



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109742301 A

(43)申请公布日 2019.05.10

(21)申请号 201910020727.9

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2012.05.23

*H01M 2/16*(2006.01)

(30)优先权数据

*H01M 4/20*(2006.01)

11170605.7 2011.06.20 EP

*H01M 4/68*(2006.01)

(62)分案原申请数据

*H01M 10/06*(2006.01)

201280024326.7 2012.05.23

*H01M 10/12*(2006.01)

(71)申请人 格拉特菲尔特盖恩斯巴赫股份有限公司

地址 德国盖恩斯巴赫

(72)发明人 卢茨·弗里多·葛本丁

雷吉斯·杜蒙特·罗蒂

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 赵赫 张澜

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

用于铅酸电池的多功能网

(57)摘要

本发明涉及一种用于铅酸电池的包括天然纤维和热封纤维的多功能网、所述多功能网在铅酸电池中的应用、一种包括涂覆有与所述多功能网相接触的铅膏的金属栅格的铅板、一种用于制备所述铅板的方法以及一种包括所述铅板的铅酸电池组件。

1. 一种用于铅酸电池的多功能网,其包括天然纤维和热封纤维。
2. 根据权利要求1的多功能网,其中,所述天然纤维和所述热封纤维被包括在一个单层中。
3. 根据权利要求1或2所述的多功能网,其包括一个、两个或更多个包括热封纤维和/或天然纤维的层。
4. 根据上述权利要求中任一项所述的多功能网,其中,所述热封纤维包括双组分纤维。
5. 根据上述权利要求中任一项所述的多功能网,其中,所述天然纤维占所述多功能网的重量百分比为20%至80%。
6. 根据上述权利要求中任一项所述的多功能网,其中,所述热封纤维占所述多功能网的重量百分比为20%至80%。
7. 根据上述权利要求中任一项所述的多功能网,其中,所述多功能网的克重为9至50g/m<sup>2</sup>。
8. 根据上述权利要求中任一项所述的多功能网,所述多功能网还包括湿强剂。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的多功能网在铅酸电池中的应用。
10. 根据权利要求9所述的应用,其中,所述多功能网用于支承铅膏。
11. 一种铅板,其包括涂覆有铅膏的金属栅格,铅膏与权利要求1至8中任一项所述的多功能网相接触。
12. 一种用于制备铅板的方法,该方法包括以下步骤:
  - (i) 将铅膏涂覆到金属栅格上,由此获得涂覆有所述铅膏的金属栅格;
  - (ii) 将根据权利要求1-8中任一项所述的多功能网铺设到所述涂覆好的栅格上,由此获得粘贴涂覆的栅格,
  - (iii) 可选地,将粘贴涂覆的栅格切成合适的尺寸;以及
  - (iv) 将粘贴涂覆的栅格干燥,由此获得所述铅板。
13. 一种通过根据权利要求12的方法获得的铅板。
14. 一种铅酸电池组件,该组件包括至少两个铅板和可选地至少一个隔板,所述铅板中的至少一个是根据权利要求11或13所述的铅板。
15. 根据权利要求14的铅酸电池组件,其中,在添加硫酸之后,所述天然纤维溶解,留下所述热封纤维。

## 用于铅酸电池的多功能网

[0001] 本申请是申请日为2012年5月23日,申请号为201280024326.7,发明名称为“用于铅酸电池的多功能网”的专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种用于铅酸电池的多功能网、所述多功能网在铅酸电池中的应用、一种包括所述多功能网的铅板、一种制备所述铅板的方法以及一种包括所述铅板的铅酸电池组件。

### 背景技术

[0003] 铅酸电池典型地包括铅板,铅板是这样制备的:将铅膏涂覆到金属栅格上,然后将其干燥,由此获得铅板。为了从铅板中吸收水分并确保在生产过程中铅膏保持在栅格上,电极吸水纸通常用作支承材料。当铅膏涂覆在栅格上时,所述纸放置在栅格下和铅膏上。由此形成的铅板切成合适的尺寸,并且在干燥炉中干燥和硫化。通常隔板插入在两个铅板之间,由此将铅板分开,以防止在使用铅酸电池的过程中,铅板之间发生短路。这种组件可以放置到电池热塑性箱的电池中。热塑性箱中填充有用作电解液的硫酸,并且电池热塑性箱用盖密封。

