

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-14185

(P2018-14185A)

(43) 公開日 平成30年1月25日(2018.1.25)

(51) Int.Cl.		F 1			テーマコード (参考)
HO 1 M	2/12	(2006.01)	HO 1 M	2/12	Z
HO 1 G	9/12	(2006.01)	HO 1 G	9/12	Z
					5 HO 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-141609 (P2016-141609)	(71) 出願人	000107387
(22) 出願日	平成28年7月19日 (2016. 7. 19)		日本ゴア株式会社
			東京都港区港南1丁目8番15号
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100144417
			弁理士 堂垣 泰雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベント

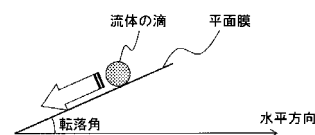
(57) 【要約】

【課題】 ベントの基本的な性能（通気性、漏洩防止）に加えて、長期の使用にわたって通気性の低下を抑制することのできるベントを提供すること。

【解決手段】 平面膜を備えるベント（通気口）であって、
前記膜の有する第1方向および第1方向に直角な第2方向に沿う転落角が少なくとも 5° 異なっており、
ここで該転落角とは、室温で $50 \pm 30\%$ の相対湿度において 50 mN/m 超の表面張力を有する溶液の $v = 10 \mu\text{l}$ の流体の滴が該膜面を転落しはじめる、該膜の傾斜角と定義され、および、
該膜面が重力方向に対して $> 0^{\circ}$ の角度で傾斜し、その傾斜方向が該最小の転落角を有する膜方向に平行になるように、前記膜が前記ベント内に配置される、ベント。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平面膜を備えるベントであって、
前記膜の有する第 1 方向および第 1 方向に直角な第 2 方向に沿う転落角が少なくとも 5° 異なっており、
ここで該転落角とは、室温で $50 \pm 30\%$ の相対湿度において 50 mN/m 超の表面張力を有する溶液の $v = 10 \mu\text{l}$ の流体の滴が該膜面を転落しはじめる、該膜の傾斜角と定義され、および、
該膜面が重力方向に対して $> 0^{\circ}$ の角度で傾斜し、その傾斜方向が該最小の転落角を有する膜方向に平行になるように、前記膜が前記ベント内に配置される、ベント。

10

【請求項 2】

該溶液が水溶液である、請求項 1 に記載のベント。

【請求項 3】

該溶液が H_2SO_4 、 KOH 、または塩水を含む、請求項 1 または 2 に記載のベント。

【請求項 4】

鉛蓄電池用のベントである、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のベント。

【請求項 5】

該膜が、フィブリルの長さの平均値が $40 \mu\text{m}$ 以上 $80 \mu\text{m}$ 以下である多孔質 PTFE 膜である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のベント。

20

【請求項 6】

該膜が、ノードおよびフィブリルによって画定される微細孔のアスペクト比の平均値が 1.5 以上 4.0 以下である多孔質 PTFE 膜である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のベント。

【請求項 7】

該膜が、平均空孔率が 80% 以上である多孔質 PTFE 膜である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のベント。

【請求項 8】

該膜の表面が PTFE のみからなる、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のベント。

【請求項 9】

該膜が、ガーレー値が 1 秒以下で且つ耐水圧 (WEP) が 5kPa 以上である多孔質 PTFE 膜である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のベント。

30

【請求項 10】

該膜の重力方向に対する傾斜角が、 $(90^{\circ} - \text{該最小の転落角})$ より小さい、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のベント。

【請求項 11】

前記膜の重力方向に対する傾斜角が、 75° 以下である、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のベント。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載のベントを用いた、開放型鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、ベント、特に液体を収容した容器のベントに関係する。

【背景技術】

【0002】

液体は流動性が高いため、通常液体は容器に収容される。容器から液体が漏洩しないように、容器は密封されることがある。一方で、容器内の液体が気化または反応等することによって容器内部の圧力が上昇することがある。容器内の圧力が上昇して、容器の耐圧能力を超えると、容器の破損につながる可能性がある。そのため、容器内の気体を容器外へ放出するためのベント（排気口）を容器に備えることがある。ベントは、液体の漏洩を防止

50

しつつ、気体を透過して容器内の圧力上昇を防止することも求められる。

【0003】

具体的な容器の一例として、鉛蓄電池等の容器が挙げられる。鉛蓄電池、中でも自動車用鉛蓄電池では、希硫酸等の電解液が自由に流動できるいわゆる開放型の構造が広く用いられている。この構造の鉛蓄電池は充電時に酸素や水素ガスが発生するため、これらのガスを外部に放出するための排気口が必要である。さもないと、電池内部でガス圧力が高まり、電池の変形、破損につながるからである。一方で、排気口を有する鉛蓄電池が転倒すると、排気口から電解液が漏洩するおそれがある。さらに、自動車用鉛蓄電池では、車両走行中の振動により電解液面が激しく揺動して、電解液の微粒の飛沫が排気口から放出されるおそれもある。

