

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130772



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 08 f 47/03
H 01 m 3/02

(52) Kl. 39b⁴-47/08
21k⁹-3/02

(21) Patentsøknad nr. 169.564

(22) Inngitt 31.8.1967

(23) Løpedag 31.8.1967

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

(44) Søknaden utlagt og
utlegningskrift utgitt 28.10.1974

(30) Prioritet begjært fra: 1.9.1966 Sverige,
nr. 11747/66

(71)(73) AKTIEBOLAGET TUDOR,
Birger Jarls gatan 55,
Stockholm 1, Sverige.

(72) Erik Gustav Sundberg, Osbacken, Nol, Sverige,
George Alongo Campbell, Green Pond Road, Newfoundland,
N.J., USA og Edward Izard Doucette, 3191 Laurel Canyon
Blvd., Los Angeles, Calif., USA.

(74) Siv.ing. Erling Quande.

(54) Fremgangsmåte ved fremstilling av mikroporøse,
flate PVC-artikler, særlig batteriskillevegger.

Tallrike forsøk har vært gjort på å fremstille såvel armerte som uarmerte batteriskillevegger av plast, og mange slike forsøk har gitt tilfredsstillende resultater for såvidt som skillearkene er markedsført og benyttes i akkumulatorindustrien.

Skilleark av uarmert plast har man tidligere fremstilt ved å blande pulverformig termoplast med et porøst eller poredannende materiale og et oppløsningsmiddel som anvendes som mykningsmiddel. Etter at det er dannet en deig, formes denne ved ekstrudering eller kalandrering til et ark av passende tykkelse, og oppløsningsmidlet avdampes, jfr. US patentskrift nr. 2 707 201. Dersom det poredannende materiale er porøst, såsom i tilfellet hvor der benyttes diatomit, er det tilstrekkelig å skjære arkene til ønsket størrelse, hvorefter de kan benyttes som skillevegger. I dette

tilfelle oppstår der spenninger i plaststrukturen, hvilket forårsaker skrumpling og reduserer produktets effektive porøsitet. Deresom på den annen side det poredannende materiale består av et vannoppløselig materiale, såsom et uorganisk salt, stivelse eller sukker, må dette utlutes fra det ekstruderte eller kalandrerte ark, og resultatet blir et porøst ark som deretter tørkes. US patentskrift nr. 3 055 966 beskriver en slik fremgangsmåte, hvor det poredannende materiale består av et uorganisk salt og stivelse. En lignende teknikk er beskrevet i norsk patentskrift 72 744. Imidlertid har de erholdte skilleark, hvis porøsitet er forårsaket ved utluting eller utvasking av poredannere, ofte en relativt lav sluttporøsitet som følge av skrumpling. Disse skilleark har dessuten middelmådige fukteegenskaper, noe som vil forsinke gjennomgangen av elektrolytten og derved forårsake høy indre motstand når de anvendes i et batteri.

Fra fransk patentskrift nr. 1 391 717 er det kjent å fremstille batteriskillevegger av PVC under anvendelse av cyclohexanon som mykningsmiddel. Etter at arket er formet, vaskes cyclohexanonet ut med vann. Det poredannende middel er imidlertid også fullstendig utvaskbart med vann.

Fra tysk patentskrift (DL-PS) nr. 21 389 er det kjent å fremstille en blanding av PVC og urea og vannholdig kiselgel. Av de fremstilte ark ekstraheres ureaen. Det hevdes at kiselgelinnholdet virker dimensjonsstabiliserende på de fremstilte, porøse skilleark ved temperaturer over 45° C.

Hovedmålet med den foreliggende oppfinnelse er fremstilling av en mikroporøs artikkel som er nyttig f.eks. som skilleark i elektriske akkumulatorbatterier, og som har høy porøsitet og gode og varige fukteegenskaper, hvilket skilleark er tilstrekkelig stivt og støtsikkert til at det kan innsettes sogar maskinelt mellom batteriplatene.

Dessuten oppviser skillearket tilstrekkelig dimensjonsstabilitet, mekanisk styrke og uoppløselighet til at det bibeholder sine dimensjoner og egenskaper under drift i et sådant batteri.

