

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01M 2/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91111461.0

[45]授权公告日 1999年11月10日

[11]授权公告号 CN 1046376C

[22]申请日 91.12.7 [24]颁证日 99.8.28

[21]申请号 91111461.0

[30]优先权

[32]90.12.7 [33]US [31]624,178

[73]专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 C·T·阿肯斯 R·T·斯马特

[56]参考文献

US4110143 1978. 8.29 -

US4351875 1982. 12.28 -

US4351875 1982. 12.28 -

审查员 高德洪

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 董嘉扬

权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 改进纺织纤维挺度的方法和电池隔板

[57]摘要

本发明涉及其上积附有可凝固的,多相胶乳粘合剂的改进型纺织纤维。本发明也涉及改进纺织材料挺度的方法,即在纺织材料上附积以耐酸,可凝固,多相的胶乳粘合剂,其中的一相增加纺织纤维的挺度;另一相则控制胶乳粘合剂的凝固温度。该胶乳粘合剂尤其适用于蓄电池隔板。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 改进纺织纤维挺度的方法，该方法涉及在所述的纺织纤维上积附以多相、水不溶性的聚合物，其中所述的聚合物包括第一相聚合物和第二相聚合物，其特征在于，所述的第二相聚合物是一种耐酸、可凝固、离子稳定的共聚物，所述的第一相聚合物是由至少一种疏水单体和至少一种多官能团单体所生成的共聚物，所述第一相聚合物是耐酸的，并且具有高于 80℃ 的玻璃化温度。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述的聚合物为阴离子稳定型的，所述的第二相聚合物包括甲基丙烯酸甲酯和羟甲基丙烯酰胺。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述的聚合物用十二烷基硫酸钠稳定。

4. 一种电池隔板，其特征在于，它包含用权利要求 1 - 3 中任一项的方法处理的纺织纤维。

说 明 书

改进纺织纤维挺度的方法和电池隔板

本发明涉及其上涂敷有耐酸、可凝固、多相胶乳粘合剂的改进型纺织纤维。本发明还涉及通过在纺织材料上积附耐酸、可凝固、多相胶乳粘合剂以改进纺织材料的硬挺度的方法，其中的一相增加纺织纤维的硬挺度；另一相则控制胶乳粘合剂的凝固温度。该胶乳粘合剂尤其适合用于蓄电池隔板。

虽已为各种各样的纺织应用研制出了很多种类的胶乳，它们可以用作修饰涂层、粘合剂、粘胶剂、背面涂层、转移薄膜和夹层，但仍然缺少一种胶乳，当它单独使用或与其它物质一起用于纺织品时，可以：

- (1) 改进纺织材料在高温和高相对湿度下的硬挺度；
- (2) 耐酸；
- (3) 在一定的温度条件下是可凝固的。

这些性质对于用作蓄电池隔板的聚合物来说是十分重要的。

蓄电池隔板为薄的多孔织物，它是用胶乳粘合剂浸渍，再经过烘干炉除水制得的。在蓄电池中，间隔很近的金属电极板串联连结并浸入在强酸性的电解质溶液中，蓄电池隔板放在金属电极板之间，一方面防止金属电极板互相接触；另一方面防止金属的盐类或其它导电物质在金属电极板之间形成桥。这两个问题最后都会使电池短路。蓄电池隔板必须保持足够的孔洞以使电解质溶液在金属电

极板之间自由流动，进行有效的离子交换。

当蓄电池隔板插入靠得很近的金属电极板之间时，隔板材料的挠性会带来一些问题，即隔板不能顺利地插入金属电极板之间，导致装配操作的困难。在高温和高相对湿度下这个问题更加严重。

工业上，蓄电池隔板是用各种纤维（例如，纤维素、玻璃、聚烯烃、聚酯等等）和填料（例如，硅藻土、各种粘土、二氧化硅、石英、烃类聚合物粉末等）用有机粘合剂结合在一起而制造的，这种粘合剂是以胶乳或水分散体形式供应的。用通常的胶乳粘合剂制成的蓄电池隔板是有一定挺度的，但它随温度和相对湿度升高而降低。挺度降低会在蓄电池装配过程中带来麻烦。

