

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 125

Patent dodatkowy
do patentu _____

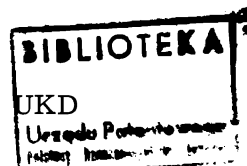
Zgłoszono: 22.XII.1969 (P 137 732)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.III.1973

Kl. 21k⁹,39/02

MKP H01m 39/02



Współtwórcy wynalazku: Ludomiła Słowińska, Szczepan Eugeniusz
Słowiński, Ryszard Kozłowski, Jerzy Rotnicki,
Krzysztof Twardowski

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw
Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania mikroporowatych separatorów do akumulatorów kwasowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mikroporowatych separatorów z tworzyw sztucznych do akumulatorów kwasowych przy użyciu monodispersyjnego pod względem granulacji i mikrokryształicznego poroforu nieorganicznego.

Separatory mikroporowate o wysokiej porowatości rzędu 80—90%, niskim oporze elektrycznym i małej średnicy porów rzędu 2 mikrony mogą być stosowane we wszystkich typach akumulatorów kwasowych. Ze względu jednak na wysoką cenę, która jest wynikiem skomplikowanego procesu technologicznego, znajdują zastosowanie przeważnie w akumulatorach trakcyjnych i specjalnych.

Znany jest sposób wytwarzania separatorów przez żelowanie plastyfikowanego polichlorku winylu cykloheksanonem, przy czym poroforem jest mielony mocznik i mielony siarczan sodu. W praktyce produkcyjnej oprócz mocznika — zamiast siarczanu sodowego, który wymaga skomplikowanych urządzeń mielących i odsiewających — stosuje się sodę amoniakalną, której rozdrobnienie wynosi od 3 do 60 mikronów, z dużą przewagą ziarn większych od 10 mikronów. Taka wielkość i nierównomierność ziarna jest zbyt duża aby uzyskać separator o dobrych właściwościach.

Jest również znany i przemysłowo od niedawna wykorzystywany sposób, w którym środkiem porującym jest mielony siarczan amonowy, o stopniu przemiału ziarna rzędu 10 mikronów. Separato-

2

tory otrzymane tym sposobem posiadają niekorzystny rozkład porów, a sam proces technologiczny, mimo regeneracji poroforu i rozpuszczalnika jest bardzo nieekonomiczny.

Ogólnie wiadomo, że dla otrzymania dobrych separatorów należy stosować porofor o bardzo dużym stopniu rozdrobnienia, najlepiej o średnicy ziarna 2—3 mikrony oraz o dużej równomierności ziarna. Tak duże jednak rozdrobnienie środka porotwórczego jest bardzo trudne do uzyskania i zmusza producentów do stosowania specjalnych młynów mielących i drogich urządzeń segregujących. Pomimo tych zabezpieczeń separatory wytworzone na mielonych poroforach posiadają zawsze duże pory i cechuje je znaczny rozrzut od 1 do 20 mikronów.

W praktyce jedyną znaną metodą otrzymywania dobrych separatorów o wielkości por rzędu 10 mikronów i dużej ich równomierności jest metoda polegająca na żelowaniu polichlorku winylu izoforonem przy współudziale skrobi jako poroforu. Skrobia odznacza się jak wiadomo bardzo równomiernym ziarnem o kształcie sferycznym i wielkości około 5 mikronów. Wadą tej znanej metody jest jednak to, że wypłukanie skrobi z pozbawionej rozpuszczalnika taśmy poroforu jest zabiegiem bardzo trudnym wymagającym około 3 godzin czasu, co praktycznie uniemożliwia prowadzenie tego procesu w sposób ciągły. Skrobię przy jej usuwaniu poddaje się najpierw spęcznieniu przez goto-

wanie w wodzie, następnie kwaśnej hydrolizie i ostatecznie wymywa się ją pod postacią dekstryn i monocukrów. Celem wynalazku jest wyeliminowanie niedogodności występujących przy wyżej opisanych znanych sposobach.

Cel ten według wynalazku osiągnięto dzięki temu, że w procesie wytwarzania separatorów jako porofor stosuje się sole, z których usunięto całkowicie lub częściowo wodę krystalizacyjną bez ich stopienia, korzystnie przez suszenie powietrzem. Stwierdzono bowiem, że jedynie tak preparowane sole posiadają ziarno o strukturze monodispersyjnej, którego średnica wynosi 2 ± 1 mikronów.

