



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.10.1967 (P. 123 205)

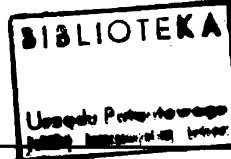
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.02.1971

Opis patentowy opublikowano: 10.09.1975

Kl. 21k⁹ 1/00

MKP H01m 1/00



Twórcy wynalazku: Erik G. Sundberg, Georg A. Campbell, Edward I. Doucette

Uprawniony z patentu: Aktiebolaget Tudor, Stockholm (Szwecja)

Sposób wytwarzania mikroporowatych przekładek oraz przekładka wykonana tym sposobem

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mikroporowatych przekładek, zwłaszcza do akumulatorów elektrycznych oraz przekładka wykonana tym sposobem.

Znanych jest wiele sposobów wytwarzania mikroporowatych przekładek z tworzyw sztucznych, zarówno wzmocnionych.

Przekładki wykonywane z porowatej masy celulozowej, na przykład z papieru, pokrytej tworzywem sztucznym lub z warstw materiału włóknistego, na przykład włókna szklanego posiadają jednak szereg wad i niedoskonałości, z których najbardziej wymowną jest ich zbyt mała porowatość, wywoływana tym, że materiał wzmocniający sam nie jest porowaty. Prowadzi to do niepożądanego wzrostu oporności wewnętrznej akumulatora. Przekładki te produkuje się metodą prasowania.

Inny znany sposób dotyczy wykonywania przekładki z tworzywa sztucznego nie wzmocnionego. Przeważnie wytwarza się je drogą mieszania sproszkowanego materiału termoplastycznego z materiałem porowatym lub wytwarzającym pory i rozpuszczalnikiem rozpuszczającym użyte tworzywo sztuczne. Po otrzymaniu ciastowatej masy formuje się ją w arkusze lub taśmy odpowiedniej grubości, drogą wytłaczania lub kalandrowania, czemu towarzyszy odparowanie rozpuszczalnika. Jeśli materiał wytwarzający pory jest sam porowaty, jak na przykład ziemia okrzemkowa, wówczas

2

czas arkusze lub taśmy wymagają jedynie przycięcia dożądanego formatu, aby mogły być użyte jako przekładki. Jednakże odparowanie rozpuszczalnika powoduje w ciastowatej masie tworzywa sztucznego powstawanie naprężeń, które z kolei mogą spowodować skurcz, a stąd zmniejszenie porowatości produktu. Z drugiej strony, jeśli materiał wytwarzający pory składa się z substancji rozpuszczalnej w wodzie, takiej jak sól nieorganiczna, względnie substancji organicznej, takiej jak cukier lub skrobia, to powinien on zostać wylugowany z arkusza, który po ekstrakcji jest następnie suszony.

Znany jest również sposób, w którym stosuje się wytwarzający pory w postaci soli nieorganicznej i skrobi. Jednakże przekładki, których porowatość została spowodowana składnikami następnie wylugowanymi lub wymytymi, zwykle także mają stosunkowo małą porowatość. Spowodowane to jest faktem, że podczas odparowywania rozpuszczalnika ze świeżo uformowanego arkusza, w tworzywie sztucznym powstają pierwotne naprężenia wewnętrzne, które z kolei zanikają podczas lugowania materiału wytwarzającego pory, gdyż arkusz kurczy się i zmniejsza objętość swoich porów.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wyżej wspomnianych wad znanych sposobów wytwarzania przekładek oraz wad samych przekładek.

Dla osiągnięcia tego celu postawiono sobie za

zadanie opracować sposób wytwarzania przekładek mikroporowatych do akumulatorów, który pozwalałby na otrzymanie podkładek o dużej porowatości mających znaczną elastyczność a jednocześnie wystarczająco sztywnych aby nadawały się do zmechanizowanego montażu akumulatorów, a z drugiej strony posiadających dużą trwałość i tanich w produkcji.

Okazało się nieoczekiwanie, że przez uniemożliwienie odparowania rozpuszczalnika bezpośrednio po uformowaniu arkusza i usunięciu go na drodze ekstrakcji uzyskuje się znacznie lepszy produkt końcowy.

