(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B1)　(11)特許番号
特許第6920574号
(P6920574)
(45)発行日　令和3年8月18日(2021.8.18)　(24)登録日　令和3年7月28日(2021.7.28)

(51)Int.Cl.　F I
H01M 4/14 (2006.01)　H01M 4/14 Q
H01M 50/414 (2021.01)　H01M 50/414
H01M 50/417 (2021.01)　H01M 50/417
H01M 50/437 (2021.01)　H01M 50/437
H01M 50/44 (2021.01)　H01M 50/44

請求項の数 13　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-518983(P2021-518983)
(86)(22)出願日　令和3年2月1日(2021.2.1)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/003544
審査請求日　令和3年4月6日(2021.4.6)
(31)優先権主張番号　特願2020-30676(P2020-30676)
(32)優先日　令和2年2月26日(2020.2.26)
(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　000004008
日本板硝子株式会社
東京都港区三田三丁目５番２７号
(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　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　森　圭太
東京都港区三田三丁目５番２７号　日本板硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガラス繊維と熱融着性バインダー繊維を使用した鉛蓄電池用不織布

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
マイクロガラス繊維と熱融着性バインダー繊維とからなる鉛蓄電池用ペースティングマットであって、２０ｋＰａに加圧した時の厚さが０．１ｍｍ以上、０．５ｍｍ以下であり、５～１０ｋＰａの加圧下で、温度７０～９０℃、湿度７５％の環境下に４８時間放置したときの、前記ペースティングマットどうしが接着する接着強度が０．０５Ｎ未満である鉛蓄電池用ペースティングマット。
【請求項２】
５ｋＰａの加圧下で、温度７０℃、湿度７５％の環境下に４８時間放置したときの、前記ペースティングマットどうしの接着強度が０．０５Ｎ未満である請求項１記載の鉛蓄電池用ペースティングマット。
【請求項３】
１０ｋＰａの加圧下で、温度７０℃、湿度７５％の環境下に４８時間放置したときの、前記ペースティングマットどうしの接着強度が０．０５Ｎ未満である請求項１記載の鉛蓄電池用ペースティングマット。
【請求項４】
１０ｋＰａの加圧下で、温度９０℃、湿度７５％の環境下に４８時間放置したときの、前記ペースティングマットどうしの接着強度が０．０５Ｎ未満である請求項１記載の鉛蓄電池用ペースティングマット。
【請求項５】

前記ペースティングマットの引張強度が、５Ｎ／１０ｍｍ^{2}以上である請求項１～４のいずれか１項に記載の鉛蓄電池用ペースティングマット。
【請求項６】
前記熱融着性バインダー繊維が、芯鞘構造を有する有機繊維であって、鞘部が結晶性の熱融着性ポリオレフィン系樹脂または結晶性の熱融着性ポリエステル系樹脂である請求項１～５のいずれか１項に記載の鉛蓄電池用ペースティングマット。
【請求項７】
前記熱融着性バインダー繊維の繊度が２．２ｄｔｅｘ以下である請求項１～６のいずれか１項に記載の鉛蓄電池用ペースティングマット。
【請求項８】
５ｋＰａ以上の加圧を掛けて巻かれている捲回体である請求項１～７のいずれか１項に記載の鉛蓄電池用ペースティングマット。
【請求項９】
前記熱融着性バインダー繊維の配合量が、３．０重量％以上である請求項１～８のいずれか１項に記載の鉛蓄電池用ペースティングマット。
【請求項１０】
前記マイクロガラス繊維の数平均繊維径が４．５μｍ以下である請求項１～９のいずれか１項に記載の鉛蓄電池用ペースティングマット。
【請求項１１】
前記マイクロガラス繊維の数平均繊維径が２μｍ以下である請求項１～１０のいずれか１項に記載の鉛蓄電池用ペースティングマット。
【請求項１２】
前記マイクロガラス繊維と前記熱融着性バインダー繊維の配合量の合計が６０重量％以上である請求項１～１１のいずれか１項に記載の鉛蓄電池用ペースティングマット。
【請求項１３】
請求項１～１２のいずれか１項に記載の鉛蓄電池用ペースティングマット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、鉛蓄電池用に使用される不織布の改良に関する。より詳細には、マイクロガラス繊維と熱融着性バインダー繊維を使用した不織布（ペースティングマット）の電池製造に関わる課題を解決することに関する。
【背景技術】
【０００２】
従来の自動車用鉛蓄電池は、満充電時の水の電気分解で発生するガスによって電解液が攪拌され、電解液の混合が起こり、電池内の電解液比重を均一に保っていた。
しかし、近年の自動車用鉛蓄電池では、アイドリングスタートストップシステム（以後、ＩＳＳとする）の普及により、電池の使用状況が、従来のエンジンスタートにのみ電力が使用されるのではなく、エンジンスタートの他に、エンジンストップ時の電装システムへの電力供給も行っており、これまで以上に充放電サイクルが頻繁に行われている。
同時に、電池は常に満充電の状態になっていないため、電気分解で発生するガスによる電解液の混合が起こらず、電池内で電解液の比重差が発生し（電解液の成層化現象：以後、成層化とする）、電池寿命を低下させている要因になっている。
【０００３】
一般的な自動車用鉛蓄電池ではペースト式鉛蓄電池が使用されている。この製造工程において、極板に鉛ペーストを塗り込んだ後の、製造プロセス間（貼り付け工程、キュア工程、熟成工程、組み立て工程）における鉛ペーストの脱落防止や、電池組立時の作業性の面から、パルプ素材を主体としたペースティングペーパーが支持体として使用されている。

