

(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2017-526107

(P2017-526107A)

(43) 公表日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 2/16 (2006.01)	H01M 2/16 Z	4 F 1 0 0
H01M 10/12 (2006.01)	H01M 2/16 F	4 L 0 5 5
B32B 15/14 (2006.01)	H01M 2/16	5 H 0 2 1
D21H 13/40 (2006.01)	H01M 2/16 R	5 H 0 2 8
	H01M 2/16 M	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-573056 (P2016-573056)
 (86) (22) 出願日 平成27年6月17日 (2015.6.17)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年12月14日 (2016.12.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/036142
 (87) 国際公開番号 W02015/195743
 (87) 国際公開日 平成27年12月23日 (2015.12.23)
 (31) 優先権主張番号 62/013,097
 (32) 優先日 平成26年6月17日 (2014.6.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 508076428
 オーシーヴィー インテレクチュアル キ
 ャピタル リミテッド ライアビリティ
 カンパニー
 アメリカ合衆国 オハイオ州 43659
 トレド ワン オウェンス コーニング
 パークウェイ (番地なし)
 (74) 代理人 100086771
 弁理士 西島 孝喜
 (74) 代理人 100088694
 弁理士 弟子丸 健
 (74) 代理人 100094569
 弁理士 田中 伸一郎
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池用の抗サルフェーション性貼付マット

(57) 【要約】

鉛蓄電池用の不織繊維マットが提供される。該不織繊維マットは、サイズ組成物で被覆されたガラス繊維パイ
 ンダ組成物、および有機活性化合物を含み、ここにおい
 て該有機活性化合物は、鉛蓄電池におけるサルフェーシ
 ョンを低減し、または防止するのに効果的である。

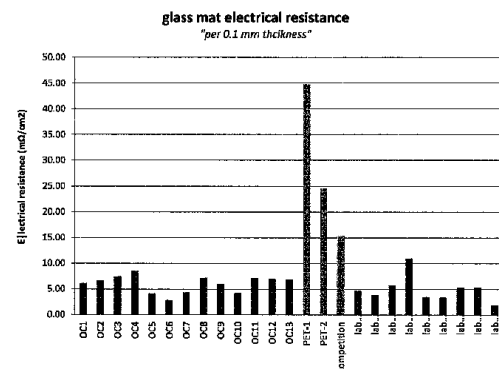


FIGURE 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不織繊維貼付マットであって、
サイズ組成物で被覆された複数の繊維と、
バインダ組成物と、

1 種以上の有機活性化合物と

を含み、該有機活性化合物が、スルホサクシネート(ジ-オクチル)、ポリビニルアルコール、コロイドシリカ、ポリアクリルアミド、ホスホン酸、ポリアクリル酸、リン酸エステル、ポリカルボン酸、ポリマー系アニオン性化合物、ヘキサメチレンジアミンテトラキス、キチン、キトサン、イヌリン、ポリアスパラギン酸、ポリサクシンイミド、イミノジサクシネート、マレイン酸/アクリル酸コポリマー、マレイン酸/アクリルアミドコポリマー、フミン酸、ホルムアルデヒドと縮合されたナフタレンスルホン酸由来のポリマーのカルシウム塩、縮合スルホン化ナフタレンのナトリウム塩、パーフルオロアルキルスルホン酸、およびセルロースのうちの 1 種以上を含み、

該有機活性化合物が、鉛蓄電池におけるサルフェーションを減じるように機能し得る、前記貼付マット。

【請求項 2】

前記バインダ組成物が、アクリル系バインダ、スチレンアクリロニトリルバインダ、スチレンブタジエンゴムバインダ、エポキシバインダ、ポリウレタンバインダ、フェノール系バインダ、ポリエステルバインダ、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の不織繊維貼付マット。

【請求項 3】

前記バインダ組成物が、耐酸性バインダである、請求項 1 に記載の不織繊維貼付マット。

【請求項 4】

前記繊維が、ガラス繊維、ポリエステル繊維、ポリオレフィン繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、ポリ(フェニレンスルフィド)繊維、炭素繊維、炭化ケイ素(SiC)繊維、窒化ホウ素繊維のうちの 1 種以上を含む、請求項 1 に記載の不織繊維貼付マット。

【請求項 5】

前記繊維が、ガラス繊維を含む、請求項 1 に記載の不織繊維貼付マット。

【請求項 6】

前記繊維が、約 0.2 μm ~ 約 30 μm の平均径を有する、請求項 1 に記載の不織繊維貼付マット。

【請求項 7】

前記繊維が、約 1 μm ~ 約 25 μm の平均径を有する、請求項 5 に記載の不織繊維貼付マット。

【請求項 8】

前記繊維が、約 3 mm ~ 約 60 mm の平均長さを有するチョップトファイバーである、請求項 1 に記載の不織繊維貼付マット。

【請求項 9】

前記有機活性化合物が、前記サイズ組成物および前記バインダ組成物の少なくとも一方に含まれる、請求項 1 に記載の不織繊維貼付マット。

【請求項 10】

前記有機活性化合物が、スルホサクシネート(ジ-オクチル)およびポリビニルアルコール/コロイドシリカコンパウンドのうちの 1 種以上を含む、請求項 1 に記載の不織繊維貼付マット。

【請求項 11】

前記貼付マットを含まない以外は同等の電池と比較して、鉛蓄電池のサイクル寿命を少なくとも 10 % 増大するように機能し得る、請求項 1 に記載の不織繊維貼付マット。

【請求項 12】

約 15 / 0 . 1 mm 未満の電気抵抗を有する、請求項 1 に記載の不織繊維貼付マット。

【請求項 13】

10 / 0 . 1 mm 未満の電気抵抗を有する、請求項 1 に記載の繊維貼付マット。

【請求項 14】

鉛蓄電池であって、

第一の面および該第一の面に対向する第二の面を有する正極ならびに第一の面および該第一の面に対向する第二の面を有する負極であって、該正極および負極の各々が、電解液中に浸漬されている、正極および負極と、

該正極および負極の少なくとも一方の、該第一および第二の面の少なくとも一方の表面を、少なくとも部分的に覆っている不織繊維貼付マットと

を含み、該不織繊維貼付マットが、

サイズ組成物で被覆された複数の繊維と、

バインダ組成物と、

1 種以上の有機活性化合物と

を含み、該有機活性化合物が、スルホサクシネート(ジ-オクチル)、ポリビニルアルコール、コロイドシリカ、ポリアクリルアミド、ホスホン酸、ポリアクリル酸、リン酸エステル、ポリカルボン酸、ポリマー系アニオン性化合物、ヘキサメチレンジアミンテトラキス、キチン、キトサン、イヌリン、ポリアスパラギン酸、ポリサクシンイミド、イミノジサクシネート、マレイン酸/アクリル酸コポリマー、マレイン酸/アクリルアミドコポリマー、フミン酸、ホルムアルデヒドと縮合されたナフタレンスルホン酸由来のポリマーのカルシウム塩、縮合スルホン化ナフタレンのナトリウム塩、パーフルオロアルキルスルホン酸、およびセルロースのうちの 1 種以上を含み、

