(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7262686号
(P7262686)

(45)発行日　令和5年4月21日(2023.4.21)

(24)登録日　令和5年4月13日(2023.4.13)

(51)国際特許分類

		FI		
H01M 4/14 (2006.01)		H01M	4/14	Q
H01M 10/06 (2006.01)		H01M	10/06	Z

請求項の数　6　（全12頁）

(21)出願番号　特願2022-567679(P2022-567679)
(86)(22)出願日　令和4年8月3日(2022.8.3)
(86)国際出願番号　PCT/JP2022/029757
審査請求日　令和4年11月7日(2022.11.7)
(31)優先権主張番号　特願2021-136337(P2021-136337)
(32)優先日　令和3年8月24日(2021.8.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　322003570
エンテックアジア株式会社
岐阜県不破郡垂井町６３０番地
(74)代理人　100087745
弁理士　清水 善廣
(74)代理人　100160314
弁理士　西村 公芳
(74)代理人　100118094
弁理士　殿元 基城
(74)代理人　100134038
弁理士　野田 薫央
(74)代理人　100150968
弁理士　小松 悠有子
(72)発明者　片桐 裕治
岐阜県不破郡垂井町６３０番地 エンテ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　鉛蓄電池用ペースティングペーパー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも、ガラス繊維、耐酸性を有する有機繊維、および耐酸性を有しない有機繊維で構成される不織布からなる鉛蓄電池用ペースティングペーパーであって、前記ガラス繊維の配合量が４０～６０重量%であり、前記耐酸性を有する有機繊維の配合量が１０～３５重量%であり、前記耐酸性を有しない有機繊維の配合量が１５～４０重量%であり、前記不織布の濡れ性が２０秒／ｍＬ以下であり、かつ最大細孔径が２５μｍ以上、７０μｍ以下であることを特徴とする鉛蓄電池用ペースティングペーパー。

【請求項２】

前記ガラス繊維の数平均繊維径が、５μｍ未満であることを特徴とする請求項１記載の鉛蓄電池用ペースティングペーパー。

【請求項３】

前記ガラス繊維の数平均繊維径が、１μｍ超、５μｍ未満であることを特徴とする請求項１または請求項２記載の鉛蓄電池用ペースティングペーパー。

【請求項４】

前記耐酸性を有する有機繊維が、熱融着性があってバインダー効果を有することを特徴とする請求項１または請求項２記載の鉛蓄電池用ペースティングペーパー。

【請求項５】

前記耐酸性を有しない有機繊維が、天然パルプから作られた繊維であることを特徴とする請求項１または請求項２記載の鉛蓄電池用ペースティングペーパー。

【請求項６】
請求項１または請求項２記載のペースティングペーパーを使用した鉛蓄電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、自動車用の鉛蓄電池の極板に接するペースティングペーパー（Ｐａｓｔｉｎｇ　Ｐａｐｅｒ）に関する。
【背景技術】
【０００２】
鉛蓄電池は、主に正極板と負極板とセパレーターとからなり、その他の部材として極板作製の際に使用されるペースティングペーパー（ペースト紙）と呼ばれる薄い紙が正極板の両面に貼られている。
そのペースティングペーパーの役割としては、正極格子に充填される活物質ペーストの脱落防止、充填後に行われる熟成時の極板同士の貼り付き防止、電池組み立て時の取り扱い性の向上などである。
通常用いられている紙（パルプ１００％）からなるペースティングペーパーは、鉛蓄電池の生産工程上では必要であるが、鉛蓄電池の充放電反応においては、抵抗物として邪魔な存在となる。そのため、鉛蓄電池使用の経過とともに電解液である硫酸に溶解し、使用開始から半年程度で無くなる様な素材で形成されている。それゆえに、ペースティングペーパーが消失することで、その後の鉛蓄電池の充放電反応がスムーズに行われることになるが、反面、鉛蓄電池の使用を継続するにつれ、正極活物質の粒子径が徐々に大きくなり、極板格子体から脱落しやすくなる。すなわち、電池寿命が短くなるという課題がある。
【０００３】
近年、前記課題を解決するため、ガラス繊維や合成繊維を使用したペースティングペーパーが提案され、電解液である硫酸中で溶解しない材料が選択されている。
これらのペースティングペーパーは、初期の鉛蓄電池の組立性向上のほかに、電池寿命の末期でも硫酸中で溶けずに残り、鉛蓄電池の使用継続に伴う活物質の脱落防止機能を有することとなるため、電池寿命の向上に寄与することから、電池性能の向上目的でも使用される。
【０００４】
特許文献１が開示する不織布（ペースティングペーパー）では、ポリプロピレン製の不織布（ペースティングペーパー）に穴を開け、鉛蓄電池の過充電時に正極から発生する酸素ガスを不織布（ペースティングペーパー）に開けた穴から通過させ、Ｇａｓｓｉｎｇによる電解液の拡散をさせることによって、電解液の成層化の防止を目的にしている。しかし、最近のアイドリングストップアンドスタートシステム（ＩＳＳ）用の鉛蓄電池では、放電後の鉛蓄電池を過充電状態にさせることなく使用するため、正極板から酸素ガスは殆ど発生しない。それゆえ、不織布（ペースティングペーパー）に穴を開けることは、逆に不織布（ペースティングペーパー）の液保持量を低下させることとなり、電解液の成層化を起こし易くなる。
【０００５】
特許文献２が開示するペースティングペーパーは、ガラス繊維を主成分とし、フィブリル化繊維、および樹脂からなり、硫酸中で消失しない材料で構成されている。しかし、ガラス繊維を主体としているにも関わらず、強度を維持するために疎水性の樹脂で繊維の表面をコーティングしているため、ペースティングペーパーの濡れ性が低下し、電解液との親和性が損なわれるために、十分な液保持量が確保できない。結果として、電解液の成層化を抑制することができない。また、電池内部の抵抗が上昇するため、放電特性および充電受け入れ性能が低下するという欠点を有している。
【０００６】
特許文献３が開示するペースティングペーパーでは、ペースティングペーパーの構成材料を紙（パルプ繊維）からガラス繊維に変えることで、ペースティングペーパーを湿潤状