许多专利涉及到对改进型的蓄电池隔板的需求。例如美国专利第4,529,677号披露了一种新型的改进蓄电池隔板材料，特别适合用于不需要维护的蓄电池。这种蓄电池隔板含有硅藻土填料，丙烯酸酯共聚物粘合剂（其中包含连结在聚合物主链上的硅烷偶联剂），和多种纤维材料（包括聚烯烃、聚酯和玻璃纤维）的组合。所用的丙烯酸酯共聚物粘合剂含有约80%（重量）的C₁至C₈丙烯酸烷基酯单体，含量为约80%（重量）至约30%（重量）则稍差一点。这种共聚物的玻璃化温度为约30℃至约60℃。此外，美国专利第4,363,856号报导了供电池隔层用的有机粘合剂。该粘合剂是通常市售的，能形成薄膜的聚合物，其构成单体为例如甲基丙烯酸，丙烯酸，丙烯酸乙酯，丙烯酸甲酯等。这些单体生成亲水的挠性粘合剂。

获得更硬挺的蓄电池隔板的一种方法是以能生成硬挺、更疏水

的聚合物的单体为基础，设计单相式胶乳粘合剂。为了实现这种想法，如果在一种用作蓄电池隔板粘合剂的普通胶乳中加入诸如苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、或甲基丙烯酸异冰片酯一类的单体以取代该胶乳中的甲基丙烯酸甲酯；控制所配制的胶乳粘合剂在非织底物上的凝结温度的复杂因素就被打乱了，凝固不能在所要求的温度下发生（该温度应为约 30°C 至约 60°C ，这是工业上可以采纳的凝固温度范围，较好的范围是约 40°C 至约 45°C ）。

调节胶乳粘合剂的组合物以得到较硬挺的蓄电池隔板时，新组合物有可能不在所需的温度范围内凝固。蓄电池隔板是由纤维和填料构成非织底物，随后用胶乳粘合剂浸渍制成的。然后使整个物料在高温下干燥，使胶乳粘合剂交联并蒸发胶乳粘合剂中的水从而形成蓄电池隔板。在干燥操作过程中，胶乳粘合剂会随着水的蒸发而迁移到电池隔层的表面上来，从而导致胶乳粘合剂的不均匀分布。所以，为了避免这一问题，胶乳粘合剂要仔细调配以使其在非织底物上浸渍时保持稳定，而在较低、较窄的温度范围内用炉子干燥时，在大量水蒸发之前就在整个非织底物上均匀凝固。对于目前在蓄电池隔板中有工业应用的胶乳粘合剂，已经研究出一些配方可使粘合剂在约 30°C 至约 60°C 的温度下凝固，尤以约 40°C 至 45°C 为好。

多相聚合物也已用于纺织品以改善低温性质（如柔软性）。例如美国专利第4,107,120号报导了呈芯/壳形态的胶乳组合物及其用于纺织材料以改进材料的低温性质的用途。美国专利第4,277,384号进一步改进了上述发明，它所提供的呈芯/

壳形态的胶乳组合物及其用于纺织材料的用途不仅增强了低温性质，而且改善了纺织材料的柔软性和缝口耐撕裂性。美国专利第4,181,769号和4,351,875号分别介绍了上述芯/壳组合物的制成品。但是这些方法中没有一个是提到使用这样的多相胶乳粘合剂组合物：其中有一相是增强纺织纤维的挺度，另一相则控制胶乳粘合剂的凝固温度。本发明不仅满足对高温及高相对湿度下纺织材料较硬挺的要求（特别是在酸性环境中），而且也满足了对胶乳粘合剂的凝固温度可以控制的要求。

因此，本发明的目的是提供改进的纺织纤维，它含有耐酸、可凝固的多相胶乳粘合剂。

本发明的另一个目的是提供改进纺织材料挺度的方法。

在下面的叙述和权利要求中，本发明的其它目的和优点是显而易见的。

本发明提供改进的纤维材料，它包含积附在纺织纤维上的耐酸、可凝固的多相胶乳粘合剂。这种耐酸、可凝固的多相胶乳粘合剂包含第一相共聚物，它能增强纺织纤维的挺度；还包含至少另一级共聚物，它能控制胶乳粘合剂的凝固温度。这种胶乳粘合剂特别适用于蓄电池隔板。

这里所用的“纺织物”一词是指由天然或合成纤维构成的材料，可以是织物或非织物，其特征在于其挠性、细度、及长度/厚度的高比值。这里所用的“胶乳”一词是指不溶于水的聚合物，它可用通常的聚合方法制备（例如乳液聚合）。这里所用的“玻璃化温度”或“ T_g ”是指用Fox方法计算的聚合物的玻璃化温度

(参见美国物理协会公报 1, 3, 123 页 (1956)) :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_g(1)} + \frac{W_2}{T_g(2)}$$

