



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116250097 A

(43) 申请公布日 2023.06.09

(21) 申请号 202180062043.0

(22) 申请日 2021.09.06

(30) 优先权数据

2020-165685 2020.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/032702 2021.09.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/070791 JA 2022.04.07

(71) 申请人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京

申请人 古河电池株式会社

(72) 发明人 田中広树 中岛康雄 须山健一

小出彩乃

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

专利代理师 赵雨桐

(51) Int.Cl.

H01M 4/14 (2006.01)

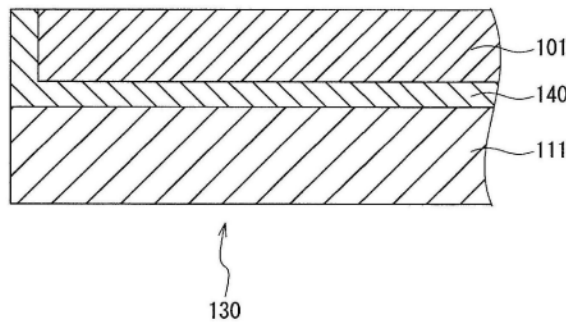
权利要求书1页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

双极型铅蓄电池

(57) 摘要

本发明提供一种双极型铅蓄电池,其电解液不易浸入正极用铅层与粘接剂层的界面,不易引起电池性能的降低。双极型铅蓄电池(1)的双极电极(130)的正极(120)具备:正极用铅层(101),由铅或铅合金构成,并且配置在基板(111)的一个面上;以及粘接剂层(140),配置在基板(111)的所述一个面与正极用铅层(101)之间,将基板(111)的所述一个面和正极用铅层(101)粘接。基板(111)由热塑性树脂形成,粘接剂层(140)由含有环氧树脂的主剂与含有胺化合物的固化剂反应而固化的反应固化型粘接剂的固化物形成。即使粘接剂层(140)在浓度38质量%、温度60℃的硫酸中浸渍4周的情况下,硫酸也不会浸入正极用铅层(101)与粘接剂层(140)的界面。



1. 一种双极型铅蓄电池,具备双极电极,所述双极电极是在基板的一个面上形成正极、在另一个面上形成负极而成的,

所述正极具备:正极为铅层,由铅或铅合金构成,并且配置在所述基板的所述一个面上;正极为活性物质层,配置在所述正极为铅层上;以及粘接剂层,配置在所述基板的所述一个面与所述正极为铅层之间,将所述基板的所述一个面和所述正极为铅层粘接,

所述基板由热塑性树脂形成,

所述粘接剂层由含有环氧树脂的主剂与含有胺化合物的固化剂反应而固化的反应固化型粘接剂的固化物形成,

此外,即使所述粘接剂层在浓度38质量%、温度60℃的硫酸中浸渍4周的情况下,所述硫酸也不会浸入所述正极为铅层与所述粘接剂层的界面。

2. 根据权利要求1所述的双极型铅蓄电池,其中,

所述热塑性树脂是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物或聚丙烯。

3. 根据权利要求1或2所述的双极型铅蓄电池,其中,

所述环氧树脂是双酚A型环氧树脂以及双酚F型环氧树脂中的至少一种。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的双极型铅蓄电池,其中,

所述胺化合物是脂肪族多胺化合物、脂环族多胺化合物、以及芳香族多胺化合物中的至少一种。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的双极型铅蓄电池,其中,

所述反应固化型粘接剂中的所述主剂与所述固化剂的配合比为:相对于所述主剂100质量份,所述固化剂为44质量份以下。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的双极型铅蓄电池,其中,

所述粘接剂层延伸到所述正极为铅层的两面中的与所述正极为活性物质层对置的一侧的面的周缘部,并与所述周缘部密合而覆盖所述周缘部。

双极型铅蓄电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种双极型铅蓄电池。

背景技术

[0002] 双极型铅蓄电池具备在一个面上形成正极,在另一个面上形成负极的双极电极。如图9的(a)所示,现有的双极电极的正极通过在树脂制的基板210的一个面上隔着粘接剂层240配置正极端用铅层220,在该正极端用铅层220上配置正极端用活性物质层(未图示)而构成。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2013/073420号

发明内容

[0006] 发明所要解决的技术问题

[0007] 在上述那样的双极型铅蓄电池中,正极端用铅层220被电解液中含有的硫酸腐蚀,在正极端用铅层220的表面生成腐蚀生成物(氧化铅)的覆膜260(参照图9的(b)),由于该腐蚀生成物的覆膜260的滋长,正极端用铅层220有可能产生伸长(生长)。另外,正极端用铅层220和粘接剂层240因生长而剥离,电解液浸入正极端用铅层220和粘接剂层240的界面,硫酸对正极端用铅层220的腐蚀有可能进一步进行(参照图9的(c))。其结果是,当腐蚀例如到达正极端用铅层220的背面(与基板210对置的面)时,有时会发生短路等而使电池的性能降低。

[0008] 本发明的技术问题在于,提供一种双极型铅蓄电池,即使由于电解液中含有的硫酸所造成的腐蚀而在正极端用铅层中产生生长,电解液也不易浸入正极端用铅层与粘接剂层的界面,不易引起电池性能的降低。

[0009] 用于解决技术问题的技术方案

[0010] 本发明的一个方式所涉及的双极型铅蓄电池,具备双极电极,所述双极电极是在基板的一个面上形成正极、在另一个面上形成负极而成的,其主旨在于,正极具备:正极端用铅层,由铅或铅合金构成,并且配置在基板的所述一个面上;正极端用活性物质层,配置在正极端用铅层上;以及粘接剂层,配置在基板的所述一个面与正极端用铅层之间,将基板的所述一个面和正极端用铅层粘接,基板由热塑性树脂形成,粘接剂层由含有环氧树脂的主剂与含有胺化合物的固化剂反应而固化的反应固化型粘接剂的固化物形成,此外,即使粘接剂层在浓度38质量%、温度60℃的硫酸中浸渍4周的情况下,硫酸也不会浸入正极端用铅层与粘接剂层的界面。

[0011] 发明效果

[0012] 根据本发明,即使由于电解液中含有的硫酸所造成的腐蚀而在正极端用铅层中产生生长,电解液也不易浸入正极端用铅层与粘接剂层的界面,不易引起电池性能的降低。

附图说明

[0013] 图1是说明本发明所涉及的双极型铅蓄电池的第一实施方式的构造的截面图。

[0014] 图2是说明图1的双极型铅蓄电池的主要部分的构造的双极电极的放大截面图。

[0015] 图3是说明在图1的双极型铅蓄电池中,即使由于电解液中含有的硫酸所造成的腐蚀而在正极用铅层中产生生长,也可以抑制电解液浸入正极用铅层与粘接剂层的界面的情况的图。