Opierając się na tym stwierdzeniu opracowano sposób według wynalazku umożliwiający rozwiązanie postawionego zadania polegający na tym, że 1 część termoplastycznego tworzywa sztucznego miesza się z 1—15 częściami sproszkowanego, nieorganicznego porowatego ciała stałego oraz organicznym rozpuszczalnikiem tworzywa sztucznego dodawanym w ilości wystarczającej do utworzenia ciastowatej masy, formuje się z tej masy arkusz i bezpośrednio po uformowaniu, nie dopuszczając do znaczącego odparowania rozpuszczalnika, wprowadza się arkusz do kąpieli wykazującej zdolności ekstrahowania tego rozpuszczalnika, ale obojętnej w stosunku do zastosowanego tworzywa sztucznego i nieorganicznego materiału porowatego, a po wyekstrahowaniu rozpuszczalnika odprowadza się arkusz z kąpieli.

Korzystnie jest według wynalazku zmieszana masę przed uformowaniem arkusza podgrzać do temperatury 50—80°. Ekstrakcję rozpuszczalnika prowadzi się korzystnie w temperaturze co najmniej o 5°C wyższej od temperatury formowania arkusza.

Jako termoplastyczne tworzywo sztuczne stosuje się najkorzystniej żywicę winylową, polietylen, polipropylen lub polistyren.

Jako ciecz ekstrakcyjną do usuwania rozpuszczalnika stosuje się najkorzystniej mieszaninę wody i alkanoli od C₁ do C₃, a jako nieorganiczne ciało mikroporowate najlepiej stosować hydrożel krzemionkowy lub ziemię okrzemkową.

Przedmiotem wynalazku jest również przekładka mikroporowata do akumulatora wykonana sposobem według wynalazku.

Przekładka ta jest wykonana z mikroporowatego arkusza zawierającego termoplastyczne tworzywo sztuczne oraz nieorganiczne porowate ciało stałe w ilości co najmniej pięciokrotnie większej od ilości tworzywa termoplastycznego.

Podstawową zaletą sposobu według wynalazku jest fakt, że na skutek niedopuszczenia do odparowania rozpuszczalnika i usuwanie go na drodze ekstrakcji znacznie zmniejsza się skurcz materiału i w związku z tym wzrasta jego porowatość.

Materiałami niezbędnymi do zrealizowania sposobu według wynalazku są: drobno sproszkowana żywica termoplastyczna, na przykład żywcowaty polichlorek winylu, porowaty wypełniacz, taki jak hydrożel krzemionkowy o zawartości wody — 80% oraz rozpuszczalnik żywicy, na przykład cykloheksanon. Zamiast polichloru winylu można użyć innych podobnych elastycznych żywic termopla-

stycznych lub polimerów składających się z nienasyconych monomerów z wiązaniami etylenowymi, na przykład kopolimerów o składzie 85—97% chlorku winylu i odpowiednio 15—3% octanu winylu, chlorku poliwinylu, polistyrenu lub kopolimerów styrenowych, polietylenu, polipropylenu itp.

Żywica termoplastyczna powinna być oczywiście takim materiałem, który po pierwsze może być łatwo ukształtowany drogą wytłaczania lub kalandrowania w stanie podgrzanym i który zachowuje nadany kształt po schłodzeniu do temperatury występującej normalnie w akumulatorach elektrycznych; po drugie jest w warunkach zamierzonego użytkowania stabilny chemicznie, to znaczy nie powinien być atakowany przez kwas akumulatorowy lub produkty reakcji mogących zachodzić w ogniwie akumulatora oraz nie powinien ulegać rozkładowi termicznemu lub stawać się nadmiernie kruchym w temperaturach, w których mają być używane i mają pracować akumulatory, i po trzecie materiał winien dawać się przeprowadzać w plastyczną ciastowatą masę lub plastizol, drogą zmieszania z odpowiednim rozpuszczalnikiem. Korzystne jest używanie żywicy w postaci proszku lub drobnych ziaren. O ile gdzie potrzeba do mieszanki może być dodany w typowych proporcjach, na przykład około 1/2 do 2 części na jedną część żywicy termoplastycznej, środek barwiący lub wypełniacz, taki jak sadza.

Zamiast żelu krzemionkowego można użyć w podobny sposób innych nieorganicznych materiałów porowatych w formie sproszkowanej, takich jak ziemia okrzemkowa, aktywowany tlenek glinowy itp. Odpowiednimi materiałami tego typu są materiały zdolne do równomiernego absorbowania stosunkowo dużej ilości wody, na przykład 50 — 100% w przeliczeniu na wagę suchego ciała stałego. Na jedną część żywicy termoplastycznej można użyć 1 — 15, zwykle 5 — 12 części wagiowych wypełniacza porowatego. Szczególnie odpowiednim materiałem jest hydrożel krzemionkowy zawierający 70 — 75% zaadsorbowanej wody. O ile zawartość wody w wypełniaczu jest mała, często korzystnie jest dawać 12 części wypełniacza na 1 część żywicy.

