(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117321794 A
(43)申请公布日 2023.12.29

(21)申请号 202280035198.X
(22)申请日 2022.05.13
(30)优先权数据
2021-084580 2021.05.19 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.11.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/020140 2022.05.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/244681 JA 2022.11.24
(71)申请人 恩特克亚洲株式会社
地址 日本岐阜县
(72)发明人 森圭太 杉山昌司
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 张智慧
(51)Int.Cl.
H01M 4/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

使用玻璃纤维和热熔接性粘结剂纤维的铅蓄电池用无纺布

(57)摘要

[课题]提供即使在严酷的条件(卷绕时的加压、输送·保管·制造时的高温、多湿)下也不发生无纺布(粘贴垫)之间的粘接的无纺布(粘贴垫)。[解决手段]铅蓄电池用粘贴垫,其为包含微玻璃纤维和热熔接性粘结剂纤维的铅蓄电池用粘贴垫,加压至20kPa时的厚度为0.02mm以上且不到0.1mm,在5～10kPa的加压下、在温度70～90℃、湿度75%的环境下放置了48小时时的、所述粘贴垫之间粘接的粘接强度不到0.05N。

CN 117321794 A

1.铅蓄电池用粘贴垫,其为包含微玻璃纤维和热熔接性粘结剂纤维的铅蓄电池用粘贴垫,其中,加压至20kPa时的厚度为0.02mm以上且不到0.1mm,在5～10kPa的加压下、温度70～90℃、湿度75％的环境下放置了48小时时的、所述粘贴垫之间粘接的粘接强度不到0.05N。

2.根据权利要求1所述的铅蓄电池用粘贴垫,其中,在5kPa的加压下、温度70℃、湿度75％的环境下放置了48小时时的、所述粘贴垫之间的粘接强度不到0.05N。

3.根据权利要求1所述的铅蓄电池用粘贴垫,其中,在10kPa的加压下、温度70℃、湿度75％的环境下放置了48小时时的、所述粘贴垫之间的粘接强度不到0.05N。

4.根据权利要求1所述的铅蓄电池用粘贴垫,其中,在10kPa的加压下、温度90℃、湿度75％的环境下放置了48小时时的、所述粘贴垫之间的粘接强度不到0.05N。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的铅蓄电池用粘贴垫,其中,所述粘贴垫的拉伸强度为5N/10mm^{2}以上。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的铅蓄电池用粘贴垫,其中,所述热熔接性粘结剂纤维为具有芯鞘结构的有机纤维,鞘部为结晶性的热熔接性聚烯烃系树脂或结晶性的热熔接性聚酯系树脂。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的铅蓄电池用粘贴垫,其中,所述热熔接性粘结剂纤维的纤度为2.2dtex以下。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的铅蓄电池用粘贴垫,其为施加5kPa以上的加压而被卷起的卷绕体。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的铅蓄电池用粘贴垫,其中,所述热熔接性粘结剂纤维的配合量为3.0重量％以上。

10.根据权利要求1～9中任一项所述的铅蓄电池用粘贴垫,其中,所述微玻璃纤维的数均纤维直径为4.5μm以下。

11.根据权利要求1～10中任一项所述的铅蓄电池用粘贴垫,其中,所述微玻璃纤维的数均纤维直径为2μm以下。

12.根据权利要求1～11中任一项所述的铅蓄电池用粘贴垫,其中,所述微玻璃纤维和所述热熔接性粘结剂纤维的配合量的合计为60重量％以上。

13.铅蓄电池,其使用有根据权利要求1～12中任一项所述的铅蓄电池用粘贴垫。

使用玻璃纤维和热熔接性粘结剂纤维的铅蓄电池用无纺布

技术领域

[0001] 本发明涉及用于铅蓄电池用途的无纺布的改良。更详细地,涉及解决与使用微玻璃纤维和热熔接性粘结剂纤维的无纺布(粘贴垫)的电池制造有关的课题。

背景技术

[0002] 就以往的汽车用铅蓄电池而言,由于在充满电时由水的电分解产生的气体而使得电解液被搅拌,发生电解液的混合,电池内的电解液的比重保持均匀。

[0003] 但是,在近年的汽车用铅蓄电池中,由于怠速启停系统(以下,称为ISS)的普及,就电池的使用状况而言,并非以往的仅在发动机启动时使用电力,除了发动机启动以外,也对发动机停止时的电装系统的电力供给,充放电循环比以往更频繁地进行。