該有機活性化合物が、該負極上での硫酸鉛の形成を減じる、前記鉛蓄電池。

【請求項 15】

前記繊維が、ガラス繊維、ポリエステル繊維、ポリオレフィン繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、ポリ(フェニレンスルフィド)繊維、炭素繊維、炭化ケイ素(SiC)繊維、窒化ホウ素繊維のうちの 1 種以上を含む、請求項 14 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 16】

前記繊維が、ガラス繊維を含む、請求項 14 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 17】

前記繊維が、約 0 . 2 μ m ~ 約 30 μ m の平均径を有する、請求項 16 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 18】

前記繊維が、約 1 μ m ~ 約 25 μ m の平均径を有する、請求項 17 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 19】

前記繊維が、約 3 mm ~ 約 60 mm の平均長さを有するチョップトファイバーである、請求項 16 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 20】

前記有機活性化合物が、前記サイズ組成物および前記バインダ組成物の少なくとも一方に含まれる、請求項 14 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 21】

前記有機活性化合物が、スルホサクシネート(ジ-オクチル)およびポリビニルアルコールコロイドシリカコンパウンドのうちの 1 種以上を含む、請求項 14 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 22】

前記不織繊維貼付マットが、約 15 / 0 . 1 mm 未満の電気抵抗を有する、請求項 14 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 23】

繊維貼付マットが、前記正極の前記第一および第二の面の各々を少なくとも部分的に覆っている、請求項 14 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 24】

10

20

30

40

50

繊維貼付マットが、前記負極の前記第一および第二の面の各々を少なくとも部分的に覆っている、請求項 14 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 25】

鉛蓄電池において使用するための不織繊維マットを形成する方法であって、以下の工程、

複数の繊維を分散させて水性スラリーにする工程であって、該繊維がサイズ組成物で被覆されている工程、

該スラリーをスクリーン上に堆積させる工程、

該堆積されたスラリー上にバインダを適用する工程、および

該バインダ被覆スラリーを加熱し、それにより該バインダ被覆スラリーを硬化し、かつ不織繊維マットを形成する工程

を含み、該繊維マットが、該サイズ組成物および該バインダの少なくとも一方に含まれる 1 種以上の有機活性化合物を含み、該有機活性化合物が、スルホサクシネート(ジ-オクチル)、ポリビニルアルコール、コロイドシリカ、ポリアクリルアミド、ホスホン酸、ポリアクリル酸、リン酸エステル、ポリカルボン酸、ポリマー系アニオン性化合物、ヘキサメチレンジアミンテトラキス、キチン、キトサン、イヌリン、ポリアスパラギン酸、ポリサクシンイミド；イミノジサクシネート、マレイン酸/アクリル酸コポリマー、マレイン酸/アクリルアミドコポリマー、フミン酸、ホルムアルデヒドと縮合されたナフタレンスルホン酸由来のポリマーのカルシウム塩、縮合スルホン化ナフタレンのナトリウム塩、パーフルオロアルキルスルホン酸、およびセルロースのうちの 1 種以上を含む、前記方法。

【請求項 26】

前記繊維が、ガラス繊維、ポリエステル繊維、ポリオレフィン繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、ポリ(フェニレンスルフィド)繊維、炭素繊維、炭化ケイ素(SiC)繊維、窒化ホウ素繊維およびこれらの組合せのうちの 1 種以上を含む、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

前記繊維が、ガラス繊維を含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記繊維が、約 0.2 μm ~ 約 30 μm の平均径を有する、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 29】

前記繊維が、約 1 μm ~ 約 25 μm の平均径を有する、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

前記繊維が、約 3 mm ~ 約 60 mm の平均長さを有するチョップトファイバーである、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 31】

前記有機活性化合物が、スルホサクシネート(ジ-オクチル)およびポリビニルアルコールコロイドシリカコンパウンドのうちの 1 種以上を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 32】

前記不織繊維貼付マットが、該貼付マットを含まない以外は同等の鉛蓄電池と比較して、鉛蓄電池のサイクル寿命を少なくとも 10 % 増大するように機能し得る、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 33】

鉛蓄電池におけるセパレータを接触させるための不織保持マットであって、

サイズ組成物で被覆された複数の繊維と、

バインダ組成物と、

1 種以上の添加剤と

を含み、該添加剤が、ゴム添加剤、ゴム誘導体、アルデヒド、アルデヒド誘導体、金属塩、脂肪アルコールエチオキシレート(末端OH基を有するアルコキシ化アルコール)、エチレン-プロピレンオキサイドブロックコポリマー、硫酸エステル(アルキルサルフェートおよびアルキルエーテルサルフェート)、スルホン酸エステル(アルキルおよびオレフィンスルホネート)、リン酸エステル、スルホサクシネート、ポリアクリル酸、ポリアスパラギ

10

20

30

40

50

ン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、ポリビニルアルコール、リグニン、リグニン誘導体、フェノールホルムアルデヒド樹脂、セルロース、および木粉のうちの１種以上を含み、

該有機活性化合物が、鉛蓄電池におけるサルフェーションを減じるように機能し得る、前記不織保持マット。

【請求項３４】

前記添加剤が、前記サイズ組成物および前記バインダ組成物の少なくとも一方に含まれる、請求項３３に記載の不織保持マット。

【請求項３５】

前記１種以上の添加剤が、前記不織繊維貼付マットの約０.１質量％～約３０質量％を構成する、請求項３３に記載の不織保持マット。

10

【請求項３６】

前記添加剤が、エチレン-プロピレンオキサイドブロックコポリマー、アルデヒド、ポリアクリル酸、およびポリアスパラギン酸のうちの１種以上を含む、請求項３３に記載の不織保持マット。

【請求項３７】

前記不織保持マットを含まない以外は同等の鉛蓄電池と比較して、鉛蓄電池のサイクル寿命を少なくとも１０％増大することを可能とする、請求項３３に記載の不織保持マット。

【請求項３８】

20

鉛蓄電池であって、

正極、負極、ならびにこれらの間に配置された、第一の面およびこれに対向する第二の面を有するセパレータであって、該正極、負極、およびセパレータの各々が電解液中に浸漬されている、正極、負極およびセパレータと、