10

この問題に対して、これまでも様々な取り組みがなされてきた。

【0004】

特許文献1は、電池が転倒した場合でも漏液の心配がなく、取り扱いやすい電池を提供することを目的として、PTFE等の撥水性多孔質膜で遮蔽された排気孔を、電池の横転時に電池内液面位よりも上位に配置することを開示している。これにより、電池が横転しても漏液を防ぐことができ、鉛蓄電池の用途が拡大される、と特許文献1は述べている。

【0005】

特許文献2は、振動による溢液を防ぎ、電池内部の圧力上昇による変形や破裂を招くこともない鉛蓄電池の排気構造を提供することを目的として、上面に排気孔、底面に傾斜したガス透過膜を有する排気構造を開示している。この構造による作用は以下のように説明されている。電池に振動が加えられると、電池内の希硫酸は揺れ動き、勢いよく排気構造（ガス透過膜）にぶつかるが、排気構造（ガス透過膜）の底面は傾斜底面となっているため、斜めにぶつかった希硫酸の勢いは、ガス透過膜に加えられる勢いと、方向を変えて飛ぶ勢いに分散される。つまり希硫酸がガス透過膜にかかる圧力の上昇が抑えられ、浸透が抑制できる。また、傾斜底面に付着した希硫酸がガス透過膜の最下点に集まり電解液中に落下しやすくなることも記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭62-98559号公報

30

【特許文献2】特開平11-345605号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1、2に記載されているとおり、液体を収容する容器のベントにPTFE等の撥水性多孔質膜を用いることが知られている。概して、そのような撥水性多孔質膜を備えたベントは経時的に劣化し、特に通気性が低下する。この原因について、本発明者が鋭意検討を行った。容器が振動したり傾斜したりすることにより、容器内の液体が撥水性通気膜の表面に付着することがある。また、容器内で液体が気化し、気化した気体が撥水性通気膜の表面で結露して、結露した液体が撥水性通気膜の表面に付着することがある。これらの通気膜表面の付着物は、撥水性通気膜の少なくとも一部または全部を閉塞し、通気膜の通気性が低下することがある。さらに、付着物が乾燥して通気膜に固着することもある。その場合、通気膜の通気性が回復することは困難である。

40

【0008】

容器が鉛蓄電池の容器である場合も、上記の問題は生じる。鉛蓄電池が輸送されるときや鉛蓄電池を積載した自動車が運転される際に、振動によって電池内の電解液が跳ねて撥水性通気膜の表面に付着することがある。また、電池の充放電の際に電池が発熱すると、発熱により蒸発した電解液が撥水性通気膜の表面で結露して、付着することがある。これらの通気膜表面の付着物は、電池内の電解液に由来する硫酸塩等であり、これらの付着物が撥水性通気膜の閉塞を生じて、通気膜の通気性が低下することがある。さらに、硫酸塩

50

等を含む付着物が乾燥すると、通気膜に固着すると、通気膜の通気性が回復することは非常に困難である。

【0009】

上記に鑑みて、ベントの基本的な性能（通気性、漏洩防止）に加えて、長期の使用にわたって通気性の低下を抑制することのできるベントを提供することを、本発明の解決すべき課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明により、以下が提供される。

【0011】

[1] 平面膜を備えるベント（通気口）であって、
前記膜の有する第1方向および第1方向に直角な第2方向に沿う転落角が少なくとも 5° 異なっており、
ここで該転落角とは、室温で $50 \pm 30\%$ の相対湿度において 50 mN/m 超の表面張力を有する溶液の $v = 10 \mu\text{l}$ の流体の滴が該膜面を転落しはじめる、該膜の傾斜角と定義され、および、
該膜面が重力方向に対して $> 0^{\circ}$ の角度で傾斜し、その傾斜方向が該最小の転落角を有する膜方向に平行になるように、前記膜が前記ベント内に配置される、ベント。

【0012】

[2] 該溶液が水溶液である、項目[1]に記載のベント。

【0013】

[3] 該溶液が H_2SO_4 、 KOH 、または塩水を含む、項目[1]または[2]に記載のベント。

【0014】

[4] 鉛蓄電池用のベントである、項目[1]～[3]のいずれか1項に記載のベント。

【0015】

[5] 該膜が、フィブリルの長さの平均値が $40 \mu\text{m}$ 以上 $80 \mu\text{m}$ 以下である多孔質PTFE膜である、項目[1]～[4]のいずれか1項に記載のベント。

【0016】

[6] 該膜が、ノードおよびフィブリルによって画定される微細孔のアスペクト比の平均値が15以上40以下である多孔質PTFE膜である、項目[1]～[5]のいずれか1項に記載のベント。