[0004] 同时,电池由于不常处于充满电的状态,不发生由电分解产生的气体引起的电解液的混合,在电池内产生电解液的比重差(电解液的成层化现象:以下,称为成层化),成为电池寿命降低的主要原因。

[0005] 在一般的汽车用铅蓄电池中,使用浆料式铅蓄电池。在此制造工序中,从在极板涂覆铅浆料后的制造工艺间(粘贴工序、固化工序、熟化工序、组装工序)中的铅浆料的脱落的防止、电池组装时的操作性的方面出发,使用以纸浆原料为主体的粘贴纸作为支承体。

[0006] 然而,就以纸浆原料为主体的粘贴纸而言,由于在电池使用时被作为电解液的硫酸分解,无法抑制成层化。

[0007] 因此,作为用于抑制成层化的一种方法,使用以对作为电解液的硫酸具有耐性的微玻璃纤维为主体的、由湿式法制成的无纺布(粘贴垫)代替粘贴纸。

[0008] 因而,所谓粘贴垫,是指对在电池极板制造工序中的板栅涂覆活性物质浆料时为了防止活性物质浆料从板栅脱落而使用与板栅粘接所使用的微玻璃纤维的无纺布。以往,使用纸浆制的极薄(厚度0.1mm以下)的粘贴纸,但近年,为了除仅有的防止活性物质脱落的功能以外还提高电池性能,逐渐使用微玻璃纤维的垫材(粘贴垫)作为粘贴纸的替代使用。

[0009] 就汽车用铅蓄电池而言,成本竞争变得激烈,在电池制造上的生产节拍的改善必不可少。因此,对于粘贴垫也需要高强度化。

[0010] 一般地,在作为铅蓄电池用隔离物的使用微玻璃纤维的无纺布(AGM:Absorbent Glass Mat)中,通过利用热熔接性粘结剂纤维,能够改进拉伸强度(片材强度)。

[0011] 在专利文献1中,记载有:作为热熔接性粘结剂纤维,使用PET/PE芯鞘型、纸浆状PE纤维、共聚PET纤维(CoPET全熔型)及将这些组合而成的物质,改进拉伸强度、齿轮密封性。

[0012] 另外,在专利文献2中,记载有:作为热熔接性粘结剂纤维,使用PET/CoPET、PP/PE、PET/PE、PET/CoPET等芯鞘型,改进无纺布的拉伸强度、抑制透气度的波动。

[0013] 另外,在专利文献3中,记载有:作为热熔接性粘结剂纤维,使用CoPET全熔型、PET/CoPET芯鞘型,改进无纺布的拉伸强度和切断性。

[0014] 因而,在作为铅蓄电池用隔离物的使用微玻璃纤维的AGM隔离物中,一般利用各种各样的热熔接性粘结剂纤维来改进拉伸强度,在使用微玻璃纤维的粘贴垫中,也使用这些

热熔接性粘结剂纤维。

[0015] 一般地,就在铅蓄电池中使用的粘贴垫的厚度而言,从粘贴垫的拉伸强度(片材强度)和电解液的成层化抑制的观点出发,使用0.1mm以上的粘贴垫。另一方面,就在铅蓄电池的电池设计中的极板间隔而言,考虑对充放电反应的影响而被固定,因此需要根据粘贴垫的厚度来减少用于将极板隔离而使用的隔离物的厚度,从电解液的成层化抑制的观点出发,存在问题。

[0016] 因此,就粘贴垫的厚度而言,为了抑制铅蓄电池的充放电反应的降低,认为在能够抑制电解液的成层化的程度上越薄越好。

[0017] 一般地,AGM隔离物在电池的组装(电槽插入)前使用,但粘贴垫在将活性物质浆料涂布于板栅时使用,然后经过极板的固化工序、极板熟化工序后与隔离物一同被组装进电池。

[0018] 在使用热熔接性粘结剂纤维的粘贴垫中,有时会出现由于相互重叠的极板的粘贴垫之间的表背面粘接,在电极组组装工序中的极板的堆叠时的模压不良,由于粘贴垫的表层剥离而损害粘贴垫自身的效果等的不良状况。