該セパレータの該第一および第二の面の少なくとも一方を、少なくとも部分的に覆う不織保持マットと

を含み、該不織保持マットは、

サイズ組成物で被覆された複数の繊維と、

バインダ組成物と、

１種以上の添加剤と

30

を含み、該添加剤が、ゴム添加剤、ゴム誘導体、アルデヒド、アルデヒド誘導体、金属塩、脂肪アルコールエチオキシレート(末端OH基を有するアルコキシ化アルコール)、エチレン-プロピレンオキサイドブロックコポリマー、硫酸エステル(アルキルスルフェートおよびアルキルエーテルサルフェート)、スルホン酸エステル(アルキルおよびオレフィンスルホネート)、リン酸エステル、スルホサクシネート、ポリアクリル酸、ポリアスパラギン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、ポリビニルアルコール、リグニン、リグニン誘導体、フェノールホルムアルデヒド樹脂、セルロース、および木粉のうちの１種以上を含み、

該有機活性化合物が、鉛蓄電池におけるサルフェーションを減じるように機能し得る、前記鉛蓄電池。

40

【請求項３９】

前記不織保持マットが、前記セパレータの前記第一および第二の面の各々を少なくとも部分的に覆っている、請求項３８に記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本件の一般的な発明上の概念は、鉛蓄電池に係り、またより詳しくは鉛蓄電池において使用するための不織繊維マットに関する。該不織繊維マットは、鉛蓄電池におけるサルフェーション(sulphation)の発生を減じる。

【背景技術】

50

【0002】

鉛蓄電池(lead-acid batteries)は、高電流を供給するその能力のために、最も普通使用される充電式電池の1つであり、一方で比較的低い製造コストを有している。鉛蓄電池は、自動車の始動、照明、および点火(SLI)分野において、およびその高い放電容量のためにその他の工業的な分野において大量に使用されている。従来の鉛蓄電池は、硫酸電解液中に浸漬された正極(PbO_2 プレート)および負極(スポンジ状のPbプレート)を含んでいる。該正極と負極との間にはセパレータを配置することができる。セパレータは、該正極と負極との間の機械的な分離をもたらすだけでなく、電極間の短絡を防止し、しかもイオン伝導をも可能とするように機能する。多数の異なる形状の電極が存在する。幾つかの例において、該電極は、グリッド状の構造を持つ鉛または鉛合金製のプレートからなっている。酸化鉛および硫酸からなる活物質のペーストを、該正極板のグリッドにおける孔を満たすのに使用し得る。該活物質のペーストは、多孔質であり、それにより該酸と該極板内部の鉛との反応を可能とし、この多孔性は、該電極の表面積を増大する。該ペーストは乾燥され、また該正極および負極は、電気化学的プロセスにより活性化される。

放電中に、上記正極板および負極板両者は、上記酸性電解質物質と反応して硫酸鉛(II)(PbSO_4)を生じ、該プレートを被覆する。硫酸鉛は、軟質の物質であり、これは、放電済みの電池が、タイミング良く電池充電器に再接続された場合には、再転化されて、鉛および硫酸に戻り得る。電流を印加して、鉛蓄電池を再充電した場合、該硫酸鉛は、部分的に鉛および酸化鉛に戻る。この部分的なその元の状態への反転が、該正極および負極の「活力を取戻す」。

【0003】

鉛蓄電池が、長期間に渡りその放電済みの状態で放って置かれた場合、その硫酸鉛は、固い結晶を形成し始め、また上記電極板の表面を被覆するであろう。このような長期間に及ぶ硫酸鉛の露出は、例えば鉛蓄電池がフル充電状態を失っている場合に起こる可能性がある。硬質の硫酸鉛は非導電性物質であるので、これが電極板を覆っている場合には、これは電気化学的反応にとって必要とされる面積の減少を引起す。付随的に、その大きな結晶は、高い容量および低い抵抗に対して責を負っている該蓄電池の活物質を減じてしまう可能性がある。

鉛蓄電池における有害なサルフェーションを減じるために、多くの試みがあった。例えば、紙をその極板に適用して、そのグリッド上の活物質を調節している。例えば、伝統的に、セルローズ紙を該極板に適用して、該活物質ペーストの拡散を補助し、乾燥前に該極板における水分を保持し、かつ該蓄電池を組立てる前に、該グリッド上に該ペーストを維持することができる。しかしながら、該貼付紙による電池性能の妨害のために、該紙は、該電池を組立てる前に棄却されるか、または使用中に分解される。これは、しばしばその化学反応を妨害し、および/またはその電極を閉塞することにより、該電池の動作に混乱を生じる。

【発明の概要】

【0004】

上記した一般的な発明上の概念に係る様々な局面は、鉛蓄電池用の不織繊維貼付マット(non-woven fiber pasting mat)を対象としている。該不織繊維貼付マットは、サイズ組成物で被覆された多数のガラス繊維、バインダ組成物、および1種またはそれ以上の有機活性化化合物を含んでいる。幾つかの模範的な態様において、該有機活性化化合物は、鉛蓄電池におけるサルフェーションを減じる。

幾つかの模範的な態様において、上記有機活性化化合物は、上記サイズ組成物および上記バインダ組成物の少なくとも一方に含められている。

幾つかの模範的な態様において、上記有機活性化化合物は、1種またはそれ以上のスルホサクシネート(ジ-オクチル); ポリビニルアルコール; コロイドシリカ; ポリアクリルアミド; ホスホン酸; ポリアクリル酸、例えばポリカルボキシレートおよびアニオン性高分子電解質; リン酸エステル; 例えば、アクリル酸、マレイン酸、乳酸、酒石酸系等のポリカルボン酸; ポリマー系アニオン性化合物、例えばポリビニルスルホン酸およびポリ(メ

タ)アクリル酸；ヘキサメチレンジアミンテトラキス；キチン；キトサン；イヌリン；ポリアスパラギン酸；ポリサクシンイミド；イミノジサクシネート；マレイン酸/アクリル酸コポリマー；マレイン酸/アクリルアミドコポリマー；フミン酸；ホルムアルデヒドと縮合されたナフタレンスルホン酸由来のポリマーのカルシウム塩；縮合スルホン化ナフタレンのナトリウム塩；パーフルオロアルキルスルホン酸；およびセルロースを含む。

【0005】

上記した一般的な発明上の概念に係る様々な局面は、鉛蓄電池を対象としており、該鉛蓄電池は、電解液内に浸漬されている、少なくとも一つの正極および少なくとも一つの負極、および該正極および負極の少なくとも一方の表面を少なくとも部分的に覆っている、不織りガラス繊維貼付マットを含んでいる。該不織り繊維貼付マットは、サイズ組成物で被覆された多数のガラス繊維、バインダ組成物、および1種またはそれ以上の有機活性化合物を含む。幾つかの模範的な態様において、該有機活性化合物は、該負極上での硫酸鉛の形成を低減する。

