

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1998 - 857

(22) Přihlášeno: 18.09.1996

(30) Právo přednosti:
20.09.1995 US 1995/004008

(40) Zveřejněno: 12.08.1998

(Věstník č. 8/1998)

(47) Uděleno: 12.11.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14.01.2004
(Věstník č. 1/2004)

(86) PCT číslo: PCT/US96/14966

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 97/011501

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:
H 01 M 2/16

(73) Majitel patentu:

HOLLINGSWORTH AND VOSE COMPANY
(MASS.CORP), East Walpole, MA, US;

(72) Původce vynálezu:

Zguris George C., Canterbury, NH, US;
Harmon Frank C., Ayer, MA, US;

(74) Zástupce:

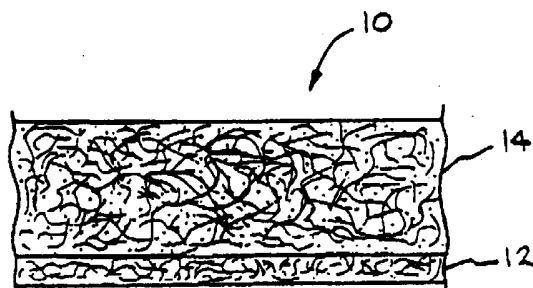
Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:

**Vícevrstevný plochý materiál použitelný jako
separátor a způsob jeho výroby**

(57) Anotace:

Vícevrstevný plochý materiál použitelný jako separátor v baterii typu VRLA, který obsahuje první vrstvu (12) a druhou vrstvu (14), přičemž první vrstva (12) neobsahuje přidané pojivo a skládá se ze skleněných vláken (18) a druhá vrstva neobsahuje přidané pojivo a skládá se ze skleněných vláken (18) a částic (16) prášku křemičitého materiálu inertního vůči reakcím probíhajícím v baterii a k materiálům přítomným v bateriích, kdy prášek má střední velikost částic (16) v rozmezí od 0,001 μm do 20 μm , která je menší než otvory v sítu papírenského stroje, a prášek obsažený ve vícevrstevném plochém materiálu je retenátem papíroviny pro druhou vrstvu (14) zachyceným ve vícevrstevném plochém materiálu první vrstvou (12), a způsob jeho výroby.



Vícevrstevný plochý materiál použitelný jako separátor a způsob jeho výroby

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se obecně týká baterií a zvláště separátorů obsahujících skleněná vlákna, umístěných mezi kladnými a zápornými deskami baterií, a způsobu výroby takových separátorů.

10 Dosavadní stav techniky

V textu používaný termín „síto“ (wire) znamená ve vztahu k papírenskému stroji povrch stroje, na který se nanáší při výrobě papíru suspenze papíroviny, a může jít například o síto papírenského stroje typu fourdrinier (papírenský stroj s podélným sítem) nebo vakuový buben papírenského stroje typu rofotomer (papírenský stroj s válcovým tvářecím sítem).

15 Baterie typu VRLA („valve regulated lead acid), jinak „těsné“ nebo „rekombinantní“, jsou v oboru známy; obsahují obvykle řadu kladných a záporných desek, jak je tomu u hranatého článku, nebo vrstvy separátoru a kladných a záporných elektrod navinutých na sobě, jako je tomu
20 v gelovém válcovém článku. Desky jsou uspořádány tak, že se střídají záporná–kladná–záporná atd. se separátorem, který odděluje každou desku od desek sousedních. Separátor je typicky složen z rohože (mat) ze skleněných vláken a je z inertního materiálu; zadržuje kyselinu baterie bez rozvrstvování a poskytuje nízký elektrický odpor. Navíc poskytuje materiál separátoru u
25 baterií VRLA velké množství plynových kanálků mezi deskami, kterými může migrovat kyslík z kladné elektrody, kde se vytváří, k záporné elektrodě, kde může rekombinovat s vodíkem v souladu s kyslíkovým cyklem. Další důležitou funkcí separátoru je vyvíjet tlak mezi deskami a tím zajišťovat přítomnost rozhraní mezi plochami desek, pastou nebo aktivními materiály elektrolytu a kyslíkem.

30 Separátor ze skleněných vláken se komerčně vyrábí na papírenském stroji včetně strojů typu fourdrinier a rotoformerů, nakloněných strojů fourdrinier a rotoformerů s prodlouženou sítí. Při výrobě separátorů ze skleněných vláken pro baterie VRLA je výhodné, když se k suspenzi papíroviny (furnish) pro výrobu pásů separátoru nepřidává žádné organické pojivo; pro udržování kohezivní struktury pásu slouží zapletení jednotlivých vláken a jako pojivo slouží vodní sklo,
35 které se někdy vytváří na povrchu vláken. Organická pojiva však mají sklon snižovat schopnost separátoru nasávat kyselinu a snižovat množství kyseliny, které může separátor zadržet. Velké úsilí bylo věnováno modifikaci suspenze papíroviny skleněných vláken, ze které se vyrábějí separátory, s cílem dosáhnout zlepšení výkonu akumulátoru a/nebo snížit cenu separátoru. Některý z prací byly zaměřeny na přidavek syntetických vláken z různých důvodů, jako například
40 použití teplotou formovatelných plastických vláken, takže separátor může být na svých koncích teplem ztaven a tak lze dosáhnout obalení desky. Další práce spadající do odboru vynálezu byla zaměřena na použití plnidla, například oxidu křemičitého, za poskytnutí separátorů srovnatelných s ostatními separátory ze skleněných vláken při nižších nákladech. Patenty zabývající se touto
45 tematikou jsou diskutovány dále.

Patent US 4 465 748 (Harris) popisuje materiál vrstvy ze skleněných vláken pro použití jako
45 separátoru v elektrochemickém článku, složený z 5 až 35 % hmotnostních skleněných vláken o průměru menším než 1 μm ; patent rovněž popisuje vrstvu ze skleněných vláken pro toto použití, ve které jsou přítomna vlákna se spojitým rozsahem průměrů a délek vláken a většina vláken není
50 delší než 5 mm.

Patent US 4 216 280 (Kono a další) popisuje materiál pro vrstvy ze skleněných vláken pro použití jako separátor desek v bateriích vyrobený z 50 až 95 % hmotnostních skleněných vláken o průměru menším než 1 μm a 50 až 5 % hmotnostních hrubších skleněných vláken. Hrubší

skleněná vlákna mají podle tohoto parametru průměr vlákna větší než 5 μm , s výhodou větší než 10 μm , a je výhodné, když některá hrubší vlákna mají průměry 10 μm až 30 μm .