[0019] 另外,一般地,就在铅蓄电池中使用的粘贴垫而言,以卷绕成卷状的状态下被收纳,在开卷使用时,有时表背面粘接而发生表层剥离产生不良状况。

[0020] 作为引起粘贴垫的开卷时的表背粘接的现象,认为粘贴垫的卷绕压力和从产品输送到保管及在实际电池制造时的使用的温湿度环境(条件)会带来影响。

[0021] 一般地,包含在铅蓄电池中所使用的粘贴垫的无纺布为以卷绕至卷状的状态被收纳,就卷绕时的加压而言,为了使卷绕状态不破坏,施加5kPa以上的加压。

[0022] 而且,运送时,由于采用集装箱的长期输送、目的地的不同,成为通过赤道的高温多湿的条件,据说在赤道附近的集装箱内的温度上升到70℃。

[0023] 另外,不用说,电池制造商的保管状况根据地域、公司的不同,其温湿度环境(条件)大不相同。

[0024] 进而,在粘贴垫的使用时,将活性物质糊涂布于板栅时使用,然后,将极板堆叠以使粘贴垫重叠,移至熟化工序。此时,施加在粘贴垫上的载荷为10kPa以上。熟化工序中,以最大为温度90℃、湿度95%的条件进行处理(例如,参考日本特开2018-133135号公报)。

[0025] 现有技术文献

[0026] 专利文献

[0027] 专利文献1:日本专利第5160285号公报

[0028] 专利文献2:日本专利第6518094号公报

[0029] 专利文献3:日本特开2018-37335号公报

发明内容

[0030] 发明要解决的课题

[0031] 本发明是考虑到这样的实际情况而完成,目的在于提供即使在这些严酷的条件(卷绕时的加压、输送·保管·制造时的高温、多湿)下,也不发生由于无纺布(粘贴垫)之间的粘接而导致的剥离、并且用于抑制铅蓄电池的充放电反应的降低而厚度薄的无纺布(粘贴垫)。

[0032] 用于解决课题的手段

[0033] 为了解决上述课题进行深入研究,结果是:本发明的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)是具有以下的特征的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)。

[0034] (1)铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其为包含微玻璃纤维和热熔接性粘结剂纤维的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其中,加压至20kPa时的厚度为0.02mm以上且不到0.1mm,在5～10kPa的加压下、温度70～90℃、湿度75％的环境下放置了48小时时的、所述粘贴垫之间粘接的粘接强度不到0.05N。

[0035] (2)根据上述(1)所述的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其中,在5kPa的加压下、温度70℃、湿度75％的环境下放置了48小时时的、所述粘贴垫之间的粘接强度不到0.05N。

[0036] (3)根据上述(1)所述的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其中,在10kPa的加压下、温度70℃、湿度75％的环境下放置了48小时时的、所述粘贴垫之间的粘接强度不到0.05N。

[0037] (4)根据上述(1)所述的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其中,在10kPa的加压下、温度90℃、湿度75％的环境下放置了48小时时的、所述粘贴垫之间的粘接强度不到0.05N。

[0038] (5)根据上述(1)～(4)中任一项所述的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其中,所述粘贴垫的拉伸强度为5N/10mm^{2}以上。

[0039] (6)根据上述(1)～(5)中任一项所述的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其中,所述热熔接性粘结剂纤维为具有芯鞘结构的有机纤维,鞘部为结晶性的热熔接性聚烯烃系树脂或结晶性的热熔接性聚酯系树脂。

[0040] (7)根据上述(1)～(6)中任一项所述的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其中,所述热熔接性粘结剂纤维的纤度为2.2dtex以下。

[0041] (8)根据上述(1)～(7)中任一项所述的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其中,其为施加5kPa以上的加压而被卷起的卷绕体。

[0042] (9)根据上述(1)～(8)中任一项所述的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其中,所述热熔接性粘结剂纤维的配合量为3.0重量％以上。

[0043] (10)根据上述(1)～(9)中任一项所述的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其中,所述微玻璃纤维的数均纤维直径为4.5μm以下。

