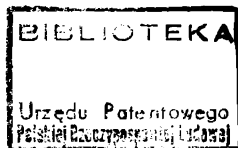


URZĄD PATENTOWY



M O / m 3 / 00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20392.

Kl. 21 b, 2/02.

Samuel Alexander Pollock
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób wytwarzania nitrocelulozowych przepon do oddzielania płyt w akumulatorach elektrycznych.

Zgłoszono 16 marca 1931 r.

Udzielono 14 sierpnia 1934 r.

Pierwszeństwo: 18 marca 1930 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania nitrocelulozowych przepon do oddzielania poszczególnych płyt w akumulatorach elektrycznych.

Stwierdzono, że bibuła lub inne podobne gatunki papieru zawierają oprócz włókien bawełnianych inne jeszcze materiały, jak np. krochmal, len, miążgę drzewną, które to materiały po znitrowaniu stają się mniej trwałe w roztworze kwasu siarkowego, niż czyste włókna bawełniane i podlegając rozkładowi zmniejszają porowatość przepon, tak że elektrolit przenika przez nie z większą trudnością. Wskutek tego przepony wyrabia się najlepiej przez nitrowa-

nie papieru z czystych włókien bawełnianych bez domieszki lnu, miążgi drzewnej lub innych materiałów, nietrwałych w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Najlepiej gdy nitrowanie przeprowadza się tak długo, aż ciężar celulozy zwiększy się o 50% lub więcej. Zbyt mała zawartość nitrozwiązków powoduje stopniowe rozdrabnianie przepon przy zastosowaniu ich w akumulatorach z kwasem siarkowym. Stwierdzono, że kwas siarkowy przez dłuższy okres czasu nie działa na dwunitrocelulozę, która nie posiada niekorzystnych własności wybuchowych, jakie posiadają zwykle nitrocelulozy wyżej nitrowane. Grubość uży-

tego papieru może wynosić mniej niż 0,25 mm.

Według wynalazku nitrowaną celulozę otrzymuje się przez umieszczenie w kąpeli nitrującej arkuszy celulozowych, poprzekładanych odpornymi na działanie kwasu arkuszami pośrednimi, zaopatrzonemi w żeberka i rowki, umożliwiające dostęp cieczy nitrującej do obydwóch stron arkuszy celulozowych.

Najlepiej jest używać arkuszy celulozowych z czystych włókien bawełnianych o grubości, nie przekraczającej 0,25 mm, a jako arkuszy pośrednich najlepiej jest używać arkuszy z aluminium, np. z karbowanej blachy aluminiowej. Arkusze zanurza się w kąpeli najlepiej w położeniu pionowym lub prawie pionowym.

Poprzekładane wzajemnie arkusze celulozy i arkusze pośrednie umieszcza się w naczyniu, które można zanurzać i wyjmować z kąpeli nitrującej, i którego ścianki posiadają otwory, przez które ciecz nitrująca może swobodnie przepływać między arkusze, umieszczone w wymienionem naczyniu.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać nitrowany papier celulozowy o bardzo równomiernym składzie. Stwierdzono, że zwykle sposoby wprowadzania papieru do kąpeli nitrujących powodują nierównomierne nitrowanie i porowatość papieru, wskutek czego otrzymany produkt nie nadaje się do użytku w charakterze przepon akumulatorowych i jest zupełnie nierozpuszczalny w zwykłych rozpuszczalnikach nitrocelulozy.

Stwierdzono, że ważnemi czynnikami w procesie nitrowania jest jednoczesny dostęp kwasów nitrujących do obydwóch stron papieru, szybkie i zupełne przenikanie kwasu do wszystkich włókien papieru, szybkie pochłanianie przez stężony kwas wody, wytworzonej wskutek reakcji chemicznej z celulozą, kontrolowanie ciepła, wytworzonego przez reakcję chemiczną oraz szybkie u-

suwanie kwasu z nitrowanego papieru po skończonem nitrowaniu. Aluminiowe arkusze pośrednie są nie tylko odporne na działanie kwasu, lecz sprzyjają również rozprowadzaniu ciepła, wytworzonego przez reakcję.

