剤を用いたアルカリ乾電池内においても問題なく使用でき、従来の合成繊維とセルロース系繊維を使用したセパレータに比し、性能が著しく向上することがわかる。また、従来のアルカリ電池よりも強負荷放電性能を向上させるためオキシ水酸化ニッケルを混合させた正極合剤を使用したアルカリ電池において性能はより向上する。
- [0074] 実施例6の結果から、耐アルカリ性繊維を使用した湿式不織布を用い、カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子にケイ酸塩化合物を添加した高分子を塗布し、架橋させてなるセパレータを底紙として使用した実施例7の電池は耐落下性、電池性能において実施例5と同様の結果で問題なく使用できることがわかる。
- [0075] 比較例1は吸液量、吸上速度は満足しているものの、遮蔽度が13秒以下となり、遮

蔽性の面で劣り、析出するデンドライトを防止することは困難である。また、遠心脱水後のインピーダンスも高く、コシ強力も1.96N未満となっているため、電池の搬送や携帯時に振動・落下による衝撃によってセパレータ自体が座屈し、電池内で内部短絡を生じた。

[0076] 比較例2は遮蔽度が13秒未満であり、また遠心脱水後のインピーダンスも高いために、電池寿命の延長にはならない。セパレータのコシ強力が1.96N未満となるため、電池の搬送や携帯時に振動・落下による衝撃によってセパレータ自体が座屈し、電池内で内部短絡を生じた。

[0077] 比較例3は遮蔽性に優れているものの、遠心脱水後のインピーダンスが高く、高温保存後の電池性能は低下する。またコシ強力も1.96N未満となるため、電池の搬送や携帯時に電動・落下により衝撃によってセパレータ自体が座屈し、電池内で内部短絡を生じた。

[0078] 比較例4は繊維分吸液量も満足し、遮蔽度も15秒以上、セパレータのコシ強力も1.96N以上を確保し、遠心脱水後のインピーダンスも低いものの、80℃で3日間保存後の放電性能が劣り、デンドライトによる内部短絡を防止することは不可能であった。

[0079] 比較例5は、繊維分電解液吸液量も確保し、遠心脱水後のインピーダンスも低く、コシ強力も1.96N以上を確保しているものの、遮蔽度が15秒未満であるために遮蔽性が不足している。また架橋型高吸水性高分子がセパレータ自体を覆うことは難しく、成長するデンドライトを防止することは不可能であった。さらに架橋型高吸水性高分子化合物にてセパレータ自体が覆われていないために、正極剤である二酸化マンガと接触していた湿式不織布のマーセル化パルプが酸化劣化し、80℃で3日間保存後の放電性能が劣っている。

[0080] 比較例6は、繊維分電解液吸液量も確保し、コシ強力が1.96N以上、遮蔽度が15秒以上を保有しているものの、遠心脱水後のインピーダンスも高いため、電池性能が劣る。また、電解液吸液後の厚さが大きく、負極剤の容量を増やすことが困難であるため、電池寿命の短い電池となった。

[0081] 比較例7は、吸液量も確保し、遮蔽度も15秒以上、コシ強力も1.96N以上を確保しているものの、ケイ酸塩化合物の添加量が少なく、成長するデンドライトをセパレー

タ表面で防ぐことは困難であり、また異常放電が見られた。

[0082] 比較例8は、吸液量も確保し、遮蔽度も15秒以上、コシ強力も1.96N以上を確保しているものの、ケイ酸塩化合物の添加量が多く、低電圧となり、80℃で3日間保存後の放電性能が劣っている。

[0083] 比較例9は、吸液量は確保しているものの、遮蔽性が劣り、析出するデンドライトを防止することは困難である。またインピーダンスも高く、コシ強力も1.96N未満となっているので、耐落下性に劣り、セパレータ自体が座屈して内部短絡を発生した。また高負荷放電性能の優れる正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを混合させたアルカリ電池に使用すると、正極合剤と接触していた有機溶剤系セルロースのフィブリル化物が酸化劣化し、内部短絡が発生し、電池寿命の短い電池となった。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明によれば、電解液の吸液性を高め、電解液を長時間保持し、正極合剤による酸化劣化を受け難く、さらにデンドライトの成長を抑制することで内部短絡を防止し、セパレータ自身の電気抵抗も低く、電解液吸液後の厚さを抑制することで電池内の正・負極合剤の容量も増やすことを可能とした電池セパレータを得ることができる。また、該セパレータを具備することにより、搬送や携帯時の振動・落下に対する衝撃に耐え得るアルカリ一次電池を得ることができる。