10

幾つかの模範的な態様において、上記有機活性化合物は、上記サイズ組成物および上記バインダ組成物の少なくとも一方に含められている。

上記一般的な発明上の概念に係る様々な模範的な態様は、更に鉛蓄電池において使用するための抗-サルフェーション性貼付マットの製造方法を対象としている。この方法は、水性スラリー中に多数のガラス繊維を分散させる段階、ここで該ガラス繊維はサイズ組成物で被覆されている；該スラリーを移動するスクリーン上に堆積させる段階；該堆積されたスラリー上にバインダを適用する段階；および該バインダ-被覆スラリーを加熱し、それにより該バインダを硬化し、かつ不織り貼付マットを形成する段階を含む。該貼付マットは、該サイズ組成物および該バインダの少なくとも一方に含められている、1種またはそれ以上の有機活性化合物を含む。

20

幾つかの模範的な態様において、上記不織り繊維貼付マットは、鉛蓄電池のサイクル寿命（life cycle）を、該貼付マットを持たない点以外は匹敵する電池と比較して、少なくとも10%増大することを可能とする。

追加の特徴および利点は、一部には以下に続く説明において提示されるであろうし、またその一部は該説明から明白であり、あるいはここに開示されている模範的な態様の実施により理解することができる。ここに開示されている模範的な態様の目的および利点は、添付された特許請求の範囲において特別に指摘された要素および組合せにより実現され、また達成されるであろう。上記の概要および以下の詳細な説明が、単に典型的なものおよび説明上のものであり、ここに記載された、または特許請求された如き一般的な発明上の概念を限定するものではないことを理解すべきである。

30

【0006】

本発明の典型例としての態様は、以下に与えられ、また添付図面において解説されているような、本発明の特定の典型例としての態様に係る、より詳しい説明から明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は、本発明に従って製造した模範的な不織り繊維マットに関する、0.10mmの厚み全体に渡って規格化された電気抵抗を、グラフにより説明するものである。

40

【発明を実施するための形態】

【0008】

今から、様々な模範的な態様を、時に添付された任意の図面を参照しつつ、より完全に説明しよう。これらの模範的な態様は、しかし、様々な形態で具体化することができ、またここに提示される説明に限定されるものと解釈されるべきではない。寧ろ、これら模範的な態様を与えられ、そのためこの開示は十分かつ完全となるであろうし、また該態様は、本発明の一般的な発明の概念を当業者に伝えるであろう。

特に規定しない限り、ここにおいて使用する全ての技術的および科学的用語は、これらの模範的な態様が属している分野における当業者によって普通に理解されているものと

50

一の意味を持つ。本明細書の説明において使用されている専門用語は、単に特定の模範的態様を説明するためのものであり、これら模範的態様を限定的なものとすることを意図するものではない。

本明細書および添付された特許請求の範囲において使用されているような、単数形の「ア(a)」、「アン(an)」および「ザ(the)」は、文脈上明らかに別の意味を示していない限り、複数形をも含むことを意図している。ここにおいて述べられている全ての刊行物、特許出願、特許およびその他の参考文献は、言及により全体としてここに組入れられる。

特段の指示がない限り、本明細書および特許請求の範囲において使用されている、成分の量、反応条件およびその他を表す全ての数値は、あらゆる例において、「約(about)」との用語により変更されるものと理解すべきである。従って、別段の指示がある場合を除いて、本明細書および添付された特許請求の範囲において述べられている数値的パラメータは、本件の模範的態様により得ようとしている所望の特性に依存して、変えることのできる近似値である。最低でも、また特許請求の範囲に等価な原則の適用を限定する試みとしてではなしに、各数値的パラメータは、有効桁数および通常の丸め法に照らして解釈されるべきである。

【0009】

上記模範的態様の広い範囲を明らかにしている数値範囲およびパラメータが、近似であるにも拘らず、特定の実施例において述べられている数値的な値は、できる限り正確に報告されている。しかし、任意の数値は、各テストによる測定値において見出される標準偏差から必然的に生じる特定の誤差を本質的に含んでいる。本明細書および特許請求の範囲全体を通して与えられている何れの数値範囲も、このような広い範囲に含まれるあらゆる狭い数値範囲を、このような狭い数値範囲が、全てここに明白に記載されているかの如く含むであろう。

本発明の一般的な発明上の概念は、不織繊維マット、例えば貼付マットまたは保持マット、あるいはその他の電池に係る。該不織繊維マットは、シートの形状に結合された多数の強化繊維を含むことができる。幾つかの模範的な態様において、該強化繊維は、ガラスから製造されている。しかし、該強化繊維は、同様に合成繊維、またはガラス繊維と合成繊維との組合せを含むこともできる。ここにおいて使用される合成繊維という用語は、適当なポリマー、例えばポリエステル、ポリオレフィン、ナイロン、アラミド、ポリ(フェニレンスルフィド)等から作られる繊維、および炭素、炭化ケイ素(SiC)および窒化ホウ素等の適当な非-ガラス繊維を包含する適当な強化特性を持つ任意の人造繊維を含むものとする。

上記ガラス繊維は、従来のガラスを包含する、特定の応用および/または所望の製品の規格に適したあらゆる型のガラスから形成することができる。ガラス繊維の非-排他的な例は、上記強化繊維として使用することのできる、A-型ガラス繊維、C-型ガラス繊維、G-型ガラス繊維、E-型ガラス繊維、S-型ガラス繊維、E-CR-型ガラス繊維(例えば、オーエンスコーニング(Owens Corning)社から市販品として入手し得るアドバンテックス(Advantex™)ガラス繊維)、R-型ガラス繊維、ウールガラス繊維、生体溶解性ガラス繊維、およびこれらの組合せを含む。幾つかの模範的な態様において、該ガラス繊維は、酸性環境内で耐久性である。

【0010】

上記不織ガラス繊維マットは、単一のマット、または2つ以上のマット、例えば2つ、3つ、4つまたは5つのマットを含むことができ、これらは単一の鉛蓄電池において使用し得る。各不織ガラス繊維マットは、単一の層を含むことができ、または2以上の層、例えば2層、3層、4層または5層で構成されていてもよい。幾つかの模範的な態様において、該不織繊維マットは、不織ガラス繊維貼付マットを含む。幾つかの模範的な態様において、該不織繊維マットは、不織ガラス繊維保持マットを含む。

幾つかの模範的な態様において、上記ガラス繊維は、少なくとも0.2 μm 、例えば0.2~30 μm の範囲の径を持つ。幾つかの模範的な態様において、該ガラス繊維は約1~約25 μm 、または約6~約23 μm という径を持つ。