[0016] 图4是说明本发明所涉及的双极型铅蓄电池的第二实施方式的主要部分的构造的双极电极的放大截面图。

[0017] 图5是说明图4的双极型铅蓄电池的主要部分的构造的双极电极的俯视图。

[0018] 图6是说明本发明所涉及的双极型铅蓄电池的第三实施方式的主要部分的构造的双极电极的放大截面图。

[0019] 图7是说明本发明所涉及的双极型铅蓄电池的第四实施方式的主要部分的构造的双极电极的放大截面图。

[0020] 图8是说明本发明所涉及的双极型铅蓄电池的第五实施方式的主要部分的构造的双极电极的放大截面图。

[0021] 图9是说明在现有的双极型铅蓄电池中,由于电解液中含有的硫酸所造成的腐蚀而在正极用铅层中产生生长,结果电解液浸入正极用铅层与粘接剂层的界面的情况的图。

具体实施方式

[0022] 对本发明的一个实施方式进行说明。需要说明的是,以下说明的实施方式表示本发明的一例。另外,能够对本实施方式施加各种变更或改良,进行了这样的变更或改良的方式也包括在本发明中。

[0023] (第一实施方式)

[0024] 参照图1以及图2对第一实施方式的双极型铅蓄电池1的构造进行说明。图1所示的双极型铅蓄电池1具有:第一板单元,将负极110固定在平板状的第一板11上;第二板单元,将电解层105固定在框板状的第二板12的内侧;第三板单元,将双极电极130固定在框板状的第三板13的内侧,该双极电极130是在基板111的一个面上形成正极120,在另一个面上形成负极110而成的;以及第四板单元,将正极120固定在平板状的第四板14上。基板111由热塑性树脂形成。

[0025] 另外,第二板单元以及第三板单元在第一板单元和第四板单元之间交替层叠,由此构成呈大致长方体形状的双极型铅蓄电池1。层叠的第二板单元和第三板单元各自的个数以使双极型铅蓄电池1的蓄电容量成为所需的数值的方式而设定。

[0026] 在第一板11上固定有负极端子107,固定在该第一板11上的负极110与负极端子107电连接。

[0027] 在第四板14上固定有正极端子108,固定在该第四板14上的正极120与正极端子108电连接。

[0028] 电解层105例如由浸渗有含有硫酸的电解液的玻璃纤维垫构成。

[0029] 第一~第四板11、12、13、14例如由公知的成型树脂形成。另外,第一~第四板11、12、13、14通过适当的方法以内部成为密封状态的方式相互固定,以免电解液流出。

[0030] 正极120具备：正极用铅层101，由铅或铅合金构成并且配置在基板111的所述一个面上；正极用活性物质层103，配置在正极用铅层101上；以及粘接剂层140，配置在基板111的所述一个面与正极用铅层101之间，将基板111的所述一个面与正极用铅层101粘接。即，在基板111的所述一个面（在图2、3中，朝向纸面中的上方的面）上，依次层叠有粘接剂层140、正极用铅层101、正极用活性物质层103。

[0031] 负极110具备：负极用铅层102，由铅或铅合金构成并且配置在基板111的所述另一个面上；负极用活性物质层104，配置在负极用铅层102上；以及粘接剂层（未图示），配置在基板111的所述另一个面与负极用铅层102之间，并且将基板111的所述另一个面与负极用铅层102粘接。

[0032] 这些正极120和负极110通过适当的方法电连接。

[0033] 需要说明的是，在以图2、3为首的双极电极的截面图中，省略了负极110以及正极用活性物质层103的图示。

[0034] 在具有这样的结构的第一实施方式的双极型铅蓄电池1中，如前所述，由基板111、正极用铅层101、正极用活性物质层103、负极用铅层102以及负极用活性物质层104构成双极电极130。双极电极是指在一个电极中具有正极、负极两者的功能的电极。

[0035] 另外，第一实施方式的双极型铅蓄电池1具有如下的电池结构：通过将在正极120与负极110之间隔着电解层105而成的单电池部件交替层叠多个而组装，从而将单电池部件彼此串联连接。

[0036] 此外，在第一实施方式的双极型铅蓄电池1中，配置在基板111的所述一个面与正极用铅层101之间的粘接剂层140由反应固化型粘接剂的固化物形成，所述反应固化型粘接剂的固化物通过含有环氧树脂的主剂与含有胺化合物的固化剂反应而固化。

[0037] 该固化物不易被硫酸侵蚀（以下，有时将不易被硫酸侵蚀的性质记为“耐硫酸性”），即使粘接剂层140在浓度38质量%、温度60℃的硫酸中浸渍4周的情况下，硫酸也不会浸入正极用铅层101与粘接剂层140的界面，所以即使固化物与电解液接触也不易发生分解、劣化、腐蚀等。因此，由于正极用铅层101与粘接剂层140牢固地粘接，所以即使由于电解液中含有的硫酸所造成的腐蚀而在正极用铅层101上产生生长，也可以抑制电解液向正极用铅层101与粘接剂层140的界面的浸入。

[0038] 在一边参照图3一边进一步详细说明时，由于粘接剂层140不易被硫酸侵蚀，所以在图3的(a)中正极用铅层101与粘接剂层140牢固地粘接。因此，如图3(b)所示，即使在正极用铅层101的表面生成了腐蚀生成物（氧化铅）的覆膜160，也可以通过粘接剂层140抑制腐蚀生成物的覆膜160的生长，可以抑制腐蚀生成物的覆膜160浸入到正极用铅层101与粘接剂层140的界面。

[0039] 其结果是，即使由于电解液中含有的硫酸所造成的腐蚀而在正极用铅层101上产生生长，也不易产生正极用铅层101与粘接剂层140的剥离，所以可以抑制电解液向正极用铅层101与粘接剂层140的界面的浸入。因此，不易发生硫酸所造成的腐蚀到达正极用铅层101的背面（与基板111对置的面）而产生短路等，电池性能降低的不良情况。

[0040] 作为形成基板111的热塑性树脂，例如可以列举出丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS树脂）、聚丙烯。这些热塑性树脂的成型性优异，并且耐硫酸性也优异。因此，即使电解液与基板111接触，在基板111上也不易产生分解、劣化、腐蚀等。

