

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 810285 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 810285

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
H01M

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 02.02.1981

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 02.02.1981

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 05.08.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

04.02.1980 US 06/117,906

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Johns-Manville Corporation, Ken-Caryl Ranch, Denver, Colo. 80217, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Gross, Stephen Edward, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Scheffel, Norman Bach, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Forssén & Salomaa Oy, Lautatarhankatu 8 B, 00580 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Parannetun vetolujuuden omaava akkukennon levyn erotin ylipurettua lyijyhappoakkua varten.

Avskiljare med förbättrad draghållfasthet för skiva i ackumulatorcell för överlagdade blysyra- ackumulator.

Parannetun vetolujuuden omaava akkukennon levyn erotin
ylipurettua lyijy/happoakkua varten
Avskiljare med förbättrad draghållfasthet för skiva i ackumulatorcell
för överlagdade blysyraackumulator

Keksinnön kohteena ovat lyijy/happoakut. Etenkin keksinnön kohteena
ovat tällaisten akkujen akkukennon levyjen erottimet.

Viime aikoina on tuotu markkinoille tehokkaita, huoltovapaita, uudelle-
5 leen varattavia, suljettuja lyijy/happoakkuja, joissa käytetään "ylipurettua elektrolyyttiä". Tämän tyyppisiä, eri muotoisia akkuja on esitetty useissa patenteissa, etenkin US-patentissa 3,862,861. Tällaisissa akuissa käytetään yleensä erottimina materiaaleja, kuten kumia, polyvinyylidikloridia, polyolefiineja, fenolihartsilla impregnoitua paperia tai mieluummin lasikuitupaperia, joka on tehty kutomattomista,
10 lyhyistä katkoituista lasikuiduista, jotka ovat läpimitaltaan mikrokuituja. Vaikkakin nämä akut ovat käyttökelpoisia hyvin monilla käyttöalueilla, ne ovat kovin rajoitettuja käytännön kokoihin, joita voidaan kaupallisesti käyttää, koska näiden akkujen kustannukset ovat korkeat
15 energiatiheyden yksikköä kohden. Siten, vaikka yleiset C,D, "oluttölkki"- ja vastaavan kokoiset kennot ovat käytännöllisiä joihinkin tarkoituksiin kaupallisesti, suuremmat koot, kuten tyyppilliset auton akun koot, ovat aivan liian kalliita kaupalliseen käyttöön. Samoin jopa pienempien akkujen korkeat yksikkötiheyden kustannukset ovat rajoittaneet
20 tämän tyyppiset akut erittäin arvokkaisiin loppukulutustarkoituksiin, kuten avaruusaluksiin ja hätävarusteisiin, ja näin nämä akut on jätetty täysin pois tavanomaisilta kulutuskäyttöalueilta, kuten salamavaloissa, radioissa tms.

25 Tämän tyyppisissä akuissa hyvin suuri osa akkumateriaalin kustannuksista tulee erottimen osalle. Parhaimpina pidetyt mikrokuituiset lasikuitupaperierottimet ovat erittäin kalliita. Viime aikoina kuitenkin kaikki yritykset materiaalikustannusten alentamiseksi ovat johtaneet akkurakenteisiin, joissa on huomattavasti heikommat sähköiset ominaisuudet.

30

Tällainen kustannuksiltaan pieni erittäin tehokas akkukennon levyn erottimen koostumus ylipurettuja akkuja varten on esitetty US-patentti-hakemuksessa n:o 06/039,708 (jätetty 17.5.1979). Tämä akkukennon levyn erotinkoostumus sisältää seoksen, jossa on 30-80 paino-% paisutettua perliittiä ja 20-70 paino-% lasikuituja, jolloin lasikuitujen läpimitta on n. 0,3-1,0 mikrometriä ja perliitin hiukkaskoko on n. 3 - n. 100 mikrometriä. Näiden koostumusten sähköiset suoritusominaisuudet on havaittu erittäin sopiviksi käytettäväksi ylipuretuissa lyijy/happoakuissa.