[0004] 传统的电极吸水纸由天然纤维制成,随着时间推移,该天然纤维被硫酸分解。这导致在铅板之间或在铅板和隔板(如果有的话)之间形成空隙,该空隙,特别是由于摩擦,会引起铅板腐蚀,由此逐渐降低电池的性能。

[0005] 铅酸电池通常用于车辆中作为起动机电池。由于采用环保技术的汽车产量增加,因此汽车工业需要使用寿命长的电池。因此,强烈需要使用寿命更长的电池。具体而言,为了节能并减小二氧化碳排放,开发的例如“起动和停止”的新技术,由于充电和放电循环次数增加,会增加铅酸电池的负荷。采用这种新技术的一些汽车仍使用传统的铅酸电池。除传统铅酸电池以外,已知吸附式玻璃纤维垫型(AGM)电池,其中硫酸电解液在铅板之间固定不动。由于隔板和铅板之间的压力,这些AGM电池具有更长的使用寿命。

[0006] 由于使用期间铅会腐蚀,浮动型铅酸电池的使用寿命缩短。腐蚀尤其是由于铅板之间的摩擦和化学反应以及发动机环境中的高温引起。路况不好会进一步缩短浮动型铅酸电池的使用寿命。

[0007] 用于铅酸电池的传统电极吸水纸由能溶解在硫酸电解液中的天然纤维制成。由于该溶解,传统电极吸水纸在电池本身中没有起作用。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种多功能网,通过使用这种多功能网,能减少铅酸电池中铅板的腐蚀,由此延长电池的使用寿命,同时保持电极吸水纸从铅膏中吸收水分的标准功能,并能确保铅膏在生产过程中以及在电池的使用寿命期间都保持在栅格上。

[0009] 本发明涉及一种用于铅酸电池的多功能网,其包括天然纤维和热封纤维。

[0010] 发明人已经发现,包括天然纤维和热封纤维的多功能网能实现上述目的,原因在于:当多功能网接触硫酸时,天然纤维随着时间推移被分解,留下合成的热封纤维网,这使铅膏保持在栅格上并防止空隙的形成,由此减少摩擦并限制了铅板的腐蚀。此外,在AGM电池中,留下的合成热封纤维网有助于保持铅板之间的压缩,由此也减小铅板之间的摩擦并限制了腐蚀。因此,使用根据本发明的多功能网,可以延长传统铅酸电池和AGM电池的使用寿命。

[0011] 因此,本发明还涉及根据本发明的多功能网在例如传统铅酸电池或AGM电池的铅酸电池中的应用。

[0012] 另外,本发明还涉及一种铅板,其包括涂覆有与根据本发明的多功能网相接触的铅膏的金属栅格。

[0013] 另外,本发明还涉及一种制备铅板的方法,该方法包括以下步骤:

[0014] (i) 将铅膏涂覆到金属栅格上,由此获得涂覆有所述铅膏的金属栅格;

[0015] (ii) 将根据本发明的多功能网铺设到所述涂覆好的栅格上,由此获得粘贴涂覆的栅格,

[0016] (iii) 可选地,将粘贴涂覆的栅格切成合适的尺寸;以及

[0017] (iv) 将粘贴涂覆的栅格干燥,由此获得所述铅板。

[0018] 本发明还涉及一种由上述方法获得的铅板。

[0019] 另外,本发明涉及一种铅酸电池组件,该组件包括至少两个铅板和可选地至少一个隔板,所述铅板中的至少一个是根据本发明的铅板。

## 附图说明

[0020] 图1是适于制造根据本发明的多功能网的装置的示意图。

[0021] 图2是适于制造根据本发明的铅板的装置的示意图。

[0022] 图3示出了根据本发明的多功能网的照片,其中,上面的照片示出了没有经过硫酸处理的根据本发明的具有天然纤维和合成纤维的多功能网;下面的照片示出了相同的多功能网经硫酸(60%)处理后仅留下合成纤维网。