[0041] 粘接剂层140由使反应固化型粘接剂固化而成的固化物形成,该反应固化型粘接剂是将含有环氧树脂的主剂和含有胺化合物的固化剂混合,并使主剂和固化剂反应而固化的类型的粘接剂。这样的反应固化型粘接剂能够在常温(例如20℃以上且40℃以下)下固化,因此能够在难以对形成正极用铅层101以及负极用铅层102的铅或铅合金的金属组织造成影响温度下固化。此外,上述反应固化型粘接剂不易对形成基板111的热塑性树脂产生不良影响。此外,上述反应固化型粘接剂具有粘接性高、可使用时间长等优点。反应固化型粘接剂中的主剂与固化剂的配合比优选为:相对于主剂100质量份,固化剂为44质量份以下。

[0042] 作为主剂中含有的环氧树脂,例如可以列举出双酚A型环氧树脂以及双酚F型环氧树脂中的至少一种。环氧树脂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0043] 作为固化剂中含有的胺化合物,例如可以列举出脂肪族多胺化合物、脂环族多胺化合物、芳香族多胺化合物。这些胺化合物可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0044] 作为脂肪族多胺化合物的具体例子,可以列举出三亚乙基四胺(C₆H₁₈N₄)等脂肪族伯胺、三亚乙基四胺等脂肪族仲胺。作为脂环族多胺化合物的具体例子,可以列举出异佛尔酮二胺(C₁₀H₂₂N₂)等脂环族伯胺。作为芳香族多胺化合物的具体例子,可以列举出二氨基二苯基甲烷(C₁₃H₁₄N₂)等芳香族伯胺。

[0045] (第二实施方式)

[0046] 参照图4对第二实施方式的双极型铅蓄电池进行详细说明。另外,第二实施方式的双极型铅蓄电池的结构以及作用效果与第一实施方式的情况是大致同样的,所以仅说明不同的部分,省略相同部分的说明。

[0047] 在第一实施方式中,粘接剂层140配置在基板111的所述一个面与正极用铅层101之间(即,正极用铅层101的两面中的与基板111对置的一侧的面上),而不配置在正极用铅层101的两面中的与正极用活性物质层103对置的一侧的面上。与此相对,在第二实施方式中,如图4所示,粘接剂层140从基板111与正极用铅层101之间延伸至正极用铅层101的两面中的与正极用活性物质层103对置的一侧的面的周缘部101a,与周缘部101a密合而覆盖周缘部101a。

[0048] 就这样的第二实施方式的双极型铅蓄电池而言,由于粘接剂层140覆盖正极用铅层101的两面中的与正极用活性物质层103对置的一侧的面的周缘部101a,因此即使由于电解液中含有的硫酸所造成的腐蚀而在正极用铅层101上产生生长,也能够进一步抑制电解液向正极用铅层101与粘接剂层140的界面的浸入。

[0049] 周缘部101a是正极用铅层101的两面中的与正极用活性物质层103对置的一侧的面的外侧部分,呈框状。如果在正极用铅层101的两面中的与正极用活性物质层103对置的一侧的面上配置的粘接剂层140覆盖框状的周缘部101a中的一部分,则可以起到上述效果,但更优选覆盖框状的周缘部101a的整体,可以进一步起到上述效果,电池的性能极难降低。即,如图5所示,配置在正极用铅层101的两面中的与正极用活性物质层103对置的一侧的面上的粘接剂层140更优选呈框状。在图5中,省略了正极用活性物质层103的图示。

[0050] 需要说明的是,如图4所示,覆盖周缘部101a的粘接剂层140也可以与配置在基板111的所述一个面和正极用铅层101之间的粘接剂层140成为一体。即,配置在基板111的所述一个面与正极用铅层101之间的粘接剂层140的周缘部101a侧的端部也可以延伸至周缘

部101a。当然,覆盖周缘部101a的粘接剂层140也可以与配置在基板111的所述一个面和正极用铅层101之间的粘接剂层140不连续而成为分体。

[0051] (第三实施方式)

[0052] 参照图6对第三实施方式的双极型铅蓄电池进行详细说明。另外,第三实施方式的双极型铅蓄电池的结构以及作用效果与第二实施方式的情况是大致同样的,所以仅说明不同的部分,省略相同部分的说明。

[0053] 在第二实施方式中,粘接剂层140覆盖正极用铅层101的两面中的与正极用活性物质层103对置的一侧的面的周缘部101a,但在第三实施方式中,如图6所示,在覆盖周缘部101a的粘接剂层140上还配置有覆盖部件150。覆盖部件150经由粘接剂层140固定在基板111上。此时,覆盖部件150更优选以按压正极用铅层101的方式配置。

[0054] 就这样的第三实施方式的双极型铅蓄电池而言,即使由于电解液中含有的硫酸所造成的腐蚀而在正极用铅层101上产生生长,也能够进一步抑制电解液向正极用铅层101与粘接剂层140的界面的浸入。

[0055] 覆盖部件150只要具有不易被硫酸腐蚀的耐硫酸性即可,作为覆盖部件150的材质,例如可以列举出具有耐硫酸性的树脂、金属(例如不锈钢)、陶瓷。

[0056] (第四实施方式)

[0057] 参照图7对第四实施方式的双极型铅蓄电池进行详细说明。另外,第四实施方式的双极型铅蓄电池的结构以及作用效果与第三实施方式的情况是大致同样的,所以仅说明不同的部分,省略相同部分的说明。

[0058] 在第三实施方式中,基板111为平板状,但在第四实施方式中,基板111呈在周缘前端具有凸缘状的框架170的形状。即,如图7所示,板状部从基板111的周缘前端向与基板111的所述一个面以及所述另一个面正交的方向延伸,该板状部为框架170。因此,框架170被配置成包围正极用铅层101的周缘前端101b。另外,框架170由树脂制成。

[0059] 在第四实施方式的双极型铅蓄电池中,覆盖部件150经由粘接剂层140固定在框架170上。因此,容易以按压正极用铅层101的方式配置覆盖部件150。如果以按压正极用铅层101的方式配置覆盖部件150,则可以进一步抑制腐蚀生成物的覆膜160生长到周缘部101a。

[0060] 覆盖部件150和框架170的固定能够通过由粘接剂构成的粘接剂层来进行。如图7所示,固定覆盖部件150和框架170的粘接剂层与粘接基板111和正极用铅层101的粘接剂层140可以是一体,也可以是分体。

[0061] 另外,框架170和基板111可以是如图7所示的一体的部件,也可以是分体的部件。

[0062] (第五实施方式)

[0063] 参照图8对第五实施方式的双极型铅蓄电池进行详细说明。另外,第五实施方式的双极型铅蓄电池的结构以及作用效果与第四实施方式的情况是大致同样的,所以仅说明不同的部分,省略相同部分的说明。

[0064] 在第四实施方式中,覆盖部件150是与框架170分体的部件,但在第五实施方式中,覆盖部件150成为与框架170一体的部件。因此,覆盖部件150由与框架170相同的树脂制成。根据这样的结构,更容易以按压正极用铅层101的方式配置覆盖部件150。