しかしながら、パルプ素材を主体としたペースティングペーパーでは、電池使用時には電解液である硫酸によって分解されてしまうために、成層化を抑制することはできない。

そのため、成層化を抑制するための一つの方法として、電解液である硫酸に耐性のあるマイクロガラス繊維を主体とした、湿式法で作られた不織布（ペースティングマット）がペースティングペーパーの代わりに使用されている。

【０００４】

このように、ペースティングマットとは、電池極板製造工程における極板格子体に活物質ペーストを塗り込める際に、極板格子体からの活物質ペーストの脱落を防止する目的で、極板格子体に接着させて使用されるマイクロガラス繊維を使用した不織布である。従来は、パルプ製の極薄（厚さ０．１ｍｍ以下）のペースティングペーパーが使用されていたが、近年では、単なる活物質の脱落防止機能の他に電池性能を向上させる目的で、マイクロガラス繊維を使用したマット材（ペースティングマット）がペースティングペーパーの代わりとして使用されてきている。

【０００５】

自動車用鉛蓄電池は、コスト競争が激しくなっており、電池製造における生産タクトの改善は不可欠である。そのため、ペースティングマットにおいても高強度化が求められている。

一般的に、鉛蓄電池用セパレーターであるマイクロガラス繊維を使用した不織布（ＡＧＭ：Ａｂｓｏｒｂｅｎｔ　Ｇｌａｓｓ　Ｍａｔ）では、熱融着性バインダー繊維を利用することで、引張強度（シート強度）を改善することができる。

特許文献１では、熱融着性バインダー繊維として、ＰＥＴ／ＰＥ芯鞘タイプ、パルプ状ＰＥ繊維、共重合ＰＥＴ繊維（ＣｏＰＥＴ全融タイプ）およびこれらを組み合わせた物が使用されており、引張強度改善やギアシール性の改善が記載されている。

また、特許文献２では、熱融着性バインダー繊維として、ＰＥＴ／ＣｏＰＥＴ、ＰＰ／ＰＥ、ＰＥＴ／ＰＥ、ＰＥＴ／ＣｏＰＥＴ等の芯鞘タイプが使用されており、不織布の引張強度改善や通気度のばらつきを抑えることが記載されている。

また、特許文献３では、熱融着性バインダー繊維として、ＣｏＰＥＴ全融タイプやＰＥＴ／ＣｏＰＥＴ芯鞘タイプが使用されており、不織布の引張強度や切断性の改善が記載されている。

この様に、鉛蓄電池用セパレーターであるマイクロガラス繊維を使用したＡＧＭセパレーターでは、様々な熱融着性バインダー繊維を利用して引張強度を改善することは一般的であり、マイクロガラス繊維を使用するペースティングマットにおいても、これら熱融着性バインダー繊維が使用されている。