10

20

30

40

50

ガラス繊維は、ブッシュまたはオリフィスプレートを通して溶融ガラスを引抜いて、フィラメントとし、またこれらが凝固する際に該フィラメントにサイズ組成物を適用することにより形成し得る。該サイズ組成物は、該繊維を、フィラメント間摩擦から保護し、また該ガラス繊維と、該ガラス繊維が使用されることになるマトリックスとの間の相溶性を増進する。該サイズ組成物を適用した後、該繊維を集めて1またはそれ以上のストランドとし、パッケージに巻取ることができ、あるいはその代わりに、該繊維を、該サイズ剤で湿潤されている間に細断し、かつ集めることができる。次いで、この集められた細断ストランドを乾燥して、乾燥チョップトファイバーを形成することができ、あるいはこれらはその湿潤状態において、湿潤チョップトファイバーとして包装することができる。

【0011】

幾つかの模範的な態様において、ガラス繊維を被覆するのに使用する上記サイズ組成物は、水性系の組成物、例えば懸濁液またはエマルジョンである。該懸濁液またはエマルジョンは、1種またはそれ以上のフィルム形成剤、カップリング剤、潤滑剤および界面活性剤で構成され得る固形分を含んでいる。フィルム形成剤は、個々のフィラメントと一緒に保持して、繊維を形成するように機能し、また該フィラメントを摩擦に起因する損傷から保護することができる。許容し得るフィルム形成剤は、例えばポリビニルアセテート、ポリウレタン、変性ポリオレフィン、ポリエステルエポキシサイドおよびこれらの混合物を含む。カップリング剤をサイズ組成物に含めて、該サイズ組成物と、複合材を形成する際のマトリックス材料との付着性を高め、該複合材の特性を改善することができる。幾つかの模範的な態様において、該カップリング剤は有機官能性シランである。

意図された応用に依存して、追加の添加剤を上記サイズ組成物に含めることができる。このような添加剤は、例えば帯電防止剤、湿潤剤、酸化防止剤、およびpH調節剤を含む。

本発明の一般的な発明的概念に従えば、上記不織ガラス繊維マットは、連続繊維またはチョップトファイバーの何れか、または該連続繊維およびチョップトファイバーの組合せを用いて製造し得る。該チョップトファイバーまたは繊維ストランドは、特定のプロセスおよび/または応用に依拠して変えることのできる長さを持つ。幾つかの模範的な態様において、該チョップトファイバー/ストランドは、約3～約60mmの長さを持つ。

【0012】

上記不織りガラス繊維マットは、ガラス繊維マットを製造するための任意の公知法、例えば湿式プロセス(wet-laid processing)および乾式プロセス(dry-laid processing)等に従って形成し得る。湿式プロセスにおいて、水スラリー(即ち、白水(whitewater))が準備され、そこにガラス繊維が分散される。該白水は、分散剤、粘度調整剤、脱泡剤またはその他の化学薬剤を含むことができる。次いで、該ガラス繊維を含有するスラリーを、移動するスクリーン上に堆積させ、実質的な量の水を除去する。次いで、バインダを、該堆積された繊維に適用することができ、またこの得られるマットを乾燥させて、あらゆる残留している水を除去し、かつ該バインダを硬化させて、不織ガラス繊維マットを形成する。乾式プロセスにおいては、繊維を細断し、コンベア上に空気で吹付け、また次にバインダを適用して、マットを形成する。乾式プロセスは、ガラス繊維束を含む高度に多孔質のマットを製造するのに、特に適したものであり得る。

上記バインダは、任意の型のバインダ組成物、例えばアクリル系バインダ、スチレンアクリロニトリルバインダ、スチレンブタジエンゴムバインダ、尿素ホルムアルデヒドバインダ、エポキシバインダ、ポリウレタンバインダ、フェノール系バインダ、ポリエステルバインダ、またはこれらの混合物であり得る。典型的なアクリル系バインダは、例えばポリアクリル酸、エチルアクリレート、メタクリレート、メチルメタクリレート、スチレンアクリレート、またはこれらの混合物を含むことができる。幾つかの模範的な態様において、該バインダは、ポリアクリル酸と少なくとも1種のポリオール、例えばトリエタノールアミンまたはグリセリンとから形成される熱硬化性アクリル系バインダである。該バインダは、場合により加工性および/または生成物の性能を改善するための、1種またはそれ以上の添加剤を含むことができる。このような添加剤の非-限定的な例は染料、オイル、フィラー、着色剤、UV安定剤、カップリング剤(例えば、アミノシラン)、潤滑剤、湿潤剤

10

20

30

40

50

、界面活性剤、帯電防止剤、およびこれらの組合せを含む。

【0013】

幾つかの模範的な態様において、上記バインダは、上記ガラス繊維マットの全乾燥質量の約1～約30質量%を構成する。他の模範的な態様において、該バインダは、該ガラス繊維マットの全乾燥質量の約8～約25質量%を構成する。幾つかの模範的な態様において、該バインダは、該ガラス繊維マットの全乾燥質量の約18～25質量%を構成する。

幾つかの模範的な態様において、上記不織ガラス繊維マットは、鉛蓄電池におけるその電極のサルフェーションを減じまたは排除し得る、1種またはそれ以上の有機活性化合物で処理される。該有機活性化合物は、上記サイズ組成物に対する添加剤として、上記バインダ組成物に対する添加剤として、あるいは該サイズおよびバインダ組成物両者に対する添加剤として含めることができる。幾つかの模範的な態様において、該添加剤は、該マットが形成された後に、該マットの表面に添加し得る。

幾つかの模範的な態様において、上記有機活性化合物は、電極表面上で起こる反応に直接影響を及ぼす活性成分を含む。幾つかの模範的な態様において、該有機活性化合物は、1種またはそれ以上のスルホサクシネート(ジ-オクチル)；ポリビニルアルコール；コロイドシリカ；ポリアクリルアミド；ホスホン酸；ポリアクリル酸、例えばポリカルボキシレートおよびアニオン性高分子電解質；リン酸エステル；例えば、アクリル酸、マレイン酸、乳酸、酒石酸系等のポリカルボン酸；ポリマー系アニオン性化合物、例えばポリビニルスルホン酸およびポリ(メタ)アクリル酸；ヘキサメチレンジアミンテトラキス；キチン；キトサン；イヌリン；ポリアスパラギン酸；ポリサクシニイミド；イミノジサクシネート；マレイン酸/アクリル酸コポリマー；マレイン酸/アクリルアミドコポリマー；フミン酸；ホルムアルデヒドと縮合されたナフタレンスルホン酸由来のポリマーのカルシウム塩；縮合スルホン化ナフタレンのナトリウム塩；パーフルオロアルキルスルホン酸；およびセルロースを含む。幾つかの模範的な態様において、該有機活性成分は、1種またはそれ以上のスルホサクシネート(ジ-オクチル)およびポリビニルアルコール/コロイドシリカコンパウンドを含む。