【0017】

[7] 該膜が、平均空孔率が80%以上である多孔質PTFE膜である、項目[1]～[6]のいずれか1項に記載のベント。

【0018】

[8] 該膜の表面がPTFEのみからなる、項目[1]～[7]のいずれか1項に記載のベント。

【0019】

[9] 該膜が、ガーレー値が1秒以下で且つ耐水圧（WEP）が 5 kPa 以上である多孔質PTFE膜である、項目[1]～[8]のいずれか1項に記載のベント。

【0020】

[10] 該膜の重力方向に対する傾斜角が、 $(90^{\circ} - \text{該最小の転落角})$ より小さい、項目[1]～[9]のいずれか1項に記載のベント。

【0021】

[11] 前記膜の重力方向に対する傾斜角が、 75° 以下である、項目[1]～[10]のいずれか1項に記載のベント。

【0022】

[12] 項目[1]～[11]のいずれか1項に記載のベントを用いた、開放型鉛蓄電池。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0023】

本発明のベントは、通気性を有することにより、容器内のガスを容器外へ放出することができ、容器内の圧力上昇やそれに伴う容器の損傷を防ぐことができる。

また、本発明のベントは、容器内に収容された液体が容器外へ漏洩することを防止することもできる。

さらに、本発明のベントは、平面膜を特定の方向で配置することにより、平面膜に付着した液滴が平面膜から転落しやすく、平面膜上で液滴が平面膜に付着しにくい。したがって、平面膜上で液滴が乾燥して、固着することも抑制される。そのため、長期にわたって平面膜の通気性の低下を抑制することができる。すなわち、本発明のベントは、長期にわたって高い通気性を維持することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】図1は、転落角について説明する図である。

【図2】図2は、平面膜の配置について説明する図である。

【図3】図3は、膜の重力方向に対する傾斜角について説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明によるベントは、平面膜を備えるベント（通気口）であって、前記膜の有する第1方向および第1方向に直角な第2方向に沿う転落角が少なくとも 5° 異なっており、

20

ここで該転落角とは、室温で50%の相対湿度において 50 mN/m 超の表面張力を有する溶液の $v = 10\text{ }\mu\text{ l}$ の流体の滴が該膜面を転落しはじめる、該膜の傾斜角と定義され、および、

該膜面が重力方向に対して $>0^{\circ}$ の角度で傾斜し、その傾斜が該最小の転落角を有する膜方向に平行になるように、前記膜が前記ベント内に配置される。

【0026】

平面膜を傾斜させたときに、平面膜面内の方向によって、流体の滴が転落しやすい方向と、転落しにくい方向があることを、本発明者が発見した。つまり、平面膜は、方向によって異なる転落角度を有することがある。特定の理論に拘束されることは望まないが、これは膜の表面構造と関係があると考えられる。例えば、平面膜を延伸して製造した場合、延伸方向に繊維が伸びている。その平面膜上に液滴を置くと、概して液滴は繊維の延伸方向に沿って転落しやすい。

30

【0027】

本発明の平面膜は、第1方向と第2方向で異なる転落角を有しており、ここで第2方向は第1方向に対して直角な方向である。そして、第1方向に沿う転落角と第2方向に沿う転落角とは、少なくとも 5° 異なる。このことは、膜面内で、液滴の転落しやすい方向と、液滴の転落しにくい方向があることを意味する。すなわち、このことは、膜面内に、転落角が最小となる方向が存在することを意味する。なお、第1の方向は、膜面内の任意の方向であってよい。第1の方向が、膜面内で液滴が最も転落しやすい方向であってもよく、膜面内で液滴が最も転落しにくい方向であってもよい。また、第1の方向が、膜を製造する際の延伸方向であってもよく、延伸方向に対して直角な方向であってもよい。

40

【0028】

なお、転落角は、室温で $50 \pm 30\%$ の範囲の相対湿度において 50 mN/m 超の表面張力を有する溶液の $v = 10\text{ }\mu\text{ l}$ の流体の滴が該膜面を転落しはじめる、該膜の傾斜角と定義される。図1を参照して説明する。転落角の測定は以下の手順で行われる。

平面膜を、 0° の状態、すなわち水平方向に配置する。ここで、水平方向とは重力方向に対して直角に交わった方向である。

水平に配置された膜面上に、体積 $v = 10\text{ }\mu\text{ l}$ の流体を滴の形態となるように置く。該流体は、室温で $50 \pm 30\%$ の範囲の相対湿度において 50 mN/m 超の表面張力を有する溶液である。室温は、 $20 \pm 20^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度、すなわち $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ としてもよい。

50

相対湿度は $50 \pm 30\%$ の範囲、すなわち $20 \sim 80\%$ の範囲である。 50 mN/m 以下の表面張力では、液体が膜面上で滴になりにくく、転落しにくいことがある。そのため、本発明では、 50 mN/m 以下の表面張力を有する溶液を用いる。

