

409742

PATENTE DE INVENCION

Fº 6558-6573-8343-

8344-8355-8356.

3.ª COPIA

Int. Cl.º: H01M

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN SEPARADOR DE  
ACUMULADOR DE ELECTROLITO ALCALINO.

*Solicitante:* COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE, entidad francesa,  
residente en 54, rue La Boétie, 75382 PARIS, CEDEX 06,  
Francia.

La presente invención se refiere a acumuladores con electrolito alcalino cuyo electrodo negativo está constituido bien por cinc, bien por cadmio y cuyo electrodo positivo está constituido por óxido de plata o por níquel.

5.

- Entre los diferentes materiales susceptibles de utilizarse en un par electroquímico, el cinc, por su elevado poder enegético y su bajo precio, se presenta como particularmente interesante. Sin embargo, el electrodo
5. de cinc, utilizado en un electrolito alcalino, presenta dos inconvenientes tras varios ciclos de carga y de descarga: en primer lugar, se produce una decantación de los productos de reacción como consecuencia de la formación, durante la descarga, de aniones complejos solubles, denominados iones cincatos que se acumulan en el fondo del
10. acumulador por gravedad. Durante la recarga se comprueba un depósito preferente en la parte inferior del electrodo y un desprendimiento de hidrógeno en la parte superior. En el transcurso de los ciclos sucesivos, el cinc se acumula en la parte inferior en detrimento de la parte superior del electrodo. Este inconveniente puede suprimirse
15. parcialmente mediante el empleo de un separador, es decir de una membrana permeable al electrolito e impermeable a los iones cincatos, y situada entre los electrodos.
20. En segundo lugar, durante recargas, el cinc depositado sobre el electrodo negativo tiende a formar puntas, denominadas dendritas, lo que conduce a la perforación del separador y al corto-circuito eléctrico del acumulador.
25. En el caso de baterías al cadmio-niquel, se ve aparecer un fenómeno perjudicial, el desprendimiento de oxígeno, en el electrodo positivo. Esta liberación de oxígeno detiene la carga del electrodo negativo, por la migración hacia este último.
30. Resulta que las posibilidades de recarga del

acumulador quedan muy limitadas, después de un tiempo relativamente breve.

5. En el caso de los acumuladores con electrodo de cinc, es posible suprimir los inconvenientes mencionados utilizando un separador que sea selectivo frente a los iones cincatos y que tenga un comportamiento mecánico y químico suficiente. Es importante que tal separador tenga una buena fiabilidad y principalmente que no quede afectado por la presencia inevitable del oxígeno con vistas a la recarga sobre el electrodo positivo (electrodo de plata o de níquel).

10. Actualmente, el celofán es el más empleado de los separadores. Este tipo de material, interesante por su precio de coste extremadamente bajo, tiene una mala selectividad frente a los iones cincato. Por otra parte, su fiabilidad es limitada dada su sensibilidad a un ataque del oxígeno. Igualmente se ha propuesto en el caso de las baterías al cadmio-níquel, separadores constituidos por un fieltro de poliamida y de celulosa. Ahora bien la celulosa tiene un mal comportamiento en el electrolito alcalino y este comportamiento está enormemente afectado por la presencia de oxígeno.

15. La presente invención permite remediar todos estos inconvenientes: un objeto de la presente invención es el de permitir la realización de un acumulador cuyo separador presenta a la vez una buena selectividad y un buen comportamiento en el tiempo en medio alcalino incluso en presencia de oxígeno, conservando tal acumulador sus propiedades de recarga durante un tiempo prolongado, al mismo tiempo que presenta excelentes características eléctricas.

20. La presente invención permite remediar todos estos inconvenientes: un objeto de la presente invención es el de permitir la realización de un acumulador cuyo separador presenta a la vez una buena selectividad y un buen comportamiento en el tiempo en medio alcalino incluso en presencia de oxígeno, conservando tal acumulador sus propiedades de recarga durante un tiempo prolongado, al mismo tiempo que presenta excelentes características eléctricas.

25. La presente invención permite remediar todos estos inconvenientes: un objeto de la presente invención es el de permitir la realización de un acumulador cuyo separador presenta a la vez una buena selectividad y un buen comportamiento en el tiempo en medio alcalino incluso en presencia de oxígeno, conservando tal acumulador sus propiedades de recarga durante un tiempo prolongado, al mismo tiempo que presenta excelentes características eléctricas.