I den følgende beskrivelse er alle mengder og mengdeforhold uttrykt på vektbasis, såfremt annet ikke er angitt. I henhold til oppfinnelsen fremstilles mikroporøse flate PVC-artikler, særlig ark og bånd, hvorved det først fremstilles en sammenhengende deig ved blanding av 1 vektdel PVC, minst 1 vektdel cyclohexanon og

minst 4 vektdeler av et uorganisk, poredannende fyllstoff, og deigen formes til et profilert materiale som befries for cyclohexanonet med vann og tørkes, slik at det dannes porer, hvilken fremgangsmåte er kjennetegnet ved at det som poredannende materiale anvendes kiselsyrehydrogel, inneholdende 70 - 75 vekt% vann.

For å lette blandeoperasjonen anvendes PVC-harpiksen fortrinnsvis i form av et pulver eller fine granuler. Om ønskes kan et farvestoff eller et fyllstoff, såsom kjønørk, innblandes i blandingen i konvensjonelle mengder, f.eks. i en mengde av fra 0,5 til 2 deler pr. del harpiks, under hensyntagen til de ønskede bearbeidelsesegenskaper av deigen og bruksegenskapene av det ferdige produkt.

Den tilblandede kiselsyre-hydrogel (hydratiserte kiselsyre) er istand til å redusere sitt volum irreversibelt når vannet avdrives. Således medfører avvanning dannelse av det ønskede system av mikroporer i arket.

Inntil 25 deler, fortrinnsvis fra 5 til 12 deler, av det poredannende fyllstoff kan anvendes pr. del harpiks.

Ennskjønt det vanligvis ikke er nødvendig, idet kiselsyrehydrogel letter fuktingen, kan i noen tilfeller ekstraheringen av cyclohexanonet fra plastarket lettes ved innblanding av en liten mengde, f.eks. fra 0,001 til 0,1 del, av et konvensjonelt fuktemiddel pr. del harpiks. Ikke-ioniske emulgeringsmidler såsom sulfonert rødolje (en sulfatert oljesyre) er særlig effektive. Ekstraksjonen kan også lettes ved tilsetning av en mindre mengde av en C_1 - C_3 -alkanol såsom methanol, ethanol eller isopropylalkohol til vannet som anvendes som ekstraksjonsmedium.

Det er viktig, når deigen ekstruderes i den ønskede form såsom i form av et ark, at den føres ned i ekstraksjonsbadet under slike betingelser at ingen mengde av betydning av cyclohexanonet eller av hydrogelens vann fordamper fra arket før dette føres ned i ekstraksjonsmediet. Badet holdes helst ved en temperatur som er høyere enn den maksimaltemperatur som anvendes i de foregående deigtilberedelses- og formingstrinn. Dersom blandingens temperatur i deigtilberedelsestrinnet f.eks. heves fra romtemperatur til 50 eller 70° C og deigen ekstruderes til et ark ved omtrent denne temperatur, holdes vannet fortrinnsvis ved en temperatur som er fra 5 til 30° C høyere, men vesentlig under 100° C. Man bør unngå badtemperaturer som nærmer seg 100° C, når prosessen utføres ved atmosfæretrykk, da

der ved slike temperaturer frigjøres vanndamp i plastarket, hvilken vanndamp har tendens til å "blåse" ut av arket og forårsake dannelsen av makroporer istedenfor det ønskede mikroporesystem. På den annen side har selvfølgelig anvendelsen av en avpasset, forhøyet badtemperatur den fordel at ekstraksjonen av mykningsoppløsningsmidlet skjer hurtigere. Dersom denne temperatur nærmer seg mykningspunktet for PVC, kan det være ønskelig å understøtte plastarket i ekstraksjonsbadet på et egnet underlag, såsom et transportbelte, for å unngå deformasjon.

Ved at ekstraksjonsbadet holdes ved en slik forhøyet temperatur, fjernes spenninger som måtte være oppstått i arket, og cyclohexanonet erstattes med vann uten at der innføres nye spenninger, hvorved krympningen reduseres til et minimum og den endelige porøsitet blir maksimal. Det er å merke at volumet av den PVC-harpiks som anvendes ved fremstillingen av arket, kan swelle meget når den overføres til en gel ved blanding med cyclohexanonet og at spenninger kan oppstå i arket når dette formes og spesielt dersom cyclohexanonet deretter avdrives. Disse spenninger har tendens til å forårsake krympning. I henhold til oppfinnelsen reduseres krympningen til et minimum, og den ønskede mikroporøsitet oppnås og bibeholdes. Ifølge oppfinnelsen vil totalvolumet av arket etter fjerningen av cyclohexanonet vanligvis være krympet bare ca. 5 % eller mindre.