【０００６】

一般的に、ＡＧＭセパレーターは電池の組み立て（電槽挿入）前に使用されるが、ペースティングマットは極板格子体に活物質ペーストを塗布する際に使用され、その後極板のキュア工程、極板熟成工程を経た後にセパレーターと共に電池に組み込まれることになる。

熱融着性バインダー繊維を使用したペースティングマットでは、重ねあわせておいた極板のペースティングマットどうしの表裏面が接着し、極群組み立て工程における極板のスタッキング時の打ち出し不良や、ペースティングマットの表層剥離により、ペースティングマットそのものの効果を損なうという不具合が生じることがあった。

【０００７】

また、一般的に、鉛蓄電池に使用されるペースティングマットは、ロール状に捲回された状態で納入されており、巻き戻して使用する際にも、表裏面が接着して表層剥離が発生して不具合が生じることもあった。

ペースティングマットの巻き戻し時の表裏接着を起こす現象として、ペースティングマットの捲回圧力と製品輸送から保管ならびに実際の電池製造時における使用までの温湿度環境（条件）が影響を及ぼしていると考えられる。

一般的に、鉛蓄電池に使用されるペースティングマットを含む不織布は、ロール状に捲

回された状態で納入されており、捲回するときの加圧は、捲回状態が崩れないようにするため、５ｋＰａ以上の加圧を掛けている。
そして、輸送時においては、コンテナーによる長期輸送や仕向地によっては、赤道を通る高温多湿の条件となり、赤道付近でのコンテナー内の温度は、７０℃にまで上昇すると言われている。
また、電池メーカーにおける保管状況も、地域や会社によりその温湿度環境（条件）が大きく異なることは言うまでもない。
さらに、ペースティングマットの使用に際しては、極板格子体に活物質ペーストを塗布する際に使用され、その後、極板は、ペースティングマットが重なり合うように積み重ねられ、熟成工程へ運ばれる。この時にペースティングマットに掛かる荷重は、１０ｋＰａ以上となっている。熟成工程では、最大で温度９０℃、湿度９５％の条件で処理される（例えば、特開２０１８－１３３１３５号公報参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特許第５１６０２８５号公報
【特許文献２】特許第６５１８０９４号公報
【特許文献３】特開２０１８－３７３３５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明はこのような事情を考慮してなされたもので、これらの過酷な条件（捲回時の加圧、輸送・保管・製造時の高温、多湿）下でも不織布（ペースティングマット）どうしの接着による剥離が生じない不織布（ペースティングマット）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不織布（ペースティングマット）は以下の特徴を有する鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）である。
（１）マイクロガラス繊維と熱融着性バインダー繊維とからなる鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）であって、２０ｋＰａに加圧した時の厚さが０．１ｍｍ以上、０．５ｍｍ以下であり、５～１０ｋＰａの加圧下で、温度７０～９０℃、湿度７５％の環境下に４８時間放置したときの、前記ペースティングマットどうしが接着する接着強度が０．０５Ｎ未満である鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）。
（２）５ｋＰａの加圧下で、温度７０℃、湿度７５％の環境下に４８時間放置したときの、前記ペースティングマットどうしの接着強度が０．０５Ｎ未満である、上記（１）記載の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）。
（３）１０ｋＰａの加圧下で、温度７０℃、湿度７５％の環境下に４８時間放置したときの、前記ペースティングマットどうしの接着強度が０．０５Ｎ未満である、上記（１）記載の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）。
（４）１０ｋＰａの加圧下で、温度９０℃、湿度７５％の環境下に４８時間放置したときの、前記ペースティングマットどうしの接着強度が０．０５Ｎ未満である上記（１）記載の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）。
（５）前記ペースティングマットの引張強度が、５Ｎ／１０ｍｍ^{2}以上である、上記（１）～（４）のいずれかに記載の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）。
（６）前記熱融着性バインダー繊維が、芯鞘構造を有する有機繊維であって、鞘部が結晶性の熱融着性ポリオレフィン系樹脂または結晶性の熱融着性ポリエステル系樹脂である、上記（１）～（５）のいずれかに記載の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）。
（７）前記熱融着性バインダー繊維の繊度が２．２ｄｔｅｘ以下である、上記（１）～（６）のいずれかに記載の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）。