[0044] (11)根据上述(1)～(10)中任一项所述的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其中,所述微玻璃纤维的数均纤维直径为2μm以下。

[0045] (12)根据上述(1)～(11)中任一项所述的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫),其中,所述微玻璃纤维和所述热熔接性粘结剂纤维的配合量的合计为60重量％以上。

[0046] (13)铅蓄电池,其使用有根据上述(1)～(12)中任一项所述的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)。

[0047] 发明效果

[0048] 能够提供即使在上述那样严酷的条件(卷绕时的加压、输送・保管・制造时的高温、多湿)下,也不发生无纺布(粘贴垫)之间的粘接而导致剥离的无纺布(粘贴垫)。

具体实施方式

[0049] 本发明的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)是以微玻璃纤维和热熔接性粘结剂纤维为主体进行湿式抄造而成,除了所述微玻璃纤维和所述热熔接性粘结剂纤维以外,还可以含

有耐酸性、耐氧化性优异的、二氧化硅等无机粉体、纤维素、碳纤维、聚丙烯腈纤维、非热熔接性聚酯纤维等非热熔接性的有机纤维或树脂。

[0050] 通过将不具有热熔接性的单丝状有机纤维与所述热熔接性粘结剂纤维一同配合，能够提高无纺布(粘贴垫)的压缩断裂强度(剪切力)(例如,参考日本专利第4261821号公报),进而能够得到更良好的无纺布(粘贴垫)。

[0051] 此外,也可期待与不具有热熔接性的材料的各种组合所产生的复合效果。

[0052] 作为在本发明的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)中使用的所述微玻璃纤维,因为与铅蓄电池用隔离物同样地在硫酸中使用,因此优选C玻璃纤维,但只要是具有耐酸性的玻璃纤维,则并不限于此。

[0053] 关于所述微玻璃纤维的纤维直径,根据组合的所述热熔接性粘结剂纤维、其他副材料而不同,但从作为粘贴垫的功能的成层化抑制的观点出发,优选数均纤维直径为4.5μm以下。另外,在面向ISS的铅蓄电池中使用等需要进一步改进成层化抑制的情况下,优选数均纤维直径为2μm以下。

[0054] 作为在本发明的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)中使用的所述热熔接性粘结剂纤维的合成树脂成分,为聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等聚烯烃系树脂、聚苯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚丙烯腈树脂、尼龙树脂、聚酯树脂、聚氟乙烯树脂等合成树脂,其中成为热熔融成分的合成树脂成分是聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等聚烯烃系树脂、热熔接性的聚酯树脂。

[0055] 在本发明中,从拉伸强度(片材强度)的改进效果的观点出发,优选使用聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等聚烯烃系树脂、低熔点结晶性聚酯树脂等强晶体结构的热熔接性的树脂,更优选聚乙烯树脂。

[0056] 在改性聚乙烯树脂、改性聚酯树脂等非结晶性的热熔接性的树脂、具体而言聚乙烯共聚物(CoPE)、共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯(CoPET)的情况下,由于粘接性过强,在卷绕时的加压、输送、保管、制造时的高温、多湿条件下,产生重叠的无纺布(粘贴垫)彼此之间表面粘接,发生剥离时引起无纺布(粘贴垫)的表层剥离等不良状况,不优选。

[0057] 作为所述热熔接性粘结剂纤维的纤维直径,如果纤维直径变粗,则无纺布(粘贴垫)中所含的热熔接性粘结剂纤维的根数变少,因此从拉伸强度的观点出发,优选纤度为2.2dtex以下的热熔接性粘结剂纤维。

[0058] 作为在本发明的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)中使用的所述热熔接性粘结剂纤维,具有芯鞘结构的热熔接性粘结剂纤维的拉伸强度(片材强度)的改进效果高,优选。

[0059] 在这种情况下,芯部可以是聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚酯树脂等通常使用的树脂,优选具有耐酸性、熔点为160℃以上的树脂。

[0060] 鞘部优选聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等聚烯烃系树脂、低熔点结晶性聚酯树脂等结晶性的热熔接性的树脂,在作为非结晶性的热熔接性的树脂的聚烯烃系树脂、改性聚酯树脂等、具体而言聚乙烯共聚物(CoPE)、共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯(CoPET)的情况下,由于粘接性过强,在卷绕时的加压、输送、保管、制造时的高温、多湿条件下,重叠的无纺布(粘贴垫)彼此之间表面粘接,发生剥离时引起无纺布(粘贴垫)的表层剥离等不良状况,不优选。