对共聚物而言, W_1 和 W_2 是指两种共聚单体的重量分数, $T_g(1)$ 和 $T_g(2)$ 是指这两种相应的均聚物的玻璃化温度。

本发明的胶乳粘合剂组合物为由至少两种互不相容的共聚物组成的多相胶乳粒子。这些互不相容的共聚物可以按下列形态构型存在, 例如, 芯/壳, 壳层不完全包封芯部的芯/壳粒子, 多芯的芯/壳粒子, 互相渗透的网架粒子等等。所有这些情况下, 粒子表面积的主要部分由至少一个外层相占据, 而粒子内部则由至少一个内层相占据。

两种聚合物组合物的互不相容性可用本领域中已知的各种方法确定。例如采用着色法以突出相间或级间外观差异的扫描电子显微镜分析就是一种这样的方法。

本发明的多相胶乳粘合剂组合物应表述为含有“第一相”和“第二相”。这里所用的“第二相”一词并不意味着排除这样的可能性: 即一种或几种聚合物可插入其间, 或可在第二相共聚物之前, 在第一相共聚物上形成一种或几种聚合物。本发明要求第一相共聚物有助于硬挺度特性, 要求另一个共聚物(这里称作“第二相”)能控制胶乳粘合剂的凝固。

胶乳粘合剂的“第一相”包含一种疏水的, 在酸性环境中稳定且干燥状态下玻璃化温度高于约 80°C 的共聚物。为了制备这一相

共聚物可以采用多种第一单体或单体混合物，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸异冰片酯、苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、2-氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、2,5-二氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯、4-氯-2-甲基苯乙烯、4-氯-3-氯苯乙烯等。除了至少有上述单体之一以外，该共聚物必须由至少一种多官能团单体（如后面所定义）所生成。这种共聚物由至少一种第一单体与多功能团单体生成，第一单体的量为约95%至约99.9%，约97%至约99%较好，约98.5%最好；多功能团单体的量为约0.1%至约5%，约1%至约3%较好，约1.5%最好。

这里所用的“多功能团单体”一词是指至少有两个官能团的单体，其中，至少一个官能团与用于生成两相聚合物之一的其它单体共聚，还有至少另外一个官能团在聚合后保留下来以便与其它单体单元上相同或相似的官能团反应而使聚合物交联。这些多官能团单体的例子包括：含4至10个碳原子的 α , β -烯烃不饱和羧酸的酰胺或N-羟基酰胺（如丙烯酰胺、甲基丙烯酸胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-乙醇丙烯酰胺、N-丙醇丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-乙醇甲基丙烯酰胺、N-羟甲基马来酰亚胺、N-羟甲基马来酰胺、N-羟甲基马来酰胺酸、N-羟甲基马来酰胺酸酯），乙烯基芳香酸的N-烷基酰胺（如N-羟甲基-对乙烯基苯甲酰胺等）。较好的N-羟烷基酰胺型多官能团单体为 α , β -单烯烃不饱和单羧酸的N-羟烷基酰胺，如N-羟甲基丙烯酰胺和

N-羟甲基甲基丙烯酰胺。其它较好的多官能团单体体系为丙烯酰胺和N-羟甲基丙烯酰胺的接近等摩尔的混合物，或甲基丙烯酰胺与N-羟甲基甲基丙烯酰胺的接近等摩尔的混合物。多功能团单体将其自固化特性给予了含有它们的组合物。通过与加入到含有两相单体混合物或所得聚合物的配料中的含活性氢的树脂（如三嗪甲醛和脲醛树脂）反应可以增强固化作用。不论是哪一种情况，如上处理的纺织材料上的组合物通过完全干燥而发生完全固化。

如果在纺织材料上涂敷粘合剂，第一相比较高的T_g使纺织材料增加了挺度，这一相所形成的交联特性则导致耐化学侵蚀性，减少高温时的热塑性；并且当粘合剂涂敷在纺织纤维上并加热时，将纺织材料的纤维粘合在一起。

胶乳粘合剂的“第二相”是在酸性环境中能保持稳定的共聚物，所选的共聚物应能在有乳化液稳定用表面活性剂相反离子及非离子表面活性剂存在下，在较窄的温度范围内加热时发生凝固。此外，“第一相”共聚物还可以含有多官能团单体。以第二相的总重量为基准，不包括多官能团单体在内的“第二相”共聚物的重量占约95%至约100%，约97%至约99%较好，约98.5%最好；以第二相的总重量为基准，多官能团单体的重量占约0%至约5%，约1%至约3%较好，约1.5%最好。