（８）５ｋＰａ以上の加圧を掛けて巻かれている捲回体である、上記（１）～（７）のいずれかに記載の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）。
（９）前記熱融着性バインダー繊維の配合量が、３．０重量％以上である、上記（１）～（８）のいずれかに記載の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）。
（１０）前記マイクロガラス繊維の数平均繊維径が４．５μｍ以下である、上記（１）～（９）のいずれかに記載の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）。
（１１）前記マイクロガラス繊維の数平均繊維径が２μｍ以下である、上記（１）～（１０）のいずれかに記載の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）。
（１２）前記マイクロガラス繊維と前記熱融着性バインダー繊維の配合量の合計が６０重量％以上である、上記（１）～（１１）のいずれかに記載の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）。
（１３）上記（１）～（１２）のいずれかに記載の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）を使用した鉛蓄電池。

【発明の効果】

【００１１】

上述のような過酷な条件（捲回時の加圧、輸送・保管・製造時の高温、多湿）下でも不織布（ペースティングマット）どうしの接着による剥離が生じない不織布（ペースティングマット）を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本発明の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）は、マイクロガラス繊維および熱融着性バインダー繊維を主体として湿式抄造したものであり、前記マイクロガラス繊維および前記熱融着性バインダー繊維の他に、耐酸性、耐酸化性に優れた、シリカ等の無機粉体や、セルロース、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等の非熱融着性の有機繊維あるいは樹脂を含有していてもよい。

前記熱融着性バインダー繊維と共に、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（ペースティングマット）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）、更に良好な不織布（ペースティングマット）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。

【００１３】

本発明の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）に用いられる、前記マイクロ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、Ｃガラス繊維が好まれるが、耐酸性を有するガラス繊維であればこの限りではない。

前記マイクロ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、ペースティングマットの機能である成層化抑制の観点からは、数平均繊維径が４．５μｍ以下であることが好ましい。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２μｍ以下であることが好ましい。

【００１４】

本発明の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）に用いられる、前記熱融着性バインダー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であり、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特に好ましい

。
変性ポリエチレン樹脂、変性ポリエステル樹脂などの非結晶性の熱融着性の樹脂、具体的には、ポリエチレン共重合体（ＣｏＰＥ）や共重合ポリエチレンテレフタレート（ＣｏＰＥＴ）の場合、接着性が強すぎるため、捲回時の加圧や輸送、保管、製造時における高温、多湿条件下で、重ねあわせられた不織布（ペースティングマット）どうしが表面接着し、引き剥がし時に不織布（ペースティングマット）の表層剥離を引き起こすなどの不具合を生じることとなり好ましくない。
前記熱融着性バインダー繊維の繊維径としては、繊維径が太くなると不織布（ペースティングマット）に含まれる熱融着性バインダー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。
【００１５】
本発明の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）に用いられる、前記熱融着性バインダー繊維としては、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良いが、耐酸性を有し、融点が１６０℃以上のものが好ましい。
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く、非結晶性の熱融着性の樹脂であるポリオレフィン系樹脂や変性ポリエステル樹脂など、具体的には、ポリエチレン共重合体（ＣｏＰＥ）や共重合ポリエチレンテレフタレート（ＣｏＰＥＴ）の場合、接着性が強すぎるため、捲回時の加圧や輸送、保管、製造時における高温、多湿条件下で、重ねあわせられた不織布（ペースティングマット）どうしが表面接着し、引き剥がし時に不織布（ペースティングマット）の表層剥離を引き起こすなどの不具合を生じることとなり好ましくない。
【００１６】
本発明の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）において、前記熱融着性バインダー繊維の配合量は、３．０重量％以上が好ましく、５．０重量％以上がより好ましく、１２重量％以上が特に好ましい。
３．０重量％未満では、不織布（ペースティングマット）の引張強度（シート強度）が不足する。
また、前記熱融着性バインダー繊維の配合量は、４０重量％以下が好ましく、３０重量％以下がより好ましく、２５重量％以下が特に好ましい。
４０％を超える場合には、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。
本発明の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）において、前記マイクロガラス繊維と前記熱融着性バインダー繊維の配合量の合計は、６０重量％以上が好ましく、６５重量％以上がより好ましく、７０重量％以上が特に好ましい。
【００１７】
本発明の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）において、不織布（ペースティングマット）の厚さは、０．１～０．５ｍｍであることが好ましく、０．１～０．２５ｍｍであることがより好ましく、０．１～０．２０ｍｍであることが特に好ましい。
不織布（ペースティングマット）の厚さが薄いと成層化を抑制するための機能が低下するため、現在のＩＳＳの使用環境では不織布（ペースティングマット）の厚さは０．１ｍｍ以上であることが望まれている。
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、不織布（ペースティングマット）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、不織布（ペースティングマット）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、不織布（ペースティングマ