Ved fremstilling av deigmassen er det mest hensiktsmessig å blande det tørre pulverformige PVC og partikler av hydrogelen i en tørrblander. Eksempelvis kan en del polyvinylklorid blandes med 10 - 12 deler kiselsyrehydrogel-partikler som inneholder 70 - 75 % vann. Etter at det er oppnådd en homogen pulverblanding, tilsettes der cyclohexanon i en mengde som er tilstrekkelig til at der dannes en knabar, sammenhengende deig som lar seg forme til et ark av ønsket tykkelse, f.eks. 0,001 - 1,5 mm, fortrinnsvis 0,6 - 0,7 mm, ved ekstrudering, kalandrering eller på annen egnet måte. Det erholdte ark føres deretter direkte ned i et ekstraksjonsbad. Når cyclohexanonet er blitt praktisk talt fullstendig ekstrahert, og arket således avplastisert og temmelig dimensjonsstabilt, fjernes ekstraksjonsvannet fra arket ved fordampningstørking. Tilslutt frembringes den ønskede mikroporøsitet i arket ved at dette oppvarmes ved en temperatur ved hvilken poredanneren skrumper inn som følge av frigjøring av dens vanninnhold. Eksempelvis kan den ønskede dehydratisering og skrumpling i plastarket og den ledsagende dannelsen av

mikroporer oppnåes ved at man fører det avplastiserte avmyknede ark gjennom en tørrluftovn som holdes ved en temperatur mellom 65 og 150° C. Temmelig høye lufttemperaturer kan anvendes dersom arket føres gjennom ovnen med stor hastighet, spesielt når fordampning av vesentlige mengder vann hindrer temperaturen av arket i å overskride kokepunktet (100° C). Oppvarmingsbetingelsene bør være slike at man unngår at temperaturen av selve arket blir høyere enn 100° C, fortrinnsvis ikke høyere enn 95° C. Når den ønskede mikroporestruktur er oppnådd, kan arket kuttes opp til ønsket størrelse og fasong, fortrinnsvis etter at det er kjølt til romtemperatur.

Eksempel 1

En del pulverformig polyvinylkloridharpiks tørrblandes med 12 deler pulverformig kiselsyrehydrogel (73 % vanninnhold) inn i blandingen er homogen, hvorefter 4 deler cyclohexanon settes til de blandede pulverformige stoffer. Som det vil forstås av fagmannen, vil den optimale mengde cyclohexanon som anvendes for fremstilling av en deig av passende konsistens, avhenge noe av de spesifikke egenskaper av harpiksen, såvel som av vann som kan være tilstede i blandingen, og som kan ha tendens til å svekke mykningseffekten. I dette eksempel var således den nødvendige mengde oppløsningsmiddel 1 del cyclohexanon pr. del polyvinylklorid plus 0,25 del cyclohexanon pr. del av kiselsyrehydrogelen, inneholdende 73 % vann. Mindre cyclohexanon trenges dersom det benyttes en kiselsyregel med lavere vanninnhold, men i så tilfelle avstedkommes mindre fyllstoffschrumpning og følgelig lavere porøsitet i det ferdige plastark.

Ved tilberedelsen av tørrblandingen siktes fortrinnsvis harpikspulveret for å fjerne store partikler. Siktingen kan f.eks. utføres gjennom en 100 mesh sikt, dvs. gjennom en sikt med ca. 0,15 mm vide åpninger, direkte inn i blanderen, og kiselsyregelen siktes deretter gjennom en sikt av samme maskestørrelse direkte inn i blanderen, hvor der dannes en tørr, homogen blanding. Deretter tilsettes 4 deler cyclohexanon, og omrøringen opprettholdes ved romtemperatur i 3 - 10 minutter eller inntil det er oppnådd homogenitet. Deretter økes temperaturen gradvis under fortsatt omrøring til ca. 70° C, og etter at denne temperatur er nådd, opprettholdes omrøringen i ytterligere 5 minutter inntil det er oppnådd en hovedsakelig homogen deig.

Deretter ekstruderes den varme deig på i og for seg kon-

vensjonell måte til et flatt bånd eller ark av omtrent 0,6 - 0,7 mm tykkelse og ønsket bredde, f.eks. 25 cm. Straks etter at det er dannet, innføres båndet så i et vannbad som holdes ved ca. 80° C og som tjener som ekstraksjonsbad. Det er viktig at ingen mengde oppløsningsmiddel av betydning fordampes fra båndet i tidsrommet som forløper mellom båndets dannelselse og dets innføring i badet.