態にしても塩基性硫酸鉛を浸透し難くするものである。これは紙（パルプ繊維）よりガラス繊維の方が細く緻密な繊維であるため、塩基性硫酸鉛の浸透を防止できるとされるものである。しかしながら、細孔径の大きな薄い紙（パルプ繊維）から緻密で厚いガラス繊維からなる不織布としたため、鉛蓄電池の容量低下や内部抵抗の悪化を招くことになる。

【０００７】

このように、従来技術には以下のようないくつかの問題点があった。

第１に、ペースティングペーパーの構成材料として、紙（パルプ１００％）は電解液である硫酸中では溶けてなくなり、電池寿命を延ばすことはできない。

この理由は、紙（パルプ１００％）は電解液である硫酸中では溶けてなくなり、電池使用の経過とともに極板の活物質の脱落を防止できなくなるためである。

第２に、有機繊維の不織布（合成繊維１００％）では、電解液である硫酸との濡れ性が良くないので、電池容量を低下させ、鉛蓄電池の内部抵抗を上げる。また、電解液の成層化を抑制することができない。

この理由は、有機繊維の不織布（合成繊維１００％）では電解液である硫酸との濡れ性が悪く、均一に濡れないためである。

第３に、ガラス繊維製の不織布では、繊維径が細くても強度が低いため薄い不織布にすることは難しく、電池容量の低下や内部抵抗の悪化を招く。

この理由は、ガラス繊維製の不織布では細孔径が小さく、極板との電子のやり取りが阻害されるためである。

また、微細なガラス繊維製の不織布ではペースティングペーパーとしたとき、電解液の保持力が高く、電解液の成層化を防止することはできるが、逆に鉛蓄電池の内部抵抗を上げることとなり、鉛蓄電池の充電受け入れ性を低下させるためである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【文献】国際公開２０１９／２２５３８９号

米国公開２０１９－０１１５５７９号公報

特開２００６－３０２７２５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、鉛蓄電池において、電池組み立て時の活物質の脱落防止の機能を有し、鉛蓄電池の充放電に伴って発生する電解液の成層化を防止し、さらには、電池サイクルの繰返しとともに活物質の大きさが変化することに伴って引き起こされる電池性能の低下に対して、活物質の脱落防止と電解液の成層化防止を維持しつつ、鉛蓄電池の内部抵抗値を下げることによって鉛蓄電池の充電受け入れ性の低下を抑制するために、構成材料として少なくとも３種類の繊維を使用した不織布からなるペースティングペーパーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

上記課題を解決するべく鋭意検討の結果、本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーは以下の特徴を有する鉛蓄電池用ペースティングペーパーである。