以含有至少两种互不相容共聚物的胶乳粒子总重量为基准，第一相的重量占约1%至约85%。以胶乳粒子总重量为基准，第一相的重量占约70%至约80%较好。以含有至少两种互不相容共聚物的胶乳粒子总重量为基准，第二相的重量占约15%至约

99%。按胶乳粒子总重量为基准，第二相的重量占约20%至约30%较好。

用本领域中熟知的常规乳化聚合法可以制备胶乳聚合物，例如美国专利第4,325,856号，第4,654,397号和第4,814,373号中介绍的连续乳化聚合法，这些专利在此并入本文作为公开内容的一部分。

在两相各自的聚合混合物中有时希望有链转移剂存在，例如硫醇、聚硫醇和卤化物，以使胶乳聚合物的分子量适中。以全部单体混合物的重量为基准，通常可用约0.1%至约3%（重量）的链转移剂。第一相的重量平均分子量为约400,000至约2,000,000。第二相的重量平均分子量亦为约400,000至约2,000,000。

胶乳聚合物的粒径应该比较小一些，约80纳米至约225纳米为宜，约160纳米至约190纳米较好。如所周知，对于同样的聚合物主链，粒径主要取决于连续乳化聚合反应每一段中所用的乳化剂的类型和用量。

在乳化聚合中用阴离子或阳离子表面活性剂使反应物乳化，它在随后的贮存过程中还使乳化液保持稳定，这种表面活性剂下面称作“稳定用表面活性剂”。已经稳定化的乳化液中随后再加入一种非离子表面活性剂和一种稳定用表面活性剂的相反离子。对于阴离子稳定的乳化液，多价金属盐（例如硫酸镁）含阻碍阴离子表面活性剂的稳定作用，而非离子表面活性剂则可继续使乳化液保持稳定。但是在混合物加热时，当温度超过后来添加的非离子表面活性

剂的浊点但仍未超过粘合剂的T_g时，胶乳乳化液就不再稳定并导致凝结。因此要仔细选择表面活性剂、稳定用表面活性剂的相反离子和温度以保证胶乳粘合剂按控制的方式凝结。乳化液用阴离子稳定较好。

适用的阴离子稳定表面活性剂的例子包括：高级脂肪醇硫酸盐（如十二烷基硫酸钠等）；烷芳基磺酸盐（如异丙基苯磺酸钠或钾，或者异丙基萘磺酸钠或钾等）；高级烷基硫代琥珀酸的碱金属盐（如辛基硫代琥珀酸钠、N-甲基-N-棕榈酰氨基乙磺酸钠、异硫碳酸油酸钠（sodium oleyl isothionate）等）；烷芳基聚乙氧基乙醇硫酸或磺酸的碱金属盐（如含1至5个氧乙烯基单元的叔辛基苯氧基聚乙氧基乙基硫酸钠等）。适用的阳离子稳定表面活性剂的例子包括：烷基胺盐，季铵盐，聚氧乙烯烷基胺等。

适用的后加入的非离子表面活性剂包括含约7至18个碳原子的烷基基团和约6至约60个氧乙烯基单元的烷基苯氧基聚乙氧基乙醇（如庚基苯氧基聚乙氧基乙醇、甲基辛基苯氧基聚乙氧基乙醇等）；亚甲基链接的烷基苯酚的聚乙氧基乙醇衍生物；含硫物质（如约6至约60摩尔环氧乙烯与壬基硫醇，十二烷基硫醇等，或与烷基中含6至16个碳原子的烷基硫代苯酚缩合而得到的产物）；长链羧酸（如月桂酸，十四烷酸，棕榈酸，油酸等）的环氧乙烷衍生物；或者是如存在于每分子含6至60个氧化乙烯单元的妥尔油中的酸的混合物类；长链醇（如辛醇，癸醇，月桂醇或十六烷基醇）的类乙烯缩合物；包含疏水烃链的醚化或酯化的多羟基化合物的环氧乙烷衍生物（如含6至60个氧乙烯基单元的一硬脂酸