ット）の厚さは０．２０ｍｍ以下が望ましい。

【００１８】

本発明の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）において、不織布（ペースティングマット）の引張強度（シート強度）は、一般的な電池製造工程で問題無く使用するために、引張強度が２．５Ｎ／１０ｍｍ^{2}以上であることが好ましく、今後の生産性向上の観点から考えると、引張強度は５．０Ｎ／１０ｍｍ^{2}以上であることが望ましく、さらに７．５Ｎ／１０ｍｍ^{2}以上であることがより望ましい。

引張強度が２．５Ｎ／１０ｍｍ^{2}を下回ると、電池の組み立て性能、充放電反応時の基本物性が低下し、電池寿命が低下する。

【００１９】

本発明の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）において、不織布（ペースティングマット）の最大細孔径は、電解液の成層化防止の観点から１００μｍ未満であることが好ましく、４０μｍ以下であることがより好ましい。

【００２０】

本発明の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）において、不織布（ペースティングマット）の伸び率の範囲が２．０％以上、９．０％未満の範囲内にあることが好ましく、２．５％以上、７．５％以下の範囲内にあることがより好ましい。

電池使用時の充放電反応においては、電解液の吸収、リリースが繰り返されるため、不織布（ペースティングマット）の膨張・収縮を伴う。

また、鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）は主として出荷時にロール形状にて出荷され、電池組み立て時に、ロールから不織布（ペースティングマット）が引張り出されて使用される。そのため、室温条件で測定された鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）の伸び率が９．０％以上になる場合、鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）を引張り出す際の力により、鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）が伸ばされ、不織布（ペースティングマット）の幅方向並びに厚さ方向の寸法が変化する。

このような場合、電池の電極の側面短絡防止のために設定された極板間隔とその寸法が変化することで、早期の電池短絡の原因になる。

また、電池組み立て時に、ロールから不織布（ペースティングマット）が引張り出されて使用される時、伸び率が２．０％未満の場合、不織布（ペースティングマット）に割れが生じ、製品不良となり出荷できなくなってしまう。

【実施例】

【００２１】

以下に実施例、参考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１～１４、参考例１～２、および比較例１～１２の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）を作成した。

［配合原料］

【００２２】

（１）マイクロガラス繊維

日本板硝子（株）製　ＣＭＬＦ－２０８、数平均繊維径０．８μｍ

（２）非接着性モノフィラメント状有機繊維

（株）クラレ製　ＥＰ１３３－５、ポリエチレンテレフタレート、繊度１．４５ｄｔｅｘ

（３）熱融着性バインダー繊維

Ａ：ユニチカ（株）製　メルティ６０８０、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１．５０ｄｔｅｘ