Wybór optymalnej ilości rozpuszczalnika zależy od rodzaju użytej żywicy. Na przykład w przypadku polimerów chlorku winylu dogodne jest użycie, jako rozpuszczalników, ketonów — na przykład cykloheksanonu, metyloetyloketanu lub foronu. Przy użyciu polistyrenu rozpuszczalnikiem może być węglowodór aromatyczny, taki jak benzen lub ksylen, chlorowany węglowodór, taki jak metylochloroform, albo ester, taki jak octan etylu. Żywice poliolefinowe mogą być rozpuszczane lub solwatowane za pomocą rozpuszczalników typu benzenu.

Co do rodzaju i ilości używanego rozpuszczalnika nie stawia się żadnych szczególnych wymagań za wyjątkiem tego, że powinien on dawać podczas mieszania z żywicą i wypełniaczem lub wypełniaczami ciastowatą masę o konsystencji odpowiedniej dla formowania lub wytłaczania cien-

kich arkuszy. Ponadto, ponieważ rozpuszczalnik powinien być ostatecznie usunięty z uformowanego arkusza, przy jednoczesnym zachowaniu możliwie najmniejszych strat przez odparowanie, pożądane jest, aby był on stosunkowo mało lotny, na przykład miał temperaturę wrzenia co najmniej 120°C i dawał się stosunkowo łatwo usuwać za pomocą wody lub innego względnie niedrogiego i względnie lotnego wtórnego rozpuszczalnika, który ma tę właściwość, że nie powoduje znacznego solwowania użytej żywicy lub wypełniacza.

W celu ułatwienia ekstrakcji pierwszego rozpuszczalnika z arkusza tworzywa sztucznego, można dodać do mieszanej ciastowatej masy na przykład 0,001—0,1 części środka zwilżającego na 1 część żywicy termoplastycznej. Można używać emulgatorów kationitowych lub anionitowych, jednakże środki niejonowe, takie jak sulfonowany kwas oleinowy, dają szczególnie wyraźne skrócenie ekstrakcji. Kiedy pierwszy rozpuszczalnik jest ketonem, jego ekstrakcję można ułatwić przez dodanie w niewielkiej proporcji do wody używanej jako medium ekstrahujące, alkoholu z grupy C₁—C₃, takiego jak metanol, etanol lub alkohol izopropylowy. O ile pierwszy rozpuszczalnik jest węglowodorem aromatycznym lub estrem, dogodnym medium ekstrahującym jest etanol.

Podczas wytlaczania ciastowatej masy o żądanej postaci takiej jak arkusz, ważnym jest, aby ten ostatni był przeprowadzany do medium ekstrahującego w takich warunkach, aby przed zanurzeniem do medium ekstrahującego nie odparowywała z niego znaczniejsza ilość rozpuszczalnika pierwotnego.

W stadium ekstrakcji pożądane jest utrzymywanie temperatury medium ekstrahującego co najmniej prawie takiej samej, a raczej wyższej od maksymalnej temperatury występującej w poprzedzających stadiach formowania i kształtowania ciastowatej masy. Na przykład jeśli temperaturę mieszaniny w stadium formowania wymienionej masy podnosi się od temperatury pokojowej do temperatury 50 czy 70°C, a masa w celu otrzymania arkusza, jest wytłaczana lub kalandrowana w mniej więcej tej samej temperaturze, to pożądane jest utrzymanie cieczy ekstrahującej w temperaturze o około 5—30°C wyższej od pierwszej temperatury, a poniżej temperatury wrzenia cieczy ekstrahującej, na przykład na wysokości 75—80°C. Oczywiście, jeśli temperatura ta jest bliska temperaturze mięknięcia użytej żywicy, celowym jest, dla zapobieżenia niepożądanego deformacji, podtrzymywanie arkusza tworzywa sztucznego w kąpeli ekstrakcyjnej za pomocą odpowiedniego podkładu, takiego jak taśma przenośnika.