[0061] 在本发明的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)中,所述热熔接性粘结剂纤维的配合量优选3.0重量%以上,更优选5.0重量%以上,进一步优选12重量%以上。

[0062] 小于3.0重量%时,无纺布(粘贴垫)的拉伸强度(片材强度)不足。

[0063] 另外,所述热熔接性粘结剂纤维的配合量优选40重量%以下,更优选30重量%以下,进一步优选25重量%以下。

[0064] 在超过40%的情况下,保持电解液的力降低,充电时无法保持从极板释放的硫酸,引起电解液的成层化。

[0065] 在本发明的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)中,所述微玻璃纤维与所述热熔接性粘结剂纤维的配合量的合计优选60重量%以上,更优选65重量%以上,进一步优选70重量%以上。

[0066] 在本发明的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)中,无纺布(粘贴垫)的厚度优选为0.02mm～不到0.1mm,更优选0.03～不到0.1mm。

[0067] 如果无纺布(粘贴垫)的厚度不到0.02mm,则在板栅涂入活性物质时使用的粘贴垫中活性物质浸透,基本上不具有保持电解液的层,因此用于抑制成层化的功能显著降低,因此在目前的ISS的使用环境中优选无纺布(粘贴垫)的厚度为0.02mm以上。

[0068] 另外,如果成为不到0.02mm的厚度,为了维持拉伸强度(片材强度),必须提高热熔接性粘结剂纤维的配合比率,在无纺布(粘贴垫)中所含的密度也升高,因此在无纺布(粘贴垫)表面所配置的热熔接性粘结剂纤维的根数也增多。其结果,重叠时的热熔接性粘结剂纤维的粘接交点的数也显著地增多,因此容易发生表面剥离,因此无纺布(粘贴垫)的厚度优选为0.02mm以上。

[0069] 另一方面,因为在一般的汽车用的铅蓄电池中,正极与负极的间隔(电极间隔)为1.5mm左右以下,如果无纺布(粘贴垫)的厚度过厚,则隔离物的使用变得困难,因此需要将厚度控制在不到0.1mm。

[0070] 另外,因为在最近的汽车用的铅蓄电池中电极间隔为1.0mm以下,因此无纺布(粘贴垫)的厚度优选为0.02mm以上且不到0.1mm。进而,在考虑了向极板涂入活性物质时活性物质向无纺布(粘贴垫)的浸透的情况下,优选无纺布(粘贴垫)的厚度为0.03mm以上且不到0.1mm。

[0071] 在本发明的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)中,就无纺布(粘贴垫)的拉伸强度(片材强度)而言,为了在一般的电池制造工序中没有问题地使用,拉伸强度优选为2.5N/10mm^{2}以上,从今后的生产率提高的观点考虑,拉伸强度优选为5.0N/10mm^{2}以上,更优选为7.5N/10mm^{2}以上。

[0072] 如果拉伸强度低于2.5N/10mm^2,则电池的组装性能、充放电反应时的基本物性降低,电池寿命降低。

[0073] 在本发明的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)中,从抑制电解液的成层化的观点出发,无纺布(粘贴垫)的最大细孔径优选为不到100μm,更优选为40μm以下。

[0074] 在本发明的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)中,无纺布(粘贴垫)的伸长率的范围优选在2.0%以上且不到9.0%的范围内,更优选在2.5%以上且7.5%以下的范围内。

[0075] 在铅蓄电池使用时的充放电反应中,由于电解液的吸收、释放反复进行,因此伴有无纺布(粘贴垫)的膨胀·收缩。

[0076] 另外,就铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)而言,主要在出货时以卷状出货,在电池组装时,从卷中将无纺布(粘贴垫)拉出使用。因此,在室温条件下测定的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)的伸长率成为9.0%以上的情况下,由于拉出铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)时的力,铅