膜面を水平方向 (0°) から垂直方向 (90°) に向かって徐々に持ち上げる。膜面上に置いた滴が転落し始めたときの、膜面と水平方向のなす角度 (膜の傾斜角) を、該液滴の転落角と定義する。通常の転落角測定装置では、測定は転落が開始するか、または膜の傾斜角が 90° になるまで行う。

【0029】

平面膜は、重力方向に対して $> 0^\circ$ の角度で傾斜して、ペント内に配置される。(重力方向に対して 0° とは、重力方向と一致する方向である。) 平面膜が重力方向に対して傾斜することにより、平面膜上の溶液の滴が転落しやすい。平面膜は、重力方向に対して、 $< 90^\circ$ の角度で傾斜してもよい。重力方向に対して 90° にすると、膜は水平に配置されることになり、溶液の滴が転落しにくくなるからである。

【0030】

前述のとおり、平面膜は、膜面内の方向によって、転落角が異なっている。本発明では、膜の傾斜方向が、最小の転落角を有する膜方向に平行になるように、平面膜は配置される。図2は、平面膜の配置を概念的に説明した図である。

【0031】

平面膜には、容器内の液体の振動や、液体の蒸発と結露によって、液体の流体の滴が平面膜の表面に付着することがある。しかし、本発明では、平面膜が重力方向に対して傾斜していることにより、平面膜に付着した流体の滴は平面膜に沿って下方 (重力方向) へ流れ易く、容器内へ落下し易い。そのため、流体の滴が、平面膜の閉塞を生じにくい。さらに、流体の滴が乾燥して平面膜に固着することも生じにくい。その結果、平面膜の通気性の低下を抑制することができる。

【0032】

さらに、本発明では、平面膜の傾斜方向が、平面膜の最小転落角を有する方向と一致している (すなわち平行である)。前述のとおり、転落角とは、流体の滴が該膜面を転落しはじめる平面膜の傾斜角である。その転落角 (傾斜角) が最小となる方向は、その平面膜の中で最も流体の滴が下方 (重力方向) へ流れ易い方向である。すなわち、本発明の平面膜は、最も流体の滴が下方 (重力方向) へ流れ易い方向に沿って配置されている。したがって、平面膜へ付着した流体の滴が特に流れ易く、容器内へ落下し易い。そのため、本発明によれば、平面膜の閉塞を顕著に抑制でき、平面膜の通気性の低下を顕著に抑制することができる。

【0033】

前述の第1の方向と第2の方向の転落角の差が大きいほど、流体の滴の流れ易さの差が大きい。そのため、平面膜の傾斜方向を、平面膜の最小転落角を有する方向と平行にしたときに、そうしない場合と比べて、平面膜の閉塞を抑制する効果の差が大きくなる。したがって、本発明では、転落角の差が 5° 以上とし、好ましくは 10° 以上、より好ましくは 15° 以上、さらに好ましくは 20° 以上であってもよい。

【0034】

前記溶液は、水溶液であってもよい。水の表面張力はおよそ 73 mN/m であるので、多くの溶質について、水溶液の表面張力を 50 mN/m 超とすることが可能である。

【0035】

前記溶液は H_2SO_4 、 KOH 、または塩水を含んでもよい。前記の溶液は、転落角を定義するときに用いられるものである。 H_2SO_4 、 KOH 、または塩水は、工業的な利用範囲が非常に広く、容器で収納されることも多い。これらの溶液の容器のペントとして本発明のペントを用いることができ、そのペントによれば長期にわたって高い通気性を維持することができる。

【0036】

本発明のペントは、鉛蓄電池用のペントであってもよい。一般的に、鉛蓄電池は、正極

10

20

30

40

50

(陽極板)に二酸化鉛、負極(陰極板)には海綿状の鉛、電解液として希硫酸を用いた二次電池である。鉛蓄電池は、自動車、小型飛行機等のバッテリーとして広く利用されており、またバックアップ電源用途にも用いられることがある。

ここで、一般的に、鉛蓄電池の電解液(電解質)として、硫酸水溶液が用いられる。ベントが鉛蓄電池用のベントであった場合、平面膜への付着物は、電解液(硫酸水溶液)に由来することが多いと考えられる。前記の転落角の定義に用いられる流体として H_2SO_4 を選択することにより、その転落角(H_2SO_4 溶液の転落角)は電解液に由来する付着物の転落角とほぼ同様であると期待できる。つまり、 H_2SO_4 を用いたときに最小の転落角となる平面膜の傾斜方向は、電解液に由来する付着物を用いたときにも最小の転落角となると期待できる。結果として、鉛蓄電池のベントの通気性が長期にわたって高いまま維持される。