Ｂ：ダイワボウ製　ＰＺ０８－５、１成分全融タイプ（ポリプロピレン）、繊度０．８０ｄｔｅｘ

Ｃ：ユニチカ（株）製　キャスベン８０８０、２成分芯鞘タイプ（芯：ポリエチレンテレフタレート、鞘：ポリエチレンテレフタレート）、繊度１．１０ｄｔｅｘ

Ｄ：宇部興産（株）製　ＲＣＥ　１．７、２成分芯鞘タイプ（芯：ポリプロピレン、鞘：低融点ポリエチレン）、繊度１．７０ｄｔｅｘ
Ｅ：ユニチカ（株）製　メルティ４０００、１成分全融タイプ（共重合ポリエチレンテレフタレート）、繊度２．２０ｄｔｅｘ
Ｆ：ユニチカ（株）製　メルティ４０８０、２成分芯鞘タイプ（芯：ポリエチレンテレフタレート、鞘：共重合ポリエチレンテレフタレート）、繊度１．２２ｄｔｅｘ
［不織布（ペースティングマット）の作製］
【００２３】
実施例１～１４、参考例１～２、および比較例１～１２の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）を、表１～２で示される配合に従って、次の手順で作製した。
原料を業務用ミキサー（Ｐａｎａｓｏｎｉｃ製　ＭＸ－１５２ＳＰ）の容器に７～１０ｇ程度入れ、ｐＨ３の硫酸酸性水を約１０００ｍｌ加えて６０秒間離解（回転数：約９７００ｒｐｍ）した。スラリー状の試料液を実験用の角型シートマシンに入れ、更にｐＨ３の硫酸酸性水を加えて濃度０．２５重量％になるように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１８０℃にて３０分間加熱乾燥させてセパレーターを作製した。シートを乾燥させる際には、乾燥機内に水蒸気が籠らないように注意した。
［試験および評価方法］
【００２４】
上記実施例、参考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１～２にまとめて示した。
（１）重量（ｇ／ｍ^2）
作製した不織布（ペースティングマット）を１００ｍｍ×１００ｍｍの大きさに切断したものを試験片とし、その１０枚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）
作製した不織布（ペースティングマット）を１００ｍｍ×１００ｍｍの大きさに切断したものを試験片とし、その１０枚を重ねて、鉛蓄電池用ＡＧＭセパレーターの電池工業会規格ＳＢＡ　Ｓ　０４０６－２０１７年版７．２．２．ｂ）項の図１に記載の「厚さ測定用具」を用いて測定を行った。
（３）見掛け密度（ｇ／ｃｍ^3）
鉛蓄電池用ＡＧＭセパレーターの電池工業会規格ＳＢＡ　Ｓ　０４０６－２０１７年版７．２．３項記載の方法に基づいて測定を行い、下記計算式により算出した。
見掛け密度（ｇ／ｃｍ^3）＝［重量（ｇ／ｍ^2）］÷［厚さ（ｍｍ）］÷１０００
（４）引張強度（Ｎ／１０ｍｍ^2）
測定は、鉛蓄電池用ＡＧＭセパレーターの電池工業会規格ＳＢＡ　Ｓ　０４０６－２０１７年版７．２．７項記載の方法に基づいて、以下の手順で行った。
作製した不織布（ペースティングマット）を１０ｍｍ×７０ｍｍの大きさに切断して試験片とし、引張試験機（チャック間５０ｍｍ、引張速さ２００ｍｍ／分）を用いて測定を１０回繰り返して行い、その平均値を算出して、引張強度（Ｎ／１０ｍｍ^2）とした。
（５）接着強度（Ｎ）
ａ．試験条件は、「温度：７０℃、湿度：７５％、５ｋＰａ加圧条件下で４８時間放置」、「温度：７０℃、湿度：７５％、１０ｋＰａ加圧条件下で４８時間放置」、「温度：９０℃、湿度：７５％、１０ｋＰａ加圧条件下で４８時間放置」の３条件とした。
ｂ．作製した不織布（ペースティングマット）を切断（５ｋＰａ加圧：１００ｍｍ×１００ｍｍ、１０ｋＰａ加圧：７０ｍｍ×７０ｍｍ）して試料（各２枚を１セット）とした。
ｃ．前処理として、試料（２枚１セット）を試験条件と同一の温湿度条件に設定した恒温恒湿槽内に１時間放置した。
ｄ．前処理した試料（２枚１セット）を上質紙（試料と同じ大きさに切断したもの）２枚で挟み、さらにアクリル板（１２０ｍｍ×１２０ｍｍ×厚さ１０ｍｍ）２枚で挟んだ後、試験条件の温湿度条件に設定した恒温恒湿槽内に入れ、所定の重り（５ｋＰａ加圧：５Ｋ