（１）少なくとも、ガラス繊維、耐酸性を有する有機繊維、および耐酸性を有しない有機繊維で構成される不織布からなる鉛蓄電池用ペースティングペーパーであって、前記ガラス繊維の配合量が４０～６０重量％であり、前記耐酸性を有する有機繊維の配合量が１０～３５重量％であり、前記耐酸性を有しない有機繊維の配合量が１５～４０重量％であり、前記不織布の濡れ性が２０秒／ｍＬ以下であり、かつ最大細孔径が７０μｍ以下であることを特徴とする鉛蓄電池用ペースティングペーパー。

（２）前記ガラス繊維の数平均繊維径が、５μｍ未満であることを特徴とする上記（１）記載の鉛蓄電池用ペースティングペーパー。

（３）前記ガラス繊維の数平均繊維径が、１μｍ超、５μｍ未満であることを特徴とする上記（１）または（２）記載の鉛蓄電池用ペースティングペーパー。
（４）前記耐酸性を有する有機繊維が、熱融着性があってバインダー効果を有することを特徴とする上記（１）～（３）のいずれかに記載の鉛蓄電池用ペースティングペーパー。
（５）前記耐酸性を有しない有機繊維が、天然パルプから作られた繊維であることを特徴とする上記（１）～（４）のいずれかに記載の鉛蓄電池用ペースティングペーパー。
（６）上記（１）～（５）のいずれかに記載のペースティングペーパーを使用した鉛蓄電池。
【発明の効果】
【００１１】
上述のように、構成材料として少なくとも３種類の繊維を使用した不織布からなるペースティングペーパーとすることにより、鉛蓄電池の組み立て時における活物質の脱落防止の機能を有し、鉛蓄電池の充放電に伴って発生する電解液の成層化を防止することができる。さらには、電池サイクルの繰返しとともに活物質の大きさが変化することに伴って引き起こされる電池性能の低下に対し、ペースティングペーパーの構成材料として電解液（硫酸）に溶解する材料を少なくとも１つ以上含むため、当該電解液（硫酸）に溶解する材料が電池使用の経過とともに、ペースティングペーパー内から電解液（硫酸）中へ溶出していく。そのため、電池使用の経過とともに、徐々にペースティングペーパーの細孔径が大きくなり、活物質の脱落防止と電解液の成層化防止を維持しつつ、鉛蓄電池の内部抵抗値を下げることができ、鉛蓄電池の充電受け入れ性の低下を抑制することが可能となるペースティングペーパーを提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１２】
【図１】作製したペースティングペーパーの厚さを測定するときの測定点を示す模式図である。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーは、ガラス繊維、耐酸性を有する有機繊維、および耐酸性を有しない有機繊維を主体として湿式抄造したものであり、前記ガラス繊維および前記耐酸性を有する有機繊維の他に、耐酸性、耐酸化性に優れた、シリカなどの無機粉体や、カーボン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、非熱融着性ポリエステル繊維などの非熱融着性の有機繊維、などを含有していてもよい。
特に、鉛蓄電池の充電受け入れ性改善のために、カーボン繊維などの導電性材料をペースティングペーパーに添加することも好ましい。
前記耐酸性を有する有機繊維としては、熱融着性があってバインダー効果を有する繊維であることが好ましいが、該熱融着性があってバインダー効果を有する繊維とともに、熱融着性を持たないモノフィラメント状有機繊維を配合することで、不織布（ペースティングペーパー）の圧縮破断強度（せん断力）を高めることができ（例えば、特許第４２６１８２１号公報参照）、更に良好な鉛蓄電池用ペースティングペーパーを得ることができる。
その他、熱融着性を持たない材料との種々の組み合わせによる複合効果を得ることも期待できる。
【００１４】
本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーに用いられる、前記ガラス繊維としては、鉛蓄電池用セパレーターと同様に硫酸中で使用されることから、耐酸性を有するガラス繊維であれば特に限定されるものではないが、アルカリ金属成分を含むＡガラス繊維、Ｂガラス繊維、Ｃガラス繊維が好ましく、Ｃガラス繊維がより好ましい。
前記ガラス繊維の繊維径については、組み合わせる前記熱融着性バインダー繊維やその他の副材料によっても異なるが、ペースティングペーパーの機能である成層化抑制の観点からは、数平均繊維径が５μｍ未満であることが好ましく、４．５μｍ以下であることがより好ましい。また、ＩＳＳ向けの鉛蓄電池で使用される等で成層化抑制をより改善する