10

【0037】

前記の平面膜は疎水性多孔質であって、それにより容器内の液体の漏液を防止し、気化した気体を容器外部へ透過してもよい。平面膜の材料として、多孔質膜にすることができるポリエチレン、ポリプロピレン、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)を用いてもよい、特に、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)は、本質的に、疎水性、耐薬品性、耐紫外線性、耐酸化性、耐熱性などの優れた性質を有しており、ベントに用いられる材料、特に電池用のベントに用いられる材料として適している。PTFEを延伸すること等により、容易に多孔質膜を得ることができる。PTFEは、本質的に撥水性であるため、硫酸水溶液等の溶液を撥水することができる。すなわち、PTFE膜を備えたベントは、そのPTFE膜によって容器内部の溶液、の漏液を防ぐことができる。(容器が電池用容器である場合、電池内部の電解液(硫酸水溶液等)の漏液を防ぐことができる。)一方で、PTFE膜が多孔質であるために、その多孔質部を介して容器内部のガスが容器外へ放出されることが可能である。そのため、容器内部のガス圧が上昇した場合に、この多孔質PTFEを介してガスが容器外へ放出され、容器内部の圧力上昇、およびそれに伴う容器の損傷を防ぐことが可能である。(容器が電池用容器である場合、電池内部の圧力上昇、およびそれに伴う電池の損傷を防ぐことが可能である。)

20

【0038】

前記の多孔質PTFE膜(平面膜)は、フィブリルの長さの平均値が $40\mu m$ 以上 $80\mu m$ 以下であってもよい。PTFEを延伸することにより得られた、多孔質PTFEは、ノード(結節)及びフィブリル(小繊維)から構成される。ノードとフィブリルはいずれもポリテトラフルオロエチレンからなり、両者の違いはポリテトラフルオロエチレン分子の凝集状態又は結晶状態の違いによると考えられている。通常、ノードは微小な結晶リボンで相互に連結されたポリテトラフルオロエチレン1次粒子の凝集体であり、フィブリルはこれら1次粒子から引き出され伸びきった結晶リボンの束からなると考えられている。フィブリルの長さの平均値は、PTFE膜の表面を電子顕微鏡等で観察して求めることができる。フィブリルは、概して延伸方向に沿って伸び、フィブリルの伸びる方向に沿って液体の滴は転落しやすく、伸びたフィブリルに対して直角な方向には液体の滴は転落しにくい。つまり、延伸PTFE膜は、面内の方向に応じて、転落角に差が生じやすい。ただし、フィブリルの長さの平均値が $40\mu m$ 未満であると、フィブリルの伸びる方向と、それに対して直角な方向の間で、転落角に大きな差、例えば 5° 以上の差は生じにくい。フィブリルの長さは長いほど、液体の滴はフィブリルの伸びる方向へ転落しやすと考えられる。好ましくは、フィブリルの長さの平均値が $50\mu m$ 以上、 $60\mu m$ 以上であってもよい。延伸を過度に行うと、フィブリルが破断することがある。フィブリルの長さの平均値が $80\mu m$ 以下であれば、フィブリルの破断等による問題は生じない。破断の可能性を低減するために、フィブリルの長さの平均値を $70\mu m$ 以下、 $60\mu m$ 以下としてもよい。

30

40

【0039】

前記の多孔質PTFE膜(平面膜)は、ノードおよびフィブリルによって画定される微細孔のアスペクト比の平均値が15以上40以下であってもよい。PTFEを延伸するこ

50

とによりノード及びフィブリルが得られる。このノード及び／又はフィブリルによって区画されることにより、微小空隙（微細孔）が形成される。延伸条件（延伸方向、延伸比等）により、微細孔の形状は変化する。アスペクト比は、微細孔の円形形状の程度を示すパラメータで、微細孔の最大長の最短長に対する比から求められる。アスペクト比が1の場合、その微細孔の形状が概ね円形であることを意味する。多孔質体であるため、複数の微細孔のアスペクト比を求めて、それらの平均値を採用することが好ましい。アスペクト比の平均値は、PTFE膜の表面を電子顕微鏡等で観察して求めることができる。

概して、アスペクト比の最大長方向は、フィブリルの伸びる方向と一致している。このアスペクト比の最大長方向に沿って液体の滴は転落しやすく、アスペクト比の最短長方向には液体の滴は転落しにくい。アスペクト比が大きいほど、液体の滴はアスペクト比の最大長方向に転落しやすいと考えられる。アスペクト比が15未満であると、アスペクト比の最大長方向と最短長方向の間で、転落角に大きな差、例えば5°以上の差は生じにくい。好ましくは、アスペクト比は、20以上、25以上、30以上であってもよい。延伸比を大きくすることで、アスペクト比を大きくすることが可能であるが、延伸を過度に行うと、PTFE膜が破断することがある。アスペクト比が40以下であれば、PTFE膜の破断等による問題は生じない。破断の可能性を低減するために、アスペクト比を35以下、30以下としてもよい。

【0040】

前記の多孔質PTFE膜（平面膜）は、平均空孔率が80%以上であってもよい。空孔率が80%未満であると、十分な通気性が得られない場合がある。空孔率を高めることにより、通気性を高めることができ、空孔率を85%以上、90%以上としてもよい。ただし、過度に空孔率を高めると、PTFE膜が破断することがある。破断の可能性を低減するために、空孔率を99%以下、95%以下、90%以下としてもよい。