請求の範囲

- [1] 耐アルカリ性繊維を含む湿式不織布に、カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物を $5.0 \sim 45.0 \text{g/m}^2$ 付着させ、架橋させてなるアルカリ電池用セパレータであって、該架橋型高吸水性高分子化合物中に、ケイ酸塩化合物をセパレータ単位面積当りに $1.0 \times 10^{-4} \sim 10 \text{mg/cm}^2$ 含むように添加したことを特徴とするアルカリ電池用セパレータ。
- [2] 遮蔽度が15秒以上、コシ強力が 1.96N 以上、電解液吸液後の厚さが 0.300mm 以下であって、且つ、インピーダンス(電気抵抗値)が 1.00Ω 以下である請求項1に記載のアルカリ電池用セパレータ。
- [3] カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物が、ポリアクリル酸塩および/又は無水マレイン酸共重合体である請求項1に記載のアルカリ電池用セパレータ。
- [4] カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物が、ポリアクリル酸カリウムである請求項1に記載のアルカリ電池用セパレータ。
- [5] ケイ酸塩化合物がケイ酸カリウムである請求項1に記載のアルカリ電池用セパレータ。
- [6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の電池用セパレータを具備してなるアルカリ一次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/010763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01M2/16, 6/06		
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) Int.Cl ⁷ H01M2/16, 6/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-50290 A (Hoechst Celanese Corp.), 20 February, 1998 (20.02.98), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0032] to [0038] & EP 201875 A & US 4650730 A & CA 1266504 A	1-6
A	JP 9-35720 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 February, 1997 (07.02.97), Claims 1 to 5; examples & EP 755087 A & US 5721072 A & CA 2181272 A	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 September, 2005 (05.09.05)		Date of mailing of the international search report 20 September, 2005 (20.09.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/010763

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-91721 A (Toshiba Rei O Pakku Kabushiki Kaisha), 20 July, 1979 (20.07.79), Claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2-78150 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 19 March, 1990 (19.03.90), Claim 1; examples (Family: none)	1-6
A	JP 57-105958 A (Toshiba Rei O Pakku Kabushiki Kaisha), 01 July, 1982 (01.07.82), Claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 57-105957 A (Toshiba Rei O Pakku Kabushiki Kaisha), 01 July, 1982 (01.07.82), Claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 11-260339 A (Kurashiki Sen'I Kako Kabushiki Kaisha), 24 September, 1999 (24.09.99), Claims 1 to 5; examples (Family: none)	1-6
A	JP 6-76807 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 March, 1994 (18.03.94), Claim 1; Par. No. [0006]; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M2/16, 6/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M2/16, 6/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-50290 A (ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション) 1998.02.20, 請求項 1-5, 段落 0032-0038 & EP 201875 A & US 4650730 A & CA 1266504 A	1-6
A	JP 9-35720 A (松下電器産業株式会社) 1997.02.07, 請求項 1-5, 実施例 & EP 755087 A & US 5721072 A & CA 2181272 A	1-6
A	JP 54-91721 A (東芝レイ・オ・パック株式会社) 1979.07.20, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.09.2005

国際調査報告の発送日

20.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植前 充司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2-78150 A (東芝電池株式会社) 1990.03.19, 請求項 1, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 57-105958 A (東芝レイ・オ・パック株式会社) 1982.07.01, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 57-105957 A (東芝レイ・オ・パック株式会社) 1982.07.01, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-260339 A (倉敷繊維加工株式会社) 1999.09.24, 請求項 1-5, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 6-76807 A (旭化成工業株式会社) 1994.03.18, 請求項 1, 段落 0006, 実施例 (ファミリーなし)	1-6