5 Patent US 4 205 122 (Minra a další) popisuje separátor pro baterie se sníženým elektrickým odporem obsahující samonosnou netkanou rohož, která se skládá v podstatě ze směsi vláken z olefinické pryskyřice s hrubostí od 4 do 13 decigrex a vláken z olefinické pryskyřice s hrubostí menší než 4 decigrex, přičemž vlákna uvedená jako druhá nejsou přítomna v množství menším než 3 díly hmotnostní na 100 hmotnostních dílů vláken; může být také použito až do 600 hmotnostních dílů inertních plnidel na 100 hmotnostních dílů vláken. Separátor pro baterie se
10 vyrábí pomocí vhodného postupu pro vytvoření vrstvy z vhodné vodné disperze, sušením získané mokré netkané vrstvy a zahříváním usušené vrstvy při teplotě v rozmezí od teploty o 20 °C nižší, než je teplota tání výše uvedených vláken, až do teploty o přibližně 50 °C vyšší, než je teplota tání.

15 Patent US 4 387 144 (McCallum) popisuje separátor pro baterie s nízkým elektrickým odporem po delším používání, který se vyrábí teplotním uspořádáním a teplotním ražením pruhu papíru vytvořeného z papíroviny obsahující syntetickou vlákninu, jejíž vlákna jsou plněna anorganickým plnidlem, přičemž pruh obsahuje smáčedlo, kterým je s výhodou organický sulfonát a organický sukcinát nebo ethoxylát fenolu.

20 Patent US 4 373 015 (Peters a další) popisuje materiál vrstvy pro použití jako separátor v baterii, „obsahující organická polymerní vlákna“; oba příklady tohoto zdroje popisují vrstvu materiálu jako „rohož z krátkého staplového polyesterového vlákna o tloušťce přibližně 0,3 mm“ a uvádějí, že polyesterová vlákna mají průměr v rozmezí od přibližně 1 μm do přibližně 6 μm .

25 Vrstvy separátorů pro použití v konvenčních akumulátorech (nikoliv „valve regulated“) a obsahující jak skleněná vlákna, tak i organická vlákna, se popisují ve všech následujících patentech US: 4 529 677 (Bodendorf); 4 363 856 (Waterhouse); a 4 359 511 (Strzempko).

30 Patent US 4 367 271 (Hasegawa) popisuje separátory pro baterie se zlepšenou skladovatelností složené z akrylových vláken v množství až do 10 % hmotnostních ve skleněných vláknech.

Japonský patentový spis 55/146 872 popisuje separační materiál obsahující skleněná vlákna (50 až 85 % hmotnostních) a organická vlákna (50 až 15 % hmotnostních).

35 Patent US 4 245 013 (Clegg a další) popisuje separátor vyrobený překrytím první vrstvy vláknitého materiálu obsahujícího polyethylenová vlákna druhou vrstvou vláknitého materiálu obsahujícího polyethylen s vyšším obsahem syntetické vlákniny než v první vrstvě.

40 Patent US 4 908 282 (Badger) popisuje separátor obsahující vrstvu vyrobenou z prvního druhu vláken, která vrstvě propůjčuje absorpční schopnost větší než 90 % a druhého druhu vláken, která vrstvě propůjčuje absorpční schopnost menší než 80 %, přičemž oba druhy vláken jsou přítomny v takovém poměru, že vrstva má absorpční schopnost od 75 do 95 %. V tomto patentu se uvádí, že jestliže se separátor nasytí elektrolytem, zůstanou nenaplněné dutiny, které umožní přenos
45 plynu pro rekombinaci od jedné desky ke druhé.

Patent US 5 091 275 (Brecht a další) popisuje separátor ze skleněných vláken, který při styku s elektrolytem expanduje. Separátor obsahuje skleněná vlákna impregnovaná vodným roztokem koloidních částic oxidu křemičitého a síranové soli. Separátor se vyrábí vytvářením papírenského
50 pruhu skleněných vláken, impregnací pruhu vodnou směsí oxidu křemičitého a soli, lehkým stlačením impregnovaného pruhu pro odstranění části vodného roztoku, částečným sušením pruhu, stlačením pruhu na konečnou tloušťku a dokončením sušení pruhu. Pruh se s výhodou lisuje na tloušťku, která je menší než vzdálenost mezi deskami v daném článku, takže je umožněno vložení sestaveného článku do pouzdra. Když se do pouzdra přidá elektrolyt, sůl se
55 v elektrolytu rozpustí a separátor expanduje za poskytnutí dobrého kontaktu mezi deskami a

separátorem. Podle patentu přispívá oxid křemičitý k rekombinanční schopnosti článků obsahujících předem stlačený separátor. Oxid křemičitý také propůjčuje separátoru ve velké míře tuhost, takže separátor může být charakterizován jako rigidní.