[0065] (实施例)

[0066] 将在第一~第五实施方式的双极型铅蓄电池中能够用作基板111的ABS树脂制的

板状部件,和同样能够用作正极用铅层101的铅制的箔状部件使用各种粘接剂粘接而制作试验片,进行了评价该试验片的耐硫酸性的试验。即,将浓度38质量%的硫酸加热到60℃,将试验片在其中浸渍1、2、4周后,进行了试验片的粘接状况的观察和从ABS树脂制的板状部件剥离铅制的箔状部件时的剥离强度的测定。

[0067] 另外,对各粘接剂进行了可使用时间的评价。此外,对各粘接剂的固化物进行了热膨胀系数和动态粘弹性的测定。以下对测定方法进行说明。

[0068] 粘接剂的固化物的热膨胀系数使用Mettler-Toledo株式会社制造的热机械分析装置(TMA)进行测定。测定条件为施加载荷0.05N、温度范围-50~150℃、升温速度10℃/min。另外,样品的长度为20mm,宽度为2mm,厚度为0.1mm。在标线间距10mm处利用拉伸法进行测定,在样品较小的情况下,也可以利用压缩法进行测定。

[0069] 测定的温度范围优选设定为双极型铅蓄电池的使用温度范围以上。热膨胀系数由-15~60℃的温度范围的斜率使用下述式求出。结果如表1所示。

[0070] $\Delta L = \alpha (T_2 - T_1) L$

[0071] 上述式中的 ΔL 是热膨胀量(mm), α 是热膨胀系数(ppm), T_1 是变化前温度(℃), T_2 是变化后温度(℃), L 是样品的长度(mm)。

[0072] 当基板、粘接剂层、正极用铅层的热膨胀系数相差较大时,容易在界面产生形变,因此优选分别减小基板、粘接剂层、正极用铅层的热膨胀系数之差。

[0073] 粘接剂的固化物的动态粘弹性使用TAInstrument公司制造的动态粘弹性测定装置(DMA)商品名RSA-G2进行测定,根据 $\tan\delta$ 峰测定了玻璃化转变点。测定条件为:温度范围-50℃~150℃,频率1Hz,标线间距20mm,形变量0.2%,升温速度5℃/分钟,利用拉伸法进行了测定。结果如表1所示。由于双极型铅蓄电池的使用温度范围为-15~60℃,所以优选玻璃化转变点为60℃以上。

[0074] 需要说明的是,评价试验片的耐硫酸性的试验、以及粘接剂的固化物的热膨胀系数和动态粘弹性的测定在使用傅里叶变换红外分光光度计确认粘接剂的固化物的固化度后进行。以下进行说明。通过使用了安捷伦科技株式会社制造的傅里叶变换红外分光光度计660/610的衰减全反射法(ATR法:Attenuated Total Reflection),测定粘接剂的固化物所具有的环氧基的反应率,由此求出粘接剂的固化物的固化度。

[0075] 使用金刚石作为ATR法的结晶,使用银·镉·碲化合物(MCT)检测器作为检测器。测定条件为:扫描速度25kHz,入射角45度,分辨率 4cm^{-1} 。

[0076] 根据所得到的光谱求出环氧基的C-O伸缩振动的吸收峰(913cm^{-1})的强度和苯基的C-C伸缩振动的吸收峰(1508cm^{-1})的强度,根据这些强度的比($[913\text{cm}^{-1}$ 的强度]/ $[1508\text{cm}^{-1}$ 的强度])求出粘接剂的固化物的固化度。然后,确认固化度为0.15以下,固化物充分固化后,进行了评价试验片的耐硫酸性的试验,以及粘接剂的固化物的热膨胀系数和动态粘弹性的测定。

[0077] 以下,对实施例以及比较例进行说明。

[0078] (实施例1) SOMAR株式会社制造的环氧系粘接剂EPIFORM(注册商标)K-9487

[0079] 主剂K-9487A含有双酚A型的环氧树脂,主剂中的环氧树脂的含量为80~90质量%。固化剂K-9487B含有改性芳香族多胺化合物以及4,4'-亚甲基二苯胺,固化剂中的改性芳香族多胺化合物的含量为65~75质量%,4,4'-亚甲基二苯胺的含量为25~35质量%。

另外,主剂和固化剂的配合比为:相对于主剂100质量份,固化剂为44质量份。

[0080] 该粘接剂在25℃下的可使用时间为60min,容易进行粘接作业。

[0081] 另外,观察硫酸浸渍4周后的试验片的粘接状况可知,硫酸未浸入铅制的箔状部件与粘接剂层的界面,粘接状况良好。此外,进行剥离强度的测定可知,铅制的箔状部件与粘接剂层的界面剥离,在硫酸浸渍前后剥离强度几乎没有差异。

[0082] (实施例2)Nagase chemteX株式会社制造的环氧系粘接剂A

[0083] 主剂XNR3114含有双酚A型的环氧树脂以及对叔丁基苯基缩水甘油醚,主剂中的环氧树脂的含量为80~90质量%,对叔丁基苯基缩水甘油醚的含量为10~20质量%。

[0084] 固化剂XNH3114含有改性脂肪族多胺化合物、壬基苯酚、间二甲苯二胺、三亚乙基四胺以及异佛尔酮二胺。固化剂中的改性脂肪族多胺化合物的含量为32质量%、壬基苯酚的含量为7.4质量%,间二甲苯二胺的含量为11质量%,三亚乙基四胺的含量为15质量%,异佛尔酮二胺的含量为35质量%。

[0085] 另外,主剂和固化剂的配合比为:相对于主剂100质量份,固化剂为25质量份。

[0086] 该粘接剂在25℃下的可使用时间为60min,容易进行粘接作业。

[0087] 另外,观察硫酸浸渍4周后的试验片的粘接状况可知,硫酸未浸入铅制的箔状部件与粘接剂层的界面,粘接状况良好。此外,进行了剥离强度的测定可知,铅制的箔状部件与粘接剂层的界面剥离,在硫酸浸渍前后剥离强度几乎没有差异。

[0088] (实施例3)Nagase ChemteX株式会社制造的环氧系粘接剂B

[0089] 主剂XNR3106含有双酚A型的环氧树脂、双酚F型的环氧树脂以及对叔丁基苯基缩水甘油醚。主剂中的双酚A型的环氧树脂的含量为40~50质量%,双酚F型的环氧树脂的含量为30~40质量%,对叔丁基苯基缩水甘油醚的含量为10~20质量%。