Przez utrzymywanie kąpeli ekstrahującej w tak podwyższonej temperaturze, naprężenia powstałe uprzednio w arkuszu zanikają, a zawarty w nim rozpuszczalnik pierwotny jest zastępowany przez rozpuszczalnik wtórny bez wywoływania jakichkolwiek nowych naprężeń, przez co skurcz zmniejszany jest do minimum, a końcowa porowatość przybiera wielkość maksymalną. Należy rozumieć, że zależnie od ilości rozpuszczalnika żywica termo-

plastyczna, używana do formowania arkusza, pęcznieje podczas solwatowania jej w rozpuszczalniku — celem utworzenia ciastowatej masy — do objętości kilkakrotnie większej od jej objętości w stanie suchym, a w wytwarzanym z masy arkusza powstają duże naprężenia nie tylko podczas formowania mechanicznego, ale także podczas odparowywania lub usuwania z niej w inny sposób rozpuszczalnika. Naprężenia te powodują niepożądane skurczenia się arkusza, przez co zmniejsza się jego porowatość.

Wynalazek umożliwia zachowanie porowatości, ponieważ podczas ekstrahowania z arkuszy tworzywa sztucznego rozpuszczalnika pierwotnego, rozpuszczalnik w arkuszu zastępuje się cieczą ekstrahującą. Stąd, usunięcie rozpuszczalnika pierwotnego nie powoduje powstania wolnych przestrzeni lub porów dających możliwość skurczenia się pozbawionemu rozpuszczalnika tworzywu sztucznemu.

Podczas przygotowania ciastowatej masy najdogodniej jest mieszać proszkowatą żywicę z porowatym wypełniaczem w mieszalniku suchym. Tak na przykład można zmieszać 1 część polichlorku winylu z 10—12 częściami hydrożelu krzemionkowego zawierającego 70—75% wody. Po otrzymaniu homogenicznej, proszkowatej mieszaniny dodaje się rozpuszczalnik żywicy, na przykład cykloheksanon, gdy używa się polichlorku winylu w ilości wystarczającej dla utworzenia dającej się ugniać, spójnej, ciastowatej masy, pozwalającej się formować w arkusze o żądanej grubości na przykład 0,3—1,5 mm najczęściej 0,6—0,7 mm, drogą wytłaczania, kalandrowania lub inną odpowiednią metodą.

Otrzymany arkusz wprowadza się następnie do cieczy ekstrahującej, która posiada własność ekstrahowania rozpuszczalnika pierwotnego z uformowanego wyrobu i która zastępuje wymieniony rozpuszczalnik w arkuszu bez dostrzegalnego spulchniania zawartej w nim żywicy. Po niemal całkowitym wyekstrahowaniu rozpuszczalnika pierwotnego z arkusza, usuwa się z niego ciecz ekstrahującą, najlepiej drogą suszenia, przed pocięciem go na części o żądanych wymiarach i kształtach.

Przykład. 1 część sproszkowanej żywicy polichlorowinylowej miesza się na sucho z 12 częściami żelu krzemionkowego, o zawartości 70% wody, do momentu, gdy mieszanina stanie się jednorodna, po czym dodaje się 1 część cykloheksanonu na każdą część polichlorku winylu i 1/4 część cykloheksanu na każdą część żelu krzemionkowego. Ponieważ cykloheksanon rozpuszcza się w wodzie, stosunek polichlorku winylu do cykloheksanonu uległby niekorzystnemu przesunięciu, gdyby przy obliczaniu zapotrzebowania rozpuszczalnika nie uwzględnąć zawartości wody w żelu krzemionkowym. Tak więc w tym przypadku dodaje się ogółem 4 części cykloheksanonu do suchej mieszaniny żywicy i żelu krzemionkowego.

Przy przygotowaniu suchej mieszaniny zaleca się przesiać sproszkowaną żywicę, celem usunięcia z niej większych cząstek. Przesiewanie wyko-

nuje się na przykład przez sito 100 mesh, to jest o otworach szerokości 0,15 mm, bezpośrednio do mieszalnika, po czym przez takie samo sito przesiewa się żel krzemionkowy, także bezpośrednio do mieszalnika, w którym otrzymuje się jednolitą mieszaninę. Następnie dodaje się 4 części cykloheksanonu i prowadzi w dalszym ciągu mieszanie w temperaturze pokojowej w ciągu 3—10 minut lub do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Z kolei, ciągle mieszając, podnosi się stopniowo temperaturę do 70°C i po osiągnięciu jej prowadzi mieszanie w ciągu dodatkowych 5 minut aż do otrzymania zupełnie jednolitej ciastowatej masy. Po tym ciepłą masę wytłacza się w zwykły sposób celem uformowania płaskiej taśmy lub arkusza, w przybliżeniu o grubości 0,6—0,7 mm i żądanej szerokości na przykład 25 cm.

