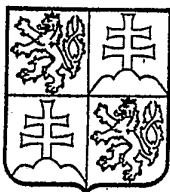


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 826

(11)

(13)

B1

(51)

Int. Cl.⁵
H 01 M 2/16

(21) PV 6890-88.B

(22) Přihlášeno 19 10 88

(40) Zveřejněno 13 06 90

(45) Vydáno 09 12 91

(75) Autor vynálezu

ČERNÝ JAROSLAV ing. CSc, SLANÝ,
EKERTOVÁ JANA, STOCHOV,
ŠMAKAL STANISLAV, SLANÝ,
JANALÍK BEDŘICH ing., TŘEBÍČ

(54)

Separátor zinkoburelového článku
a způsob jeho výroby

(57) Řešení se týká separátoru zinkoburelového článku, u něhož je chemická úprava přírodního škrobu a pojivé složky na bázi celulozy prováděna přímo v suspenzi vhodné pro nátěr základového separátorového papíru, jejíž složení poskytuje po vysušení separátor vhodný pro univerzální články určené pro rychlé i pomalé vybíjení. Separátor je tvořen papírovým nosičem a k němu přilehlou separační vrstvou obsahující škrob, látku na bázi celulozy a látky ovlivňující její chemické a mechanické vlastnosti. Chemická úprava škrobu a látky na bázi celulozy probíhá současně při síťovací chemické reakci s epichlorhydri-
nem.

Vynález se týká separátoru zinkoburelového článku sestaveného ze zinkové anody, burelové katody, vodného elektrolytu obsahujícího jako hlavní složky chlorid zinečnatý ZnCl_2 a chlorid amonný NH_4Cl , separátoru podle vynálezu a konstrukčních součástí zajišťujících uzavření, obal a kontakt článku s napěťovými vstupy elektrického spotřebiče.

Zinkoburelové články se obvykle sestavují tak, že se do zinkového kalíšku vloží separátor ve tvaru pravouhlého čtyřúhelníku, který vytvoří plášťovou separaci na vnitřní válcové ploše kalíšku, a v další operaci se vsune na dno kalíšku kruhový výstřižek separátoru s obvodovými sklady ve tvaru mělké misky, čímž se vytvoří dýnková separace článku. Do takto separátorem vyloženého kalíšku se lisuje katodová burelová směs, zalisuje se katodový uhlík a článek se opatřuje dalšími konstrukčními prvky pro jeho utěsnění a kontakt s napěťovými vývody elektrického spotřebiče.

Separátor zajišťuje elektrickou izolaci burelové katody od zinkové anody a současně umožňuje difuzi rozpuštěných složek elektrolytu k zinkové anodě a produktů vybíjecí reakce od anody do pórů burelové katody. Aby byla zajištěna rovnoměrná difuze složek elektrolytu a produktů reakce v celé stykové ploše anody a katody, opatřuje se obvykle základový separátorový papír s vysokou mechanickou pevností nátěrem vodné suspenze látek, které po vysušení vytvářejí na základovém papíru separační vrstvu. Tyto látky v článkovém elektrolytu bobtnají a tím vytvářejí v celé stykové ploše katody a anody iontově propustnou vrstvu. Nabobtnalá vrstva současně slouží jako zásobník elektrolytové vody, který je v kontaktu s anodou. Pro vytvoření separační vrstvy se používají například obilní mouka, různé druhy přírodních nebo chemicky upravených škrobů, jejichž přilnavost k papíru je zajištěna přidávkou látek na bázi celulózy, nebo podobných látek, které mají lepivý účinek a samy v článkovém elektrolytu bobtnají. Lze též použít iontoměnných pryskyřic a řady dalších látek, které lze obecně charakterizovat schopností bobtnat v článkovém elektrolytu a po celou dobu skladování a funkce článku vázat v separační vrstvě dostatečné množství elektrolytové vody. Kromě bobtnavých složek může separační vrstva obsahovat inhibitor vodíkové koroze zinku a další přísady zajišťující její vhodné vlastnosti jako například její elasticitu a schopnost vázat vzdušnou vlhkost pro zajištění vhodných mechanických vlastností separátoru při jeho stříhání a vsouvání do zinkového kalíšku. Jako inhibitor koroze lze použít například chlorid rtuťnatý HgCl_2 , oxid rtuťnatý HgO , kalomel Hg_2Cl_2 , fluorové deriváty polyetylenoxidu, hexadecylamin a další látky snižující vodíkovou korozi zinku. Pro vázání vzdušné vlhkosti se obvykle používají chlorid zinečnatý ZnCl_2 nebo chlorid hořečnatý MgCl_2 . Pro úpravu mechanických vlastností separátoru se dále používají změkčovadla nebo plniva.

