

284.929

- 1 -



284929

MEMORIA DESCRIPTIVA
que se acompaña a la solicitud de una

.....
PATENTE DE INVENCION
.....

por **VEINTE** años en España, por **"SEPARADOR PARA**
GENERADOR ELECTROQUIMICO"
.....
.....

a favor de

YARDNEY INTERNATIONAL CORP.
.....

domiciliado en 40-52 Leonard Street, New York, 13
.....

EE. UU.
.....

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estadounidense
Nº 181.187 del 20 de Marzo de 1962

INVENTOR: Carl Horowitz, de nacionalidad estadounidense

- AC -



284929

Esta invención se relaciona con separadores para baterías eléctricas y más particularmente con un separador para baterías alcalinas. Tiene particular aplicación en baterías alcalinas de óxido de plata - zinc.

5 Los separadores empleados en baterías de este tipo dependen en cuanto a su utilidad de las propiedades inherentes de los materiales por sí mismos o de los revestimientos aplicados al material básico. En el primer caso, sólo un pequeño número de cuerpos químicos satisfacen los requisitos de un separador de batería tales como inercia respecto al medio ambiente, buena humectabilidad por el electrolito y conductancia iónica. En el segundo caso, los revestimientos tienden a separarse del soporte del separador dejando a este último expuesto a las condiciones corrosivas de la batería.

10 Se ha descubierto ahora que pueden atacarse químicamente cadenas laterales o grupos activos o bien injertarse en las existentes películas o tejidos de apoyo inertes que no se descascarillan ni se rompen. Partiendo de un soporte de un tejido polímero existente que carece de grupos polares, pueden injertarse en el mismo grupos laterales ricos en grupos polares. Inversamente, partiendo de un tejido o película polímeros que tengan grupos polares, puede fijarse una cadena lateral no polar para una mayor protección química. Los grupos injertados pueden ser no iónicos (para protección solamente), catiónicos para evitar que pasen iones positivos a través del tejido del separador o aniónicos para evitar que iones negativos pasen a través del mismo.

15 Es por consiguiente un objeto de la presente invención la provisión de un separador de batería de material en forma de tejido o película polímeros que lleva químicamente ligado o injertado en un soporte polímero grupos químicos que modifican las características originales del tejido o película para hacerlo más adecuado para uso como separador de batería.

20

25

30

2,840



Es también un objeto de la invención el proporcionar un proceso de producción de tal separador.

Otro objeto es el de proporcionar una batería que lleva incorporado a dicho separador.

5 Otros y más detallados objetos de esta invención resultarán evidentes mediante la siguiente descripción y las reivindicaciones.

10 En el arte anterior, ha sido sugerida la posibilidad de injertar compuestos insaturados en soportes polímeros por medio de irradiación de material radiactivo. Sin embargo, este método ofrece muchas desventajas. Requiere un complicado equipo de seguridad y no es adecuada para una gran producción lateral. Además, debilita el polímero soporte.

15 De acuerdo con la presente invención, el procedimiento de injerto utiliza una película polímera existente, preferiblemente celofana. Sin embargo, pueden usarse otros muchos polímeros tales como el alcohol polivinílico, polistireno, nylon o polipropileno.

20 Los materiales injertados en el soporte polímero son monómeros vinilos tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico, pirrolidona vinílica, metacrilato hidroxietílico, metacrilato de glicidilo, sulfonato de sodio - estireno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno, alfa metil estireno, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, etc. Los monómeros preferidos son el metacrilato de glicidilo y el sulfonato de sodio - estireno separadamente o injertados de manera conjunta.

25 El catalizador empleado en el injerto y subsiguiente polimerización, de acuerdo con la invención, puede variar. A título ilustrativo, pueden mencionarse los grupos de compuestos azo o peróxidos o catalizadores redox metálicos. Ejemplos de ellos son el peróxido de bencilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno, terc.-butil-hidroperóxido, persulfato amónico, per-

30



óxido de hidrógeno, azobisisobutironitrilo y sulfato cérico. Entre estos son preferibles el persulfato amónico, el azobisisobutironitrilo y el sulfato cérico.

Si se desea puede emplearse un iniciador para llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente. Los siguientes compuestos reductores son iniciadores adecuados: trimetanolamina, anilina dimetílica, metabisulfito sódico, sulfito sódico y sulfato ferroso - amónico.

El agente de tratamiento de esta invención se emplea en forma de solución. La selección de un disolvente es importante. El soporte en forma de película polímera ha de humedecerse y penetrarse por el disolvente. Al mismo tiempo, el monómero ha de disolverse en este disolvente. La celofana, por ejemplo es dilatada por el agua o soluciones acuosas. Por otra parte, muchos monómeros tales como el metacrilato de glicidilo o estireno no son solubles en agua pero lo son en dioxano, formamida dimetílica o cualquier disolvente mezclable con agua. En este caso, el sistema disolvente comprende un disolvente mezclado. Otros disolventes que pueden emplearse incluyen el alcohol tetrahidrofurfurilo, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isoprílico, etc.