Porofor stosowany w sposobie według wynalazku można na przykład otrzymać przez zachowawcze odparowanie wody krystalizacyjnej z dziesięciowodnych hydratów siarczanu, fosforanu lub węglanu sodowego. Odparowanie przeprowadzić można na powietrzu w temperaturze około 30°C . W tych warunkach krystaliczny dziesięciowodny siarczan lub węglan sodowy rozpada się bez stopienia na monodispersyjny mikrokryształiczny proszek. Proszek taki można stosować jako porofor bez dalszej obróbki mechanicznej.

Przykład I. Polichlorek winylu z dodatkiem sadzy zmieszano z 93% wagowymi poroforu otrzymanego przez odparowanie wody krystalizacyjnej z dziesięciowodnego siarczanu sodowego w strumieniu podgrzanego powietrza. Podczas suszenia temperatura siarczanu sodowego nie przekroczyła 32°C . Do tak uzyskanej mieszanki dodano 19% wagowych cykloheksanonu i żelowano w temperaturze 20°C w ciągu 100 minut.

Uzyskaną plastyczną masę wprowadzono do wytłaczarki i formowano na taśmę separatorową, którą skierowano do suszarki, gdzie odparowano rozpuszczalnik w ciągu 12 minut w temperaturze 140°C . Taśmę tę prowadzono do pojemnika przepływowego z wodą o temperaturze 80°C , gdzie w czasie około 20 minut nastąpiło całkowite wymycie poroforu. Tak uzyskaną taśmę nasycano mersolanem sodu jako środkiem powierzchniowo czynnym, po czym suszono ją strumieniem powietrza o temperaturze $75\text{--}80^{\circ}\text{C}$ i cięto na arkusze uzyskując gotowe separatory o porowatości 90% i o wielkości por 1—2 mikronów.

Przykład II. Polichlorek winylu zmieszano z 88% wagowymi poroforu otrzymanego przez odparowanie wody krystalizacyjnej z mieszaniny składającej się wagowo z 50% dziesięciowodnego węglanu sodowego i 50% dziesięciowodnego fosforanu sodowego. Do tak uzyskanej mieszaniny dodano sadzy dla zabarwienia i 20% wagowych izoforonu

i żelowano w temperaturze 80°C przez czas 70 minut. Plastyczną masę wytłaczano na wstęgę separatorową, którą następnie przeprowadzono w sposób ciągły przez suszarnię. Proces suszenia trwał 20 minut w temperaturze 150°C .

Wychodzącą z suszarni wstęgę przeprowadzono przeciwprądowo przez kąpiel z gorącą wodą o temperaturze 90°C . Wilgotną taśmę nasycano arylosulfonianem sodowym jako środkiem powierzchniowo czynnym, wysuszono i pocięto. Uzyskano separator porowatości 83% i wielkości por 1—3 mikrony. Opór elektryczny takiego separatora wynosił 0,26 omów na cm^2 .

Przykład III. Chlorowany polichlorek winylu zmieszano z 90% wagowymi poroforu otrzymanego przez zachowawcze odparowanie dziesięciowodnych hydratów siarczanu, fosforanu lub węglanu sodowego. Do tak uzyskanej mieszaniny dodano 20% wagowych acetonu w stosunku do mieszaniny i żelowano w temperaturze pokojowej przez czas 60 minut.

Uzyskaną masę uformowano na wstęgę separatorową, z której następnie odprowadzono rozpuszczalnik przez wypłukanie w wodzie. Pozbawioną acetonu taśmę separatorową wprowadzono do płuczki z gorącą wodą, gdzie w czasie 25 minut nastąpiło całkowite wymycie poroforu węglanowego.

Wilgotną wstęgę nasycano 0,05% roztworem soli sodowej siarczanu laurynowego, jako środkiem powierzchniowo czynnym, wysuszono i pocięto. Uzyskano białe separatory o porowatości 85% i wielkości por 1—3 mikrony.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mikroporowatych separatorów do akumulatorów kwasowych przy użyciu monodispersyjnego pod względem granulacji i mikrokryształicznego poroforu nieorganicznego, **znamienny tym**, że jako porofor stosuje się sole, z których usuwa się całkowicie lub częściowo wodę krystalizacyjną bez ich stopienia, korzystnie przez suszenie powietrzem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako porofor stosuje się produkt otrzymany przez zachowawcze odparowanie wody krystalizacyjnej z dziesięciowodnych hydratów siarczanu sodowego, fosforanu sodowego lub węglanu sodowego albo ich mieszanin.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że suszenie poroforu przeprowadza się na powietrzu w temperaturze około 30°C .