- 5 Bylo zjištěno, že výroba separátorů pro baterie použitím papírenských technik z papíroviny (furnish) ze skleněných vláken a prášků oxidu křemičitého vede k problémům způsobeným variací v koncentraci prášku oxidu křemičitého v papírovině. Typické papíroviny ze skleněných vláken mají obsah kapaliny vyšší než 98 % hmotnostních. V průběhu výroby separačních vrstev se z papíroviny odstraní voda v prvním krátkém úseku síta, na které se papírovina nalévá. Voda nazývaná jako bílá voda se recykluje a převádí zpátky do nátokové skříně stroje. Jestliže se papírovina skládá výlučně ze skleněných vláken, sítím neprojdou žádná vlákna a nepřecházejí ani do bílé vody. Papíroviny obsahují skleněná vlákna a prášek oxidu křemičitého však takové výhodné vlastnosti nemají. V nepřítomnosti pojiva procházejí významná množství křemičitého prášku z papíroviny skrz papírenské síto do bílé vody. Pokud se tento jev nekontroluje, způsobí vzrůst koncentrace křemičitého prášku v papírovině a tím nežádoucí změnu vlastností papíroviny. Dosud byl problém křemičitých a podobných prášků procházejících skrz papírenské síto řešen použitím pojiv. Dále se uvádějí patenty popisující výrobu separátoru ze skleněných vláken obsahujícího plnidlo a pojivo.
- 20 Patent US 2 653 985 (Philipp I) popisuje separátor zahrnující rohož ze skleněných vláken, s výhodou vytvořenou podle patentu US 2 306 347 (Slayter) s povrchovou vrstvou vytvořenou z materiálů ve formě částic jako je oxid křemičitý nebo křemičitany, přičemž nejvýhodnější formou oxidu křemičitého je křemelina, u které je známo více než 10 000 druhů rozsivek. Pojivo ve formě částic se mísí s částicemi povrchové vrstvy a tato směs může být formována ve formě kaše nebo vodné suspenze do vrstvy impregnací rohože skleněných vláken kaší nebo suspenzí a zahříváním rohože až do vysušení. Tato vrstva se potom naváže na rohož obsahující skleněná vlákna za vytvoření kompozitního separačního materiálu. Patent US 2 653 986 (Philipps II) popisuje výhodné částice elastomerního pojiva pro použití v kompozitních separátorech popísaných v patentu Philipps I.
- 30 Patent US 3 085 126 (Labino) popisuje kompozitní výrobky ze skleněných vláken pro použití jako separační materiál v bateriích. Výrobek je pružná rohož ze skleněného vlákna s velkým počtem jemných pórů, obsahující přibližně 65 až přibližně 87 % hmotnostních skleněných vláken od průměru přibližně 15 % hmotnostních skleněných vláken o průměru přibližně 0,25 až 0,5 mm a délce ne větší než 1,6 mm, přibližně 5 až 10 hmotnostních alespoň jednoho pojiva tvořícího film, zvoleného ze skupiny koloidního oxidu křemičitého a koloidního oxidu hlinitého a přibližně 3 až 20 % hmotnostních termoplastického pojiva.
- 40 Patent US 3 022 366 (Kilroy) popisuje separátor na bázi skleněných vláken obsahující mikro-porézní vrstvu s výhodou vytvořenou ukládáním kaše obsahující pojivo a jemných rozptýlených anorganických částic, které jsou inertní vůči reakcím probíhajícím v baterii a materiálům přítomným v baterii na základní rohoži ze skleněných vláken, která obsahuje také pojivo. V patentu se uvádí, že částice mohou být z křemeliny, oxidu křemičitého, práškového skla, infuzoriové hlinky, jílu, wollastonitu, pemzy a jiných přírodních a syntetických křemičitanů a dále se uvádí, že částice by neměly obsahovat nečistoty jako je železo, hliník, zirkon a jejich oxidy a jiné materiály, které budou reagovat s kyselinami baterie a snižovat kapacitu baterie. Základní rohož ze skleněných vláken se vytváří z natažených skleněných vláken, která byla vytvořena a navinuta na buben. Průměr těchto vláken je v rozmezí 200 až 400 mm.
- 50 Patenty US 4 216 281 a 4 265 985 (O'Rell a další I a II) popisují separátor obsahující 30 až 70 % hmotnostních vláknité polyolefinové syntetické vlákniny, 15 až 65 % hmotnostních křemičitanového plnidla ve formě částic (velikost částic 0,01 až 20 μm) a přibližně 1 až 35 % hmotnostních dlouhých papírenských staplových vláken včetně vláken skleněných. Tento patent přímo hovoří o použití látky napomáhající retenci pro zlepšení retence křemičitanového plnidla ve vláknité tkáni a s výhodou dvousložkové směsi napomáhající retenci.
- 55

- Patent US 4 529 677 (Bodendorf) popisuje separátor baterie, který je smáčitelný kyselinou ale ne vodou, a který obsahuje od přibližně 5 do přibližně 20 % hmotnostních polyolefinového vlákna, od přibližně 2 do přibližně 15 % hmotnostních polyesterového vlákna, od 0 do přibližně 20 % hmotnostních skleněného vlákna, od přibližně 40 do přibližně 75 % hmotnostních křemeliny a od přibližně 7 do přibližně 20 % hmotnostních akrylátového kopolymerního pojiva, zahrnujícího silanové vazebné činidlo připojené na polymerní kostru, přičemž uvedený separátor je charakterizován celkovým objemem pórů přibližně 70 % nebo vyšším s průměrnou velikostí pórů mezi přibližně 5 až přibližně 30 μm a ohmickým odporem přibližně 0,097 ohm/cm^2 nebo menším.
- Patent US 3 753 784 (Eisenacher) popisuje vícevrstvý separační materiál pro olověné akumulátory. Separátor má alespoň tři vrstvy. Dvě vnější vrstvy složené ze skleněných vláken a vnitřní vrstvu, uloženou mezi vrstvy skleněných vláken, která obsahuje latexem navázaný oxid křemičitý, křemelinu apod.
- Patent US 5 225 298 (Nakayama a další) popisuje olověnou baterii (scaled lead acid battery) a separátor pro použití v takové baterii. Separátor může obsahovat skleněná vlákna malého průměru samotná nebo v kombinaci se skleněnými vlákny a křemičitým práškem, s výhodou křemičitým práškem vyrobeným mokrým způsobem. Podle patentu se separátor obsahující prášek oxidu křemičitého a skleněná vlákna vyrábí běžným způsobem výroby vrstev, při kterém jsou skleněná vlákna a křemičitý prášek dispergovány v okyselené vodě při pH s výhodou 2,5. Patent uvádí, že „v případě nutnosti může být pro zvýšení fixace prášku pro zlepšení výtěžku“ (sloupec 8, ř. 14 a 15) použit polymerní koagulant jako je polyakrylamid apod. a dále uvádí, že při použití vláken obsahujících alkalický křemičitan se „na povrchu vláken vytváří materiál podobný vodnímu sklu“. V patentu se dále uvádí, že prášek oxidu křemičitého může být v separátoru přítomen v rozmezí od 5 do 70 % hmotnostních vzhledem ke skleněným vláknům, ale specificky uvádí výrobu separačního materiálu s nebo bez přítomnosti prášku oxidu křemičitého pouze ze skleněných vláken obsahujících alkalický křemičitan.

30 Podstata vynálezu

Předkládaný vynález se zakládá na objevu, že prášek oxidu křemičitého (silica powder) může být zaveden do separátoru na bázi skleněných vláken, který neobsahuje pojivo, a že takový separátor může být vyráběn na papírenském stroji, aniž by způsoboval výše uvedené potíže s koncentrací prášku oxidu křemičitého.

Separátor se skládá ze skleněných vláken a prášku oxidu křemičitého nebo jiného práškového materiálu inertního vůči reakcím probíhajícím v baterii a materiálům přítomným v baterii. Separátor se připravuje podle způsobu podle předkládaného vynálezu nanášením papíroviny ze skleněných vláken z první nátokové skříně na síto papírenského stroje za vytvoření tenké první vrstvy rohože ze skleněných vláken s výhodou s gramáží v okolí 20 až 50 g/m^2 a výhodněji 30 až 40 g/m^2 , nanášením papíroviny ze skleněných vláken a prášku oxidu křemičitého nebo jiného inertního prášku z druhé nátokové skříně na tenkou první vrstvu rohože skleněných vláken, jako druhé vrstvy s gramáží v blízkosti 150 až 300 g/m^2 a s výhodou 200 až 150 g/m^2 za vytvoření dvouvrstvého separátoru ze skleněných vláken a inertního prášku, který neobsahuje organická pojiva a má gramáž přibližně 200 až 300 g/m^2 . Způsob se provádí za podmínek podrobněji popisovaných níže tak, že inertní prášek z druhé nátokové skříně se zachytí ve dvouvrstvém separátoru a neprochází proto tedy sítem papírenského stroje.