10

Tutkimukset perliitti/lasikuituerotinkoostumuksilla ja niistä tehdyillä erottimilla ovat osoittaneet kuitenkin erään merkittävän ongelman. Joissakin akun valmistusmenetelmissä erotin on pitkän paperisuikaleen muodossa, joka käämitään spiraalimaisesti sähkölevymateriaalin kanssa sylinterimäisten akkujen muodostamiseksi. Tyypillinen tällainen akkurakenne on esitetty edellä mainitussa US-patentissa 3,862,861. Käämintä tällaisten akkujen muodostamiseksi suoritetaan korkealla nopeudella ja korkeissa vetokuormituksissa. Joissakin tapauksissa käytettäessä perliitti/lasikuitupaperisuikaleita paperit eivät ole pystyneet kestä-
mään niin korkeaa vetokuormitusta ja ne ovat repeytyneet rikki. Kun näin tapahtuu, on käämintä tietenkin keskeytettävä ja paperirepeämä korjattava.

15

20

Tästä syystä olisi erittäin toivottavaa saada aikaan erotinmateriaali, jolla on samat sähköiset suoritusominaisuudet ja pienet kustannukset, kuin tekniikan tason papereissa, mutta joissa olisi kuitenkin parempi vetolujuus, joka mahdollistaisi sen, että paperi voidaan käämiä nopeasti sylinterimäisen akun muotoon ilman, että paperi repeäisi merkittävästi.

25

30

Keksinnön kohteena on parannettu koostumus käytettäväksi erottimena ylipuretuissa lyijy/happoakuissa, mikä koostumus sisältää seoksen, jossa on 15-75 paino-% paisutettua perliittiä, jolloin perliitin hiukkaskoko on n. 30 - n. 100 mikrometriä, 20-70 paino-% lasikuituja, jolloin lasikuitujen läpimitta on n. 0,3-1,0 mikrometriä, ja 5-20 paino-% olennaisesti happoon liukenemattomia kestopuovikuituja. Näiden parannettujen koostumusten on todettu olevan olennaisesti yhtä

35

hyviä kaikissa tärkeissä kemiallisissa ja sähköisissä ominaisuuksissa kun tekniikan tason akkukennon levyn erottimien koostumukset, mutta niillä on 3-5 kertaa parempi vetolujuus. Keksinnön kohteena on myös paperituote, joka on tehty tästä parannetusta koostumuksesta, sekä
 5 tästä paperista valmistettu akkukennon levyn erotin.

Keksinnön mukaisia koostumuksia käyttäviä tuotteita nimitetään "erottimiksi" ylipurettuja lyijy/happoakkuja varten, ja noudattavat aikaisempien patenttien, etenkin edellä mainitun US-patentin 3,862,861 nimitöstä.
 10 Kuitenkin on huomattava näiden ylipurettujen elektrolyyttiakkujen rakenteesta, että tuotteet, päinvastoin kuin tavanomaisissa akuissa olevat erottimet, ovat monitoiminnallisia siten, että niillä ei ole ainoastaan erotintoimintaa, vaan myös säiliötoiminta, jolloin ne pitävät elektrolyytin akun sisäpuolella. Uskotaan, että näiden tuotteiden mikrohuokoinen laatu ja erittäin spesifinen pinta-alue, sekä
 15 niiden suunnaton määrä mikroväyliä ja välejä mahdollistavat sen, että tuotteet pystyvät yhdistämään nämä eri toiminnat. Tässä selityksessä noudatetaan tästä syystä edellä mainittujen aikaisempien patenttien käytäntöä nimeämällä nämä tuotteet "erottimiksi", mutta on huomattava ero näiden monitoiminnallisten tuotteiden (joissa on "erotin/säiliö"-toiminta) ja tavanomaisten akun erotinten välillä.
 20

Keksinnön mukaiset koostumukset on valmistettu seoksesta, jossa on paisutettuja perliittirakeita, läpimitaltaan pieniä lasikuituja ja
 25 happoon liukenemattomia kestomuovikuituja.

Perliitti on ryoliittinen lasimainen kivilaji, joka on muodostunut vulkaanisesta toiminnasta. Perliitti on ainutlaatuinen lasimaisten materiaalien joukossa sen johdosta, että se sisältää huomattavan
 30 määrän sitoutunutta vettä, joka, kun perliitti murskataan ja kuumentaan nopeasti, muuttuu höyryksi ja saa aikaan perliittirakeiden paisumisen, jolloin muodostuu paisutettuja perliittirakeita, joiden tilavuus on n. 4-20 kertaa suurempi kuin alkuperäisten paisumattomien hiukkasten koko. Paisutettujen aineiden irtopainot ovat yleensä
 35 n. 0,03 - n. 0,25 g /cm³. Paisutettua perliittiä, jossa on suuri tilavuus ja alhainen irtopaino, on käytetty useilla käyttöalueilla, mukaan lukien suodatuksen apuaineet, lämpöeristykset, kevytbetonin ainekset

ja puutarhanhoito. Kuitenkaan paisutetun perliitin ei ole koskaan otak-
suttu olevan käyttökelpoinen sähköakuissa ennen edellä mainittua
US-patenttihakemusta 06/039,708.