30. La presente invención permite remediar todos estos inconvenientes: un objeto de la presente invención es el de permitir la realización de un acumulador cuyo separador presenta a la vez una buena selectividad y un buen comportamiento en el tiempo en medio alcalino incluso en presencia de oxígeno, conservando tal acumulador sus propiedades de recarga durante un tiempo prolongado, al mismo tiempo que presenta excelentes características eléctricas.

cas.

5. La invención tiene pues por objeto un acumulador con electrolito alcalino que comprende en el seno de una cubeta el citado electrolito, un electrodo negativo y un electrodo positivo separados por un separador constituido por una membrana permeable al citado electrolito e impermeable a los iones emitidos por el citado electrodo negativo, así como al oxígeno gaseoso con el fin de crear dos compartimentos comunicantes solamente a través de esta membrana, acumulador caracterizado porque el citado separador está constituido por un acetal polivinílico parcialmente reticulado realizado por acción sobre el alcohol polivinílico de al menos un aldehído.

10. La invención se refiere igualmente a un procedimiento para la fabricación del separador utilizado en el citado acumulador.

15. Se sabe que se denomina "acetal" el resultado de la acción de un aldehído sobre un alcohol. Dos funciones alcohol preferentemente sobre un mismo cadena se reunen por la molécula de aldehído con eliminación de agua.

20. Evidentemente se pueden obtener diversos acetales a partir de un mismo alcohol, según principalmente el o los aldehídos utilizados. Ciertos acetales polivinílicos, es decir obtenidos a partir de alcoholes polivinílicos son conocidos para la constitución de revestimientos. Este es el caso del butiral polivinílico.

25. El acetal que constituye el separador precedentemente mencionado se obtiene por acción de al menos un aldehído sobre el alcohol polivinílico. Un agente anti-

30.

oxidante se incorpora preferentemente en este separador con el fin de mejorar su resistencia al oxígeno.

5. La resistencia mecánica del separador se aumenta por reticulación parcial, es decir por la creación de enlaces entre cadenas polivinílicas. Estos enlaces se realizan al nivel de las funciones alcohol del alcohol polivinílico al cual corresponde el acetal precedentemente mencionado.

10. Esta reticulación puede facilitarse por un agente de enlace tal como un diácido en el que cada función ácido reaccione con una función alcohol para dar una función éster. El número de estas funciones éster está comprendido entre 10 % y 0,1 % del de las funciones acetales, es decir que la reticulación es muy parcial.

15. Por medio de las figuras adjuntas, se van a describir, a título de ejemplos no limitativos, modos de realización de la invención.

20. En la figura 1 se ve una cubeta 2 que contiene una solución acuosa de potasa cuya concentración es igual a ocho veces la concentración normal. Un compartimento negativo 4 contiene un electrodo negativo 6 cuyo material activo es por ejemplo cinc, fijado sobre un soporte inalterable y electrónicamente conductor no representado. Un compartimento positivo contiene un electrodo positivo 12 cuya materia activa es por ejemplo óxido de plata. Esta materia activa está fijada sobre un soporte inalterable y electrónicamente conductor no representado.

25. El compartimento negativo 4 está separado completamente del compartimento positivo 10 por un separador  
30. 14 constituido, según la invención, de un acetal poliviní-

lico parcialmente reticulado. Estando dicho separador provisto de notables propiedades (excelentes selectividad frente a iones cincatos, baja resistencia eléctrica). Su fiabilidad en ciclaje es muy superior a la del celofán.

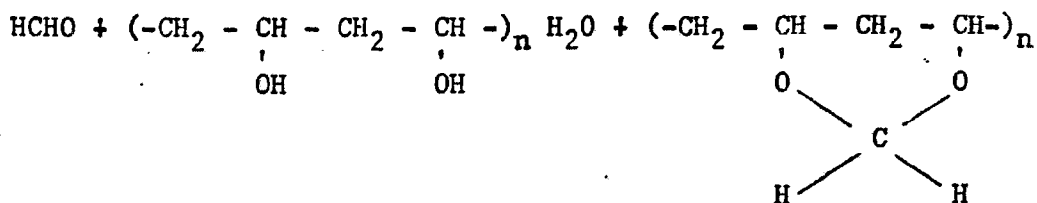
5. Se observará igualmente que dicho separador tiene un precio de coste bajo si se considera el precio de compra del alcohol polivinílico. Este alcohol será designado a continuación por las letras mayúsculas: A.P.V.