## 具体实施方式

[0023] 在下文中,将描述本发明的细节和其它特征及其优点。但是,本发明并不限于下面具体描述的内容和实施方式,它们仅出于示例的目的。

[0024] 本发明提供了一种用于铅酸电池的多功能网,其包括天然纤维和热封纤维。根据本发明的多功能网典型地具有片状的形式。多功能网的纤维形成网状结构,更具体地,天然纤维可以彼此形成网状结构,热封纤维可以彼此形成网状结构,天然纤维与热封纤维可以形成网状结构。

[0025] 在一个优选实施方式中,热封纤维和天然纤维包括在一个单层中。换句话说,多功能网优选包括一个包含热封纤维和天然纤维的单层。因此,如上所述,可容易地形成网状结构,甚至进一步获得本发明的有益效果。

[0026] 根据下面将详细描述的过程,本发明的多功能网可以包括一个或更多个层,优选地包括一个、两个或三个层,其中,相互独立的各个层包括热封纤维和/或天然纤维。这

些层的两个、三个或更多个可以具有相同的成分。

[0027] 本文使用的术语“包括”不仅包含“包括”的意思,还包含“基本上由…组成”和“由…组成”的意思。

[0028] 根据本发明的天然纤维优选为纤维素纤维。用于本发明目的的合适天然纤维包括本领域公知的天然纤维,例如大麻纤维、马尼拉麻纤维、黄麻纤维、西沙尔麻纤维、人造纤维、麻焦纤维以及其它纤维,还包括软木浆和硬木浆。还可以使用上述天然纤维的混合物。

[0029] 天然纤维占多功能网的重量百分比优选为20%至80%,更优选为25%至80%,更优选为30%至70%,更优选为35%至60%,更优选为40%至50%,最优选为42%至48%。如果天然纤维占多功能网的重量百分比小于20%,则多功能网作为电极吸水纸的作用(即,从铅膏吸收水分)会被削弱。如果天然纤维占多功能网的重量百分比大于80%,则在存在硫酸的情况下难以形成合成密封网状结构,尤其难以使铅膏保持在铅板上及减小摩擦。

[0030] 热封纤维(本文也称之为热塑性纤维或合成纤维)是这样的纤维:其在受热时至少局部熔化,并且再凝固时至少部分地相互熔合和/或与天然纤维熔合,由此形成密封网状结构。适用于本发明的热封纤维的材料不受特别限制,只要热封纤维耐酸即可。本文使用的术语“耐酸”表示,纤维在浓度为27%至38%(v/v)的硫酸中不分解。用于根据本发明的热封纤维的优选材料包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚乳酸(PLA)。也可以使用上述热封纤维的混合物。

[0031] 在一个优选实施方式中,热封纤维包括双组分纤维,优选为皮芯型双组分纤维。双组分纤维由具有不同物理和/或化学特性(尤其是不同熔化特性)的两种聚合物组成。皮芯型双组分纤维典型地具有熔点较高的芯部分和熔点较低的外皮部分。适用于本发明的双组分纤维的示例包括PET/PET纤维、PE/PP纤维和PLA/PLA纤维。也可以使用上述热封双组分纤维的混合物,还可使用双组分和单组分热封纤维的混合物。

[0032] 热封纤维占多功能网的重量百分比优选为20%至80%,更优选为20%至75%,更优选为30%至70%,更优选为40%至65%,更优选为50%至60%,最优选为52%至58%。如果热封纤维占多功能网的重量百分比小于20%,那么,在存在硫酸的情况下难以形成合成密封网状结构,尤其难以使铅膏保持在铅板上及减小摩擦。如果热封纤维占多功能网的重量百分比大于80%,那么,在存在硫酸的情况下,合成的密封网状结构太密,由此在充电和放电的过程中会削弱电池的功能。