- 5 Keksinnön mukaisissa koostumuksissa perliitti on läsnä yleensä epä-
säännöllisten hiukkasten muodossa, joiden koko on hyvin pieni,
n. 3 - n. 100 mikrometriä. Sopivimmat perliitin koot ovat keksinnön
mukaisessa käytössä n. 10-35 mikrometriä. Sopivia perliitin raekokoja
valmistaa mm. firma Johns-Manville Corporation. Perliittiä käytetään
10 koostumuksessa n. 15-75 paino-%, mieluummin 40-60 paino-% koostumuksen
painosta. (Jos muuta ei mainita, kaikki prosenttiarvot ovat paino-
prosentteja).

- Koska perliitti on luonnonmateriaali, erien koostumus, jotka on otettu
15 eri malmioista tai jopa saman malmion eri osista, vaihtelevat normaalis-
ti, toisinaan jopa hyvinkin paljon, mutta normaalisti kuitenkin melko
hyvin määritellyissä rajoissa. Tyypillisissä kemiallisissa analyysissä
voidaan havaita 71-75 % SiO_2 :a, 12-18 % Al_2O_3 :a, 7-9 % K_2O :a ja Na_2O :a
ja jäljelle jäävä osa sisältää erilaisia muita oksideja ja elementte-
20 jä mukaan lukien sellaiset materiaalit kuin kalsium-, rauta-, magnesium-
ja titaanioksidit. Tyypillisiä analyysijä on esitetty julkaisussa
"Industrial Minerals", s. 17 (toukokuu, 1977). Perliitin tarkka koos-
tumus ei ole kriittinen keksinnössä, mikäli käytetty perliitti on ke-
miallisesti ja sähköisesti yhteensopiva keksinnön mukaisessa erotin-
25 koostumuksessa ja myös kootuissa akuissa olevien muiden materiaalien
kanssa.

- Keksinnön mukaisissa koostumuksissa käytetyt lasikuidut voivat olla
mitä tahansa lasikuitujen valmistuskoostumuksia. Tällaisista koostu-
30 muksista valmistetuissa kuiduissa keskimääräisten tilavuusläpimittojen
tulee olla 0,3-1,0 mikrometriä. Keksinnössä käyttökelpoisten lasikui-
tujen tyypilliset lasikoostumukset sisältyvät US-patentissa 3,085,887
esitettyihin. Lasikuituja on koostumuksessa 20-70 %, parhaiten 30-50 %
koostumuksen painosta. Koostumukset, jotka sisältävät vähemmän kuin
35 20 % lasikuituja, eivät tuota paperia, jolla on riittävä fysikaalinen
kokonaisuus kestävänsä käsittelyä, kun taas ne, joissa on enemmän kuin
85 % lasikuituja, eivät lisää sähköisiä ominaisuuksia, mutta ovat huo-
mattavasti kalliimpia.

Kolmantena keksinnön mukaisten parannettujen erotinkoostumusten ja tuotteiden ainesosana ovat happoon liukenemattomat kestopuovikuidut, jota on 5-20 %, mieluummin 10-15 %. Voidaan käyttää mitä tahansa happoon liukenemattomista katko- tai silputuista kestopuovikuiduista.