La temperatura usada en el proceso de esta invención puede variar entre el valor ambiente y el punto de ebullición de la solución de tratamiento. Las temperaturas inferiores son más adecuadas cuando se emplean iniciadores.

De acuerdo con la presente invención, resulta un perfeccionado separador para batería que cuando se utiliza, por ejemplo, en una batería alcalina de óxido de plata - zinc (por ejemplo KOH acuoso al 44%) como envoltura alrededor de los electrodos, proporciona una duración de ciclo por lo menos doble al de las baterías existentes, sin afectar adversamente el rendimiento de estas baterías.

En las Patentes estadounidenses núms. 2.594.709, 2.594.710, - 2.594.711, 2.594.712, 2.610.219, 2.653.127, 2.851.509 y 2.872.362. En.

284929



estos casos, el separador producido mediante el proceso que se describe en el siguiente Ejemplo 1 puede usarse en lugar de la celofana empleada en las versiones específicas de estas Patentes.

Los siguientes Ejemplos constituyen ilustraciones adicionales de la presente invención. Deberá entenderse sin embargo que la invención no se limita a ellos.

En la presente memoria descriptiva deberán tenerse en cuenta las siguientes equivalencias: 1 pulgada = 2,54 cm. y 1 pulgada² = 6,45 cm²: (°F-32) x 5/9 = °C.

Ejemplo 1

- 360 g dioxano
- 120 g metacrilato de glicidilo
- 150 cm³. agua
- 1,8 g peróxido de lauroilo

Se sumergió un trozo de celofana hasta su saturación en la anterior solución, calentada a 60°C. y se mantuvo en ella durante 1 hora. Luego se lavó con acetona y acetato etílico.

- Espesor inicial de la celofana 0,001 pulgada
- Espesor de la celofana injertada 0,0014 pulgada
- Resistencia óhmica de la celofana en KOH al 44% 0,011 ohmio x pulgada cuadrada.
- Resistencia óhmica de la celofana injertada en KOH al 44% 0,028 ohmio x pulgada cuadrada.

Al emplearse el anterior separador en una batería alcalina de óxido de plata - zinc (por ejemplo Ag KOH al 44%) se obtuvo una duración de ciclo doble a la de un separador normal usado hasta ahora.

Ejemplo 2

- 360 g dioxano
- 120 g metacrilato de glicidilo.

284929



150 cm³.

1,8 g.

azoisobutironitrilo

Se sumergió una muestra de celofana hasta su saturación en la anterior solución calentada a 60°C. sobre un baño de agua, durante 1 hora, y luego se lavó con acetona y acetato etílico. El espesor final del material injertado era de 0,0016 pulgada, y su resistencia óhmica de 0,047 ohmio x pulgada cuadrada en KOH al 44%.

Ejemplo 3

180 g

dioxano

180 g

alcohol tetrahidrofurfurilo.

120 g

metacrilato de glicidilo

150 cm³.

agua.

2,4 g.

azoisobutironitrilo

4,8 g.

trietanolamina

Se sumergió una muestra de celofana hasta su saturación en la anterior solución y se mantuvo a la temperatura ambiente durante 2 horas; luego se lavó con agua y acetato etílico. Espesor de la película final injertada, 0,0013 pulgada; resistencia en KOH al 44%, 0,028 ohmio por pulgada cuadrada.

Ejemplo 4

Se preparó una solución (A) consistente en 7 gramos de sulfato cérico, 18 gramos de ácido nítrico concentrado y 200 cm³. de agua destilada.

Se colocó una pieza de celofana en una bandeja que contenía 200 ml. de monómero de pirrolidona vinílica. Se añadió la solución (A) a aquella solución en dos porciones durante un período de 1 hora. Se dejó en aquella solución de muestra de celofana durante 1 hora más. Se retiró la celofana y se lavó con acetona, formamida dimetílica y finalmente con metanol. La muestra aumentó en un 20% de espesor y en un 20% de peso. Colocada en un aparato para ensayo de penetración



acelerada por zinc, la muestra resistió el paso del zinc a través de ella.

Su resistencia eléctrica era la misma que la de la celofana.

Ejemplo 5

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, con la excepción de que se usó ácido metacrílico en lugar de monómero de pirrolidona vinílica. Se obtuvo un incremento de espesor y peso del 100%.

Ejemplo 6

10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 con la excepción de que se usó monómero de acrilonitrilo en lugar del monómero de pirrolidona vinílica.