[0033] 根据本发明的多功能网的克重优选为9至50g/m<sup>2</sup>,更优选为15至40g/m<sup>2</sup>,更优选为20至35g/m<sup>2</sup>,最优选为25至30g/m<sup>2</sup>。

[0034] 天然纤维的长度和粗糙度不受特别限制。典型地,天然纤维的长度小于35mm,优选为1至15mm,更优选为1至5mm,最优选为1至4mm。典型地,天然纤维的粗糙度为40至400mg/km,优选为45至300mg/km,更优选为50至280mg/km,最优选为60至250mg/km。

[0035] 纤维粗糙度被定义为每单位长度纤维的重量。

[0036] 适用于本发明的合成纤维的长度通常小于25mm,优选为2至15mm,更优选为4至10mm,最优选为5mm。适用于本发明的热封纤维的粗糙度典型地为1至5dtex,优选为1.5至3dtex,更优选为2至2.5dtex,最优选为2.2dtex。

[0037] 根据本发明的多功能网由于起到电极吸水纸的作用,因此其必须能从铅膏吸收水分。在潮湿和干燥的状态下,这种特性提供了对铅膏的良好的粘合。多功能网提供足够的

VTR (透湿性) 和透气性, 从而允许蒸汽/水分和空气在干燥炉和硫化室中穿过网。

[0038] 根据本发明的多功能网还包括湿强剂。湿强剂是一种能在潮湿条件下提高纸的抗拉强度的制剂。湿强剂的合适例子包括聚胺聚酰胺氯甲代氧丙环树脂和三聚氰胺甲醛树脂或异氰酸酯。也可以使用上述湿强剂的混合物。

[0039] 聚胺聚酰胺氯甲代氧丙环树脂由于不期望地将含卤化合物, 尤其将氯离子释放到电解液中, 在传统电极吸水纸中通常不用其作湿强剂。但是, 发明人已经发现, 根据本发明的包括作为湿强剂的聚胺聚酰胺氯甲代氧丙环树脂的多功能网, 没有传统电极吸水纸的这种缺点, 并且由于作为湿强剂的良好属性, 聚胺聚酰胺氯甲代氧丙环树脂根据本发明是优选的。

[0040] 根据本发明的多功能网可采用造纸机, 优选为斜线造纸机, 通过传统的造纸过程制备。

[0041] 图1示出了适于制造根据本发明的多功能网的装置的示意图。首先, 由天然纤维和水形成悬挂(层)“A”。另外, 由热封合成纤维、天然纤维和水制备悬挂(层)“B”。两个悬挂(层)A和B经由网前箱从各容器3和4提供给造纸机。造纸机主要具有穿过脱水腔6、7和8行进的循环线5。两个悬挂(层)A和B同时或者连续地传递到线5上, 由此形成具有两层的多功能网。当线5行进穿过脱水腔6、7和8时, 将悬挂(层)脱水, 并将纤维铺设在线上。如果两个悬挂(层)A和B被连续地传送到线上, 那么, 由于脱水操作, 两个已被脱水的纤维悬挂(层)彼此部分地互相渗透。然后, 将由天然纤维和热封纤维形成的材料9从金属线取下并送到干燥操作中。可采用各种方式进行干燥操作, 例如, 可采用接触干燥或通风干燥或这两种方式的组合。在图1中示出了三个干燥圆筒10, 所形成的纸网经由该干燥圆筒被接触干燥。加热该干燥的纤维材料引起热封纤维部分熔化。纸被干燥之后, 将网加热至某个温度, 使合成纤维熔化至某种程度。在经过干燥部分和熔化部分(spooner)之后, 热塑性纤维再凝固, 由此至少部分地与天然纤维结合, 最终形成的多功能网卷绕在辊11上。

[0042] 美国专利文献US 2004/0129632 A1中描述了制备根据本发明的多功能网的合适方法, 其全文通过引证的方式并入本文。

[0043] 根据本发明的多功能网优选用于包括传统的铅酸电池和AGM电池的铅酸电池中, 例如, 车辆的起动机电池。具体而言, 根据本发明的多功能网用于支承铅膏, 即, 用作电极吸水纸。根据本发明的多功能网通常不用作铅板之间的隔板。