必要がある場合、数平均繊維径が３μｍ以下であることが好ましい。
前記ガラス繊維の繊維径については、鉛蓄電池の内部抵抗上昇の抑制や、鉛蓄電池の充電受け入れ性の低下を抑制する観点から、数平均繊維径が１μｍを超えるものであることが好ましい。
本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーにおいて、前記ガラス繊維の配合量は、４０重量％以上であることが好ましい。
４０重量％未満では、ペースティングペーパーの濡れ性が低下して、電解液を保持する力が低下し、充電時に極板から放出される硫酸を保持しきれなくなって、電解液の成層化を引き起こすこととなる。
また、前記ガラス繊維の配合量は、６０重量％以下であることが好ましい。
６０重量％を超える場合、ペースティングペーパーの引張強度が低下し、電解液（硫酸）に浸した時のペースティングペーパーの形状維持性が低下する。
【００１５】
本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーに用いられる、前記耐酸性を有する有機繊維としては、熱融着性があってバインダー効果を有する合成繊維（熱融着性繊維）が好ましい。該熱融着性があってバインダー効果を有する合成繊維（熱融着性繊維）の合成樹脂成分としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフルオロエチレン樹脂などの合成樹脂を挙げることができ、このうち熱溶融成分となるものは、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン系樹脂、熱融着性のポリエステル樹脂である。
本発明においては、引張強度（シート強度）の改善効果の観点から、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン系樹脂、低融点結晶性ポリエステル樹脂などの結晶構造の強い熱融着性の樹脂が好ましく用いられ、ポリエチレン樹脂がさらに好ましい。
前記熱融着性があってバインダー効果を有する合成繊維（熱融着性繊維）の繊維径としては、繊維径が太くなるとペースティングペーパーに含まれる熱融着性があってバインダー効果を有する合成繊維（熱融着性繊維）の本数が少なくなるため、引張強度の観点から繊度が２．２ｄｔｅｘ以下の熱融着性バインダー繊維が好ましい。
【００１６】
本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーに用いられる、前記熱融着性があってバインダー効果を有する繊維（熱融着性繊維）としては、芯鞘構造を有するものが引張強度（シート強度）の改善効果が高く好ましい。
この場合、芯部はポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂などの通常用いられる樹脂でよいが、耐酸性を有するものが好ましい。
鞘部はポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン系樹脂、低融点結晶性ポリエステル樹脂などの結晶性の熱融着性の樹脂が好ましい。
【００１７】
本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーにおいて、前記耐酸性を有する有機繊維の配合量は、１０重量％以上であることが好ましく、１５重量％以上であることがより好ましく、２０重量％以上であることがさらに好ましい。
１０重量％未満では、鉛蓄電池用ペースティングペーパーの引張強度（シート強度）が不足する。１５重量％以上であれば、鉛蓄電池用ペースティングペーパーの形状維持性がより良好となる。
また、前記耐酸性を有する有機繊維の配合量は、３５重量％以下であることが好ましく、３０重量％以下であることがより好ましい。
３５重量％を超える場合には、濡れ性が低下して、電解液を保持する力が低下し、充電時に極板から放出される硫酸を保持しきれなくなって、電解液の成層化を引き起こすこととなる。
【００１８】

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーに用いられる、前記耐酸性を有しない有機繊維としては、天然繊維（植物繊維）である、天然パルプから作られた繊維（天然パルプ繊維）、ＰＶＡ繊維、ポリ乳酸繊維などの電解液である硫酸に溶解する有機繊維が好ましく、天然パルプから作られた繊維（天然パルプ繊維）がより好ましく、天然パルプのみから作られた（パルプ１００％の）繊維（天然パルプ繊維）がさらに好ましい。

天然パルプのみから作られた（パルプ１００％の）繊維（天然パルプ繊維）は、電池使用の経過とともに徐々に電解液である硫酸に溶解していくが、電池特性に大きく悪影響を及ぼすことがないことから好ましい。

本発明においては、天然パルプから作られた繊維（天然パルプ繊維）は電池使用の経過とともに徐々に電解液である硫酸に溶解するため、ペースティングペーパー中の天然パルプが含まれていた部分が溶出するので、その溶出した分だけペースティングペーパーの細孔径が大きくなる。そのため、鉛蓄電池の内部抵抗値を下げることができ、鉛蓄電池の充電受け入れ性の低下を抑制することができる。

【００１９】

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーにおいて、前記耐酸性を有しない有機繊維の配合量は、１５重量％以上であることが好ましい。

１５重量％未満では、鉛蓄電池用ペースティングペーパーの引張強度（シート強度）が不足するとともに、電池使用の経過とともにペースティングペーパーの細孔径が大きくなることによる効果が得られなくなる。