10. Este acumulador según la invención acaba de ser descrito en su estado cargado. Cuando está descargado totalmente, el electrodo positivo comprende plata metálica en lugar de óxido de plata y el electrodo de cinc está disuelto.

15. Se va a describir ahora, siempre a título de ejemplo, un procedimiento para la fabricación de un separador según la invención.

20. 1/ La preparación de una membrana de acetal polivinílico que posea las propiedades indicadas anteriormente necesita el empleo de un A.P.V. que tenga el mayor grado de polimerización y el menor índice de éster posibles.

2/ Se transforma el A.P.V. en acetal por medio de un aldehído, por ejemplo el aldehído fórmico según la reacción:



5. Esta acetilización puede realizarse por el formaldehído o mejor aún por la dimetilolurea que por descomposición de formaldehído, particularmente activo. Esta reacción necesita un catalizador ácido: por ejemplo el cloruro amónico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico.

10. 3/ Se añade a la mezcla reaccional de acetilización un diácido, por ejemplo el ácido oxálico. Este, por sus dos funciones, reacciona sobre las funciones alcohol de dos cadenas. Se obtiene así una mayor estabilidad del polímero y se elimina el hinchamiento en solución de potasa. No es necesario llevar demasiado lejos esta reticulación ya que en caso contrario, el separador se volverá impermeable al agua.

15. 4/ Con el fin de mejorar la estabilidad del separador en la potasa en presencia de oxígeno, es útil incorporar trazas de agentes anti-oxidantes. Estos tienen por papel fijar el oxígeno disuelto en la potasa. Estos anti-oxidantes son por ejemplo alquilfenoles (el 4 anilofenol, el 4-4' metilen bis, 2,6 diterciobutil fenol) o derivados aminados (parafenilen diamina, di beta naftil parafenilendiamina), o derivados quinónicos (hidroquinona parabenzoquinona).

20. A título de ejemplo, se puede constituir la mezcla de fabricación de un separador, como sigue:

25.	APV .....	15 g
	agua destilada .....	200 g
	alcohol isopropílico .....	25 g
	dimetilolurea .....	1,5 g
	NH <sub>4</sub> Cl .....	0,75 g
30.	anti-oxidante .....	0,15 g

ácido oxálico ..... 0,75 g

En esta mezcla, el alcohol isopropílico tiene por papel facilitar la disolución del APV en el agua.

Las operaciones son entonces las siguientes:

5. a) se incorporan los 15 g. de APV en el alcohol isopropílico. Se introduce esta mezcla en frío en agua, agitando. Se calienta a las proximidades de la ebullición (95°C) hasta disolución completa.
10. b) se introducen los diversos reactivos:
  - dimetilolurea
  - $\text{NH}_4\text{Cl}$
  - ácido oxálico
  - anti-oxidantey se agita hasta disolución completa.
15. c) se cuele la mezcla sobre las placas de vidrio. Se deja secar a la temperatura ambiente al abrigo del polvo durante aproximadamente 72 horas. Se despegan los filmes de su soporte.
20. d) se hace un tratamiento térmico. Este tratamiento tiene por objeto terminar la reacción de acetalización iniciada en frío. Crea igualmente enlaces eteróxicos entre las cadenas y mejora el comportamiento en la potasa.

Con el fin de evitar una oxidación de la membrana, el tratamiento térmico debe ser conducido bajo atmósfera inerte por ejemplo bajo nitrógeno.
25. La membrana se monta entre dos hojas de papel para absorber la humedad desprendida durante el tratamiento manteniéndose el conjunto entre dos placas de metal para evitar una deformación del filme.
30. La temperatura puede variar entre 120° C. y

250° C. (más allá de esta temperatura se descompone el APV), los mejores resultados se obtienen a partir de un tratamiento de 2 horas a 180° C. Más generalmente entre 170 y 185° C. este tratamiento puede durar de 1 a 3 horas.