[0044] 本发明还涉及一种用于制造铅板的方法, 该方法包括以下步骤:

[0045] (i) 将铅膏涂覆到金属栅格上, 由此获得涂覆有所述铅膏的金属栅格;

[0046] (ii) 将根据本发明的多功能网铺设到所述涂覆好的栅格上, 由此获得粘贴涂覆(即层压的)的栅格,

[0047] (iii) 可选地, 将粘贴涂覆的栅格切成合适的尺寸; 以及

[0048] (iv) 将粘贴涂覆的栅格干燥, 由此获得所述铅板。

[0049] 优选地, 在上述步骤(i)之前, 将根据本发明的多功能网放置在金属栅格下方。因此, 从铅膏中吸收水分的效果以及确保生产过程中铅膏保持在栅格上的效果能进一步增强。

[0050] 上述干燥步骤(iv)优选包括, 部分干燥步骤和随后在硫化室中对铅膏进行的硫化和干燥步骤。在部分干燥步骤中, 典型地仅干燥铅膏的表面; 在硫化和干燥步骤中, 典型地

会发生化学反应,从而将铅膏硬化。

[0051] 适用于本发明的金属栅格不特别受限,可使用铅酸电池领域惯常使用的任何金属栅格。金属栅格优选为连续的金属栅格。金属栅格材料的例子包括铅和铅合金。

[0052] 适用于本发明的铅膏不特别受限,可使用铅酸电池领域惯常使用的任何铅膏。铅膏典型地含有金属铅或氧化铅(IV)。

[0053] 图2中示出了用于制备根据本发明的铅板的示意性方法。在将铅膏23粘贴(涂覆)到金属栅格上和金属栅格中之前,底部的多功能网22放置在金属栅格21下方,从而获得涂覆有铅膏的金属栅格。在步骤24中,根据本发明的多功能网从上方铺设到涂好的金属栅格上,由此获得粘贴涂覆的栅格,而网位于顶侧和底侧。随后,例如典型地通过滚筒按压粘贴涂覆的栅格25。接下来,典型地将粘贴涂覆的栅格切成合适尺寸(26),使其适于放置在铅酸电池容器中。在接下来的步骤中,(切好的)粘贴涂覆的栅格在干燥炉(如,闪速干燥炉)中被部分干燥(27),之后典型地将其堆叠在托盘上(28)。本领域的普通技术人员以生产传统铅板惯用的方式容易地调节干燥炉的温度以及在干燥炉中的停留时间。托盘被运送到硫化室中。在硫化室中,在铅膏最终被干燥之前(仍在硫化室中),发生最后的化学反应。本领域的普通技术人员以生产传统铅板惯用的方式容易地调节硫化室中的温度和湿度。

[0054] 根据本发明的铅板,典型地包括涂覆有与本发明的多功能网相接触的铅膏的金属栅格,并且典型地可通过用于制备根据本发明的铅板的方法而获得。

[0055] 根据本发明的铅酸电池组件包括至少两个铅板和可选地至少一个隔板,所述至少两个铅板中的至少一个铅板是根据本发明的铅板。在传统铅酸电池的情况下,隔板是必需的,以防止在使用的过程中在铅板之间发生短路。适用于本发明的隔板不特别受限,可使用铅酸电池领域惯用的任何隔板。隔板材料的典型例子包括玻璃纤维垫、橡胶、聚乙烯和聚氯乙烯。

[0056] 铅酸电池组件典型的形式是能使其被放置到蓄电池箱的电池中。一个多板电池元件包括正极板、负极板和隔板。该多板电池元件放置在热塑性箱中。六个这样的多板电池元件串联连接,形成12V电池。

[0057] 然后典型地,用约27%至38%(v/v)的硫酸的电解液填充该热塑性箱。在添加了硫酸之后,根据本发明,天然纤维将溶解,而热封纤维保留,使得合成的密封网将铅膏保持在栅格上,并限制了腐蚀且减小了摩擦。