また、前記耐酸性を有しない有機繊維の配合量は、４０重量％以下であることが好ましい。

４０重量％を超える場合には、濡れ性が低下し、電解液を保持する力が低下することとなるとともに、電池使用の経過とともにペースティングペーパー中の電解液に溶解する部分が多くなりすぎるため、電解液（硫酸）に浸した時の形状維持性が低下することとなる。

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーにおいて、前記ガラス繊維、前記耐酸性を有する有機繊維、および前記耐酸性を有しない有機繊維の配合量の合計は、６０重量％以上であることが好ましく、６５重量％以上であることがより好ましく、７０重量％以上であることがさらに好ましい。

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーにおいて、前記耐酸性を有する有機繊維、および前記耐酸性を有しない有機繊維の配合量の合計は、４０重量％以上であることが好ましく、５０重量％以上であることがより好ましく、６０重量％以下であることが好ましい。

４０重量％未満では、鉛蓄電池用ペースティングペーパーの引張強度（シート強度）が不足するとともに、電解液（硫酸）に浸した時の形状維持性が低下することとなる。引張強度の面からは５０重量％以上であることがより望ましい。

６０重量％を超える場合には、濡れ性が低下し、電解液を保持する力が低下することとなる。

【００２０】

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーにおいて、ペースティングペーパーの厚さは、０．０３ｍｍ以上、０．５ｍｍ以下であることが好ましく、０．０３ｍｍ以上、０．２５ｍｍ以下であることがより好ましく、０．０３ｍｍ以上、０．２０ｍｍ以下であることがさらに好ましい。

従来のガラス製のペースティングペーパーと比べて電気抵抗を下げて、電池性能の向上を図るため、さらには、正極から発生する酸素ガスの透過が遅く、ペースティングペーパーの内側にガスが滞留することによって電池反応を阻害（電池反応面積を阻害）する懸念があるため、厚さは０．０３ｍｍ以上であることが望まれる。

一方、一般的な自動車用の鉛蓄電池では、正極と負極の間隔（極間）が１．５ｍｍ程度以下であることから、ペースティングペーパーの厚さが厚すぎるとセパレーターの使用が困難になる為、厚さは０．５ｍｍ以下に抑える必要がある。また、最近の自動車用の鉛蓄電池では極間は１．０ｍｍ以下となっていることから、ペースティングペーパーの厚さは

０．２５ｍｍ以下であることが望ましい。さらに、ＩＳＳ向け自動車用鉛蓄電池では、極間は０．６ｍｍ以下になっていることから、ペースティングペーパーの厚さは０．２０ｍｍ以下が望ましい。

ペースティングペーパーの厚さは、薄くなると極板との密着性が向上する代わりにペースティングペーパー自体の電解液を吸い上げる力は弱くなる。しかし、濡れ性が２０秒／ｍＬ以下であって、かつ最大細孔径が７０μｍ以下であれば、極板の活物質自体が、電解液の保持性と吸い上げる力を有していることから、電解液が極板からペースティングペーパーに供給されるため、ペースティングペーパー自体が電解液を吸い上げる力を有する必要がなく、極板との密着性の向上を優先させることができる。

【００２１】

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーにおいて、ペースティングペーパーの引張強度（シート強度）は、一般的な鉛蓄電池の製造工程で問題無く使用するために、引張強度が２Ｎ／２５ｍｍ幅以上であることが好ましく、２．５Ｎ／２５ｍｍ幅以上であることがより好ましい。

引張強度が２Ｎ／２５ｍｍ幅を下回ると、断紙などの発生による鉛蓄電池の組み立て性能の低下、充放電反応時の基本物性の低下、電池寿命の低下などを生ずることとなる。

【００２２】

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーにおいて、ペースティングペーパーの最大細孔径は７０μｍ以下であることが好ましい。

最大細孔径が７０μｍを超える場合、ペースティングペーパーの細孔を活物質が通過しやくなり、極板からの活物資の脱落を抑制することが難しくなる。また、細孔径が大きくなりすぎるとペースティングペーパーの電解液を保持する力が低下することとなり、成層化を抑制することができなくなる。

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーにおいて、ペースティングペーパーの最大細孔径は２５μｍ以上であることが好ましい。

最大細孔径が２５μｍ未満である場合、ペースティングペーパーが緻密になり鉛蓄電池の内部抵抗の上昇や、鉛蓄電池の充電受け入れ性の低下を引き起こす可能性が高くなる。

【００２３】

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーにおいて、ペースティングペーパーの濡れ性は２０秒／ｍＬ以下であることが好ましい。