[0090] 固化剂XNH3103含有改性多胺化合物、苯酚、壬基苯酚、间二甲苯二胺、三亚乙基四胺以及异佛尔酮二胺。固化剂中的改性多胺化合物含量为25质量%,苯酚的含量为4质量%,壬基苯酚的含量为11质量%,间二甲苯二胺的含量为11质量%,三亚乙基四胺的含量为23质量%,异佛尔酮二胺的含量为26质量%。

[0091] 另外,主剂和固化剂的配合比为:相对于主剂100质量份,固化剂为25质量份。

[0092] 该粘接剂在25℃下的可使用时间为20min,粘接作业为短时间。

[0093] 另外,观察硫酸浸渍4周后的试验片的粘接状况可知,硫酸未浸入铅制的箔状部件与粘接剂层的界面,粘接状况良好。此外,进行剥离强度的测定可知,铅制的箔状部件与粘接剂层的界面剥离,在硫酸浸渍前后剥离强度几乎没有差异。

[0094] (比较例1)Nagase ChemteX株式会社制造的环氧系粘接剂C

[0095] 主剂AV138含有双酚A型的环氧树脂、双酚F型的环氧树脂以及二氧化硅。固化剂HV998含有聚酰胺胺化合物以及二亚乙基三胺。

[0096] 另外,主剂和固化剂的配合比为:相对于主剂100质量份,固化剂为40质量份。

[0097] 该粘接剂在25℃下的可使用时间为35min,粘接作业为短时间。

[0098] 另外,观察硫酸浸渍1周后的试验片的粘接状况可知,粘接剂层界面被硫酸侵蚀。此外,进行剥离强度的测定可知,ABS树脂制的板状部件与粘接剂层的界面剥离,由于硫酸浸渍,剥离强度大大降低。此外,观察硫酸浸渍4周后的试验片的粘接状况可知,未保持铅制的箔状部件与粘接剂层的粘接。

- [0099] (比较例2) PELNOX株式会社制造的环氧系粘接剂
- [0100] 主剂EPOTAC(商品名)AD-45含有双酚A型的环氧树脂以及结晶二氧化硅。固化剂PELCURE(商品名)HQ-1W含有脂肪族多胺化合物,三亚乙基四胺以及二氧化钛。
- [0101] 另外,主剂与固化剂的配合比为:相对于主剂100质量份,固化剂为30~70质量份。
- [0102] 该粘接剂在25℃下的可使用时间为120min,容易进行粘接作业。
- [0103] 另外,观察硫酸浸渍1周后的试验片的粘接状况可知,粘接剂层界面被硫酸侵蚀。此外,进行剥离强度的测定可知,ABS树脂制的板状部件与粘接剂层的界面剥离,由于硫酸浸渍,剥离强度大大降低。此外,观察硫酸浸渍4周后的试验片的粘接状况可知,未保持铅制的箔状部件与粘接剂层的粘接。
- [0104] (比较例3)施敏打硬株式会社制造的环氧系粘接剂1500
- [0105] 主剂含有双酚A型的环氧树脂,固化剂含有聚酰胺胺化合物。
- [0106] 另外,主剂和固化剂的配合比为:相对于主剂100质量份,固化剂为100质量份。
- [0107] 该粘接剂在25℃下的可使用时间为60min,容易进行粘接作业。
- [0108] 另外,观察硫酸浸渍1周后的试验片的粘接状况可知,粘接剂层界面被硫酸侵蚀。此外,进行剥离强度的测定可知,ABS树脂制的板状部件与粘接剂层的界面剥离,由于硫酸浸渍,剥离强度大大降低。
- [0109] 此外,观察硫酸浸渍4周后的试验片的粘接状况可知,未保持铅制的箔状部件与粘接剂层的粘接。
- [0110] (比较例4)施敏打硬株式会社制造的丙烯酸系粘接剂Super XNo.8008
- [0111] 是一种含有丙烯酸改性硅酮的一液型的粘接剂。
- [0112] 该粘接剂在25℃下的可使用时间为2min,不易进行粘接作业。
- [0113] 另外,观察硫酸浸渍1周后的试验片的粘接状况可知,硫酸浸入铅制的箔状部件与粘接剂层的界面,粘接状况不良。此外,进行剥离强度的测定可知,ABS树脂制的板状部件与粘接剂层的界面剥离,由于硫酸浸渍,剥离强度大大降低。此外,观察硫酸浸渍4周后的试验片的粘接状况可知,未保持铅制的箔状部件与粘接剂层的粘接。
- [0114] (比较例5)3M日本公司制的双面粘合胶带Y-4914
- [0115] 双面粘合胶带中使用的粘合剂为丙烯酸系粘合剂。
- [0116] 观察硫酸浸渍1周后的试验片的粘接状况可知,硫酸浸入铅制的箔状部件与粘合剂层的界面,粘合剂层溶胀,铅制的箔状部件与粘合剂层的界面剥离,未保持铅制的箔状部件与粘合剂层的粘接。
- [0117] [表1]

[0118]

	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
主剂		K-9487A	XNR3114	XNR3106	AV138	AD-45	1500	X8008	双面胶带
固化剂		K-9487B	XNH3114	XNH3103	HV998	HQ-1W	1500	—	—
热膨胀系数	ppm/K	98	71	98	71	118	238	74	—
玻璃化转变点	°C	86	89	81	98	80	64	-48	8

[0119] 附图标记说明

[0120] 1: 双极型铅蓄电池; 101: 正极用铅层; 101a: 周缘部; 101b: 周缘前端; 102: 负极用铅层; 103: 正极用活性物质层; 104: 负极用活性物质层; 105: 电解层; 110: 负极; 111: 基板;