- 5 Tyypillisiä koostumuksessa käytettäviä kuituja ovat polypropeenikuidut, saraanikuidut (etupäässä polyvinylideeni-kloridi-yksikköjä polymeerissä), eteenipropeenikopolymeerikuidut, polyeteenikuidut ja vinyonikuidut, kuten polyvinyyli-kloridin ja polyvinyyli-asetatin kopolymeerien kuidut. Katkokuitujen tai silputtujen kuitujen muotosuhteen (s.o. pituus:läpimittasuhte) tulisi olla suuruusluokaltaan 1000:1. Muotosuhde voi vaihdella laajalti, kuitenkin, jos vain katko- tai silputuilla kuidoilla on riittävä pituus merkittävien lisäysten aikaansaamiseksi paperin tai erotinten vetolujuuteen verrattuna aikaisemman keksinnön mukaisiin papereihin tai erottimiin, jotka eivät sisällä tällaisia katko- tai silputtuja kuituja. Koska paperit normaalisti märkämuovataan kuitujen ja perliitin lietteestä, kestopuovikuitujen tulisi olla tarkkoja pituudeltaan, niin että vältetään kokka-reisuus ja muut muotoiluongelmat. Alan ammattimiehet tietävät välittömästi silputtujen tai katkokuitujen käytettävien pituuksien maksimi- ja minimiarvot hyvän muotoilun aikaansaamiseksi paperinvalmistusprosessissa, kuten alla esitetään, ja hyvän vetolujuuden tuottamiseksi viimeistellyssä tuotteessa.

- Keksinnön mukaiset erotintuotteet voivat sisältää myös pieniä määriä 25 (aina muutamaan prosenttiin asti painosta) muita materiaaleja, kuten paisumatonta perliittiä, lasipalaisia, piihiukkasia ja muita vastaavia. Johtuen erottimen luonteesta on viimeistellyn akun sähköinen suorituskyky erittäin tärkeä, joten tällaisia materiaaleja tulisi olla läsnä vain, mikäli ne eivät vaikuta haitallisesti tähän sähköiseen suorituskykyyn. Koska eri tyyppisten mahdollisten epäpuhtauksien vaikutusta 30 sähköiseen suorituskykyyn ei voida helposti määritellä, pidetään parempana sitä, että epäpuhtauksien määrä minimoidaan ja tässä käytettävät koostumukset kootaan olennaisesti pelkästään paisutetusta perliitistä, lasikuidusta ja kestopuovikuiduista.

35

Keksinnön mukaiset koostumukset valmistetaan tavanomaisen paperin valmistuksen tavoin paperiarkkeille, joista keksinnön mukaiset erotinmate-

riaalit tehdään. Lasikuidut, paisutettu perliitti ja kestopuovikuidut dispergoidaan vesipitoiseen happameen lietteeseen (pH-arvo n. 3), jota sekoitetaan, niin että perliitti ja kuidut ovat läpikotaisin sekoittuneet toisiinsa. Perliitti/kuituseos saostetaan lietteestä sit-
 5 ten tavanomaiselle paperinvalmistusviiralle tai vanungille, kuten taso-
 soviirakoneeseen tai rotomuovauskoneeseen huovutetun paperin muodostamiseksi. Tätä tarkoitusta varten raaka-aineessa oleva perliitti ei saisi sisältää enempää kuin 5 %, parhaiten korkeintaan 1 % "kellujia", jotka ovat perliittihiukkasia, jotka kelluvat vesilietteen pinnalla.
 10 Kellujat ovat haitallisia, koska ne eivät yhdisty paperin kuitumatriisiin, vaan saostuvat viimeiseksi, kuten liete lasketaan pois, ja siten ne muodostavat irtonaisen pölymäisen kerroksen paperin pinnalle. Kellujien määrät, jotka ovat suurempia kuin yllä mainitut, pelkästään lisäävät ongelmaa. Kuiduista ja perliittihiukkasista valmistettu paperi
 15 kuivataan sitten ja kootaan tavanomaisella tavalla. Kuivan paperin kokoamisen jälkeen paperi lämpökäsitellään kuitujen "sulkemiseksi sisään". Tämä suoritetaan kuumentamalla paperia n. 260-280^oF:n lämpötilassa (125-135^oC) lyhyesti. Taloudellisesti tämä suoritetaan normaalisti siten, että annetaan paperin kulkea puristusrullien läpi,
 20 missä paperi on kosketuksissa rullien kanssa muutaman sekunnin ajan. Tämän jälkeen paperi voidaan leikata tarkoituksenmukaisiin kokoihin erikokoisia akkuja varten, joissa erotinmateriaalia käytetään.