多孔質PTFEの空孔率は、JIS K 6885:2005で定義されている見掛け密度の測定方法に準拠して測定した見掛け密度 ρ より、下記式から算出することができる。

$$\text{空孔率 (\%)} = [(2.2 - \rho) / 2.2] \times 100$$

【0041】

前記の平面膜の表面は、PTFEのみからなるものであってもよい。前述のとおり、平面膜の材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等を採用することができる。それらの材料から構成される平面膜の表面にPTFEを塗布して、平面膜の表面をPTFEのみからなるようにしてもよい。また、平面膜自体をPTFEのみから構成してもよい。平面膜の表面に表面処理を行って撥水性及び撥油性を付与することもあるが、平面膜の表面がPTFEのみからなる場合は、そのような表面処理は行わない。PTFE自体が本質的に疎水性、耐薬品性、耐紫外線性、耐酸化性、耐熱性などの優れた性質を有しており、平面膜の表面がPTFEのみからなることにより、それらの性質を容器内の液体や気体に対して直接的に作用させることができる。

【0042】

前記の多孔質PTFE膜（平面膜）は、ガーレー値が1秒以下で且つ耐水圧（WEP）が5kPa以上であってもよい。ガーレー値はJIS P 8117:2009に基づき評価される。ガーレー値とは、1.29kPaの圧力下、100cm³の空気が6.45cm²の面積の試料を垂直方向に通過する時間（秒）をいう。ガーレー値は通気性の指標である。ガーレー値が1秒以下であれば、一般的に、ペントとしての通気性は十分である。

耐水圧（「WEP」）は、平面膜の撥水性または水バリアとして機能する能力の指標となる。WEPを測定するために、テストサンプル、すなわち平面膜を備えたペントを用意する。テストサンプルを、液体を収容した容器に設置する。ペントの出口方向（容器外の方

向）を重力下方向に合わせて、1時間以上保持する。ここで、平面膜に所定の圧力がかかるように、容器内の液体の量は調整されている。例えば、所定の圧力が3kPaであり、液体が水である場合、容器内に収容される液体の高さは約30cmになるように調整される。上記の状態

で、ペントから液体の漏洩を目視で確認する。漏洩が確認されるまで、膜に加える圧力を段階的に上げていき、漏洩の確認された圧力をその膜の耐水圧とする。

本発明の平面膜は、WEPが5 kPa以上であってもよく、好ましくは8 kPa以上、さらに好ましくは10 kPa以上であってもよい。用途に応じて、必要とされるWEPは異なるが、通常の鉛蓄電池等の容器にとって、およそ3 kPaのWEPは十分な耐漏液性である。上記の平面膜は、十分な通気性と十分な耐漏液性をベントにもたらしすることができる。

【0043】

WEPに関連する耐水性の指標として、テストサンプルを設置した容器を10 GHzで振動させて、ベントから液体の漏洩を目視で確認してもよい。また、容器を水平方向または重力方向から45°傾斜させた状態で、すなわち容器内の液体が恒常的に平面膜に接触するようにして、長期間例えば数日、数週間、数月等での漏洩を確認してもよい。これらは、容器が鉛蓄電池であることを想定したものである。本発明の平面膜の一態様によれば、上記の振動試験や、長期間の45°傾斜試験でも、漏液のないものを提供できる。

【0044】

該膜の重力方向に対する傾斜角が、(90°-該最小の転落角)より小さくてもよい。その状況を、図3は概略的に説明している。図3に示されるとおり、膜が最小転落角 α よりも重力下方向に傾斜している。そのため、容器内部の液体の滴が膜の表面に付着した場合も、液体の滴は直ちに転落し、膜の表面に付着することはない。当然のことながら、液体の滴が乾燥して膜の表面に固着することもない。したがって、長期にわたって膜の通気性が高いまま維持される。

なお、膜の傾斜角、(90°-該最小の転落角)なる記載に関して、以下の点に留意されたい。転落角は水平方向を基準としており、すなわち水平方向が0°で、重力方向が90°である。一方、膜の傾斜角は、重力方向を基準としており、すなわち重力方向が0°で、水平方向が90°である。ここで、水平方向とは、重力方向に対して直角に交わる方向である。そのため、本態様では、該膜の重力方向に対する傾斜角が、(90°-該最小の転落角)より小さくてもよい、と規定している。

【0045】

前記膜の傾斜角が、75°以下であってもよい。膜の傾斜角は、重力方向を基準としており、0°に近づくほど、液体の滴は膜に付着しにくい。液体の滴が膜に付着した場合であっても、液体の滴は転落しやすい。膜の傾斜角は、好ましくは70°以下であってもよく、さらに好ましくは65°以下、より好ましくは60°以下であってもよい。なお、傾斜角の上限は、特に制限はないが、重力方向が90°であるので、<90°としてもよい。