[0058] 根据本发明的多功能网的示例:

[0059] 天然纤维:软木浆(约44wt%)

[0060] 热封纤维:双组分纤维PET/PET(2.2dtex/5mm)(约56wt%)

[0061] 湿强剂:聚胺聚酰胺氯甲代氧丙环树脂(在成品纸中约1wt%)。

[0062] 比较例(传统电极吸水纸):

[0063] 天然纤维:软木浆(100wt%)

[0064] 湿强剂:三聚氰胺甲醛树脂(在成品纸中约1wt%)。

[0065] 根据本发明的多功能网(示例)和传统电极吸水纸(比较例)放置在硫酸中(浓度:60%(v/v))。在60℃保持一天后,传统电极吸水纸完全溶解;而根据本发明的多功能网留下了合成纤维网。

[0066] 下表中示出了物理数据的测试结果:

[0067]

纤维类型		比较例	示例	
		纤维素 <sup>*1</sup>	纤维素/合成纤维 <sup>*1</sup>	合成纤维 <sup>*2</sup>
克重	g/m <sup>2</sup>	12.5	28	15
厚度	μm	45	92	66
干拉强度 MD <sup>*3</sup>	N/15mm	12	16	3.5
湿拉强度 MD <sup>*4</sup>	N/15mm	5	6.5	3

[0068]

空气渗透率 <sup>*5</sup>	l/m <sup>2</sup> s	1800	1200	1200
毛细上升 MD <sup>*6</sup>	mm/10min	47	106	0
毛细上升 MD <sup>*6</sup>	mm/30s	15	25	0

[0069] \*1用(60%)硫酸处理之前

[0070] \*2用(60%)硫酸处理(1天/60℃)之后

[0071] \*3根据ISO 1924-2测定

[0072] \*4根据ISO 3781测定

[0073] \*5根据DIN 53 887测定

[0074] \*6根据ISO 8787测定

[0075] 图3的上部示出了根据本发明的多功能网的示例。用试剂给纤维着色,将天然纤维染成蓝色,合成纤维染成红色。在60℃用60%的硫酸处理一天之后,仅留下合成纤维网,如图3的下部所示。