120:正极;130:双极电极;140:粘接剂层;150:覆盖部件;170:框架。

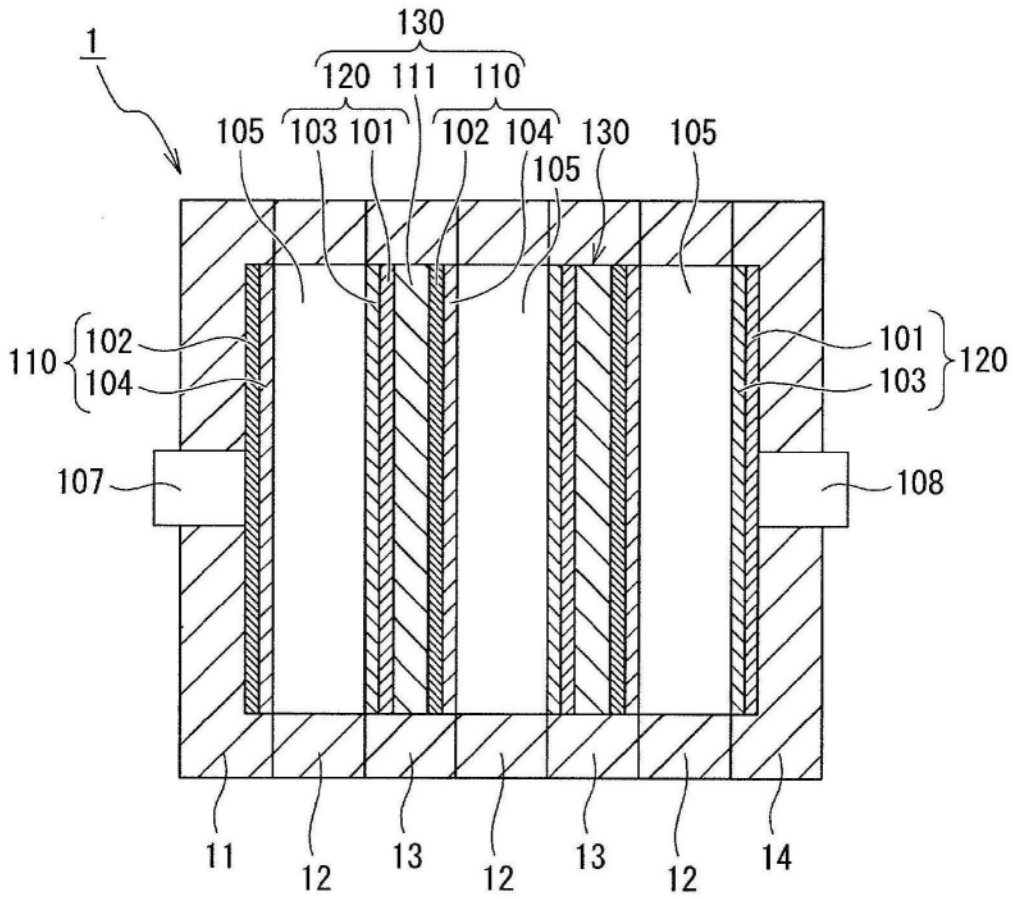


图1

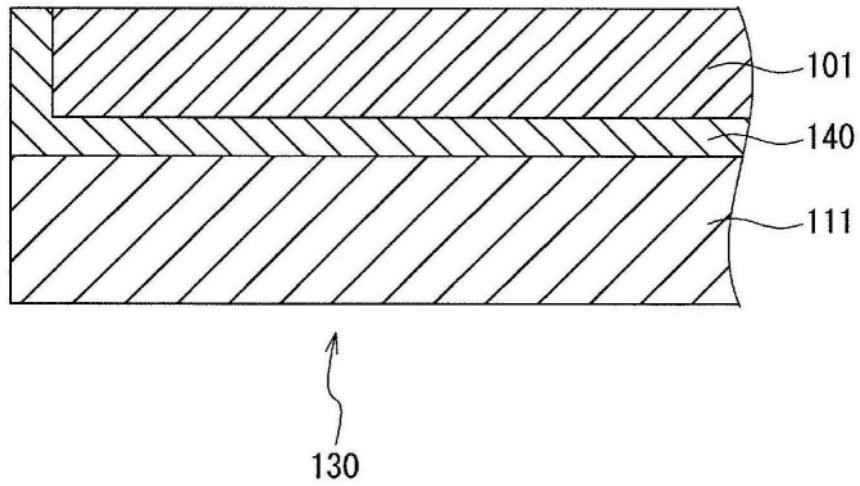


图2