蓄电池用无纺布(粘贴垫)被拉长,无纺布(粘贴垫)的宽度方向和厚度方向的尺寸变化。

[0077] 在这样的情况下,为了防止电池的电极的侧面短路而设定的极板间隔及其尺寸变化,成为早期的电池短路的原因。

[0078] 另外,在电池组装时,从卷中将无纺布(粘贴垫)拉出使用时,伸长率不到2.0%的情况下,在无纺布(粘贴垫)中产生裂纹,产品不良,不能出货。

[0079] 实施例

[0080] 以下列举出实施例、参考例和比较例,对本发明更具体地说明,但本发明只要不超出其主旨,则并不限定于以下的实施例。

[0081] 使用以下的原料,制作实施例1~17、参考例1~2、和比较例1~14的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)。

[0082] [配合原料]

[0083] (1)微玻璃纤维

[0084] 日本板硝子(株)制CMLF-208、数均纤维直径0.8μm

[0085] (2)非粘接性单丝状有机纤维

[0086] (株)可乐丽制EP133-5、聚对苯二甲酸乙二醇酯、纤度1.45dtex

[0087] (3)热熔接性粘结剂纤维

[0088] A:尤尼吉可(株)制Mel ty6080、2成分芯鞘型(芯:聚对苯二甲酸乙二醇酯、鞘:聚乙烯)、纤度1.50dtex

[0089] B:Daiwabo制PZ08-5、1成分全熔型(聚丙烯)、纤度0.80dtex

[0090] C:尤尼吉可(株)制Casven8080、2成分芯鞘型(芯:聚对苯二甲酸乙二醇酯、鞘:聚对苯二甲酸乙二醇酯)、纤度1.10dtex

[0091] D:宇部兴产(株)制RCE 1.7、2成分芯鞘型(芯:聚丙烯、鞘:低熔点聚乙烯)、纤度1.70dtex

[0092] E:尤尼吉可(株)制Mel ty4000、1成分全熔型(共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯)、纤度2.20dtex

[0093] F:尤尼吉可(株)制Mel ty4080、2成分芯鞘型(芯:聚对苯二甲酸乙二醇酯、鞘:共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯)、纤度1.22dtex

[0094] [无纺布(粘贴垫)的制作]

[0095] 按照表1~2中所示的配合,采用以下的步骤制作实施例1~17、参考例1~2、和比较例1~14的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)。

[0096] 将原料7~10g左右放入商用混合机(松下制MX-152SP)的容器,加入约1000ml的pH3的硫酸酸性水,浸渍软化60秒(转数:约9700rpm)。将浆状的样品液放入实验用的方型抄片机,进而加入pH3的硫酸酸性水,以使浓度成为0.25重量%的方式均匀搅拌后进行片材化。使用箱型干燥机,在温度180℃下加热干燥30分钟,制作铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)。干燥片材时,注意不要使水蒸汽闷在干燥机内。

[0097] [试验及评价方法]

[0098] 对于上述实施例、参考例和比较例,在下述的条件下进行评价,将其结果汇总示于表1~2。

[0099] (1)重量(g/m^2)

[0100] 将制作的无纺布(粘贴垫)切断为100mm×100mm的大小作为试验片,用电子天平测定其10张的重量,算出重量(g/m^2)。

[0101] (2)厚度(mm)

[0102] 将制作的无纺布(粘贴垫)切断为100mm×100mm的大小作为试验片,将其10张重叠,使用铅蓄电池用AGM隔离物的电池工业会标准SBA S 0406-2017年版7.2.2.b)项的图1中记载的“厚度测定用具”进行测定。

[0103] (3)表观密度(g/cm^3)

[0104] 基于铅蓄电池用AGM隔离物的电池工业会标准SBA S 0406-2017年版7.2.3项记载的方法进行测定,通过下述计算式算出。

[0105] 表观密度(g/cm^3)=[重量(g/m^2)]÷[厚度(mm)]÷1000

[0106] (4)拉伸强度(N/10mm^2)

[0107] 测定基于铅蓄电池用AGM隔离物的电池工业会标准SBA S 0406-2017年版7.2.7项记载的方法,采用以下的步骤进行。

[0108] 将制作的无纺布(粘贴垫)切断为10mm×70mm的大小制作试验片,使用拉伸试验机(卡盘间隔50mm、拉伸速度200mm/分钟)反复进行测定10次,算出其平均值,作为拉伸强度(N/mm^2)。