Esimerkkeinä keksinnön mukaisesta parannetusta koostumuksesta ja paper-
 25 reista kaksi materiaaalierää muovattiin käsin arkeiksi laboratoriossa. Ensimmäinen näyte sisälsi 50 % perliittiä, 35 % mikrolasikuituja ja 15 % katkottuja vinyon-kuituja, jotka sisälsivät polyvinyylidikloridin ja polyvinyylisetaatin kopolymeeriä. Kuitujen läpimitat olivat suunnilleen 20 mikrometriä. Paperi lämpökäsiteltiin edellä esitetyn mukaisesti. Toisessa koe-erässä valmistettiin identtinen koostumus, paitsi
 30 että katkokuidut olivat polyeteeni-katkokuituja, jotka oli valmistanut firma Crown Zellerbach Company, joka markkinoi näitä nimellä "synteettinen puumassa". Arvioitu katkottujen materiaalien kuitupituus oli 1-5 mikrometriä. Näistä kahdesta materiaalista koostuvien näytteiden
 35 testitulokset osoittivat, että keksinnön mukaisissa papereissa, jotka sisältävät kestopuovikuituja, vetolujuus oli 3-5 kertaa parempi kuin tekniikan tason perliitti/lasikuitu-papereissa. Keksinnön mukaiset pape-

rit eivät näytä muuttavan merkittävästi tai huonontavan sähköisiä ominaisuuksia verrattuna tekniikan tason perliitti/lasikuitupapereihin.

- 5 Keksinnön mukaisia materiaaleja käytetään erottimina ja säiliöinä ympuretuissa lyijy/happoakuissa. Tällaisia materiaaleja sisältäviä akkuja käytetään puolestaan useissa sähkövoimaa tuottavissa käyttötarkoituksissa mukaanlukien auton sähköjärjestelmät.

Patenttivaatimukset

1. Koostumus, jota käytetään akkukennon levyn erotinmateriaalina yli-
puretuissa lyijy/happoakuissa, t u n n e t t u siitä, että se sisäl-
tää seoksen, jossa on 15-75 paino-% paisutettua perliittiä, 20-70 pai-
no-% lasikuituja ja 5-20 paino-% happoon liukenemattomia kestopuovi-
5 kuituja, jolloin lasikuitujen läpimitta on n. 0,3 - n. 1,0 mikrometriä
ja perliitin hiukkaskoko on n. 3 - n. 100 mikrometriä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä,
että se koostuu olennaisesti mainitusta paisutetusta perliitistä, lasi-
10 kuituista ja kestopuovikuituista.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u
siitä, että siinä on paisutettua perliittiä 40-60 paino-%, lasikuituja
30-50 paino-% ja kestopuovikuituja n. 10-15 paino-%.
- 15 4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u
siitä, että paisutetun perliitin hiukkaskoko on n. 10 - n. 35 mikro-
metriä.
- 20 5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u
siitä, että kestopuovikuidut on valittu ryhmästä, johon kuuluvat
saraani-kuidut, polypropeeni-kuidut, eteeni/propeeni-kopolymeri-
kuidut, vinyon-kuidut ja polyeteeni-kuidut.
- 25 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä,
että kestopuovikuidut ovat katkokuitujen muodossa.
7. Paperi, jota käytetään erotinmateriaalina ylipuretuissa lyijy/happo-
akuissa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 1
30 mukaisen koostumuksen huovutetussa muodossa.
8. Paperi, jota käytetään erotinmateriaalina ylipuretuissa lyijy/happo-
akuissa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuk-
sen 2 mukaisen koostumuksen huovutetussa muodossa.

9. Paperi, jota käytetään erotinmateriaalina ylipuretuissa lyijy/happo-
akuissa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuks-
sen 5 mukaisen koostumuksen huovutetussa muodossa.
- 5 10. Paperi, jota käytetään erotinmateriaalina ylipuretuissa lyijy/happo-
akuissa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen
6 mukaisen koostumuksen huovutetussa muodossa.
- 10 11. Akkukennon levyn erotin ylipurettua lyijy/happoakkua varten,
t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 7
mukaisesta paperista.
- 15 12. Akkukennon levyn erotin ylipurettua lyijy/happoakkua varten,
t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 8
mukaisesta paperista.
- 20 13. Akkukennon levyn erotin ylipurettua lyijy/happoakkua varten,
t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 9
mukaisesta paperista.
14. Akkukennon levyn erotin ylipurettua lyijy/happoakkua varten,
t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 10
mukaisesta paperista.