脱水山梨醇酯)；以及与一个或几个疏水1,2-环氧丙烷段结合的环氧乙烷段。还可以用苯基磺酸烷基酯和乙氧基化的烷基苯酚的混合物。

稳定用表面活性剂的相反离子包括多价金属离子(如果该乳化液是阴离子稳定的)和卤素及其它阴离子(如果该乳化液是阳离子稳定的)。

适用的多价金属离子,如钙,镁,锌,钡,锶等,可用于凝固过程。可以采用多价金属离子的络合物(如六氨锌等)和多价金属离子与相反离子的盐(如氯化物,乙酸盐,碳酸氢盐等)。硫酸镁是适用于蓄电池隔板的粘合剂中较好的多价金属离子盐。所用的多价金属离子的具体种类及其用量取决于特定的阴离子表面活性剂,在实践中限于那些不会对电池性能或寿命产生不良影响的种类。

可以采用适当的阴离子,如氯化物,乙酸根,碳酸氢根,硫酸根,碳酸根等。所用的多价金属离子的具体种类及其用量取决于特定的阴离子表面活性剂,在实践中限于那些不会对电池性能或寿命产生不良影响的种类。

在本发明中所用的较好的多相乳化聚合物是用适宜的阴离子表面活性剂(如十二烷基硫酸钠)稳定的两相乳化聚合物,其中第二相为98.5%(重量)的甲基丙烯酸甲酯和1.5%(重量)的羟甲基丙烯酰胺的共聚物,在加有镁(II)作为多价金属离子和支化单(辛基苯基)醚作为非离子表面活性剂的情况下,该共聚物在40℃至50℃之间凝固。

本发明的两相胶乳可涂于任何纺织品而得到多种有用的制品。

这种两相胶乳尤其适合作为下列应用中的粘合剂：这类应用要求在高温和较高相对湿度条件下，在酸性环境中比较硬挺的纺织纤维，例如用于制造印刷电路板和蓄电池隔板中的叠层结构。

胶乳粘合剂可以包含能改善纺织材料各种性质的添加剂，例如着色剂、表面活性剂、聚结剂、浸润剂、干燥阻滞剂、消泡剂、防腐剂、热稳定剂、紫外光稳定剂等。

将胶乳粘合剂施涂于纺织材料的方法有直接涂敷，转移膜涂敷，层压，饱和，喷涂等。

以下的实施例旨在对本发明进行说明，它们并非限制本发明，因为对于在本领域中具有常识的人来说，本发明的其它应用是显而易见的。

实施例1 制备比较用的粘合剂

比较用的粘合剂A，B，C为通常的单相聚合物，它们是用逐渐加料热乳化聚合法制备的。每次加入的成分的量示于表1.1中。按表1.1所列，将适当的单体与水及2.8%的十二烷基硫酸钠溶液混和而制得单体乳化液。将水和过硫酸铵加入反应釜中并加热至85℃。制备催化剂配加料并将其80%至90%加入到反应釜中。添加单体乳化液的4%或加入聚合物种子立即进行聚合。其余的单体乳化液和催化剂配加料在3小时内分别加入到反应釜中，保持温度为85℃。加料完成后，反应釜在80℃至85℃下保持30分钟，随后冷却至60℃。加入0.1%浓度的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液。加入叔丁基过氧氢，次硫酸钠和水的混合物，随后

再重复添加两次这种混合物。将反应物冷却至室温，必要时中和至最终pH值为6至7.5。经100目和325目筛网过滤胶乳粘合剂。粘合剂的组成和最终性质示于表1.2中。

表 1.1

样品制备	比较物 A	比较物 B	比较物 C
釜料			
水(克):	775	795	720
APS(克):	6.0	6.0	6.0
单体乳化液(ME)			
水(克):	767	767	735
SLS(克):	87.4	93.4	90.0
MOA(克):	55	57	54.9
MMA(克):	1625	1248	—
IBOMA(克):	—	425	—
PMS(克)	—	—	800.3
VT(克):	—	—	825
单体总量(克):	1649.75	1698.65	1650.0
加入釜中的ME(克):	101	95	—
EA/MMA/MAA聚合物 预成形(克):	—	—	90
(33%重量的水溶液)			
催化剂配加料(克)			
APS(克):	1.1	1.1	1.1
浓氨水(克):	2.6	2.6	2.6

表 1.1 (续)

样品制备	比较物 A	比较物 B	比较物 C
水(克):	156	156	156
0.1%APS, 7H ₂ O(克)	15	15	15
混合物(添加3次)			
70%叔丁基过氧氢(克):	1.4	1.4	1.4
水(克):	10	10	10
次硫酸钠-甲醛(克)	0.7	0.7	0.7
水(克):	19	19	20
中和剂混合物			
1克浓氨水/ + 19克水(克)	3.0	—	—