[0109] (5)粘接强度(N)

[0110] a.试验条件设为“温度:70℃、湿度:75%、5kPa加压条件下放置48小时”、“温度:70℃、湿度:75%、10kPa加压条件下放置48小时”、“温度:90℃、湿度:75%、10kPa加压条件下放置48小时”这3个条件。

[0111] b.将制作的无纺布(粘贴垫)切断(5kPa加压:100mm×100mm、10kPa加压:70mm×70mm)作为样品(各2张为1套)。

[0112] c.作为前处理,在设定有与试验条件相同的温湿度条件的恒温恒湿槽内放置样品(2张1套)1小时。

[0113] d.将经前处理的样品(2张1套)用优质纸(切成与样品相同的大小)2张夹持,进而用亚克力板(120mm×120mm×厚度10mm)2张夹持后,放入设定为试验条件的温湿度条件的恒温恒湿槽内,在亚克力板上放上规定的重物(5kPa加压:5Kg、10kPa加压:10Kg)。

[0114] e.放置48小时后从恒温恒湿槽中取出样品,测定粘接强度。

[0115] f.按照JIS L3416:2000的“面紧固件7.4.2剥离强度”,如下测定粘接强度。

[0116] 从处理后的样品以被粘接的状态采集宽25mm的试验片,使用Autograph((株)岛津制作所制)测定粘接的部分50mm的“粘接强度”,取最大值,求出合计6次测定的结果的平均值。

[0117] 在至将试验片装载于夹具前不能维持粘接状态的情况下,将“粘接强度”设为“0.00”。

[0118] (6)表层剥离(“无”·“起毛(モモケ)”·“剥离”)

[0119] 就表层剥离的状态而言,在用手将粘接状态的样品(2张1套)剥离时,通过以目视确认在任一样品表面的有无起毛和表层剥离而进行。

[0120] 在无纺布(粘贴垫)的任一表面能够确认可摩擦的毛状物的情况下,记为“起毛”。

[0121] 在无纺布(粘贴垫)的任一表面能够确认剥离的部分的情况下,记为“剥离”。

[0122] “起毛”和“剥离”均不能确认的情况下,记为“无”。

[0123] 将这样的实施例1～17、参考例1～2、和比较例1～14的评价结果汇总示于表1～2中。

[0124] [表1]

[0125]

1	项目				纤维直径(dtex)	单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17
2	非粘接纤维	芯材料	皮料	纤维直径 0.1mm	-		97	95	90	88	85	83	75	70	70	70	70	60	75	75	75	70	50
3		可乐丽	PET	EP133-5	1.45																	10	30
4		尤尼吉可	PET/PE	6080	1.50		3	5	10	12	15	17	25	30	30	30	30	40				20	20
5	热粘接纤维粘接测纤维	Daiwabo	PP	PZ08-5	0.80	Wt%													25				
6		尤尼吉可	PET/PET	Curves8080	1.10															25			
7		宇部	PP/PE	RCE 1.7	1.70																25		
8		尤尼吉可	Co-PET	4000	2.20																		
9		尤尼吉可	PET/coPET	4080	1.22																		
10	原料及成长化		浓度			wt%	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
11			PH			---	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
12			时间			sec	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
13	抄纸条件		PH			---	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
15	干燥条件		温度			℃	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
16			时间			min	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
17	重量					g/m^2	15	14	17	15	13	14	16	6	8	12	14	15	15	14	13	15	17
18	厚度 10kpa					mm	0.08	0.07	0.09	0.08	0.08	0.07	0.08	0.02	0.03	0.05	0.06	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0.09
19	表观密度					g/cm^3	0.19	0.20	0.19	0.19	0.22	0.20	0.20	0.30	0.27	0.24	0.23	0.21	0.21	0.18	0.19	0.19	0.19
20	抗张强度					$N/10mm^2$	3.3	6.2	8.1	9.0	10.3	12.0	12.2	12.9	13.1	13.2	17.7	19.9	3.3	14.1	8.9	12.0	12.3
21	表层剥离	70°C × 75% × 48hr 5kPa				有无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
22	粘接强度					N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
23	表层剥离	70°C × 75% × 48hr 10kpa				有无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	起毛	无	无	无	无
24	粘接强度					N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
25	表层剥离	90°C × 75% × 48hr 10kPa				有无	无	无	无	无	无	无	无	起毛	无	无	无	起毛	起毛	无	无	无	起毛
26	粘接强度					N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03