Předmětem předkládaného vynálezu je tedy zavést prášek oxidu křemičitého nebo jiný inertní prášek do separátoru ze skleněných vláken bez použití pojiva.

Dalším předmětem vynálezu je vyrobit takový separátor na běžném papírenském zařízení, jako je stroj typu fourdrinier nebo rotoformer, bez potíží spojených s průchodem prášku oxidu křemičitého nebo jiného prášku skrz papírenské síto.

Dalším předmětem vynálezu je poskytnutí separátoru, který se zvláště hodí pro použití v bateriích typu VRLA.

Ve specifickém provedení předkládaného vynálezu se poskytuje plněný separátor ze skelných vláken bez pojiva označený na obr. 2 jako separátor 10 a způsob výroby separátoru. Separátor se skládá z první vrstvy 12 obsahující skleněná vlákna a z druhé vrstvy 14 obsahující směs skleněných vláken a prášku oxidu křemičitého. První vrstva 12 je tenčí než druhá vrstva 14. První vrstva 12 má s výhodou gramáž od 20 do 50 g/m², tj. arch o ploše 1 m² má hmotnost mezi 20 a 50 g. Výhodněji má první vrstva 12 gramáž 30 až 40 g/m². Jestliže tloušťka první vrstvy 12 se pohybuje v rozmezí vzniklém pro gramáž v uvedených mezích, je možné maximalizovat množství křemičitého plnidla v separátoru 10. Bylo zjištěno, že první vrstva 12 s gramáží pouze 20 až 30 g/m² je dostatečně silná pro zabránění průchodu prášku oxidu křemičitého z druhé vrstvy 14 sítím papírenského stroje. V rámci předkládaného vynálezu je však i poskytnutí první vrstvy 12, která má gramáž větší než 50 g/m².

Druhá vrstva 14 ukázaná ve větším zvětšení na obr. 1 obsahuje směs částic 16 prášku oxidu křemičitého a skleněných vláken 18. Ve výhodném provedení vynálezu jsou částice 16 prášku oxidu křemičitého anorganicky navázány na skleněná vlákna 18 vodním sklem (na obr. není ukázáno). Toho se dosahuje způsobem popisovaným podrobněji níže řízením složení a kyselosti papírovin použitých pro výrobu vrstev 12 a 14 separátoru 10.

První vrstva 12 a druhá vrstva 14 se skládá ze skleněných vláken, popřípadě skleněných vláken a prášku oxidu křemičitého. Tyto vrstvy neobsahují organická pojiva nebo látky napomáhající retenci v množstvích, která by mohla ovlivnit výkon baterie, ve které je separátor 10 použit. Tyto vrstvy mohou obsahovat organická vlákna, zvláště taková, která jsou známa jako vhodná pro použití při výrobě separačních materiálů. Příklady takových vláken jsou polyester, polyethylen, polypropylen, jiné polyolefiny, akrylová a podobná vlákna včetně vláken dvousložkových jako vedle sebe, tak i ve formě opouzdřeného jádra. Vhodná vlákna složená z opouzdřených jader jsou dostupná od japonské firmy Kurary pod obchodním názvem SOFIT N 720. Dvousložková vlákna při svém použití dodávají separačnímu materiálu pevnost, protože složka s nižší teplotou tání měkne při sušení separátoru a umožňují termální svařování, protože složka s vyšší teplotou tání měkne při teplotách používaných při svařování. Jednosložková vlákna mohou být použita pro omezení schopnosti separátoru zadržovat elektrolyt při použití materiálu v baterii, takže kompletní baterie může být propláchnuta elektrolytem a zformována a nadbytečný elektrolyt může být potom z baterie slit; separátor zadržuje pouze takové množství elektrolytu, které dostačuje k rekombinaci baterie.

Separátor podle předkládaného vynálezu se s výhodou vyrábí na papírenském stroji jako je stroj typu fourdrinier, jeho část je ukázána obecně pod číslem 30 v obr. 3. Stroj 30 obsahuje první nátokovou skříň 32 pro ukládání první části papíroviny za vytvoření prvního pásu 34 na sítu papírenského stroje 36, které se otáčí ve směru hodinových ručiček a posunuje na obr. 3 první pás 34 zleva doprava. Papírovina má extrémně malý obsah pevných látek a skládá se primárně z okyselené vody. Většina tekutiny z papíroviny protéká papírenským sítím 36 v prvním krátkém úseku síta. V podstatě všechna skleněná vlákna z papíroviny se zachytí na papírenském sítu 36.

Druhá nátoková skříň je umístěna dále pro ukládání druhé vrstvy papíroviny na pás 34 pro výrobu dvouvrstvého pásu 40 obsahující první pás 34 a druhý pás 42 na horním povrchu prvního pásu 34. Dvouvrstvý pás 40 postupuje na papírenském sítu zleva doprava a opouští síto s obsahem pouze malého podílu tekutiny, která byla v papírovinách nanesených na síto z první a druhé nátokové skříně 32 a 38. Za zobrazenou částí stroje 30 prochází dvouvrstvý pás sušicími stanicemi, které typicky zahrnují velké válce (nejsou ukázány na obrázku), zahříváné na teplotu vyšší než 100 °C. Pás je sušen a navinován do rolí před nebo po nařezání na velikost vhodnou pro použití jako separátor baterie.

Tekutina, která se odstraní z papírovin, protéká papírenským sítem 36 a shromažďuje se do odvodu podsíťové vody (není ukázán na obrázku), ze kterého se recykluje zpět systémem. Kapalina, obecně označovaná jako bílá voda, se okyselí a používá stále znovu při výrobě separátoru. V dosavadních způsobech výroby plněného separátoru z papíroviny obsahující malé částice oxidu křemičitého nebo jiného inertního prášku bylo nutno používat prostředků napomáhajících retenci pro fixaci částic ve vláknitém pásu pro zabránění kolísání koncentrace prášku v papírovině, způsobené průnikem prášku papírenským sítem. Při výrobě separátoru podle předkládaného vynálezu se úplně odstraní potřeba prostředků napomáhajících retenci a možnosti sníženého výkonu, který bylo možno připisovat přítomnosti nebo charakteru prostředku napomáhajícího retenci.