Innholdet av cyclohexanon i ekstraksjonsbadet holdes fortrinnsvis så lavt som mulig ved kjente metoder. Med et bånd av tykkelse 0,6 - 0,7 mm kan hovedsakelig fullstendig ekstraksjon av cyclohexanonet oppnåes i vann i løpet av ca. 35 - 40 minutter ved en badtemperatur på 80° C. Imidlertid kan der anvendes en mindre mengde ethanol i vannbadet, og innblanding av ca. 20 % ethanol i vannbadet forårsaker en innkorting av ekstraksjonstiden med ca. 25 %, sammenlignet med anvendelse av et rent vann.

Etterhvert som ekstraksjonen av cyclohexanon skrider frem, erstattes det i stor utstrekning av vann, og plasten blir således avplastisert og stiv. Dersom f.eks. cyclohexanon opprinnelig utgjorde ca. 25 vol% av det ekstruderte ark, vil hovedsakelig fullstendig fjerning av dette fra arket i henhold til den foreliggende oppfinnelse resultere i at arket skrumper med bare ca. 5 % eller mindre.

Når plastbåndet eller -arket er blitt praktisk talt befridd for oppløsningsmiddel, er det blitt et stivt og dimensjonsstabilt produkt som deretter tørkes og oppvarmes for å fjerne vann. Tilslutt dannes det ønskede poresystem ved dehydratisering av den dispergerte hydrogel. Det ekstraherte ark kan f.eks. føres gjennom en luftovn hvor temperaturen kan avta gradvis fra f.eks. 150° C, på det sted hvor arket føres inn, til f.eks. 90 - 95° C, i de senere tørketrinn. Relativt høye temperaturer kan tolereres i de tidlige trinn fordi fordampning av vann automatisk hindrer arkets temperatur i å overskride 100° C. I de senere trinn derimot, når det meste av vannet er fjernet, er det fordelaktig å redusere lufttemperaturen til under mykningspunktet for polyvinylkloridet. I disse senere trinn blir hydrogelen dehydratisert og skrumper inn, slik at dens faste residuum skiller seg fra PVC-grunnmassen og således danner de ønskede porer. Overdreven oppvarming kan som sagt føre til at harpiksen begynner å flyte og således lukker eller reduserer de dannede porer.

Eksempel 2

En del pulverformig polyvinylkloridharpiks blandes med 5 deler kiselsyrehydrogel, inneholdende 70 % vann, og 2,3 deler cyclohexanon til det er dannet en deig, som deretter ekstruderes gjennom en egnet spalte til et tynt bånd. Det hele utføres på tilsvarende måte som beskrevet i eksempel 1. Båndet ekstruderes direkte ned i en beholder som inneholder vann av romtemperatur. Ved romtemperatur er cyclohexanon oppløselig i vann omtrent i mengdeforholdet 80 - 10 deler pr. 100 deler.

Det ekstruderte bånd overføres deretter til et annet vannbad, hvor temperaturen holdes like under vannets kokepunkt. Da oppløseligheten av cyclohexanon i vann er mindre ved denne temperatur, utveksles det med vann i plastbåndet mens plastmassens volum og porøsitet hovedsakelig opprettholdes. Indre spenninger i det behandlede materiale har tendens til å fjernes i det varme bad. Deretter tørkes det ekstraherte og følgelig stive bånd, og mikroporene dannes ved regulert oppvarming som i eksempel 1. Tilslutt kuttes båndet opp i ark av ønsket størrelse for anvendelse som batteriskilleark.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte ved fremstilling av mikroporøse, flate PVC-artikler, særlig ark og bånd, hvorved det først fremstilles en sammenhengende deig ved blanding av 1 vektdel PVC, minst 1 vektdel cyclohexanon og minst 4 vektdeler av et uorganisk, poredannende fyllstoff, og deigen formes til et profilert materiale som befries for cyclohexanonet med vann og tørkes, slik at det dannes porer, k a r a k t e r i s e r t ved at det som poredannende materiale anvendes kiselsyrehydrogel, inneholdende 70 - 75 vekt% vann.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 72744 (39b-22)
Britisk patent nr. 1050479 (39d32)
Fransk patent nr. 1391717 (21b2)
DDR patent nr. 21389 (39b-22/06)