[0126] [表2]

[0127]

	项目			纤维直径(dtex)	单位	参考例1	参考例2	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9	比较例10	比较例11	比较例12	比较例13	比较例14
2	非粘接纤维	Celbond纤维	皮鞘	纤维直径(0.1μm)	-																
3		可乐丽	PET	EP133-5	1.45		25													10	30
4		尤尼吉可	PET/PE	6080	1.50			30	30												
5	粘接纤维粘粘剂纤维	Daiwabo	PP	PZ08-5	0.80	Wt%															
6		尤尼吉可	PET/PET	Casmo8080	1.10																
7		宇部	PP/PE	RCE 1.7	1.70																
8		尤尼吉可	Co-PET	4000	2.20													5	25		
9		尤尼吉可	PET/coPET	4080	1.22					5	7	10	12	15	25	30	40			20	20
10	原材料混合比		浓度		wt%	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
11			PH		— —	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
12			时间		sec	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
13	抄纸条件		PH		— —	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
15	干燥条件		温度		℃	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
16			时间		min	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
17	重量				g/m^2	15	16	3	4	17	15	16	15	17	15	14	13	14	16	14	15
18	厚度 20gsa				mm	0.08	0.08	0.01	0.015	0.09	0.08	0.07	0.08	0.09	0.07	0.08	0.06	0.07	0.09	0.08	0.07
19	表观密度				g/cm^3	0.19	0.20	0.30	0.27	0.19	0.19	0.23	0.19	0.19	0.21	0.18	0.22	0.20	0.18	0.18	0.21
20	拉伸强度				$N/10mm^2$	2.0	1.7	18.3	17.0	7.1	8.5	9.2	10.1	11.3	14.1	14.6	25.4	6.1	11.3	12.8	13.1
21	表层材料	70℃×75%×48hr 5kPa			材质	无	无	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质
22	粘接强度				N	0.00	0.00	0.08	0.06	0.06	0.07	0.13	0.14	0.16	0.24	0.37	0.54	0.05	0.16	0.19	0.18
23	表层材料	70℃×75%×48hr 10kpa			材质	无	无	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质
24	粘接强度				N	0.00	0.00	0.12	0.08	0.10	0.14	0.21	0.23	0.25	0.61	0.73	0.98	0.07	0.32	0.49	0.47
25	表层材料	90℃×75%×48hr 10kPa			材质	无	无	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质	材质
26	粘接强度				N	0.00	0.00	0.16	0.12	0.13	0.25	0.28	0.30	0.33	0.80	0.95	1.27	0.11	0.42	0.64	0.60

[0128] 根据表1～2中所示的实施例1～17、参考例1～2、和比较例1～14的试验结果,由于防止无纺布(粘贴垫)之间的粘接引起的剥离,确认在作为无纺布(粘贴垫)之间的粘接条件

的、5kPa或10kPa的加压下、温度70℃或90℃、湿度75％的条件下在恒温恒湿槽内放置48小时后的状态，能够确定即使在该粘接条件下剥下时在表层也不发生剥离、并且粘接强度不到0.05N的热熔接性粘结剂纤维的种类。

[0129] 另外，在粘接强度显示不到0.05N的无纺布的表层不发生“剥离”。推测这是由于粘接的强度比无纺布(粘贴垫)自身具有的强度还小，因此不发生“剥离”。

[0130] 另外，对于发生“起毛”的样品，认为几乎不对电池性能造成影响，但有可能在生产工序中产生问题，更优选没有“起毛”的样品。

[0131] 根据表1～2中所示的实施例1～17、参考例1～2、和比较例1～14的试验结果，能够确认：本发明的铅蓄电池用无纺布(粘贴垫)即使在卷绕产生的压力、和/或输送・保管・电池制造时的温湿度条件下也不会发生无纺布(粘贴垫)彼此之间的表背面粘接所引起的表层剥离，能够提供不引起品质不良和生产损失的无纺布(粘贴垫)。