[0076] 尽管已经通过具体实施方式和示例详细描述了本发明,但是本发明不限于此,在不脱离本发明范围的情况下,可进行各种修改或改进。



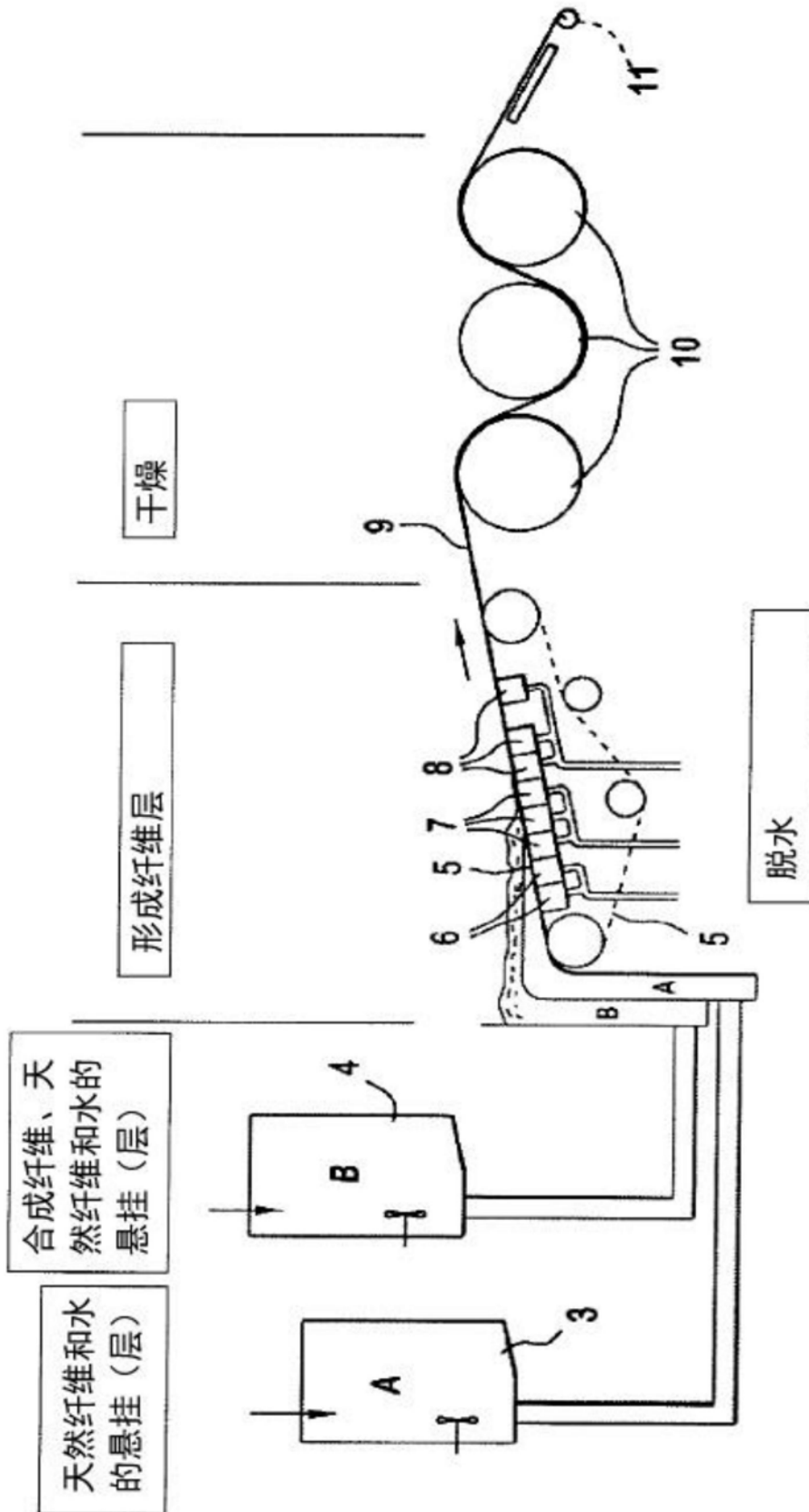


图1