Přehled obrázků na výkresech

- Obr. 1 ukazuje část separátoru s plnidlem podle předkládaného vynálezu ve velkém zvětšení.
 Obr. 2 je pohled na vertikální řez ukazující materiál separátoru podle předkládaného vynálezu.
 Obr. 3 je schematické znázornění papírenského stroje fourdrinier včetně druhé nátokové skříně pro výrobu separátoru podle předkládaného vynálezu.
 Obr. 4 je schematické znázornění papírenského stroje rotoformer včetně druhé nátokové skříně použité při výrobě separátoru podle předkládaného vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Dvojvrstvé ruční archy plněného separátoru ze skelných vláken byly vytvořeny v laboratorním přístroji postupným ukládáním papírovin pro první a druhou vrstvu na síto a odtahem vody. Přístroj obsahoval nádrž se sítí na dně, pod sítem byl umístěn odtah, kohout, kterým se odtah otevíral a zavíral a ramena, která se pohybovala vpřed a vzad pro simulaci pohybu papíroviny v komerčním papírenském stroji a vytvořila „strojový směr“ paralelní ke směru pohybu ramen. Papírovina obsahovala okyselenou vodu, pH 2,7 a pevné látky byly tvořeny ze 70 % hmotnostních skleněnými vlákny Schuller 206 s průměrem vlákna v průměru 0,76 μm a z 30 % hmotnostních skleněnými vlákny Schuller 210X s průměrem vlákna v průměru 3,0 μm . Papírovina pro první vrstvu byla vlita do přístroje a odtahena sítem za vytvoření první vrstvy na sítu s gramáží přibližně 50 g/m^2 . První vrstva zůstala na sítu laboratorního přístroje a na tuto vrstvu byla ukládána papírovina pro druhou vrstvu. Papírovina pro druhou vrstvu se skládala z okyselené vody pH 2,5 a pevné látky byly tvořeny z až 70 % hmotnostních amorfního oxidu křemičitého a 30 % hmotnostních skleněných vláken Schuller 206. Papírovina pro druhou vrstvu byla odtahena skrz první vrstvu a síto za vytvoření druhé vrstvy s gramáží přibližně 250 g/m^2 na horním povrchu první vrstvy. Ruční archy dvouvrstvého separátoru byla pak zahřáta v sušárně na teplotu 150 °C po dobu 30 min a potom byly testovány za získání následujících dat.

Gramáž	309,25 g/m^2
Tloušťka (pod tlakem 10,34 kPa)	1,75 mm
Pevnost v tahu (kPa celkem)	0,37
Tažnost (% z celku)	1,3
Maximální velikost póru (μm ; 1. bublina)	23
Specifický povrch (m^2/g)	1,5
Knotový efekt, voda (s/10 mm)	118
% prázdného objemu (obj/obj)	84

Výše uvedený údaj „knotového efektu“ byl stanoven postupem popsaným v patentu US 5 225 298, sloupec 7, řádky 20 a následující, s použitím vody namísto tam uváděné kyseliny sírové.

- 5 Skleněná vlákna Schuller 206 a 210 použitá v příkladu 1 a následujících příkladech mají stejné jmenovité složení, které se však čas od času mírně mění. Střední hodnoty v procentech hmotnostních vypočtené z dat dodávaných firmou Schuller pro období provádění příkladů se udávají stále:

SiO ₂	65,40
Al ₂ O ₃	2,99
CaO	5,88
MgO	2,79
Na ₂ O	16,11
K ₂ O	0,69
B ₂ O ₃	5,31
F ₂	1,02

10

Schuller také udává, že sklo obsahuje v množstvích menších než 0,1 % Fe₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃, SrO, BaO, MnO, ZnO, Li₂O, SO₃ a Pb.

15

Amorfní oxid křemičitý použitý v příkladu 1 je komerčně dostupný. Má následující fyzikální a chemické vlastnosti, udávané pro obchodní produkt.

Hustota (g/cm ³)	2,1
Sypná hmotnost	
Volný, nemletý	535 kg/m ³
Balený, nemletý	545 kg/m ³
Volný, mikronizovaný	144 kg/m ³
Balený, mikronizovaný	224 kg/m ³
Střední velikost aglomerátu	
Dispergace nízkou energií, nemletý	35 μm
Ultrazvukové dispergace, nemletý	18 μm
Mikronizovaný	1,2 μm
Mezní velikost částic	1 μm
Specifický povrch (BET, N ₂)	1,4 m ² /g
SiO ₂ , vztaženo na bezvodou látku	98 ⁺ %
SiO ₂ jako bylo dodáno	93 %
F	1,46 %
Al ₂ O ₃	0,13 %

Obsah Na₂O, K₂O, CaO, MgO, TiO₂, Pb, Hg a As je vždy menší než 0,1 % hmotnostních.

- 20 Popisovaná skleněná vlákna podléhají reakci s uvedenými kyselými papírovinami. V důsledku této reakce se na povrchu vláken vyskytuje křemičitan sodný, který byl zachycován na sítu laboratorního přístroje, na kterém byly kompozitní archy vytvářeny. Křemičitan sodný působil jako anorganické pojivo a pomáhal při zadržování prášku oxidu křemičitého z druhé papíroviny v kompozitním archu. To může být výhodné, pokud se požaduje použití oxidu křemičitého nebo
- 25 jiného plnidla s dostatečně malou velikostí částic vzhledem k minimální velikosti póru první vrstvy, kdy je vazebné působení křemičitanu sodného žádoucí pro zabránění pronikání určité části plnidla skrz první vrstvu, přičemž křemičitan sodný neinterferuje s činností kompozitní vrstvy, například jako separátoru pro baterie VRLA nebo jiné baterie. Křemičitan sodný však není nutný, protože problém je možno odstranit buď použitím vláken s nepatrně menším
- 30 průměrem v první vrstvě, nebo použitím plnidla s mírně větší velikostí částic.

- Postup popisovaný v příkladu 1 byl opakován pro vytvoření dalších dvouvrstvých plněných ručních archů separátorů ze skleněných vláken. Příklady papírovin obsahujících výše uvedené amorfní oxid křemičitý, které byly použity pro výrobu těchto vrstev, se uvádějí v tabulce A níže, 5 zatímco příklady papírovin obsahujících amorfní hlinitokřemičitan sodnodraselnatý, které byly použity pro výrobu těchto vrstev, jsou uvedeny v tabulce C níže. Data týkající se vlastností dalších dvouvrstvých ručních archů, zvláště rychlosti odkapávání, hmotnosti vzorku, kalibru (tloušťky v milimetrech při tlaku 10,34 kPa), pevnost v tahu ve směru stroje („MD“: paralelně se směrem předozadního pohybu ramen v tanku), tažnost (MD) v procentech a velikost pórů 10 v mikrometrech se uvádějí v tabulkách A-1 a C-1 níže. Navíc udává tabulka B výsledky dalšího testování separačního materiálu z příkladů 4 až 7.