5. e) antes de ser montada en un generador, es indispensable impregnar la membrana en primer lugar con agua destilada. Se añadirá progresivamente potasa hasta la concentración deseada.

10. f) en el caso en que el electrodo positivo esté constituido por óxido de plata, que podría ser reducido por el aldehído no combinado subsistente en el seno del separador, conviene, si no se utiliza agente anti-oxidante, efectuar un tratamiento final de oxidación en medio acuoso.

15. Esta oxidación debe practicarse para evitar oxidar el acetal. Se puede por ejemplo utilizar una solución de agua oxigenada al 3 % a temperatura ambiente, o una solución de permanganato potásico diluida en presencia de potasa de concentración normal.

20. Este tratamiento de oxidación practicado puede reemplazarse por un tratamiento de neutralización de los aldehídos por amoníaco o un reactivo específico de los aldehídos. Dicho tratamiento puede hacerse en frío y es compatible con la presencia de anti-oxidantes.

25. Otro ejemplo de fabricación de un separador según la invención es sensiblemente análogo al que acaba de describirse salvo que la etapa c) se efectúa de la forma siguiente:

30. c) se forma una membrana con la solución y se la deja secar a la temperatura ambiente al abrigo del polvo. Para formar esta membrana, es preferible, reforzarla por un

fieltro de poliamida.

Se puede proceder de dos formas.

5. - por impregnación del fieltro en el baño de APV. Se hacen varias impregnaciones hasta que se obtenga una membrana continua, homogénea que no presente ya porosidad abierta. Entre dos impregnaciones, es preciso que el APV esté solidificado por evaporación del agua a la temperatura ambiente.

10. - por depósito con pistola. También aquí, son necesarios varios enlucidos hasta que se obtenga un separador que presente las propiedades buscadas.

15. En los dos casos, se cuida de utilizar un fieltro de poliamida perfectamente propio, cualquier traza de cuerpos grasos perjudica la unión del APV sobre las fibras de poliamida.

Igualmente se puede realizar un separador de la manera descrita anteriormente, empleando la composición siguiente:

20.	APV .....	15 g.
	agua destilada .....	200 g.
	alcohol isopropílico ....	25 g.
	dimetilolurea .....	1,5 g.
	para-anisaldehído .....	0,15 g.
	NH <sub>4</sub> Cl .....	0,75 g.
25.	anti-oxidante .....	0,15 g.
	ácido oxálico .....	0,75 g.

En este caso, el separador presenta un excelente comportamiento térmico.

30. La solicitante ha comprobado por otra parte que hasta reemplazar al menos parcialmente los radicales

oxidrilo de las moléculas de alcohol polivinílico, eliminados como consecuencia de la reacción de acetalización con los aldehidos, por radicales oxidrilos sustituidos sobre el núcleo del aldehido aromático, para obtener un separador que presenta además de las ventajas mencionadas precedentemente, excelentes propiedades hidrófilas frente al electrolito así como una resistencia eléctrica menor.

5.

Tales radicales oxidrilos pueden ser aportados principalmente por una función fenol, una función ácido o bien una función sulfonilo, o por varias de las citadas funciones, ya sean estas idénticas entre sí sobre un mismo núcleo o diferentes.

10.

En consecuencia, otra composición de separador puede ser como sigue:

15.

APV ..... 15 g.

agua destilada ..... 200 g.

alcohol isopropílico ..... 25 g.

dimetilolurea ..... 1,5 g.

aldehido salicílico ..... 0,2 g.

20.

NH<sub>4</sub>Cl ..... 0,75 g.

anti-oxidante ..... 0,15 g.

ácido oxálico ..... 0,75 g.

Igualmente se puede reemplazar el aldehido salicílico por otros aldehidos aromáticos que comprendan igualmente un radical oxidrilo, bien ácido carboxílico bien sulfónico.

25.

La figura 2 ilustra tales reacciones.

En primer lugar, la fórmula desarrollada (1) representa la molécula de alcohol polivinílico.

30.