濡れ性が２０秒／ｍＬ以下である場合、電解液である硫酸を素早くペースティングペーパー内に均一に行き渡らせて濡らすことができる。

一方、濡れ性が２０秒／ｍＬを超える場合には、電解液である硫酸がペースティングペーパー内に均一に行き渡りにくくなり、鉛蓄電池の組み立て後の化成を行う際に極板を均一に活性化できなくなるため、内部抵抗の上昇を引き起こす。

【００２４】

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーは、ガラス繊維、耐酸性を有する有機繊維（熱融着性繊維）、および耐酸性を有しない有機繊維（天然パルプ繊維）を、それぞれの繊維の特性が効果的に発揮できるような比率で配合されているので、最大細孔径が２５μｍ以上、７０μｍ以下の範囲内に維持され、比重１．３の硫酸中でもペースティングペーパーの形状を維持でき、一般的な鉛蓄電池の製造工程で問題無く使用可能な引張強度、および優れた濡れ性を有している。

【００２５】

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーでは、硫酸に溶けないガラス繊維および耐酸性を有する有機繊維（熱融着性繊維）が、鉛蓄電池の繰り返し充放電における耐久性（電池寿命）を担う。また、繊維径の太い耐酸性を有する有機繊維（熱融着性繊維）、および耐酸性を有しない有機繊維（天然パルプ繊維）がペースティングペーパーの強度を維持しつつ、細孔径を大きくすることができるので、鉛蓄電池の電池容量の低下や内部抵抗の上昇を抑制する機能を担う。

【００２６】

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーにおいては、少なくとも、ガラス繊維、耐酸性を有する有機繊維（熱融着性繊維）、および耐酸性を有しない有機繊維（天然パルプ繊維）で構成されているので、ガラス繊維のみでは取り扱い強度が低くなってしまうところを、耐酸性を有する有機繊維（熱融着性繊維）と耐酸性を有しない有機繊維（天然パルプ繊維）を加えることによって補強されることとなる。一方で耐酸性を有する有機繊維（熱融着性繊維）や耐酸性を有しない有機繊維（天然パルプ繊維）では電解液の濡れ性が悪くなってしまうところを、一定量以上のガラス繊維を添加することによって補うことができる。

また、耐酸性を有しない有機繊維（天然パルプ繊維）は、鉛蓄電池の使用を継続するにつれてペースティングペーパー内から溶出し、消失するので、ペースティングペーパーの細孔径を大きくし、鉛蓄電池の内部抵抗を下げ、電池容量も維持できる。一方、ガラス繊維と耐酸性を有する有機繊維（熱融着性繊維）は溶けずに残っているので、ペースティングペーパーの形状を維持することができ、極板の活物質の脱落を防ぐことができ、電池寿命の向上にも寄与できる。

【実施例】

【００２７】

以下に実施例、および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

以下の原料を使用して、実施例１～１０、および比較例１～７の鉛蓄電池用ペースティングペーパーを作製した。

【００２８】

［配合原料］

（１）ガラス繊維

Ａ：日本板硝子（株）製　ＣＭＬＦ１１４、数平均繊維径３μｍ

Ｂ：日本板硝子（株）製　ＣＭＬＦ２０８、数平均繊維径１μｍ

（２）熱融着性繊維（耐酸性を有する有機繊維）

帝人（株）製　テピルス　ＴＪ０４ＥＮ、１２０℃熱接着性、２成分芯鞘タイプ（芯：ポリエチレンテレフタレート、鞘：ポリエチレン）、繊度１．２ｄｔｅｘ、数平均繊維長５ｍｍ

（３）天然パルプ繊維（耐酸性を有しない有機繊維）

ＣＡＲＩＢＯＯ　ＰＵＬＰ＆ＰＡＰＥＲ社製　ＮＢＫＰ

【００２９】

［ペースティングペーパーの作製］

実施例１～１０、および比較例１～７の鉛蓄電池用ペースティングペーパーを、表１で示される配合に従って、次の手順で作製した。

なお、ガラス繊維の繊維径は、電子顕微鏡で観察して得た画像写真からガラス繊維１０００本を無作為に選び、その繊維直径を測定し、平均（数平均）して得た値（数平均繊維径）とした。

原料（合計重量２．０ｇ）を業務用ミキサー（Ｐａｎａｓｏｎｉｃ製　ＭＸ－１５２ＳＰ）の容器に入れ、水を１Ｌ加えて３０秒間離解・混合した。スラリー状の試料液を実験用の角型シートマシン（（株）東洋精機製作所製、型番：Ｎｏ．１７８）に入れ、均一に攪拌した後にシート化した。箱型乾燥機を用いて温度１００℃にて３０分間加熱乾燥させ、放冷後さらに１５０℃にて２分間加熱してペースティングペーパーを作製した。