ｇ、１０ｋＰａ加圧：１０Ｋｇ）をアクリル板の上に乗せた。
ｅ．４８時間放置後に恒温恒湿槽から試料を取り出し、接着強度を測定した。
ｆ．接着強度は、ＪＩＳ　Ｌ３４１６：２０００の「面ファスナー　７．４．２はく離強さ」に準じ、以下のように測定した。
処理後の試料から、幅２５ｍｍの試験片を接着された状態のまま採取し、接着した部分５０ｍｍの「接着強度」をオートグラフ（（株）島津製作所製）を用いて測定して最大値を取り、合計６測定の結果の平均値を求めた。
試験片をつかみに装着するまでに接着状態を維持できない場合、「接着強度」を「０．００」とした。
（６）表層剥離（「無」・「モモケ」・「剥離」）
表層剥離の状態は、接着状態の試料（２枚１セット）を手で剥がした際に、どちらかの試料表面におけるモモケ、および表層剥離の有無を目視で確認することによって行った。
不織布（ペースティングマット）のいずれかの表面に、こすれてできるような毛状のものが確認できた場合、「モモケ」とした。
不織布（ペースティングマット）のいずれかの表面に、剥がれとれた部分を確認できた場合、「剥離」とした。
「モモケ」および「剥離」のいずれも確認できなかった場合、「無」とした。
【００２５】
このような実施例１～１４、参考例１～２、および比較例１～１２の評価結果を、表１～２にまとめて示した。
【００２６】

【表１】

1	項目			繊維径(dtex)	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
2	非接着繊維	Cガラス短繊維	ガラス	繊維径0.8μm	–	97	95	90	88	85	83	75	70	60	75	75	75	70	50
3		クラレ	PET	EP133-5	1.45													10	30
4	熱融着性バインダー繊維		ユニチカ	PET/PE	6080	1.50	3	5	10	12	15	17	25	30	40			20	20
5			ダイワボウ	PP	PZ08-5	0.80	WT%									25				
6			ユニチカ	PET/PET	キャスベン8080	1.10											25			
7		芯部	PP/PE	RCE 1.7	1.70												25		
8			ユニチカ	Co-PET	4000	2.20														
9			ユニチカ	PET/coPET	4080	1.22														
10	原料離解			濃 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
11				PH	– –	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
12				時 間	sec	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
13	抄紙条件			PH	– –	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
15	乾燥条件			温 度	℃	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
16				時 間	min	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
17	重 量				g/m2	33	33	33	32	33	33	33	33	33	31	30	31	31	32
18	厚さ 20kpa				mm	0.20	0.20	0.20	0.20	0.21	0.21	0.20	0.20	0.21	0.20	0.19	0.20	0.20	0.20
19	見掛け密度				g/cm3	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16	0.16	0.17	0.17	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
20	引張強度				N/10mm2	2.9	5.1	7.1	7.7	8.2	9.4	10.1	13.1	14.6	2.5	12.7	7.4	9.9	10.4
21	表層剥離	70℃×75%×48hr 5kPa			目視	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
22	接着強度				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
23	表層剥離	70℃×75%×48hr 10kpa			目視	無	無	無	無	無	無	無	無	無	モモケ	無	無	無	無
24	接着強度				N	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	表層剥離	90℃×75%×48hr 10kPa			目視	無	無	無	無	無	無	無	無	モモケ	モモケ	無	無	無	モモケ
26	接着強度				N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03