Bajo la rúbrica (2) se ha ilustrado la reac-

5. ción que conduce al acetal polivinílico del formaldehído y de un aldehído aromático que comprende un radical oxidrilo OH, en caso dado. Una función fenol, siendo dicho aldehído el aldehído salicílico. Se ve por tanto que 4 radicales OH del alcohol polivinílico están reemplazados por el citado OH fenólico.

10. La referencia (3) muestra una estructura de acetal obtenida utilizando conjuntamente formaldehído y el 4-carboxi-benzaldehído  $C_6H_4CHOCOOH$ , estando el radical OH en este caso suministrado por una función ácido.

Finalmente se ha representado en (4) un acetal obtenido haciendo reaccionar con el aldehído fórmico el ácido orto-benzaldehído sulfónico  $C_6H_4CHOSO_3H$ , estando aquí integrado el radical OH a una función sulfonilo.

15. Es evidente que el aldehído aromático puede comprender varias funciones sobre el núcleo, siendo las citadas funciones idénticas o diferentes entre sí, con la condición de que comprendan un radical oxidrilo.

20. Por ejemplo, es posible utilizar un aldehído polifenólico o poliácido. Para fijar las ideas se puede, bajo la referencia (4) hacer mención a un acetal que comprenda dos funciones  $-SO_3H$  dispuestas respectivamente en posiciones orto y para con relación a la función aldehído, obteniéndose dicho acetal por utilización conjunta de formaldehído y de ácido benzaldehído-2-4-disulfónico  $C_6H_3CHO(SO_3H)_2$ .

25. De tal forma es posible obtener separadores que presentan propiedades hidrófilas así como resistencias eléctricas variadas.

30. Evidentemente, la invención no está limitada

5. en modo alguno a los modos de realización descritos y representados que se han dado únicamente a título de ejemplo. En particular, se puede, sin salirse del ámbito de la invención, aportar modificaciones de detalle, cambiar ciertas composiciones, o reemplazar ciertos productos o medios por productos o medios equivalentes.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a varias Solicitudes de Patentes, presentadas en Francia, con fechas: 16 de diciembre de 1971, 4 de agosto de 1972, 10 de agosto de 1972, 18 de febrero de 1972, 8 de agosto de 1972, y 10 de agosto de 1972, bajo los números: EN.71 45268, EN.72 28255, EN.72 28943, EN.72 05561, EN.72 28595, y EN.72 28944, respectivamente; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN SEPARADOR DE ACUMULADOR DE ELECTROLITO ALCALINO; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.

30. 1.- Procedimiento para la preparación de un separador de acumulador de electrolito alcalino, caracterizado porque comprende disolver alcohol polivinílico en agua, a la cual se añade al menos un elemento que proporcione, por lo menos, un aldehído en cantidad suficiente

- para transformar este alcohol en acetal, un elemento reticulante constituido por un diácido orgánico y un elemento anti-oxidante en una proporción comprendida entre 0,5 y 2 % en peso con relación al alcohol polivinílico;
5. colar la solución anteriormente obtenida sobre placas inalterables y dejarla secar; calentar dicha membrana así obtenida en una atmósfera no oxidante, a una temperatura comprendida entre 120 y 250° C. y, finalmente, impregnar la membrana así obtenida con agua.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende formar una membrana mediante varias impregnaciones sucesivas de un fieltro inalterable, con la solución anteriormente obtenida y dejarla secar, estando separadas dos impregnaciones sucesivas por un secado parcial.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el citado elemento que proporciona un aldehído es la dimetilolurea.
20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la temperatura a la cual se calienta la citada membrana, bajo una atmósfera no oxidante, está comprendida, preferentemente, entre 170 y 185° C, siendo la duración de este calentamiento de 1 a 3 horas.
25. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la membrana se somete, en el tratamiento final con agua, a un tratamiento de neutralización de los aldehídos no combinados.
30. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque comprende disponer la membrana permeable al citado electrolito e impermeable a los