【００３０】

［試験および評価方法］

上記実施例および比較例に対して、下記の条件で評価を行い、その結果を表１にまとめて示した。

（１）重量（ｇ／ｍ^2）

作製したペースティングペーパーを２００ｍｍ×２５０ｍｍの大きさに切断したものを試験片とした。その重量を電子天秤で測定して、重量（ｇ／ｍ^2）を算出した。

（２）厚さ（ｍｍ）
作製したペースティングペーパーを２００ｍｍ×２５０ｍｍの大きさに切断したものを試験片とし、ＪＩＳ　Ｐ　８１１８に準じて測定を行った。
測定は、1枚の試験片にて１９．６ＭＰａの加圧力を加え、尾崎製作所社製ダイヤルシックネスゲージを用いて、図１（図１中の「〇」が測定点）に示したようにペースティングペーパーの端寄り１０点（短片の３点、長片の４点）の厚さを測定し、その１０点の平均値で表した。
（３）最大細孔径（μｍ）
バブルポイント法によって最大細孔径（μｍ）を測定した。
作製したペースティングペーパーを、重ね合わせた厚みが１．９～２．２ｍｍの範囲内となるように数枚を重ね合わせて、試験片とした。
試験片にエタノール液を含浸させ、更に試験片上に１０ｍｍの高さでエタノール液を注液し、下方（ペースティングペーパー面）より加圧した空気を流した。徐々に通気圧を上げ、試験片を通って最初に泡（気泡）が出てきた時の圧力値をデジタルマノメーター（ｍｍ、水柱）から読み取り、以下の計算式によって最大細孔径を算出した。
この時、エタノール液の温度を測定し、その温度における表面張力を計算式中に組み入れた。
最大細孔径（μｍ）＝［４×（液体の表面張力）×10^4］÷［９８０×｛（マノメーターの読み値、ｍｍ）－（試料上の液の高さ、１０ｍｍ）｝］
（４）引張強度（Ｎ／２５ｍｍ幅）
作製したペースティングペーパーを幅２５ｍｍ、長さ１５０ｍｍの大きさに切断して試験片とした。等速引張試験機（チャック間１００ｍｍ、引張速度１ｍｍ／分）を用いて上下約２５ｍｍをチャックで挟み、破断時の強度（Ｎ）の測定を１０回繰り返して行った。その平均値を算出し、引張強度（Ｎ／２５ｍｍ幅）とした。
（５）濡れ性（秒／ｍＬ）
作製したペースティングペーパーを４０ｍｍ×４０ｍｍの大きさに切断したものを試験片とした。試験片をガラス板上に置き、上部から比重１．３の硫酸を１ｍＬ滴下した。滴下した硫酸がペースティングペーパー内に完全に染み込むまでの時間（秒）を、濡れ性（秒／ｍＬ）とした。
（６）形状維持性（「維持」、「ふやけ」、「崩壊」）
作製したペースティングペーパーを４０ｍｍ×４０ｍｍの大きさに切断したものを試験片とした。試験片をガラス板（７０ｍｍ×７０ｍｍ）２枚で挟みつつ、比重１．３の硫酸中に垂直な状態で浸漬した。１１０℃で４８時間加熱した後、取り出し、２枚のガラス板の一方を取り除いた状態で、ペースティングペーパーの状態を目視で確認することによって行った。
ペースティングペーパーが、四角形の形状を保っているものを、形状維持（「維持」）とした。形状の維持ができていれば、極板の表面にペースティングペーパーが密着しており、極板における活物質の脱落を防ぐことができ、電池寿命の向上に寄与できる。
ペースティングペーパーが、四角形の４辺のいずれもが波打った形状であるものを、ふやけ（「ふやけ」）とした。この場合、形状の維持はできているものの、ふやけて波打った状態になると、極板との密着性が悪くなる。極板の活物質の脱落は、防ぐことができるものの、鉛蓄電池を長い期間使用するにつれて、ペースティングペーパーの端が一部崩れはじめる可能性があり、電池寿命の向上に十分に寄与できない恐れがある。
ペースティングペーパーが、形状の維持ができなくなってバラバラの状態になっているものを、崩壊（「崩壊」）とした。崩壊が起こると、極板における活物質の脱落を防ぐことができなくなり、電池寿命の向上に寄与できない。
【００３１】
このような実施例１～１０、および比較例１～７のペースティングペーパーについて、各物性および特性の測定を行い、評価結果を表１にまとめて示した。
【００３２】