15 Mediante el procedimiento de los anteriores Ejemplos 4, 5 y 6, se fijan a la celulosa cadenas laterales largas de polímeros vinilos que le dan protección contra la penetración de zinc durante el proceso de carga en baterías alcalinas de óxido de plata - zinc. Asimismo, en casos en los que se hallan presentes grupos polares de la cadena lateral vinila (ácido metacrílico, pirrolidona polivinílica), se obtienen beneficios adicionales en las propiedades del cambio iónico.

Ejemplo 7

- 20 20 g. fulfonato de estireno sódico
- 30 g. metacrilato de glicidilo
- 50 cm3. agua
- 100 g dioxano
- 0,5 g. persulfato amónico

25 Se coloca celofana en la anterior solución durante 1 hora sobre un baño de agua, se lava con agua y se seca. El espesor de la película injertada final es de 0,002 pulgada; la resistencia óhmica es de 0,016 ohmio por pulgada cuadrada.

Ejemplo 8

- 30 30 g sulfonato de estireno sódico



- 160 cm³. agua destilada
- 0,5 g mono-estearato de glicerilo
- 0,2 g Triton X-100
- 3,5 g. Metacrilato de glicidilo
- 1 g. azoisobutironitrilo

5

Se mezclaron minuciosamente los reactivos entre sí y se mantuvieron durante 3 horas a 70°C sobre un baño de agua.

100 gramos de la anterior solución.

100 gramos de Aston 108 (condensado de glicol polietilénico [600] dietilenotriamina).

10

100 cm³. de agua.

Se sumergió celofana en la anterior solución y secó a 165° F en un horno. La resultante película injertada tenía un espesor de 0,0012 pulgada y una resistencia óhmica de 0,016 ohmio por pulgada.cuadrada.

15

Ejemplo 9

- 90 g metacrilato de glicidilo
- 90 g alcohol tetrahidrofurfurilo (THFA)
- 20 cm³. agua
- 5 g. azoisobutironitrilo
- 5 g. trietanolamina (TEA)

20

Se mezclan los reactivos entre sí y se colocan en un tubo de ensayo grande. Se coloca un trozo de celofana en este tubo de ensayo de manera que quede completamente sumergido.

25

Después de su evacuación, se coloca el tubo de ensayo en un baño de aceite y se mantiene a 110°C durante 15 minutos, al cabo de cuyo tiempo se retira la celofana, se lava con acetona y se mide su resistencia óhmica en KOH al 44%. Su valor es de 0,040 ohmio después de empaparse durante 24 horas. Luego se somete el material a un ensayo acelerado para detectar la penetración metálica a través del mismo. durante depósito catódico de metal de zinc. En la penetración del

30



metal se invierten 40 horas, en tanto que en celofana no tratada sólo se invierten 2 y 2-1/2 horas.

El ataque del material por un ánodo, que en este caso particularmente puede ser óxido de plata, evidenciado por un denso depósito de metal de plata, no presenta ningún depósito en la muestra injertada, en comparación con la celofana.

Aunque la invención se ha descrito con referencia a formas específicas de la misma, se comprenderá la posibilidad de introducir muchos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Separador para generador electroquímico, que comprende una lámina de material altamente polímero y un compuesto insaturado polimerizado mediante interto en aquél, conteniendo dicho compuesto insaturado grupos funcionales que comunican buenas propiedades como separador de batería a dicha lámina.

2. Separador según la reivindicación 1, en el que dichos grupos funcionales comunican humectabilidad a la citada lámina.

3. Separador según la reivindicación 2, en el que dichos grupos funcionales comunican humectabilidad y protección contra penetración metálica a dicha lámina.

4. Separador según la reivindicación 1, en el que dichos grupos funcionales están constituidos por un grupo hidrofílico.

5. Separador según la reivindicación 1, en el que dicha lámina presenta la forma de un tejido.

6. Separador según la reivindicación 1, en el que dicha lámina presenta la forma de una película.

7. Separador según la reivindicación 6, en el que dicha película es de celofana.

8. Separador según la reivindicación 7, en el que dicho compues-



to insaturado es metacrilato de glicidilo.

9. Separador según la reivindicación 7, en el que dicho compuesto insaturado es monómero de pirrolidona vinilica.

10. Separador según la reivindicación 7, en el que dicho compuesto insaturado es ácido metacrílico.

11. Separador según la reivindicación 7, en el que el compuesto insaturado es sulfonato de estireno sódico.

12. Separador para generador electroquímico que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito entre dichos electrodos, estando dispuesto dicho separador entre dichos electrodos y comprendiendo un material laminar altamente polímero que tiene polimerizado por injerto un compuesto insaturado que contiene a su vez grupos funcionales que comunican buenas propiedades como separador de batería a la citada lámina.

13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "SEPARADOR PARA GENERADOR ELECTROQUIMICO".

Todo tal y como se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez páginas escritas a máquina.

Madrid, 7 de Febrero, 1963

ALFONSO UNGRIA

P.P.
[Handwritten signature]