- iones emitidos por electrodos negativos, y al oxígeno gaseoso, compuesto de un acetal polivinílico parcialmente reticulado, en una cubeta que contiene el citado electrolito alcalino, entre un electrodo negativo y otro positivo, con el fin de crear dos compartimientos comunicantes únicamente a través de esta membrana.
- 5.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el citado acetal polivinílico está parcialmente reticulado, por un diácido orgánico y, principalmente, por ácido oxálico enlazado a las cadenas polivinílicas al nivel de funciones alcohol del alcohol polivinílico que corresponde al citado acetal, estando comprendido el número de funciones éster que corresponde a estos enlaces, entre 10 % y 0,1 % del de las funciones acetal.
- 10.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el citado aldehído es el formaldehído.
- 15.
- 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque el citado aldehído es del tipo aromático.
- 20.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el citado aldehído aromático es al menos un anisaldehído.
- 25.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el citado anisaldehído es el para-anisaldehído.
- 30.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el citado aldehído aromático comprende además un radical oxidrilo.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el citado aldehído aromático comprende al menos una función ácido-carboxílico.

5. 14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el citado aldehído aromático comprende al menos una función ácido sulfónico.

10. 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado acetal polivinílico se prepara por acción combinada del formaldehído y de al menos un aldehído aromático sobre el alcohol polivinílico.

15. 16.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el citado electrodo negativo está constituido por un material que contiene cinc, estando constituido el electrodo positivo por un material que contiene óxido de plata.

20. 17.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el citado electrodo negativo está constituido por un material que contiene cadmio, estando constituido el electrodo positivo por un material que contiene níquel.

25. 18.- Procedimiento para la preparación de un separador de acumulador de electrolito alcalino, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 ABR. 1973

COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE.

L. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
Ingenieros de Electricidad

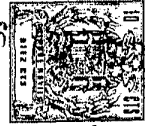
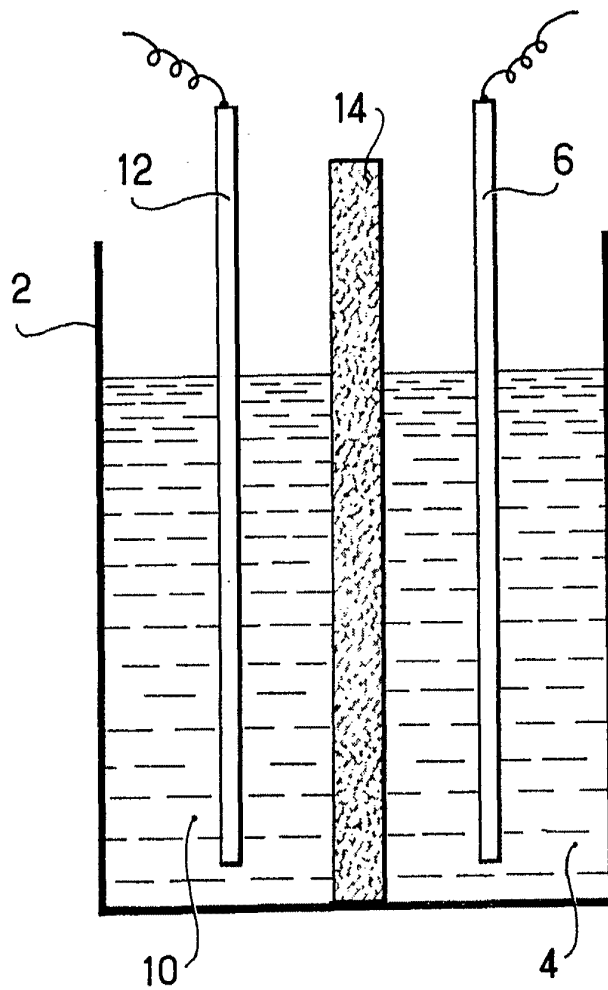