Tabulka A

Příklad	Pevné látky v první vrstvě	Pevné látky ve druhé vrstvě	Gramáž g/m ²
2	2,6 g (70 %) Schuller 206 a 1,1 g (30 %) skel. vláken Schuller 210X	10,4 g (70 %) výše uved.amorf. SiO ₂ ; 2,2 g (15 %) obou skel.vláken Schuller 206 a 210X	Cíl. 200: 1.vrst. 40, 2.vrst.160
3	3,2 g (70 %) Schuller 206 a 1,4 g (30 %) skel. vláken Schuller 210X	16,2 g (70 %) výše uved.amorf. SiO ₂ ; 3,5 g (15 %) obou skel.vláken Schuller 206 a 210X	Cíl. 300: 1.vrst. 50, 2.vrst.250
4	2,6 g (70 %) Schuller 206 a 1,1 g (30 %) skel. vláken Schuller 210X	6,5 g (70 %) výše uved.amorf. SiO ₂ ; 2,8 g (30 %) skel.vláknů Schuller 206	Cíl. 140: 1.vrst. 40, 2.vrst.100
5	2,6 g (70 %) Schuller 206 a 1,1 g (30 %) skel. vláken Schuller 210X	13 g (70 %) výše uved.amorf. SiO ₂ ; 5,6 g (30 %) skel.vláken Schuller 206 a 210X	Cíl. 240: 1.vrst. 40, 2.vrst.200
6	2,6 g (70 %) Schuller 206 a 1,1 g (30 %) skel. vláken Schuller 210X	19,5 g (70 %) výše uved.amorf. SiO ₂ ; 8,4 g (30 %) skel.vláknů Schuller 206	Cíl. 300: 1.vrst. 40, 2.vrst.260
7	2,6 g (70 %) Schuller 206 a 1,1 g (30 %) skel. vláken Schuller 210X	20,7 g (70 %) výše uved.amorf. SiO ₂ ; 8,9 g (30 %) skel.vláknů Schuller 206	Cíl. 360: 1.vrst. 40, 2.vrst.320

Tabulka A-1

Příkl.	Rychlost kapání 60 min	Hmotn. vzorku	Kalibr ²	Pevnost v tahu (MD) kN/m	% tažnosti (MD)	Velikost pórů, μm
2	183 mm ¹	7,29 g ¹	0,92 ¹	0,48	2,52 ¹	15,0 ¹
3	178 mm	8,07 g	1170	0,67	3,73	20,5
4	58 mm	6,78 g	0,855	0,26	3,03	16,4
5	68 mm	6,34 g	1,334	0,30	1,64	15,6
6	45 mm	7,22 g	1,575	0,38	1,88	12,9
7	32 mm	8,80 g	1,896	0,55	1,88	14,9

¹ střední hodnota ze sedmi stanovení² tloušťka mm při tlaku 10,34 kPa

5 Tabulka B

Příklad	4	5	6	7
Cílová gramáž (g/m ²)	140	240	300	360
Změřená gramáž (g/m ²)	141,8	240,7	301,3	360,7
Kalibr (tloušťka mm při tlaku 10,34 kPa)	0,85	1,344	1,575	1,896
Pevnost v tahu, kN/m MD	0,27	0,30	0,38	0,55
CD	0,25	0,29	0,33	0,50
Tažnost % MD	1,78	1,64	1,88	1,88
CD	1,87	1,80	1,81	1,94
Coulter, μm min	3,401	2,889	2,633	2,505
max	16,37	15,55	12,93	14,45
střed	5,192	4,296	3,913	3,657
Knotový efekt, voda, s/10 mm	104	102	106	109
Absorbovaná voda, %	90,1	90,2	90,2	90,8

Tabulka C

Příklad	Pevné látky v 1. vrstvě	Pevné látky v 2. vrstvě	Gramáž g/m ²
8	3,2 g (70 %) Schuller 206 a 1,4 g (30 %) skel. vláken Schuller 210X	16,2 g (70 %) nefelin syenitu; 6,9 g (30 %) skel.vláken Schuller 206	Cíl. 300: 1.vrst. 50, 2.vrst.250
9	3,2 g (70 %) Schuller 206 a 1,4 g (30 %) skel. vláken Schuller 210X	16,2 g (70 %) nefelin syenitu; 3,45 g (15 %) obou skel.vláken Schuller 206 a 210X	Cíl. 300: 1.vrst. 50, 2.vrst.250
19	3,2 g (70 %) Schuller 206 a 1,4 g (30 %) skel. vláken Schuller 210X	16,2 g (70 %) nefelin syenitu; 6,9 g (30 %) skel.vlákn Schuller 210X	Cíl. 300: 1.vrst. 50, 2.vrst.250

5

Tabulka C-1

Příkl.	Rychlost kapání ¹ 60 min	Hmotn. vzorku ¹	Kalibr ²	Pevnost v tahu (MD) kN/m	% tažnosti (MD)	Velikost pórů, μm
8	104 mm	9,19 g	1,316	0,55	3,45	18,5
9	111 mm	-	1,063	0,39	4,34	20,5
10	-	-	1,353	0,19	4,57	20,0

¹ střední hodnoty² Tloušťka mm při tlaku 10,34 kPa

10

Nefelin syenit použitý ve výše popsaných příkladech 8, 9 a 10 je komerčně dostupný sodnodraselný hlinitokřemičitan. Má střední velikost částic měřenou přístrojem Sedigraph 2,4 μm a specifický povrch měřený metodou Fisher Sub-sieve 1,7 m²/g; typické hodnoty pro chemickou analýzu jsou následující:

15

SiO ₂	60,71 %
Al ₂ O ₃	22,92 %
Na ₂ O	10,78 %
K ₂ O	4,86 %

Obsah CaO, MgO, TiO₂ a Fe₂O₃ je vždy menší než 0,1 %.