Do przeprowadzenia nitrowania według wynalazku stosuje się aparat, przedstawiony na rysunku. Aluminiowe naczynie 30 kształtu prostokątnego posiada dziurkowane dno 31, dziurkowane ścianki 32 i uchwyty 35. Między cienkimi karbowanymi arkuszami 34 blachy aluminiowej są poukładane pojedyncze arkusze 33 papieru o tych samych prawie wymiarach co aluminiowe blachy 34, które wraz z arkuszami papieru są umieszczone w naczyniu równolegle do jego ścianek podłużnych. W naczyniu może się zmieścić wraz z wkładkami aluminiowymi np. 120 arkuszy, spoczywających krawędziami na dnie naczynia.

Naczynie, zawierające arkusze papieru i blachy aluminiowe, wstawia się do suszarki, utrzymywanej w temperaturze, przewyższającej nieco 100°C. Naczynie znajduje się w suszarce aż papier zupełnie wyschnie, co trwa mniej więcej godzinę. Następnie naczynie wraz z jego zawartością wyjmuje się z suszarki i po ostudzeniu do temperatury około 15°C zanurza się na przeciąg około 30 minut w kąpeli, składającej się z mieszaniny kwasu siarkowego, azotowego i wody w następującym mniej więcej stosunku: kwasu siarkowego—44,3%, kwasu azotowego — 37,4% i wody—18,3%. Jeżeli ciężar właściwy użytego kwasu siarkowego wynosi 1,84, a kwasu azotowego — 1,42, to wówczas kąpiel składa się z dwóch części kwasu siarkowego i trzech części kwasu azotowego. Reakcję chemiczną, zachodzącą między kwasami i celulozą, kontroluje się przez utrzymanie odpowiedniej koncentracji kwasów kąpeli i odpowiedniej temperatury tejże kąpeli. Stwierdzono, że jeżeli kąpiel jest utrzymywana w temperaturze około 15°C, a do całkowitego

zanurzenia naczynia aluminiowego wraz z jego zawartością wzięto dostateczną ilość kwasu, to papier po całkowitem opłókanu w wodzie i wysuszeniu przybiera w wyżej wspomnianym czasie na wadze około 55%. Oprócz tego papier uzyskuje również cenne własności, a mianowicie dużą wytrzymałość oraz giętkość w stanie mokrym, które zachowuje przez praktycznie nieograniczony czas w kwasie akumulatora; poza tem papier posiada bardzo małą oporność elektryczną po zanurzeniu w elektrolicie akumulatora, dobrą porowatość, co całkowicie zapobiega odpadaniu najdrobniejszych nawet cząsteczek materiału z osłon, jak również połączeniu lub zwarcia pomiędzy różnoimiennymi płytami.

Zadowalniające działanie i utrzymanie w odpowiednim stanie kąpeli kwasowej w celu uzyskania oszczędności na kwasach oraz w celu otrzymania jednolitego produktu, co posiada wielkie znaczenie, wymaga szczegółowego wyjaśnienia. Związek estru celulozy, tworzący się w kwasach, osiąga równowagę chemiczną w miarę koncentracji kwasów w kąpeli, tak że ilości celulozy i kwasów w kąpeli, po osiągnięciu równowagi, warunkują dobry wynik nitrowania. Np. 1000 g celulozy w połączeniu z 778 g kwasu azotowego daje w podanych warunkach koncentracji i temperatury około 1565 g określonego estru celulozy i około 222 g wody. Zużycie kwasu i tworzenie się wody jako wynik reakcji wymaga odnowienia kąpeli, zanim można ją będzie ponownie zużytkować do nitracji. Przyjawszy, że 1000 g papieru z czystej celulozy traktuje się jednocześnie w kąpeli, to żądane odnowienie kąpeli skutecznia się w następujący sposób. Przedewszystkiem do kąpeli dodaje się 778 g kwasu azotowego w celu zastąpienia tej ilości kwasu, jaka została zużyta podczas poprzedniego nitrowania. Gdy stosuje się kwas azotowy o ciężarze właściwym 1,5, zawierający 94% czystego kwasu, to żądana ilość kwasu powinna wynosić