Složení separační vrstvy se volí podle požadavků na elektrické parametry článku a podle složení článkového elektrolytu. Podle patentu USA č. 3756859 je pro články určené pro rychlé vybíjení s elektrolytem obsahujícím 35 % roztok chloridu zinečnatého použit separátor ze styrendivinylnbenzenové katexové pryskyřice s molárním obsahem divinylnbenzenu do 3 %. Podle patentu USA č. 3345215 je separační vrstva článku vytvořena srážením sodné soli karboxymethylcelulózy chloridem hořečnatým nebo srážením alginátu sodného chloridem zinečnatým. Patent USA č. 3018316 popisuje separátor s formaldehydem síťovaným polyakrylamidem. Patent USA č. 2500950 popisuje separátor z pšeničného škrobu síťovaného epichlorhydrinem nebo dichlorpentanem, patent USA č. 3892591 popisuje separátor z eterifikovaného škrobu vázaného na papír rozpustnou methylcelulózou v methylalkoholu.

Ve všech uvedených příkladech jsou vždy složky separační vrstvy předem chemickými postupy ve vodném prostředí preparovány nebo upraveny, vysušeny a poté opět převáděny do vodné suspenze vhodného složení, natírány na základový separační papír a po opětném sušení separátoru je tento použit pro sestavu článku. Složení separačních vrstev je obvykle úzce vázáno na požadovaný vybíjecí režim článku, což neodpovídá

současným požadavkům na články řady P podle normy IEC 86-2 z roku 1987 pro univerzální použití jednoho druhu článku pro spotřebiče s různými proudovými odběry.

Tyto nevýhody řeší separátor zinkoburelového článku podle vynálezu, složený z papírového nosiče a k němu přilehlé separační vrstvy obsahující škrob, látku na bázi celulózy a látky ovlivňující její chemické a mechanické vlastnosti. Podstata vynálezu spočívá v tom, že škrob a látka na bázi celulózy jsou společně síťovány epichlorhydrinem. Tento separátor lze vyrobit podle vynálezu tak, že škrob a látka na bázi celulózy se podrobí společné chemické síťovací reakci s epichlorhydrinem, a to přidáním epichlorhydrinu v množství 0,05 až 1 %, vztaheno na součet hmotností sušin škrobu a látky na bázi celulózy, přímo do separačního nátěru.

Chemicky neupravený přírodní škrob v článkovém elektrolytu obsahujícím chlorid amonný a chlorid zinečnatý bobtná v takovém rozsahu, že dochází k úplnému rozpadu škrobových zrn. Síťovací reakcí, to je vzájemným propojením polysacharidických řetězců epichlorhydrinem se vnitřní struktura škrobového zrna modifikuje tak, že dojde v článkovém elektrolytu k jeho nabobtnání, fyzikálně však zrna zůstávají zachována. Stupeň bobtnání lze řídit poměrem hmotnosti epichlorhydrinu na hmotnostní jednotku škrobu. Při síťování škrobu suspendovaného v prostředí nabobtnalé látky na bázi celulózy dochází vzhledem k chemické podobnosti této látky se škrobem k síťovací reakci i na jejích makromolekulách, což vede ke snížení její bobtnavosti s výsledným zachováním stabilní nabobtnalé separační vrstvy schopné vázat elektrolytovou vodu po celou dobu skladování a vybíjení článku. Bez použití síťovací reakce dochází v článkovém elektrolytu hydrolyzou škrobu k výraznému snížení viskozity separační vrstvy a k průniku produktů hydrolytické reakce do základového papíru, čímž je likvidována separační vrstva jako taková i její funkce jako zásobník elektrolytové vody.