- 5 Je zřejmé, že při provádění předkládaného vynálezu je možno používat i jiná inertní plnidla, než je oxid křemičitý a sodnodraselný hlinitokřemičitan ve formě prášků, jejichž použití se popisuje v předcházejících příkladech. Obecně by mělo být použité plnidlo inertní vůči reakcím probíhajícím v baterii a materiálům přítomným v baterii (viz patent Kilroy diskutovaný výše) a mělo by mít vhodnou velikost částic, s výhodou od 0,01 mm do 20 mm. Vhodná inertní plnidla
- 10 uváděná ve stavu techniky zahrnují křemelinu, oxid křemičitý, práškové sklo, rozsivkovou zeminu, jíl, wollastonit, pemzu a jiné přírodní a syntetické křemičitany. Částice by neměly obsahovat nečistoty jako je železo, hliník, zirkonium a jejich oxidy a jiné materiály, které nejsou inertní vůči reakcím probíhajícím v baterii nebo které reagují s kyselinami baterie a snižují její kapacitu.

15

Srovnávací příklad

- Pro účely porovnávání, ale ne podle předkládaného vynálezu, byl použit přístroj popsán
- 20 v příkladu 1 pro výrobu ručního archu plněného separátoru ze skleněných vláken z papíroviny složené z okyselené vody pH 2,5 a pevných látek složených ze 70 % hmotnostních z amorfního oxidu křemičitého použitého v příkladu 1 a 30 % hmotnostních skleněných vláken Schuller 206. Papírovina byla vlita do přístroje a odsáta přes síto za vytvoření papírové vrstvy na sítu, která by měla mít gramáž přibližně 250 g/m², jestliže by byly zachyceny všechny pevné látky přítomné
- 25 v kaši. Papírovina byla odsáta skrz síto za vytvoření papírové vrstvy a byla zahřáta v sušárně na přibližně 150 °C po dobu 30 minut. Ruční arch měl zajištěnou gramáž podstatně menší než 250 g/m², protože podstatná část amorfního oxidu křemičitého byla sítím otažena.

- Je zřejmé, že separátor podle předkládaného vynálezu může být vyráběn jiným způsobem, než
- 30 způsobem popsáním výše. Jak je ukázáno na obr. 4, papírenský stroj rotoformer je obecně označen jako 50 a obsahuje první nátokovou skříň 52 a druhou nátokovou skříň 54. Separátor podle předkládaného vynálezu může být vyráběn na takovém rotoformeru stejně jako na jiných vhodných papírenských strojích. Navíc může být ze třetí nátokové skříně ukládána třetí vrstva umístěná na povrchu první vláknité vrstvy a druhé vláknité vrstvy s obsahem oxidu křemičitého.
- 35 Dokonce i extrémně tenká třetí vrstva, například vrstva s gramáží menší než 20 g/m² je výhodou, protože minimalizuje možnost vypadávání oxidu křemičitého uloženého ve druhé vrstvě ze separátoru při manipulaci.

- Ačkoliv byl předkládaný vynález popsán pomocí konkrétních provedení, předpokládá se, že
- 40 změny a modifikace těchto provedení budou odborníkům v oboru zřejmé. Přiložené nároky mají být interpretovány jako pokrývající všechny takové změny a modifikace, jak spadají do rámce vynálezu.

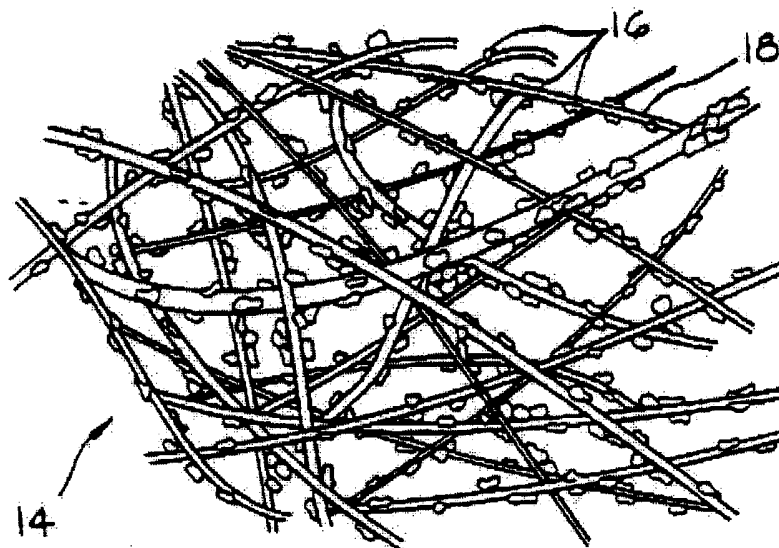
PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Vícevrstevný plochý materiál použitelný jako separátor v baterii typu VRLA, zahrnující rekombinantní baterie, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje první vrstvu (12) a druhou vrstvu (14), přičemž první vrstva (12) neobsahuje přidané pojivo a skládá se ze skleněných vláken (18) a druhá vrstva neobsahuje přidané pojivo a skládá se ze skleněných vláken (18) a
 - 10 částic (16) prášku křemičitého materiálu inertního vůči reakcím probíhajícím v baterii a k materiálům přítomným v bateriích, kdy prášek křemičitého materiálu má střední velikost částic (16) v rozmezí od 0,001 μm do 20 μm , která je menší než otvory v sítu papírenského stroje, a prášek křemičitého materiálu obsažený ve vícevrstevném plochém materiálu je retenátem papíroviny pro druhou vrstvu (14) zachyceným ve vícevrstevném plochém materiálu první
 - 15 vrstvou (12).
 2. Vícevrstevný plochý materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že první vrstva (12) má gramáž menší než 50 g/m^2 .
 - 20 3. Vícevrstevný plochý materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že navíc obsahuje třetí vrstvu, přičemž třetí vrstva je vytvořena uložení papíroviny pro třetí vrstvu neobsahující přidané pojivo, skládající se ze skleněných vláken, na první vrstvu (12) na sítu papírenského stroje.
 - 25 4. Vícevrstevný plochý materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že první vrstva (12) má minimální specifický povrch BET pro dusík alespoň 1,6 m^2/g .
 5. Vícevrstevný plochý materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že druhá vrstva (14) obsahuje alespoň 50 % hmotnostních prášku křemičitého materiálu ve formě částic (16).
 - 30 6. Vícevrstevný plochý materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že druhá vrstva (14) obsahuje alespoň 70 % hmotnostních prášku křemičitého materiálu ve formě částic (16).
 7. Vícevrstevný plochý materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že první vrstva (12) má minimální specifický povrch BET pro dusík alespoň 1,0 m^2/g .
 - 35 8. Vícevrstevný plochý materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že alespoň jedna z první vrstvy (12) a druhé vrstvy (14) obsahuje navíc až do 50 % hmotnostních organických vláken.
 - 40 9. Vícevrstevný plochý materiál podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že alespoň část organických vláken jsou vlákna dvousložková.
 10. Vícevrstevný plochý materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že navíc
 - 45 obsahuje třetí vrstvu vytvořenou uložení papíroviny pro třetí vrstvu neobsahující přidané pojivo, složené ze skelných vláken, na druhou vrstvu (14) a první vrstvu (12) na sítu papírenského stroje, přičemž třetí vrstva má gramáž menší než 20 g/m^2 .
 11. Způsob výroby vícevrstevného plochého materiálu podle některého z nároků 1 až 10,
 - 50 použitelného jako separátor v baterii typu VRLA, obsahujícího alespoň první vrstvu (12) a druhou vrstvu (14), **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje následující kroky:
vytvoří se první vrstva (12) ukládáním papíroviny pro první vrstvu neobsahující přidané pojivo, která se skládá ze skleněných vláken, na sítu papírenského stroje a