$$\frac{778 \cdot 100}{94} = 827 \text{ g.}$$

Dodanie tego kwasu daje 6% od 827 g, t. j. około 49 g wody, zawartej w kwasie. Wskutek tego kąpiel zostaje rozcieńczona przez dodanie 222 g wody, otrzymanej z reakcji, oraz 49 g wody, wprowadzonej przez dodanie kwasu azotowego. W celu przywrócenia zawartości wody do jej pierwotnej wartości 18,2% należy dodać dostateczną ilość mieszaniny skoncentrowanego kwasu siarkowego i azotowego w pierwotnym stosunku 44,3 : 37,4, w celu wyrównania nadmiaru 271 g wody. Ten stosunek kwasów otrzymuje się przez użycie kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,84 (moc 95,6%) i kwasu azotowego o ciężarze właściwym 1,500 (moc 94%) w następujących ilościach:

$$\frac{443 \cdot 100}{95,6} = 463,4 \text{ g kwasu siarkowego}$$

$$\text{o ciężarze właściwym } 1,84 \text{ oraz } \frac{374 \cdot 100}{94} = 398 \text{ g kwasu azotowego}$$

$$\text{o ciężarze właściwym } 1,5. \text{ Ilość wody, odpowiadająca tym ilościom według stosunku pierwotnego, wynosi } 182 \text{ g, lecz ilości te zawierają tylko } \frac{463,4 \cdot 4,4}{100} + \frac{398 \cdot 6}{100} = 44,26 \text{ g.}$$

Wskutek tego ilość wody, wymagana przez te ilości kwasu do otrzymania pierwotnego stosunku, wynosi $182 - 44,26 = 137,74 \text{ g}$, czyli w celu zrównoważenia takiego wzrostu 137,74 g wody, wprowadzanej do kąpeli przez reakcję, niezbędne są powyższe ilości kwasów, a do zrównoważenia rzeczywistego wzrostu 271 g wody poprzednie ilości kwasów powinny być zwiększone w stosunku 271 : 137,74.

W praktyce stwierdzono, że przy niezupełnem wyschnięciu papieru i przy absorpcji wody z powietrza dodanie pewnej ilości wody jest nieuniknione, jak również, że pewna ilość dodatkowego kwasu azotowego powoduje parowanie kąpeli. W celu wyrównania tych zmian stwierdzono, że poprzednio obliczone ilości należy zwiększyć o blisko 20%, a po całodziennem działaniu

kąpiel należy w znany sposób zanalizować w celu określenia ilości kwasów, pozostałych w kąpeli, tak że kąpiel może być od czasu do czasu dokładnie uzupełniona na powyżej opisanych zasadach. W tych warunkach kąpiel może być zawsze utrzymana w praktycznie równomiernym stanie pod względem aktywności i sprawności chemicznej. W opisanych warunkach ilość kwasów, dodanych do kąpeli w celu jej odnowienia, równoważy również ilość roztworu, wyciągniętego mechanicznie przez papier z kąpeli tak, że opisany proces zapewnia bardzo oszczędną i prostą pracę. Po upływie żadanego okresu czasu, przez który naczynie, zawierające papier, pozostaje w kąpeli kwasowej, wydobywa się je ponad poziom kwasu i poddaje na przeciąg kilku minut działaniu wentylatora w celu wysuszenia. Następnie szybko przenosi się je do dużego naczynia z wodą, w którym szybko się je zanurza na przeciąg kilku minut. Naczynie przenosi się kolejno do szeregu podobnych kąpeli wodnych w celu wyciągnięcia z papieru kwasu, poczem ewentualnie umieszcza się je w wodzie bieżącej w celu ostatecznego uwolnienia od kwasów. Pierwsza kąpiel wodna wyciąga największą ilość kwasu, a gdy stężenie kwasu wynosi około 40% roztwór można przełączyć do zbiornika zapasowego, a szereg kąpeli wodnych przełączyć do kąpeli poprzednich w celu zastąpienia pierwszej wyczerpanej kąpeli. Przez przyjęcie zasady przelewania kąpeli wodnych w kierunku, przeciwnym do ruchu papieru, uwolnionego od kwasu oszczędza się zasadniczo wodę i kwasy. Natychmiast po uwolnieniu od kwasu papier można przechowywać w wodzie przez praktycznie nieograniczenie długi czas, albo też może on być bez dalszego traktowania zaraz użyty na przepony do akumulatorów. Jeżeli natomiast traktowany papier ma być użyty w stanie suchym, to wówczas należy go poddać dalszemu procesowi oczyszczania przez długotrwałe go-

towanie w wodzie w celu uwolnienia od wszelkich siarczanów organicznych, jakie mogły się utworzyć wskutek traktowania stężonym kwasem.