また、平面膜の最小転落角は、水平方向を基準としており、小さいほど液体の滴が転落しやすく、すなわち液体が付着しにくいので、好ましい。そのため、平面膜の最小転落角は、35°以下が好ましく、より好ましくは25°以下であり、さらに好ましくは15°以下、より好ましくは10°以下であってもよい。なお、傾斜角の下限は、特に制限はないが、水平(0°)にはならないので、>0°としてもよい。

【0046】

上記に記載されたいずれかの平面膜を備えたベントを、開放型鉛蓄電池用いてもよい。鉛蓄電池は、電池内部に希硫酸等の電解液を有している。本発明のベントによれば、電解液の漏液を防止しつつ、電池内のガスを電池外に放出することができる。さらに、本発明のベントに備えられる平面膜は、電解液が付着しても転落しやすく、長期にわたって通気性が高いまま維持される。

【実施例】

【0047】

本発明について、実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明は実施例に限定して解釈されるべきではない。

【0048】

膜試験

表1に示す種々の平面膜を用意した。これらの平面膜の厚さ、ガーレー値、WEP(耐水

10

20

30

40

50

圧)、空孔率、アスペクト比、フィブリル長さを表1に示す。なお、アスペクト比に関して、#4～#8は微細孔の形状が明確に識別できないことがあり、アスペクト比を測定していない。また、ガーレー値は、一連のデータ取得の最初と最後に実施し、最初に取得したガーレー値を初期値(initial)とし、最後に取得したガーレー値を試験後の値(after test)として記録した。データ取得のための様々な負荷をかけた後の膜のガーレー値は、概ね初期のガーレー値より大きくなっていた。

【0049】

【表1】

10

表1 膜の特性

	Thickness	G No (initial)	WEP	Pore ratio	Pore aspect ratio (Ave)	Fibril length (Ave)	G No (after test)
	um	s	kPa	%	—	um	s
#1	300	12	90	60	10	8	50
#2	300	1	30	80	15	40	1.5
#3	100	0.2	20	90	18	50	0.3
#4	15	0.1	25	95	—	40	0.2
#5	30	0.1	10	95	—	50	0.2
#6	40	0.12	20	95	—	40	0.4
#7	20	0.13	40	92	—	75	0.5
#8	25	10	—	60	—	—	80

20

【0050】

また、種々の液体(表面張力で整理)を用意した。これらの液体は、室温で 50 ± 30 %の範囲の相対湿度において、種々の表面張力を有する。硫酸水溶液、水酸化カリウムおよび塩化ナトリウムの水溶液は、それぞれの濃度が30質量%、30質量%、3.5質量%であり、それぞれの表面張力は77 mN/m、100 mN/m、74 mN/mであった。Coolantは、市販の自動車エンジン用冷却水であり、エチレングリコールを主成分としており、表面張力が50 mN/mのものを用了。ウィンドウォッシャー液は、市販の自動車洗車用洗剤水溶液であって、表面張力は40 mN/mであった。ブレーキオイルおよびエンジンオイルも市販の自動車用のものであり、それぞれ表面張力は20—40 mN/mであった。

30

【0051】

表1の平面膜を、0°の状態、すなわち水平方向に配置する。ここで、水平方向とは重力方向に対して直角に交わった方向である。水平に配置された膜面上に、体積 $v = 10 \mu$ lの流体を滴の形態となるように置く。徐々に、膜面を水平方向(0°)から垂直方向(90°)に向かって持ち上げる。膜面上に置いた滴が転落し始めたときの、膜面と水平方向のなす角度(膜の傾斜角)を、転落角として記録した。測定は転落が開始するか、または膜の傾斜角が90°になるまで行った。結果を表2に示す。

40

【0052】

【表 2】

	液	30wt% H ₂ SO ₄ aq	30wt% KOH aq	3.5wt% NaCl aq	Coolant	ウィンドウ ウォッシャー液	ブレーキ オイル	エンジン オイル
膜	表面張力 (mN/m)	77	100	74	50	40	20-40	20-40
#1	最小転落角	40	35	50	90	90	90	90
	最大転落角	40	40	50	90	90	90	90
	転落角の差	0	5	0	0	0	0	0
#2	最小転落角	35	30	40	50	90	90	90
	最大転落角	50	50	55	70	90	90	90
	転落角の差	15	20	15	20	0	0	0
#3	最小転落角	20	20	30	40	90	90	90
	最大転落角	30	55	40	70	90	90	90
	転落角の差	10	35	10	30	0	0	0
#4	最小転落角	25	20	45	50	90	90	90
	最大転落角	30	35	55	60	90	90	90
	転落角の差	5	15	10	10	0	0	0
#5	最小転落角	25	50	25	75	90	90	90
	最大転落角	30	65	40	90	90	90	90
	転落角の差	5	15	15	15	0	0	0
#6	最小転落角	30	30	45	-	90	90	90
	最大転落角	45	40	55	-	90	90	90
	転落角の差	15	10	10	-	0	0	0
#7	最小転落角	40	40	20	-	90	90	90
	最大転落角	45	50	35	-	90	90	90
	転落角の差	5	10	15	-	0	0	0
#8	最小転落角	35	30	45	90	90	90	90
	最大転落角	38	35	50	90	90	90	90
	転落角の差	3	5	5	0	0	0	0