【００２７】

【表２】

1	項目			繊維径(dtex)	単位	参考例1	参考例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
2	非接着繊維	CガラスX短繊維	ガラス	繊維径0.8μm	–	100	75	95	93	90	88	85	75	70	60	95	75	70	50
3		クラレ	PET	EP133-5	1.45		25											10	30
4	熱融着性バインダー繊維	ユニチカ	PET/PE	6080	1.50														
5		ダイワボウ	PP	PZ08-5	0.80														
6		ユニチカ	PET/PET	キャスベン8080	1.10														
7		宇部	PP/PE	RCE 1.7	1.70														
8		ユニチカ	Co-PET	4000	2.20											5	25		
9		ユニチカ	PET/coPET	4080	1.22			5	7	10	12	15	25	30	40			20	20
10	原料離解			濃 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
11				PH	– –	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
12				時 間	sec	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
13	抄紙条件			PH	– –	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
15	乾燥条件			温 度	℃	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
16				時 間	min	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
17	坪 量				g/m2	32	33	33	34	33	32	33	33	32	33	33	31	31	33
18	厚さ 20kpa				mm	0.20	0.19	0.20	0.20	0.19	0.20	0.21	0.20	0.19	0.19	0.20	0.18	0.20	0.21
19	見掛け密度				g/cm3	0.16	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16
20	引張強度				N/10mm2	2.0	1.5	6.3	6.8	7.4	8.1	8.7	13.2	15.9	22.3	4.9	10.2	10.8	11.2
21	表層剥離			70℃×75%×48hr 5kPa	目視	無	無	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離
22	接着強度				N	0.00	0.00	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	表層剥離			70℃×75%×48hr 10kpa	目視	無	無	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離
24	接着強度				N	0.00	0.00	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	表層剥離			90℃×75%×48hr 10kPa	目視	無	無	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離	剥離
26	接着強度				N	0.00	0.00	0.13	0.25	0.28	0.30	0.33	0.80	0.95	1.27	0.11	0.42	0.64	0.60

【００２８】

表１～２で示される実施例１～１４、参考例１～２、および比較例１～１２の試験結果から、不織布（ペースティングマット）どうしの接着による剥離を防止するため、不織布

（ペースティングマット）どうしの接着条件として５ｋＰａ、または１０ｋＰａの加圧下、温度７０℃、または９０℃、湿度７５％の条件下で４８時間、恒温恒湿槽内に放置した後の状態を確認し、当該接着条件下でも引き剥がし時の表層に剥離が生じない、且つ接着強度が０．０５Ｎ未満の熱融着性バインダー繊維の種類を特定することができた。

また、接着強度が０．０５Ｎ未満を示したものの表層は、「剥離」が生じていなかった。これは、不織布（ペースティングマット）自体がもつ強度よりも接着する強度が小さいため、「剥離」が生じないものと推測される。

また、「モモケ」が発生したものについては、電池性能に与える影響はほとんどないと考えられるが、生産工程で問題が発生する可能性もあり、ない方がより好ましい。

【００２９】

表１～２で示される実施例１～１４、参考例１～２、および比較例１～１２の試験結果から、本発明の鉛蓄電池用不織布（ペースティングマット）は、捲回による圧力、および／または輸送・保管・電池製造時における温湿度条件においても、不織布（ペースティングマット）どうしの表裏面が接着して引き起こされる表層剥離が起こらず、品質不具合と生産ロスを引き起こすことのない不織布（ペースティングマット）を提供することができることが確認できた。

【要約】

【課題】過酷な条件（捲回時の加圧、輸送・保管・製造時の高温、多湿）下でも不織布（ペースティングマット）どうしの接着が起こらない不織布（ペースティングマット）を提供すること。

【解決手段】マイクロガラス繊維と熱融着性バインダー繊維とからなる鉛蓄電池用ペースティングマットであって、２０ｋＰａに加圧した時の厚さが０．１ｍｍ以上、０．５ｍｍ以下であり、５～１０ｋＰａの加圧下で、温度７０～９０℃、湿度７５％の環境下に４８時間放置したときの、前記ペースティングマットどうしが接着する接着強度が０．０５Ｎ未満である鉛蓄電池用ペースティングマット。

【選択図】なし

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
H01M	***50/449***	***(2021.01)***	H01M	50/449
H01M	***50/46***	***(2021.01)***	H01M	50/46
H01M	***50/489***	***(2021.01)***	H01M	50/489

(72)発明者　杉山　昌司
東京都港区三田三丁目５番２７号　日本板硝子株式会社内

審査官　守安　太郎

(56)参考文献　特開２０１８－０３７３３５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２４９３３７（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０７５４３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　　４／１４
Ｈ０１Ｍ　　４／６８
Ｈ０１Ｍ　　２／１６