Natychmiast po uformowaniu taśmę wprowadza się do wodnej kąpieli ekstrahującej. Najważniejsze jest przy tym, aby znacznie większa ilość rozpuszczalnika nie wyparowała z taśmy w okresie czasu pomiędzy jej uformowaniem, a wprowadzeniem jej do kąpieli ekstrahującej. Temperatura tej kąpieli winna być najlepiej utrzymana trochę powyżej wartości maksymalnej temperatury, w której taśma tworzywa sztucznego była mieszana bądź wytłaczana, na przykład temperatura kąpieli winna zawierać się w granicach 75—80°C.

Zawartość rozpuszczalnika w kąpieli ekstrahującej najlepiej jest utrzymywać na możliwie najniższym poziomie za pomocą znanych metod, na przykład drogą okresowej destylacji kąpieli ekstrahującej lub przez ciągłe odprowadzanie jej części do kolumny destylacyjnej i zwracanie wody do kąpieli po usunięciu z niej rozpuszczalnika organicznego. Po częściowym pozbawieniu taśmy rozpuszczalnika, suszy się ją w odpowiedni sposób, na przykład w strumieniu ciepłego powietrza. Przy grubości taśmy wynoszącej 0,6—0,7 mm, niemal całkowite wyekstrahowanie rozpuszczalnika organicznego osiąga się w wodzie w ciągu 35—40 minut i temperaturze kąpieli równej 80°C. Dodatek 20% etanolu do kąpieli wodnej skraca czas ekstrakcji cykloheksanonu o około 25% w porównaniu do czasu ekstrakcji za pomocą samej wody.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mikroporowatych przekładek, zwłaszcza do akumulatorów elektrycznych, z mieszaniny termoplastycznego tworzywa sztucznego, nieorganicznego materiału porowatego i rozpuszczalnika tworzywa sztucznego, **znamienny tym**, że 1 część termoplastycznego tworzywa sztucznego miesza się z 1—15 częściami sproszkowanego nieorganicznego porowatego ciała stałego oraz z organicznym rozpuszczalnikiem tworzywa sztucznego dodawanym w ilości wystarczającej dla utworzenia ciastowatej masy, formuje się z tej masy arkusz i bezpośrednio po uformowaniu, nie dopuszczając do znacznie większego odparowania rozpuszczalnika wprowadza się arkusz do kąpieli ekstrakcyjnej, wykazującej zdolności ekstrahowania tego rozpuszczalnika i obojętnej w stosunku do zastosowanego tworzywa sztucznego i nieorganicznego ciała porowatego, a po wyekstrahowaniu rozpuszczalnika wyprowadza się arkusz z kąpieli ekstrakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako tworzywo sztuczne stosuje się żywicę winylową w ilości 1 część żywicy na 5—15 części nieorganicznego ciała porowatego, a otrzymaną po zmieszaniu z rozpuszczalnikiem ciastowatą masę podgrzewa się do temperatury w granicach 50—80°C, formuje i po wyekstrahowaniu rozpuszczalnika suszy się i tnije.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako tworzywo sztuczne stosuje się polietylen, polipropylen lub polistyren.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, **znamienny tym**, że temperaturę kąpieli ekstrakcyjnej utrzymuje się przynajmniej przez część całkowitego czasu ekstrahowania o co najmniej 5°C większą od temperatury formowania arkusza.

5. Sposób według zastrz. 1 do 4, **znamienny tym**, że jako kąpiel ekstrakcyjną stosuje się mieszaninę wody i alkoholi od C₁ do C₃.

6. Sposób według zastrz. 1 do 5, **znamienny tym**, że jako stałe ciało mikroporowate stosuje się hydrożel krzemionkowy lub ziemię okrzemkową.

7. Przekładka porowata do akumulatorów elektrycznych wykonana sposobem według zastrz. 1 do 6, **znamienna tym**, że jest wykonana z mikroporowatego arkusza zawierającego termoplastyczne tworzywo sztuczne oraz nieorganiczne porowate ciało stałe w ilości co najmniej pięciokrotnie większej od ilości tworzywa termoplastycznego.

8. Przekładka według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako tworzywo sztuczne zawiera polichlorek winylu, a jako porowate ciało stałe hydrożel krzemionkowy zawierający około 70—75% zaadsorbowanej wody.