【0014】

上記有機活性化合物は、鉛蓄電池の放電中に発生する硫酸鉛と直接反応することができる。サルフェーションは、主として負極板に関する問題であり、そこにおいてサルフェーションは、該負極の特性を低下する。該硫酸鉛と反応することにより、該有機活性化合物は、該硫酸電解液に対する該硫酸鉛の溶解性を維持し、これは、硫酸鉛結晶の形成を少なくとも遅らせ、また幾つかの場合には阻止し、あるいはそうでなければ減じることを可能とする。幾つかの模範的な態様において、ここに記載のような有機活性化合物の使用は、硫酸鉛結晶の形成を防止する。

幾つかの模範的な態様において、上記有機活性化合物は、該有機化合物を含有する上記バインダおよび/またはサイズ組成物の約0.05～約25.0質量%の量で、該不織マット中に存在する。他の模範的な態様において、該有機活性化合物は、該有機活性化合物を含有する該バインダまたはサイズ組成物の約0.1～約20質量%の量で存在する。

幾つかの模範的な態様において、上記バインダ自体は、抗-サルフェーション組成物として作用し得る。例えば、ポリアクリル酸バインダも、上記硫酸鉛と直接反応して、上記電解液に対するその溶解度の維持を可能とする。その結果、幾つかの模範的な態様において、該バインダの100%(または実質上全て)は、界面活性化学物質(surface active chemistry)を構成するであろう。

上記サイズ組成物および/または上記バインダ組成物に直接上記有機活性化合物を組入れることにより、該有機活性化合物は、硫酸鉛結晶が生じる上記電極の表面に、直接暴露される。該有機活性化合物は、該酸電解液に対して限られた溶解度を持ち、該不織マットが該酸電解液中に入れられ、該電極板が活性になると、使用中に徐々に遊離する。貼付マットとしての該不織繊維マットの使用は、該貼付マットからの該有機活性化合物のゆるやかな遊離を可能とし、該有機活性化合物の、該電極の表面との直接的接触の実現を可能とする。該酸電解液に対する該有機活性化合物の溶解度は温度による影響を受ける恐れがあ

り、その理由は、蓄電池の硬化および形成中に、かなり高い温度に到達することにある。この高い温度は、該貼付マットから該負電極表面への浸出を開始する可能性がある。

【0015】

上記有機活性化合物は、酸化傾向があり、これは望ましいことではなく、その理由は、酸化がその抗-サルフェーション活性を無効にし、またその酸化生成物が上記蓄電池にとって有害である可能性があることにある。該有機活性化合物の酸化は、主として上記正極板において起こり、その理由は二酸化鉛(PbO_2)が、とりわけ硫酸との組合せにおいて極めて強力な酸化性物質であることにある。上記不織貼付マットを通して上記負極板に対して該有機活性化合物を適用することにより、該正極板までの距離は最大になり、また該有機活性化合物は、該電極に直接化学的作用(chemistries)を導入する用途と比較して、該正極板におけるより低い酸化の恐れを持つ。

10

幾つかの模範的な態様において、貼付マットに係るサイズ組成物および/またはバインダ組成物に1種またはそれ以上の有機活性化合物を組入れることによる、上記電極表面の有機活性化合物を用いた処理は、貼付マットを持たないか、あるいはセルスペースの貼付マットを含み、その他の点では同一の鉛蓄電池セルよりも、少なくとも10%、または少なくとも約25%の蓄電池サイクル寿命における改善を明らかに示す。

本発明の鉛蓄電池の製法は、各々が第一の面および該第一の面に対向する第二の面を持つ正の平板電極、第一の面および該第一の面に対向する第二の面を持つ負の平板電極、およびこれらの間に配置されたセパレータを含む、1またはそれ以上の電池セル(battery cell)を形成する段階を含む。該正極は、鉛合金材料を含有するグリッドを含む。正極活物質、例えば二酸化鉛は、該正極のグリッド上に塗布される。該負の平板電極は、鉛合金材料製のグリッドを含み、これは負極活物質、例えば鉛で被覆されている。該正および負の平板電極は、硫酸および水を含むことのできる電解液中に浸漬される。該セパレータを、該正および負の平板電極間に配置させて、これら2つの電極を物理的に分離し、一方でイオン輸送を可能とすることができる。

20

【0016】

ここにおいて開示される不織繊維貼付マットは、上記負の平板電極の少なくとも一方の面を部分的にまたは完全に覆うように配置し得る。幾つかの模範的な態様において、貼付マットは、該負の平板電極の各側面に配置される。幾つかの模範的な態様において、該不織貼付マットにおけるガラス繊維の使用は、充電および放電中に、該負極板に対して付加された寸法安定性を与える。放電中に、該負極板は、一般的に体積増加し、次いで、形成される種々の結晶のために、充電サイクル中に著しく収縮する。該ガラス繊維貼付マットによってもたらされた、改善された寸法安定性は、この膨張/収縮を減じ、このことは順に、活動量(active mass)の上記グリッドからの発散を防止し、かつ該活物質と該グリッドとの間の良好な接触を維持して、充電許容性および電流の流れを保証することにより、改善された電池寿命へと導く。幾つかの模範的な態様において、不織繊維貼付マットは、上記正極板の少なくとも一方の表面を部分的にまたは完全に覆うように配置されて、該活物質を該正極板上の所定位置に維持し、一方同時に改善された寸法安定性を与えることにより保持体としての機能を果たす。幾つかの模範的な態様において、貼付マットは、該正の平板電極の各側面上に配置される。幾つかの模範的な態様において、不織繊維貼付マットは、該正極板および負極板各々の両側面上に配置される。

30

40

その他の模範的な態様において、上記不織繊維マットは、保持マットとして機能し、また上記セパレータの少なくとも一方の面と接触した状態に配置される。

【実施例】

【0017】

以下の実施例は、本発明をより良好に例解するものであるが、決して本発明の一般的な発明上の概念を限定することを意図するものではない。

実施例1:

様々な20時間率2Vの蓄電池セルを組立て、その負極板を、異なるバインダおよび/または繊維組成を持つ不織ガラス繊維貼付マットと結合した。次いで、これらのセルを部分充

50

電状態(partial state of charge)サイクルテストの下に置き、またその後分解分析に掛けた。結晶化した硫酸鉛の存在は、湿式分析及びX-線回折により、該極板の上部および下部において測定された。