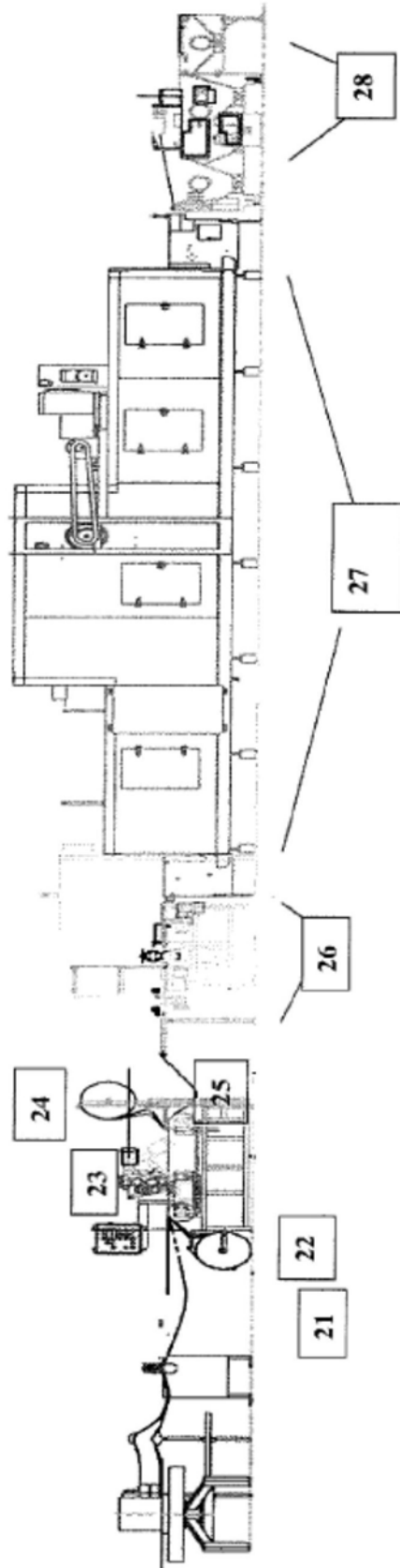
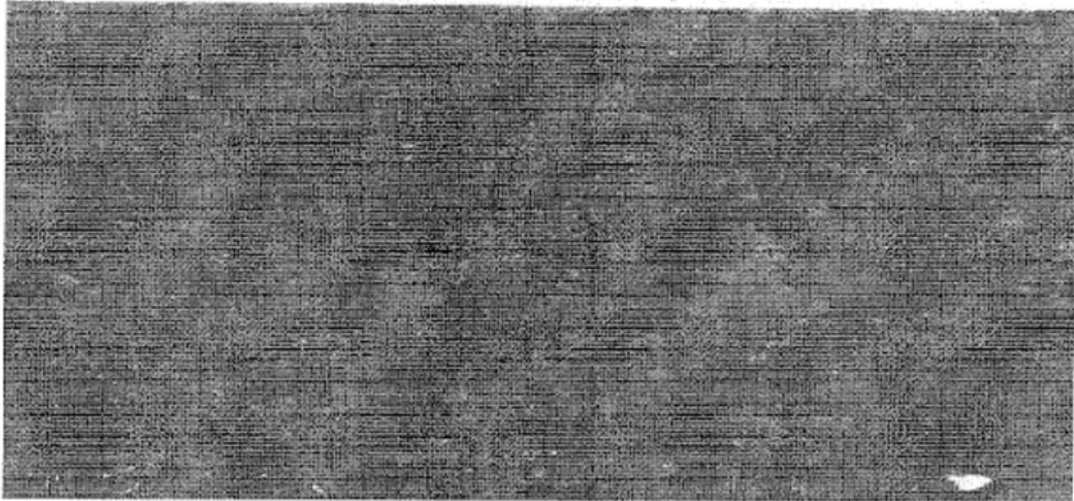


图2

用硫酸处理之前



用硫酸处理之后

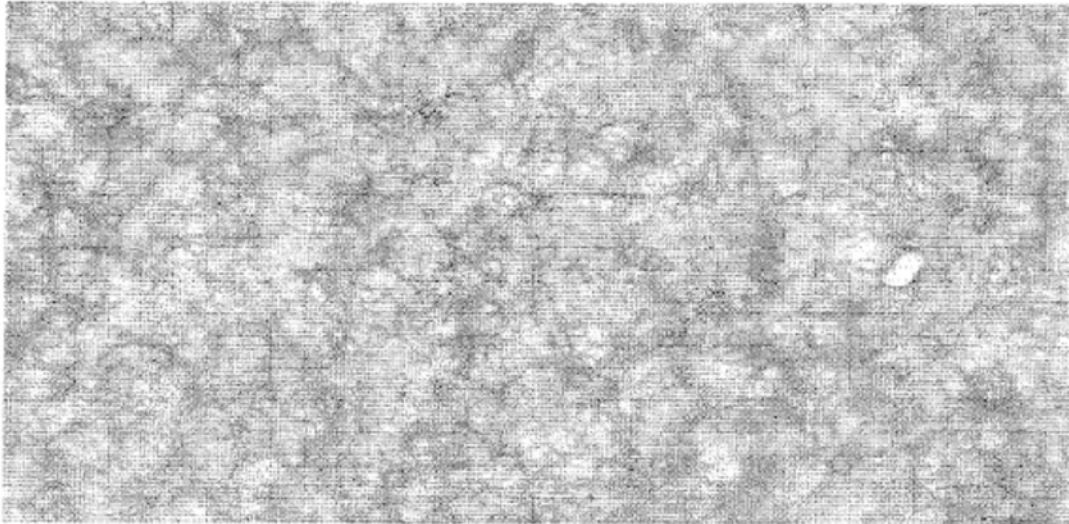


图3