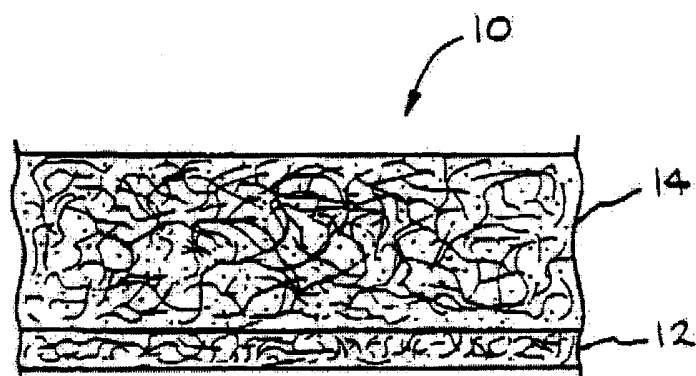
- vytvoří se druhá vrstva (14) ukládáním papíroviny pro druhou vrstvu neobsahující přidané pojivo, která se skládá ze skleněných vláken a prášku křemičitého materiálu, inertního vůči reakcím probíhajícím v baterii a k materiálům přítomným v bateriích, na první vrstvu (12) na sítu papírenského stroje, a
- 5 prášek obsažený v papírovině pro druhou vrstvu se z papíroviny odfiltruje první vrstvou (12) a zachytí se ve vícevrstevném plochém materiálu.

10

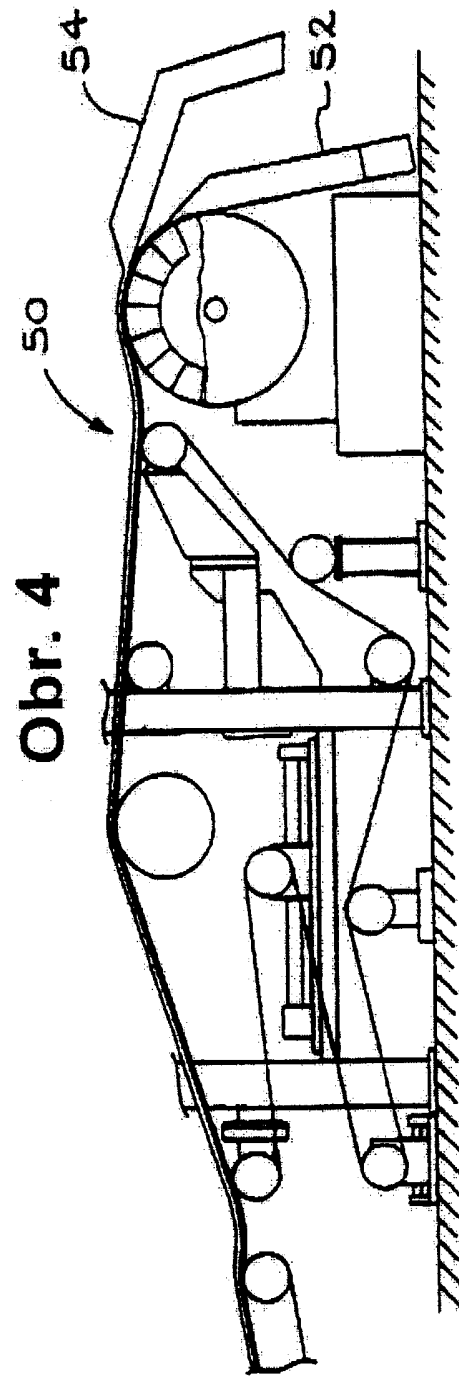
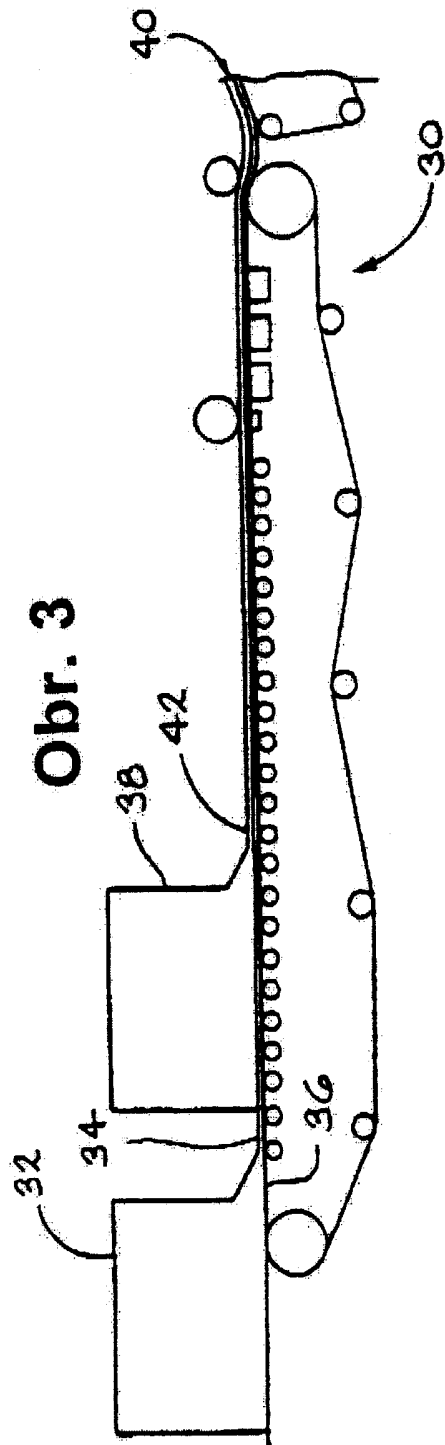
2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Konec dokumentu