A) 部分充電状態(PSoC)テスト法

該部分充電状態サイクルテストの手順は、平均的充電状態の様々なレベル近傍の一定の容量(amount of capacity)まで、部分的放電および充電を繰返す。該PSoCテスト法における均し段階(equalization step)は、該部分充電状態の滞留時間を増大し、またこのテストのスピードを速めるために省略した。これら電池セルを、17.5%の放電深度(DoD)にて27にてサイクル処理に付し、サイクルの開始点は、50%充電状態(SoC)とした。該サイクル条件は、 $4 \times I_{20}A$ (4A)にて2.5時間に渡る放電によるプレコンディショニング、50% SoCにおけるサイクル初期点への到達を含んでいた。次いで、これら電池を、40分間に渡り、 $I_{max}=7A(7 \times I_{20}A)$ および $U_{max}=2.4V$ /セルにおいて充電した。次に、これら電池を、30分間に渡り $7A(7 \times I_{20}A)$ にて放電させた。連続する充電および放電が、一サイクルを構成した。より大きなサイクル回数は、より長い蓄電池の耐用寿命を示す。スイッチオフ基準(switch-off criteria)($U_{cell} = 1.666V$)に至った後に、該サイクルを終了し、また該セルを充電し、かつ精密な分解分析に掛けた。

10

【0018】

B) 分解分析：

この分解分析を行うために、上記負極板を3つの区画、即ち上部、中央部および下部に分割した。該極板のこれら上部および下部由来の活物質を、別々に、異なる地点において選択し、かつ粉碎してそのサンプルを均質化した。

20

上部および下部負極板の活物質に係る上記同一の均質化サンプルを、X-線回折パターンを記録するのに使用した。該X-線回折パターンを記録するのに使用したデバイスは、フィリップス(Philips) 2134, ADP-15であった。

上記上部および下部区画上の活物質は、更に最終的な再充電に基く $PbSO_4$ およびPb含有率について分析された。該 $PbSO_4$ の質量%は、サルフェーションを表す、不可逆的な硫酸鉛であると考えられる。更に、該蓄電池が、サルフェーションを被っている場合には、該 $PbSO_4$ は、該極板の下部に集中するであろう。

【0019】

【表 1】

表1：蓄電池のサルフェーション					
サンプル	有機活性化合物 (Organic active chemistry)	PSoCサイクルにおける サイクル数	最終的再充電 後の負極板上 部のPbSO ₄ (質 量%)	最終的再充電 後の負極板下 部のPbSO ₄ (質 量%)	見解
比較サン プル1	ナシ	271	11 %	65 %	市場で入手できる ガラス貼付マット(ア クリル系結合ガラ スティッシュ)、 強力なサルフェー ション
比較サン プル2	ナシ	410	21%	57%	添加された導電性 炭素繊維、強力なサ ルフェーション
サンプル3	スルホサクシネ ート(ジ-オクチ ル)	874	5%	18%	低度のサルフェー ション
サンプル4	ポリビニルアル コール/コロイ ドシリカ	579	9%	11%	低度のサルフェー ション

10

20

【 0 0 2 0 】

上記表1に示したように、有機活性化合物を含まない従来の貼付マットを含む、比較サンプル1および2は、上記負極板の下部において著しいサルフェーションを示すことを明らかに示した。比較上、有機活性化合物を含有する実施例3および4は、10%未満の著しく低いサルフェーション、および500サイクルを超えるまでの、増大された部分充電状態のサイクルを明らかに示した。

具体的には、サンプル3は、6.5 μm -6mmおよび11 μm -13mmの細断されたガラス繊維混合物を含む、25g/m²の貼付マットを含んでいた。このマットは、自己架橋性のアクリルベースのバインダで結合された。このマットは約20%というバインダ含有率を有していた。ジ-オクチルスルホサクシネート界面活性剤が、乾燥バインダ固形分を基準として、約0.2質量%で該バインダに添加された。実施例4は、6.5 μm -6mmのガラス繊維および11 μm -6mmのガラス繊維からなる50/50混合物から形成されたベースティッシュで構成される45g/m²の貼付マットを含み、また約16質量%のポリビニルアルコールバインダを含んでいた。該ベースシートは、自己架橋性のアクリレートおよびコロイドシリカの混合物で処理された。この最終的なマットは、約3g/m²のポリビニルアルコールおよび22g/m²のコロイドシリカを含んでいた。

実施例2：

様々な不織繊維貼付マットを、様々な繊維の型、質量、および厚みを持つように製造した。以下の表2は、これらマットの諸特性を説明する。

【 0 0 2 1 】

30

40

【表 2】

表2：繊維マットの特性							
サンプル	繊維の型	重量 (g/m ²)	厚み (mm)	通気度 (l/m ² s)	測定され たLOI(%)	電気抵抗	ER/0.1 mm
1	ガラス	25.1	0.19	7420	12.0	11.7	6.17
2	ガラス	22.9	0.205	6780	21.1	13.7	6.66
3	ガラス	24.6	0.22	8330	16.5	16.3	7.43
4	ガラス	24.2	0.165	5190	18.9	14.1	8.53
5	ガラス	131.5	0.9	2400	14.1	37.8	4.20
6	ガラス	105.3	0.95	4420	15.7	27.1	2.85
7	ガラス	117.3	0.84	2400	14.7	36.7	4.36
8	ガラス	23.8	0.19	6930	23.0	13.8	7.24
9	ガラス	23.5	0.2	7650	11.9	12.0	6.02
10	ガラス	84.5	0.61	3130	15.9	26.0	4.26
11	ガラス	53.8	0.42	4020	17.8	30.1	7.16
12	ガラス	39.7	0.33	5130	18.9	23.1	7.01
12	ガラス	69.1	0.38	1790	18.2	26.0	6.85
13	ガラス	48.2	0.42	4246	11.6	19.6	4.66
14	ガラス	41.8	0.4	4488	18.8	15.4	3.84
15	ガラス	47.5	0.42	4114	27.9	24.3	5.78
16	ガラス	51	0.42	3982	33.5	46.2	11.01
17	ガラス	40.3	0.41	5104	16.9	14.2	3.46
18	ガラス	43.7	0.41	4378	19.4	14.0	3.41
19	ガラス	43.6	0.41	3740	20.1	22.0	5.37
20	ガラス	50.1	0.41	1606	19.8	21.8	5.33
21	ガラス	39.6	0.4	5786	15.4	7.7	1.94
比較例-1	ポリエステル	25	0.06	1570	100.0	26.9	44.77
比較例-2	ポリエステル	18.5	0.08	2850	100.0	19.7	24.59
比較例-3	ガラス	19.5	0.17	5540	38.0	26.1	15.37