Stwierdzono, że wystawienie pośrednich blach aluminiowych na powietrzu, po wydobyciu z kąpeli nitrującej i podczas kolejnego procesu obmywania w wodzie, powoduje nieznaczne utlenianie się aluminium. Ażeby zapobiec reakcji chemicznej między utworzonym tlenkiem i kwasami nitrującymi okazało się korzystne polerowanie blach aluminiowych po osuszeniu i przed kolejnym zanurzeniem w cieczy nitrującej.

Opisane przepony nadają się do płyt akumulatorowych, wykonanych z blachy ołowianej o wadze około 500 g na 1000 cm² lub mniej. Dla grubszych jednak płyt, na których znajduje się większa ilość materiału czynnego, korzystne jest zapewnienie dla elektrolitu większej przestrzeni między płytami. W tym przypadku stosuje się najlepiej nieco grubszy papier, np. o grubości 10 mm, który karbuje się przez przeprowadzenie między karbowanymi walcami metalowymi, ogrzanymi mniej więcej do 140°C przed poddaniem papieru działaniu kwasów w powyżej opisany sposób. Karby, wykonane w ten sposób w papierze przed poddaniem go nitrowaniu, stają się sztywne i trwałe po nitrowaniu i zapewniają większy odstęp między płytami akumulatorowymi, a wskutek tego więcej wolnej przestrzeni dla elektrolitu.

Można również umieścić przed nitrowaniem między każdą parą karbowanych arkuszy aluminiowych dwa lub kilka arkuszy papieru w taki sposób, że przy włożeniu do kąpeli kwasowej arkusze papieru zostają silnie ściśnięte, w celu trwałego zlepiania ich ze sobą. Postępowanie to ma na celu zapewnienie grubszych i mocniejszych przepon, które mogą być skutecznie użyte do wkładania między płyty ołowiane akumulatora.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nitrocelulozowych przepon do oddzielania płyt w akumulatorach elektrycznych, znamieny tem, że arkusze celulozowe, poprzekładane odpowiednimi na działanie kwasów arkuszami pośrednimi, zaopatrzonymi w karby i rowki, zanurza się na pewien czas w kąpeli nitrującej, przyczem karby i rowki w arkuszach pośrednich ułatwiają dostęp kąpeli nitrującej do obu stron arkuszy celulozowych, poczem arkusze celulozowe płóczy się wodą i ewentualnie suszy.

2. Sposób według zastrz. 1 znamieny tem, że jako materiał celulozowy stosuje się papier z czystych włókien bawełnianych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że stosuje się arkusze celulozowe o mniej niż 0,25 mm.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że jako arkusze pośrednie stosuje się arkusze aluminiowe, np. z karbowanej blachy aluminiowej.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że arkusze zanurza się w kąpeli w położeniu pionowym lub prawie pionowym.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że poukładane naprzemian arkusze celulozowe i arkusze pośrednie umieszcza się w naczyniu, które zanurza

się na pewien czas w kąpeli nitrującej i którego ścianki posiadają otwory, dzięki czemu ciecz nitrująca może swobodnie przepływać w naczyniu między arkuszami.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że nitrowanie przeprowadza się tak długo, aż ciężar arkuszy celulozowych zwiększy się o 50% lub więcej.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że arkusze celulozowe przed nitrowaniem zaopatruje się w żeberka lub rowki.

9. Sposób według zastrz. 1 i 6, znamieny tem, że arkusze celulozowe przed nitrowaniem suszy się, wstawiając skrzynkę lub naczynie z ułożonymi w niem arkuszami na pewien czas do suszarki.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamieny tem, że płókanie nitrowanych arkuszy celulozowych przeprowadza się przez pogrążanie naczynia z zawartymi w niem arkuszami kolejno w kilku naczyniach z wodą.

11. Sposób według zastrz. 10, znamieny tem, że pierwszą z wodnych kąpeli płóczących usuwa się po osiągnięciu pewnego stężenia kwasu i zastępuje ostatnią kąpielą płóczącą.

Samuel Alexander Pollock.

Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.



621615.