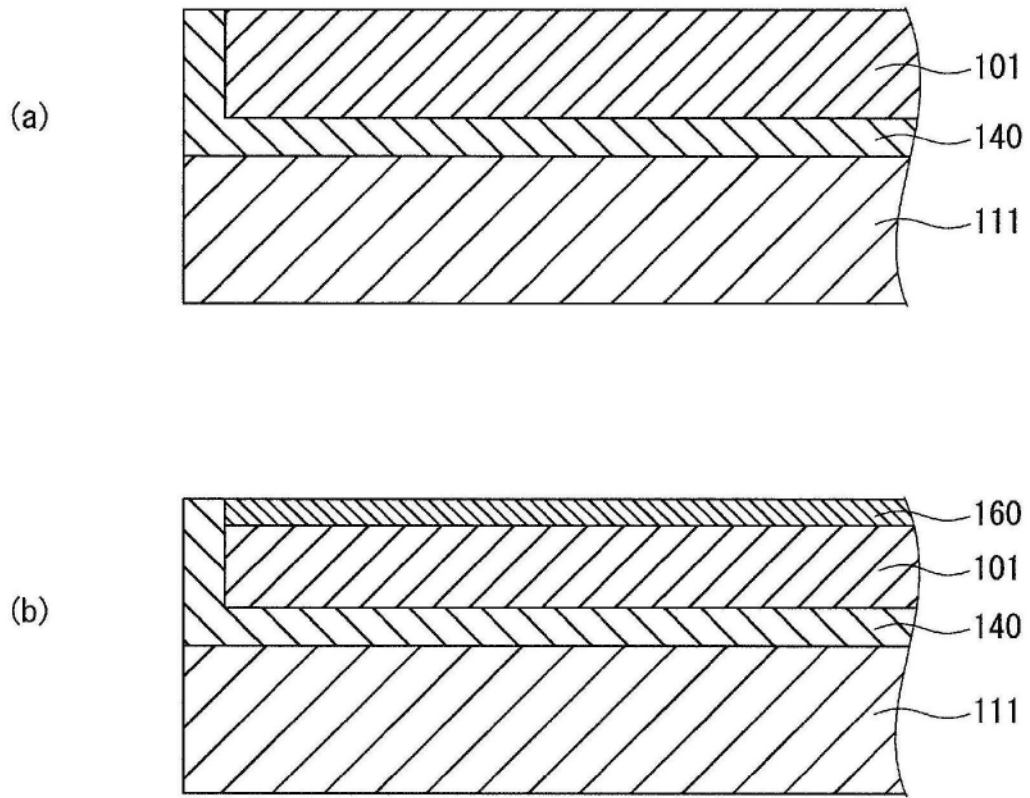


图3

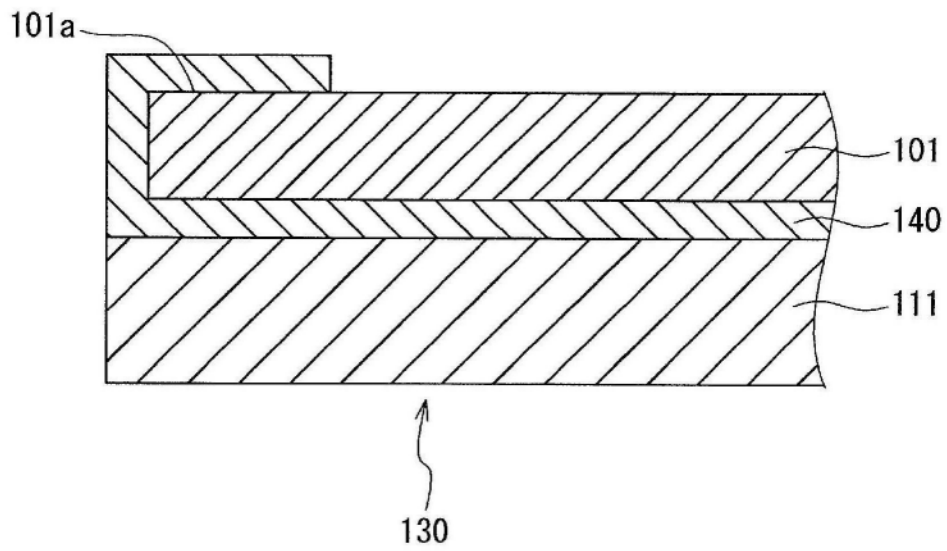


图4

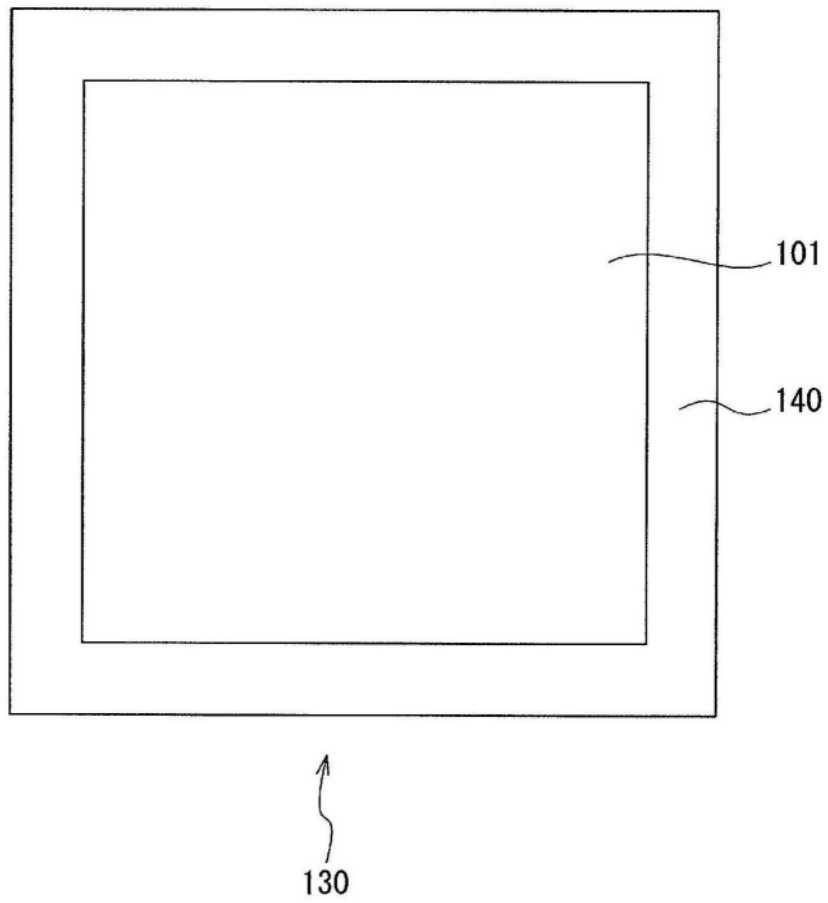


图5

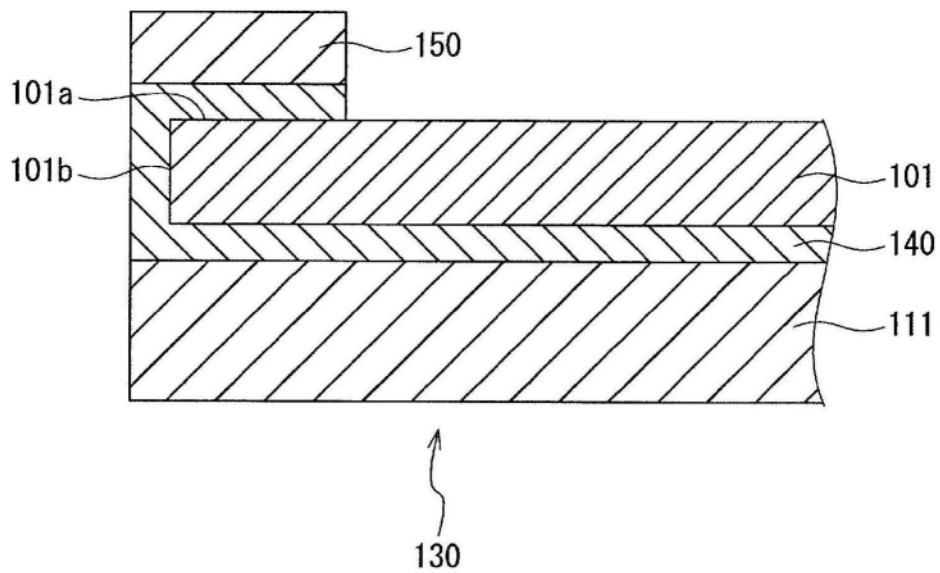