FIG. 1



ESCALA  
VARIABLE

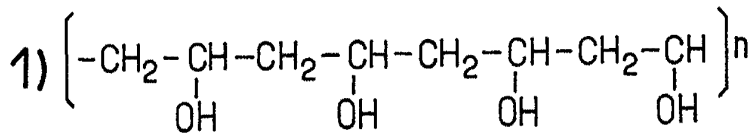
26 ABR 1973

~~Modelo~~

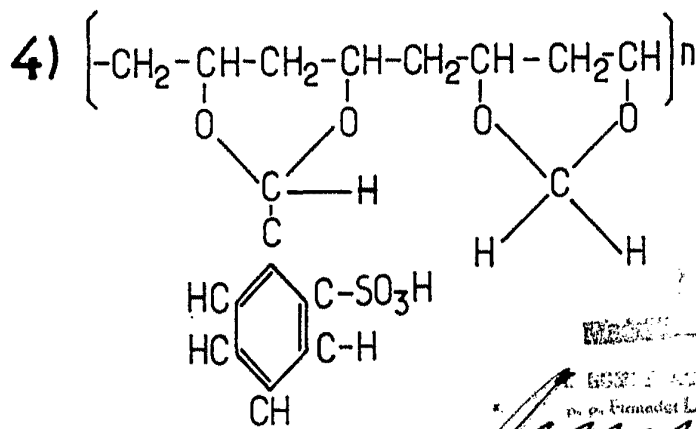
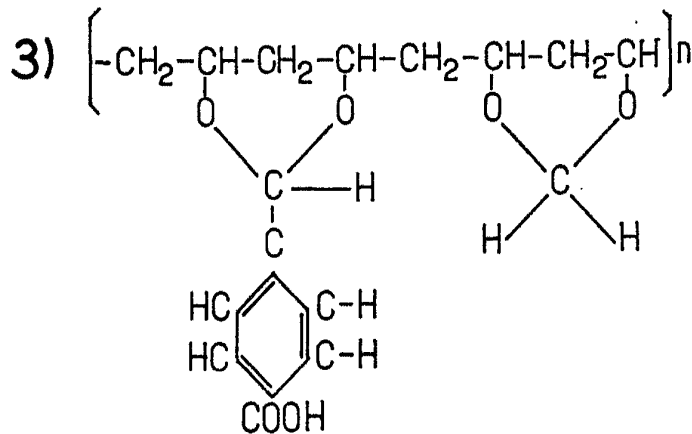
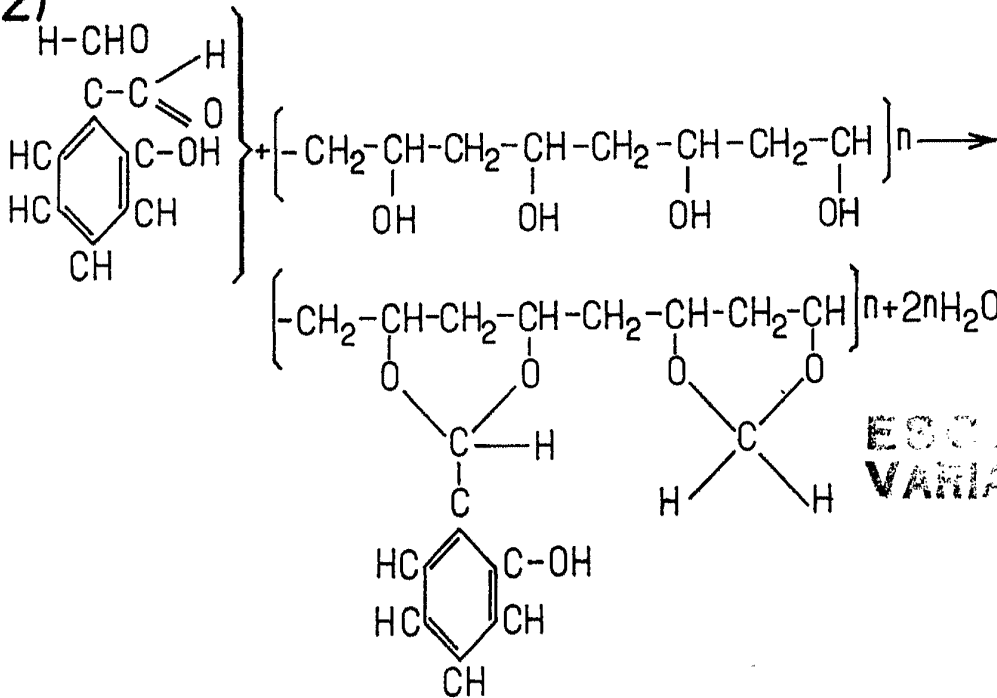
J. GÓMEZ ACEBO Y MODER  
Ingenieros



FIG. 2



2)



10 ABR. 1973

~~SECRET~~

COMPTON ELECTRIC CO. LTD.  
Tokyo, Japan

*Comptel*