【0053】

ウィンドウウォッシャー液の表面張力はおおよそ40mN/mであり、オイル（自動車用ブレーキオイル、エンジンオイル等）の表面張力はおおよそ20～40mN/m未満であり、平面膜上で液滴の形態とならず、膜に浸透した。膜を水平方向に対して垂直（90°）に傾斜させた場合でも、ウィンドウウォッシャー液やオイルの転落は確認できず、表2の記録では、転落角を90°とした。

【0054】

表面張力が50mN/m以上の液体は、平面膜上で液滴の形態となり、転落角の測定が可能であった。さらに、膜面内の方向によって、液滴の転落角が異なることが知見された。特に、最大転落角と最小転落角の差は、概ねアスペクト比と相関があると考えられる。アスペクト比が大きくなるほど、概ね最大転落角と最小転落角の差は大きくなることが確認された。

【0055】

ファウリング試験（付着試験）

#3の膜を備えた3種類のベントを作製した。1つ目のベントは、平面膜を水平方向に備えたものであり、平面膜が傾斜をしていないベントである。2つ目のベントは、最大転

落角方向（転落しにくい方向）に、平面膜を傾斜させたものである。3つ目のベントは、最小転落角方向（転落しやすい方向）に、平面膜を傾斜させたものである。2つ目と3つ目のベントの傾斜角は、 65° （重力方向が 0° ）とした。

市販の12V鉛電池を用意し、この電池の液栓部に上記の3種類のベントを設置した。容器内の温度を 25° に保持し、過充電により硫酸水溶液が揮発およびエアロゾル化するように14.4Vで定電流定電圧充電を実施し、ベントの膜を30日間曝露させた。ベントの膜のガーレー値を0日から30日まで計測した。ガーレー値の初期値（0日目のガーレー値）を100として、ガーレー値の経時変化を表3に示す。

【0056】

【表3】

10

表3 fouling試験

ガーレー値（－）	初期値	7日	14日	30日
0° （傾斜なし）	100	109	118	125
最大転落角方向へ傾斜	100	109	117	124
最小転落角方向へ傾斜	100	106	110	115

※初期値を100とした。

20

【0057】

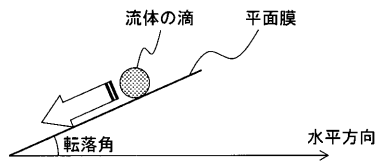
1つ目のベント（水平；傾斜なし）では、日数の経過とともに、ガーレー値が上昇した。2つ目のベント（最大転落角方向へ傾斜）は、1つ目のベントよりガーレー値の上昇がやや抑制されたが、大きな効果は見られなかった。3つ目のベント（最小転落角方向へ傾斜）は、2つ目のベントよりガーレー値の上昇が大幅に抑制された。ガーレー値は通気性の指標であるので、3つ目のベントでは長期にわたって高い通気性が維持されることが確認された。

なお、ガーレー値の他に、平面膜の表面を走査型電子顕微鏡で確認した。1つ目および2つ目のベントでは膜の表面に硫酸塩等の付着物が確認されたが、3つ目のベントでは膜の表面に硫酸塩等の付着物が確認されなかった。

30

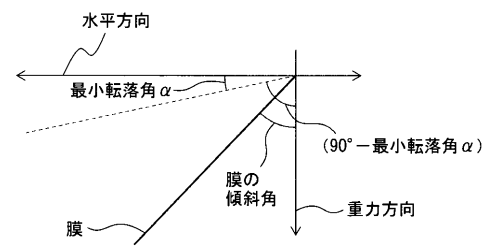
【図 1】

図1



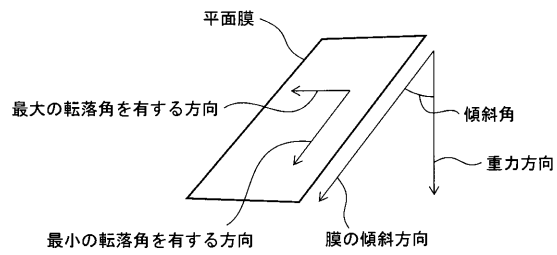
【図 3】

図3



【図 2】

図2



フロントページの続き

(72)発明者 小林 康太郎

東京都港区港南一丁目 8 番 1 5 号 日本ゴア株式会社内

Fターム(参考) 5H012 AA07 BB02 CC03 DD01 EE01 GG01 JJ10