Částice kopolymeru vinylacetát/akrylát dávají separační vrstvě pružnost nezbytnou při mechanickém vkládání separátoru do článku a současně přispívají po jejím nabobtnání v článkovém elektrolytu k získání tixotropních vlastností. Bez přítomnosti tohoto tixotropního plniva dochází při vybíjení článku vlivem osmotického tlaku ke zředování na anodě vznikajícího chloridu zinečnatého a k vytlačování nabobtnalé separační vrstvy mimo plochu styku anody s katodou, obvykle nad horní hranu nalisovaného katodového válečku v článku. Tím se opět ztrácí absorpční kapacita separační vrstvy pro elektrolytovou vodu.

Je výhodné, aby separační nátěr obsahoval suspenzní nebo rozpustné barvivo označující natřenou plochu papírového nosiče. Použité barvivo nesmí obsahovat kovy, které zvyšují vodíkovou korozi zinku.

Příklad 1

Do 488 litrů vody ohřáté na teplotu 70 až 75 °C se za míchání přidá 1,1 kg hydroxidu sodného NaOH a po jeho rozpuštění 58,5 kg methylcelulózy MH-50. Suspenze methylcelulózy se nechá volně chladnout, přičemž dochází k jejímu bobtnání. K 388 litrům vody se přidá za stálého míchání 40 kg vodné disperze kopolymeru vinylacetát/akrylát Adhecryl OT, dále 0,7 kg hydroxidu sodného NaOH a po jeho rozpuštění se přidá 2,1 litru epichlorhydrinu. Dále se po částech přidá 315 kg bramborového škrobu a suspenze se obarví 0,5 litru Spoloxylové červeně GL 12067. Suspenze škrobu se za stálého míchání ohřeje na teplotu 40 až 45 °C a pak se přečerpá do míchané suspenze methylcelulózy zchladlé na teplotu 40 až 45 °C. Škrob a methylcelulóza se nechá v alkalickém prostředí za míchání reagovat s epichlorhydrinem při teplotě 20 až 45 °C 15 až 20 hodin. Po této době se ve 30 litrech vody ohřáté na 40 až 50 °C rozpustí 5,8 kg chloridu sodného NaCl a 16 kg chloridu rtuťnatého HgCl₂, roztok se obarví 2 litry Spoloxylové červeně GL 12067 a pomalu se vmíchá do reakční směsi škrobu a methylcelulózy. Po úplné hmogenizaci separačního nátěru se tento natírá na separační podkladový kraft papír

v takové vrstvě, aby po usušení v proudu vzduchu maximálně 130 °C teplého byla hmotnost separační vrstvy 30 až 60 g na 1 m². Separální nátěr pro plášťový separátor se natírá na základový papír s gramáží 50 až 70 g na 1 m², separální nátěr pro dýnkový separátor se natírá na základový papír s gramáží 100 až 140 g na 1 m². Separátor je vhodný pro články určené pro rychlé i pomalé vybíjení.

Příklad 2

Separátor se připraví postupem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se použije 96 kg vodné disperze Adhecryl OT. Separátor vykazuje při vybíjení článku zvýšenou odolnost vůči vytlačování separační vrstvy nad katodu.

Příklad 3

Separátor se připraví postupem podle příkladu 1 nebo příkladu 2 s tím rozdílem, že místo hydroxidu sodného NaOH se použije ekvivalentní množství hydroxidu draselného KOH. Separátor je vhodný pro články určené pro rychlé i pomalé vybíjení.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Separátor zinkoburelového článku složený z papírového nosiče a k němu přilehlé separační vrstvy obsahující škrob, látku na bázi celulózy a látky ovlivňující její chemické a mechanické vlastnosti, vyznačující se tím, že škrob a látka na bázi celulózy jsou společně síťovány epichlorhydrinem.
2. Způsob výroby separátoru podle bodu 1, vysušením papírového nosiče jednostranně natřeného separačním nátěrem obsahujícím vodu, škrob nebo škrob síťovaný epichlorhydrinem, látku na bázi celulózy a látky ovlivňující chemické a mechanické vlastnosti separační vrstvy, vyznačený tím, že škrob a látka na bázi celulózy se podrobí společné chemické síťovací reakci s epichlorhydrinem, a to přidavkem epichlorhydrinu v množství 0,05 až 1 %, vztaženo na součet hmotností sušín škrobu a látky na bázi celulózy, přímo do separačního nátěru.