注:

APS: 过硫酸铵

SLS: 十二烷基硫酸钠(26%(重量)水溶液)

MOA: 1/1(重量%)的羟甲基丙烯酰胺/丙烯酰胺(45%(重量)水溶液)

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

IBOMA: 甲基丙烯酸异冰片酯

VT: 66%间甲基苯乙烯, 33%PMS, 痕量邻甲基苯乙烯

PMS: 对甲基苯乙烯

表 1.2

样品	固体总量 (%)	pH	粒径 (微米)	粘度 (厘泊)	T _g (°C)
比较物 A	46.4	7.0	160	30	118
比较物 B	47.0	6.8	144	170*	132
比较物 C	46.4	6.8	121	138	114

注:

比较物 A: 98.5 MMA / 1.5 MOA

比较物 B: 73.5 MMA / 25 IBOMA / 1.5 MOA

比较物 C: 75 (65.2 MMA / 93.9 PMS / 1.5 MOA) // 25 (98.5 MMA / 1.5 MOA)

粒径是用沉降场流动分级和热力学场流动分级法测量的。

粘度是用 Brookfield 粘度计 (#2 号转轴, 60 转/分) 测量的。

T_g 是用差示扫描量热法测量的。

* #3 号转轴。

实施例2：两相粘合剂的制备

1, 2, 3, 4, 5号粘合剂为两相聚合物, 它们是用通常的两相式逐渐加料热乳化聚合法制备的。每次添加物的量示于表2.1中。为了制备第一相, 按表2.1所示将适当的单体与水及2.8%的十二烷基硫酸钠溶液混合而制得单体乳化液I。将水和过硫酸铵加至反应釜中并加热到85℃。制备催化剂配加料并将其80%至90%加至反应釜中。加入单体乳化液I的4%或加入聚合作用种核立即聚合。其余的单体乳化液I在1.5小时之内加到反应釜中, 保持温度为85℃。完成第一相的制备之后, 反应釜在80℃至85℃保持30分钟。为了制备第二相, 按表2.1所示将适当的单体与水及2.8%的十二烷基硫酸钠溶液混合而制得单体乳化液II。单体乳化液II在1.5小时之内加到反应釜中, 保持温度为85℃。其余的催化剂配加料以与添加单体乳化剂I和II并行的方向作为另一物流均匀地加入。加料完毕之后, 反应釜在80℃至85℃保持30分钟, 然后冷却至60℃。加入0.1%的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液。随后加入叔丁基过氧氢、次硫酸钠和水的混合物。以15分钟的间隔, 再加入两次上述混合物。反应物冷却至室温, 必要时中和至最终pH值为6至7.5。胶乳粘合剂经100目和325目筛网过滤。粘合剂的组成和最终性质示于表2.2中。

表 2·1

样品制备	粘合剂 1	粘合剂 2	粘合剂 3	粘合剂 4	粘合剂 5
釜料*					
水(克):	765	765	765	750	765
APS(克):	6.0	6.0	6.0	1.5	6.0
单体乳化液 I (ME-I)					
水(克):	550	550	550	550	550
SLS(克):	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5
MOA(克):	41.3	41.3	41.3	41.1	41.3
MMA(克):	806	600	806	—	806
苯乙烯(克)	—	—	—	600.2	—
VT(克):	413	619	—	618.8	—
IBOMA(克):	—	—	413	—	—
PMS(克)	—	—	—	—	—

表 2.1 (续)

样品制备	粘合剂 I	粘合剂 2	粘合剂 3	粘合剂 4	粘合剂 5
加入釜中的 M E - I (克):	95	—	—	—	95
E A / M M A / M M A 聚合物换成形 (克): (33%重量水溶液)	—	90	90	90	—
单体乳化液 II					
水(克):	220	220	220	220	550
S L S (28%) (克):	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
M O A (45%) (克):	14	14	14	13.8	14
M M A (克):	406	406	406	406	406
单体总量(克):	1050.0	1050.0	1050.0	1050.0	1050.0
催化剂配加料(3小时)					
A P S (克)	1.1	1.1	1.1	n/a	1.1
浓氨水(克):	2.6	2.6	2.6	n/a	2.6

表 2.1 (续)

样品制备	粘合剂 1	粘合剂 2	粘合剂 3	粘合剂 4	粘合剂 5
水(克): 催化剂配加料 # 1 (100分钟) APS(克): 水(克): 催化剂配加料 # 2 (100分钟) APS(克): 浓氨水(克): 水(克): $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.1%) (克): 混合物 (添加3次) 70%叔丁基过氧化氢(克): 水(克):	156	156	156	n/a 4.5 60 1.1 2.6 146 15	156 15 1.4 10