【表１】

項目	配合（質量%）					特性					
	ガラス繊維		有機繊維			重量 (g/m^2)	厚さ (mm)	最大細孔径 (μm)	引張強度 (N／25mm幅)	濡れ性 (秒／mL)	形状維持性
	ガラス繊維A	ガラス繊維B	熱融着性繊維	天然パルプ繊維	合計						
実施例1	50	—	30	20	50	28	0.14	51	2.97	16	維持
実施例2	60	—	20	20	40	28	0.14	38	2.13	20	維持
実施例3	50	—	20	30	50	29	0.14	42	3.78	15	維持
実施例4	60	—	10	30	40	29	0.14	37	2.29	10	ふやけ
実施例5	40	—	30	30	60	29	0.14	53	4.78	19	維持
実施例6	40	—	20	40	60	29	0.13	48	5.11	18	維持
実施例7	50	—	10	40	50	29	0.13	36	3.76	13	ふやけ
実施例8	60	—	25	15	40	28	0.14	40	2.21	17	維持
実施例9	50	—	35	15	50	28	0.14	53	2.60	20	維持
実施例10	40	—	35	25	60	28	0.14	55	4.55	19	維持
比較例1	60	—	40	—	40	27	0.14	54	0.96	9	維持
比較例2	—	—	40	60	100	31	0.14	81	12.30	29	ふやけ
比較例3	60	—	—	40	40	31	0.12	31	2.78	12	崩壊
比較例4	65	—	10	25	35	28	0.12	36	1.12	11	ふやけ
比較例5	35	—	30	35	65	28	0.13	55	3.44	27	維持
比較例6	40	—	10	50	60	30	0.12	43	4.93	16	崩壊
比較例7	—	80	20	—	20	27	0.13	17	2.73	22	維持

【００３３】

表１で示される実施例１～１０、および比較例１～７の試験結果から、実施例で示される、ガラス繊維、耐酸性を有する有機繊維（熱融着性繊維）、および耐酸性を有しない有機繊維（天然パルプ繊維）で構成される不織布からなる鉛蓄電池用ペースティングペーパーは、適度な最大細孔径を有し、優れた引張強度を有するとともに、濡れ性、および電解液（硫酸）中における形状維持性のいずれにおいても良好な特性を有しており、鉛蓄電池の内部抵抗の低下、電池容量の向上、さらに電池寿命の向上に寄与できることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【００３４】

本発明の鉛蓄電池用ペースティングペーパーは、優れた引張強度を有するとともに、活物質の脱落防止と電解液の成層化防止を維持しつつ、鉛蓄電池の内部抵抗の低下、電池容量の向上、さらに電池寿命の向上に寄与できるので、電池容量が大きく、長寿命の鉛蓄電池を提供できる。

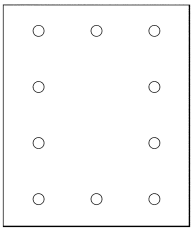
【要約】

鉛蓄電池において、電池組み立て時の活物質の脱落防止の機能を有し、鉛蓄電池の充放電に伴って発生する電解液の成層化を防止し、さらには、電池サイクルの繰返しとともに活物質の大きさが変化することに伴って引き起こされる電池性能の低下に対して、活物質の脱落防止と電解液の成層化防止を維持しつつ、鉛蓄電池の内部抵抗値を下げることによって鉛蓄電池の充電受け入れ性の低下を抑制する、構成材料として少なくとも３種類の繊維を使用した不織布からなるペースティングペーパーを提供する。

少なくとも、ガラス繊維、耐酸性を有する有機繊維、および耐酸性を有しない有機繊維で構成される不織布からなる鉛蓄電池用ペースティングペーパーであって、前記不織布の濡れ性が２０秒／ｍＬ以下であり、かつ最大細孔径が７０μｍ以下であることを特徴とする鉛蓄電池用ペースティングペーパーである。

【図面】

【図１】



フロントページの続き

ックアジア株式会社内
(72)発明者　杉山 昌司
岐阜県不破郡垂井町６３０番地 エンテックアジア株式会社内
(72)発明者　川地 正浩
岐阜県不破郡垂井町６３０番地 エンテックアジア株式会社内
審査官　小森 利永子
(56)参考文献　米国特許出願公開第２０１９／０１８１４１０（ＵＳ，Ａ１）
特開２０２１－０６８４９４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２４９３３７（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　４／１４
Ｈ０１Ｍ　１０／０６