10

20

30

【0022】

表2において説明したように、上記不織繊維マットに関する電気抵抗は、本発明に従って製造したガラス繊維マットについて最も低かった。0.10mmという厚みに渡り規格化された場合、該電気抵抗は、本発明に従って製造した該不織ガラス繊維マットについて最も低い。サンプル1～21の各々は、15/0.1mmよりも低い、0.10mmに渡り規格化された電気抵抗を明らかに示している。幾つかの模範的な態様において、該ガラス繊維は、10/0.1mmに満たない電気抵抗を持つことができる。表2において例示された実施例に係る規格化された電気抵抗を、図1において更に比較するが、図1は、本発明に従って製造した不織ガラス繊維マット各々(OC1-13および研究所の例(lab))が、15よりもかなり低い、0.10mmに渡り規格化された電気抵抗を明らかに示すことを証明している。

40

本発明の一般的な発明的概念を、模範的な実例となる態様と考えられるものについて提示してきたが、広範な別法が、当業者には知られ、あるいはさもなければ明らかになるものと思われ、またそれ故に該一般的な発明的概念に含まれる。それ以外に、該一般的な発明的概念は、添付された特許請求の範囲の記述を除き、限定されない。

【 図 1 】

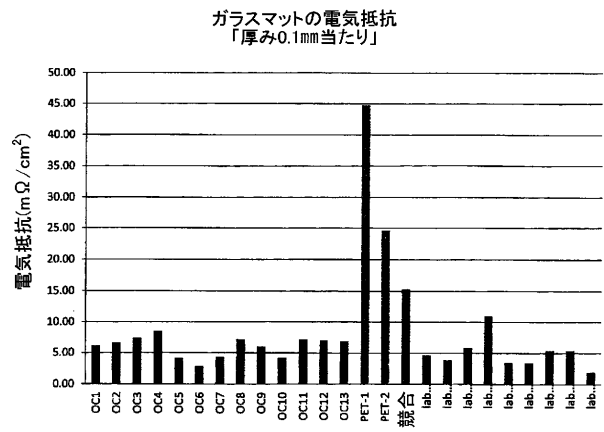


FIGURE 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/036142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M2/16 ADD. H01M10/06 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) 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 practicable, search terms used) EP0-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/098796 A1 (JOHNSON CONTROLS TECHNOLOGY CO) 2 September 2010 (2010-09-02) paragraphs [0074] - [0077] paragraph [0078] -----	1,3,8, 10-14, 19,21-24
X	US 6 071 641 A (ZGURIS GEORGE C [US]) 6 June 2000 (2000-06-06) claim 2 -----	1,3-5,9, 11-16,20
X	US 2005/003726 A1 (ZGURIS GEORGE [US] ET AL) 6 January 2005 (2005-01-06) paragraph [0091] -----	1-3,6,7, 11-14, 17,18
X	EP 0 096 371 A2 (KIMBERLY CLARK CO [US]) 21 December 1983 (1983-12-21) claim 4 -----	1,11-13
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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		Date of mailing of the international search report
9 September 2015		03/12/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Martins Lopes, Luis

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2015/036142

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-32

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2015/ 036142

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-32

A non-woven fiber pasting mat. A lead-acid battery comprising said fiber pasting mat. A method of forming a non-woven fiber mat.

2. claims: 33-39

A non-woven retainer mat. A lead-acid battery comprising said retainer mat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/036142

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 054 086 A1 (HRADCOVSKY RUDOLF JOSEPH [US]; KOZAK OTTO ROBERT [US]) 23 June 1982 (1982-06-23) claims	1-32
A	----- EP 2 437 343 A1 (PANASONIC CORP [JP]) 4 April 2012 (2012-04-04) paragraph [0010] -----	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/036142

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010098796 A1	02-09-2010	CN 102439763 A EP 2401782 A1 JP 2012519357 A JP 2015122339 A KR 20110139704 A US 2012040251 A1 US 2014363742 A1 WO 2010098796 A1	02-05-2012 04-01-2012 23-08-2012 02-07-2015 29-12-2011 16-02-2012 11-12-2014 02-09-2010
US 6071641 A	06-06-2000	AU 740650 B2 AU 8925498 A BR 9812620 A CA 2302419 A1 CN 1276919 A EP 1064687 A1 HK 1033389 A1 JP 2001515263 A KR 100393828 B1 TW 432738 B US 6071641 A US 6306539 B1 WO 9912219 A1	08-11-2001 22-03-1999 22-08-2000 11-03-1999 13-12-2000 03-01-2001 29-04-2005 18-09-2001 06-08-2003 01-05-2001 06-06-2000 23-10-2001 11-03-1999
US 2005003726 A1	06-01-2005	BR P10513693 A CA 2574117 A1 CN 101018667 A EP 1774075 A2 JP 2008507634 A KR 20070054640 A US 2005003726 A1 US 2007042171 A1 US 2007042172 A1 US 2012021295 A1 US 2012028126 A1 WO 2006019684 A2	13-05-2008 23-02-2006 15-08-2007 18-04-2007 13-03-2008 29-05-2007 06-01-2005 22-02-2007 22-02-2007 26-01-2012 02-02-2012 23-02-2006
EP 0096371 A2	21-12-1983	CA 1195727 A DE 96371 T1 EP 0096371 A2 JP S593867 A US 4440838 A	22-10-1985 12-04-1984 21-12-1983 10-01-1984 03-04-1984
EP 0054086 A1	23-06-1982	NONE	
EP 2437343 A1	04-04-2012	CN 102365783 A EP 2437343 A1 JP 4689768 B2 JP 4709951 B1 JP 2011134717 A US 2011285357 A1 US 2012161719 A1 WO 2010137334 A1	29-02-2012 04-04-2012 25-05-2011 29-06-2011 07-07-2011 24-11-2011 28-06-2012 02-12-2010

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/12 K

B 3 2 B 15/14

D 2 1 H 13/40

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信

(74)代理人 100183379
弁理士 藤代 昌彦

(72)発明者 フースケン ロバート
オランダ エヌエル - 7 5 7 7 エーエス オルデンザール ベーレクラウ 8 2

F ターム(参考) 4F100 AA20A AA20C AA37A AA37C AB23B AG00A AG00C AH02A AH02C AH04A
AH04C AH10A AH10C AK12A AK12C AK21A AK21C AK24A AK24C AK25A
AK25C AK51A AK51C AK53A AK53C BA03 BA06 DG15A DG15C EH01
GB48 JG10A JG10C
4L055 AF03 AF04 AF13 AF15 AF33 AF35
5H021 AA06 BB01 BB12 BB17 CC01 CC02 EE03 EE04 EE05 EE06
EE07 EE08 EE09 EE15 EE18 EE22 EE23 EE28 EE31 EE32
HH01 HH03 HH10
5H028 AA01 AA08 BB05 BB15 CC20 EE05 EE06 HH01 HH05 HH10