表 2·1 (续)

样品制备	粘合剂 I	粘合剂 2	粘合剂 3	粘合剂 4	粘合剂 5
次硫酸钠-甲醛 (克): 水 (克): 中和剂混合物 1 克浓氨水 / + 19 克水 (克)	0.7 19 —	0.7 19 0.3	0.7 19 —	0.7 19 —	0.7 19 —

注:

APS: 过硫酸铵

SLS: 十二烷基硫酸钠 (26% (重量) 水溶液)

MOA: 1/1 (重量%) 羟甲基丙烯酰胺 / 丙烯酰胺 (45% (重量) 水溶液)

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

IBOMA: 甲基丙烯酸异冰片酯

VT: 66% 间甲基苯乙烯, 33% PMS, 痕量邻甲基苯乙烯

PMS: 对甲基苯乙烯

表 2·2

样品	组成	固体总量 (%)	PH	粒径 (微米)	粘度 (厘泊)	TG (°C)
粘合剂 1	75 (65·2MMA/33·3VT / 1·5MOA)//25 (98·5MMA/ 1·5MOA)	46·6	6·6	127	130	118
粘合剂 2	75 (48·5MMA/50VT/1·5MOA) //25 (98·5MMA/1·5MOA)	46·1	7·4	203	20	99·5
粘合剂 3	75 (65·2MMA/33·3IBOMA/ 1·5MOA)//25 (98·5MMA/ 1·5MOA)	46·1	6·6	203	19	131
粘合剂 4	75 (48·5苯乙烯/50VT/ 1·5MOA)//25 (98·5MMA/ 1·5MOA)	46·5	6·7	107	50	—

表 2.2 (续)

样品	组成	固体总量 (%)	pH	粒径 (μm)	粘度 (厘泊)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)
粘合剂 5	48.5 苯乙烯 / 50VT / 1.5MOA	46.3	6.6	173	56	-

注:

粒径测量用沉降场流动分级和热力学场流动分级法。

粘度测量用 Brookfield 粘度计 (# 2 号转轴, 60 转/分)。

Tg 测量用差示扫描量热法。

实施例 3 制备蓄电池隔板

制备蓄电池隔板以进行测试，方法是将比较用的粘合剂 A，B，C 和本发明的粘合剂 1，2，3，4，5（大约含固体为 45%重量）涂到预先粘合的微细玻璃纤维玻璃片上。将这一纤维玻璃片浸入在粘合剂中直至完全盖没。过量地粘合剂用下述两种方法之一去除：一种是让该片通过低压压料辊；另一种是将该片放在几层吸水纸之间，并用一个 20 磅重的伏辊轻轻滚压。将该玻璃纤维片固定在带销钉的模框（Pin frame）上以防止加热时变形。然后将该片放在强制通风的炉中，在 200℃下加热 3 至 5 分钟。

实施例 4 耐酸试验

蓄电池隔板必须对酸和氧化—还原化学反应引起的其它侵蚀作用有耐受能力，这些情况在强酸性电解质的蓄电池介质中是很典型的。胶乳粘合剂的稳定性可根据其不易从蓄电池隔板的纤维玻璃上脱落的能力来确定。试验条件模拟铅酸蓄电池整个使用期间蓄电池隔板所可能经历的状况。

为了制备硫酸试剂，将 800 毫升浓硫酸加至 3200 毫升水中。搅拌该混合物，冷却至室温，然后调节至比重为 1.213。为了制备氧化性溶液，将 98 克重铬酸钾固体溶解在 4000 毫升的上述硫酸试剂中。注意：为了安全地储存、操作和丢弃这些危险的试剂，要采取极其谨慎小心的措施，包括使用适当的防护设备。

将实施例 3 中制备的蓄电池隔板片切成长 2.75 英寸，宽 1.5 英寸以制备每一试验样品。在两条凸纹间的中部打一个 0.25 英寸直径的孔，该孔离试验样品的一端约为 0.375 英寸。

将氧化性溶液加入到 2 升烧瓶中，每克试验样品加 275 毫升溶液。烧瓶上方接一个回流冷凝器，整个装置放在通风橱中的热板上。打开水流使冷凝器冷却，然后电热板通电。加热至溶液沸腾，随后调节加热量使回流速率为每分钟 15 至 20 滴冷凝液。试验样品先穿在铅丝上，然后浸泡在冷的试验溶液中。将样品小心地放入到烧瓶中，重