图6

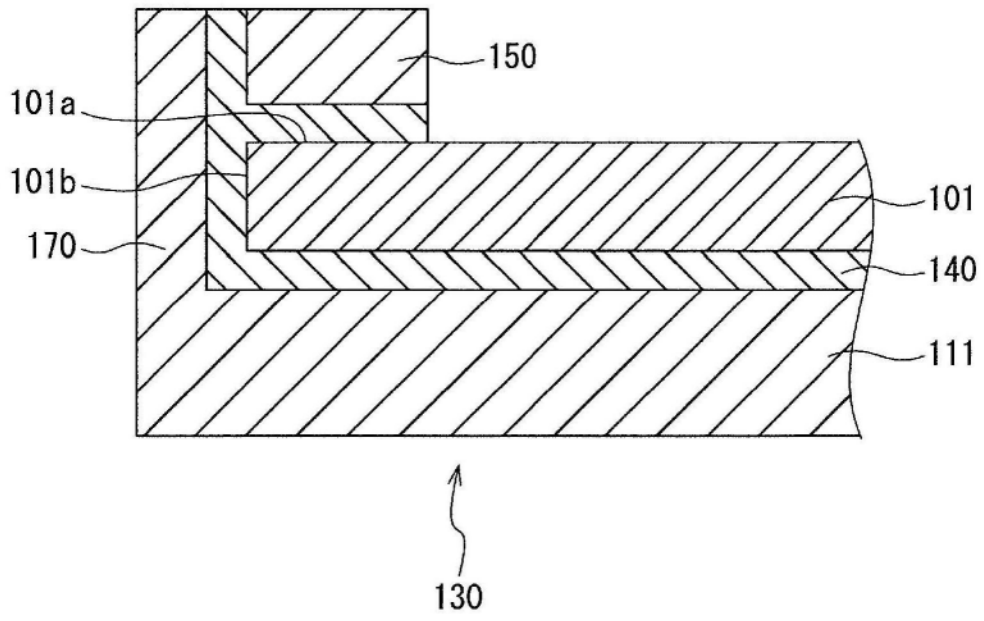


图7

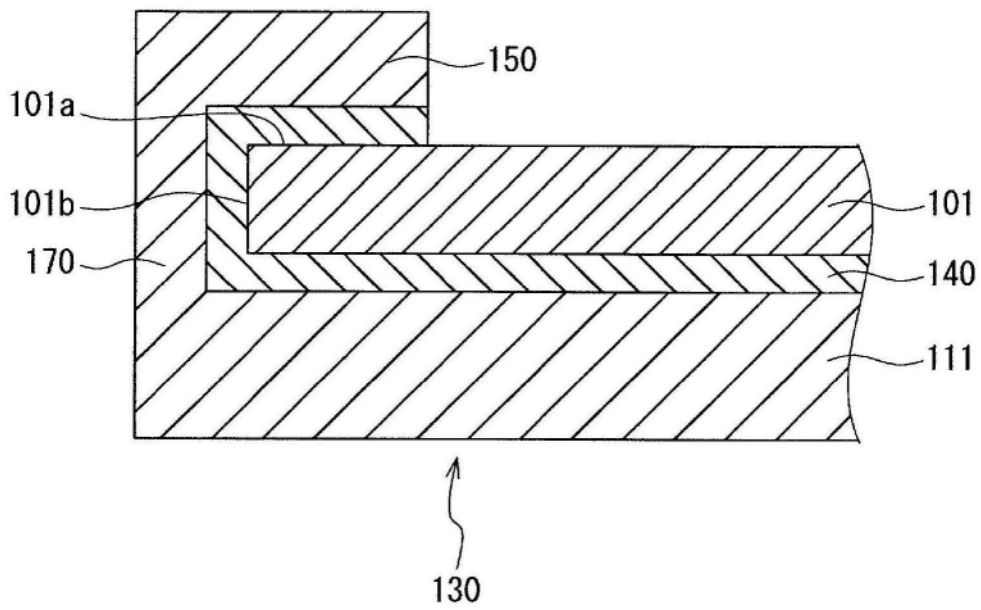


图8

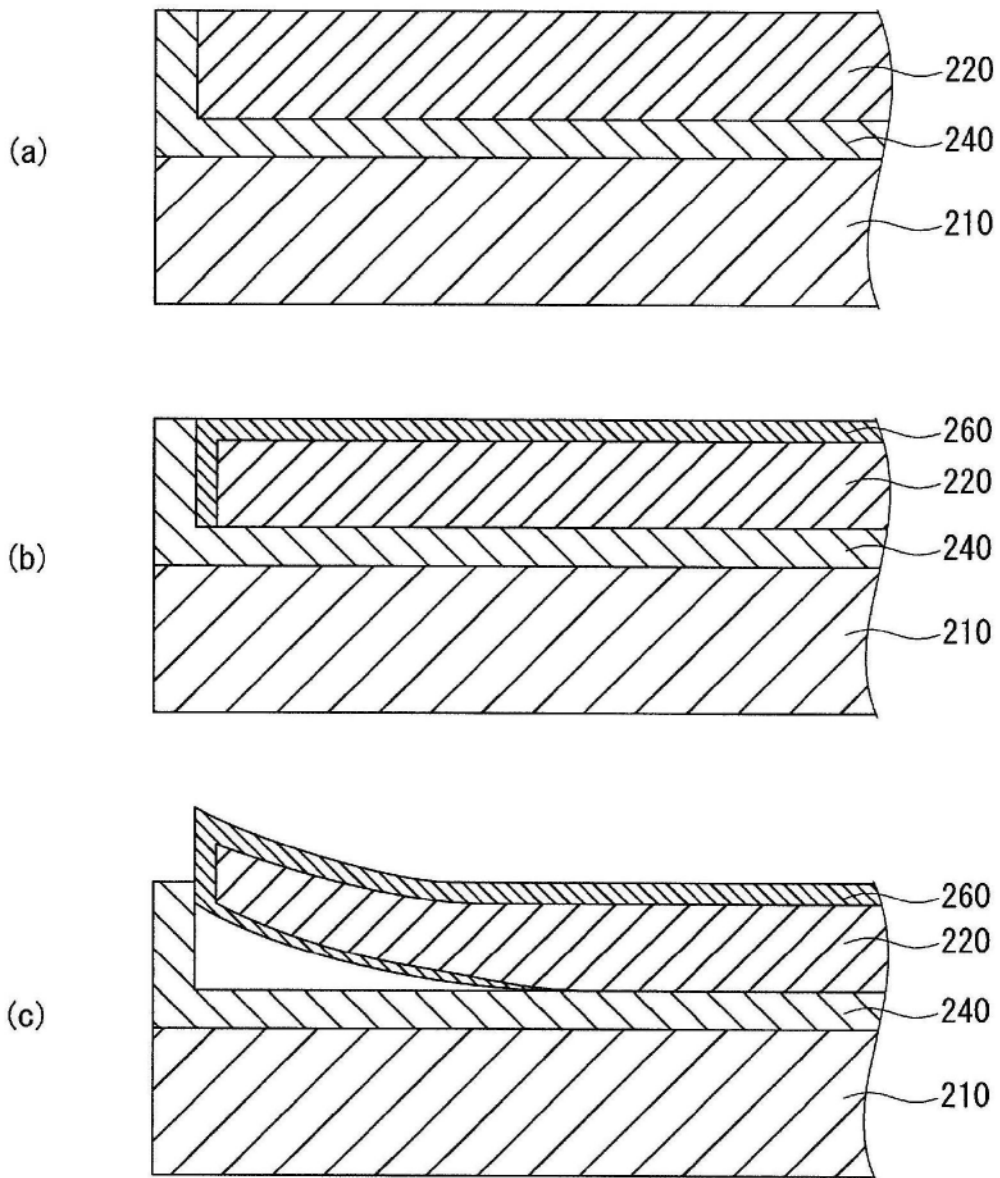


图9