新接上冷凝器。烧瓶内的物料在每分钟 15 至 20 滴的回流速率下沸腾 5 小时。经过 5 小时的煮沸之后，卸下回流冷凝器，将烧瓶转移到一个废液槽中，槽中插入一根水管。烧瓶中的物料用冷的自来水冲淋直到溢流液变冷，变成无色。

在将烧瓶排空之前先目测每个试样有无起泡现象。然后将烧瓶排空并小心地取出试样。目视检查每个试样有无起泡和其它脱层痕迹。每个试样还要用手工检查确定其胶乳粘合剂是否容易从蓄电池隔板纤维上剥下来。如果试样没有起泡及其它脱层迹象，则为通过检验。如果试样有起泡和其它脱层迹象，包括比较容易揭下，则该试样未通过试验。有关结果示于表 4.1 中。

表 4.1 耐酸试验结果

比较物 A	通过
比较物 B	通过
比较物 C	未通过
粘合剂 1	通过
粘合剂 2	通过
粘合剂 3	通过
粘合剂 4	通过
粘合剂 5	通过

实施例 5 硬挺度试验

每个蓄电池隔板的硬挺度用 150 型 Teledyne Taber 挺度检测仪测定。制备好的蓄电池隔板被切割成 1.5 英寸 × 2.75 英寸的小片。试样插入到夹钳中，在测试之前先在 95 ° F 和 95% 的相对湿度下至少平衡 10 分钟。在 95 ° F 和 95% 的相对湿度下测定挺度，标度为 0 至 100，测量设备不加重物。标度指示值越高表示挺度越高。挺度值低于 65 的蓄电池隔板在蓄电池制造过程中将该隔板插入金属电极板之间时会遇到问题。挺度值在 80 至 90 之间的蓄电池隔板较好。有关结果列表 5.1 中。

表 5.1 挺度试验结果

比较物 A	62
比较物 B	79
比较物 C	86
粘合剂 1	84
粘合剂 2	83
粘合剂 3	84
粘合剂 4	73
粘合剂 5	85

实施例 6 凝固试验

凝固试验用来测定胶乳粘合剂凝固时的温度。

将下列成分加入到 1000 毫升的烧杯中，搅拌 5 分钟：

水	386.0 克
硅烷偶联剂	0.38 克
润湿剂 (Aerosol MA80)	15.3 克
非离子表面活性剂 (Triton CF-21)	3.44 克

然后加入 170 克胶乳粘合剂（固体含量约为 45%重量），再搅拌 5 分钟。这一混合物称为“胶乳主料”。

将下列成分加入到 400 毫升的烧杯中，搅拌 5 分钟：

水	12.8 克
胶乳主料	191.6 克
多价金属离子盐溶液 (2% (重量) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 水溶液)	95.6 克

最终混合物称为“调配胶乳粘合剂”。

在一个装有温度计（-1℃至 512℃）和磁搅拌棒的 200 毫升高式烧杯中将 100 毫升的调配胶乳粘合剂分散。这套装置随后放入装有可控程序加热板和搅拌器的 55℃的水浴中，搅拌速度为 350 转/分。

从 40℃ 到高于胶凝温度几度的温度范围内，每升高 1℃ 就用一支洁净的 50 毫升移液管取一份调配胶乳粘合剂的样品。将这每份 50 毫升的样品投注在棕色吸水纸（Rockwell Barnes 公司生产的 Brown James River 吸水纸）的单独的一个部位，同时标明该样品取样时的相应温度。等候 2 分钟让水分被纸吸收，然后考察试样的胶凝情况。胶凝温度就是第一个全部点样的胶乳凝块保留在棕色吸水纸表面上时的温度。与凝固温度相应的点样在外观上与所有后续的每隔 1℃ 所取样品的点样很相近，而与胶凝前的点样就很不一样。有关结果示于表 6.1 中。温度高于 50℃ 对蓄电池隔板制造厂商来说是不能接受的。

表 6.1 凝固试验结果

比较物 A	44℃
比较物 B	> 50℃; (47℃ * *)
比较物 C	> 50℃
粘合剂 1	47℃
粘合剂 2	46℃
粘合剂 3	45℃
粘合剂 4	39℃
粘合剂 5	41℃

需要 3 倍的多价金属盐溶液才能使凝固在 47℃ 时发生。