



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 282 414**

(51) Int. Cl.:
H01M 2/14 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02727575 .9**
(86) Fecha de presentación : **24.04.2002**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1407503**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2004**

(54) Título: **Separadores de batería.**

(30) Prioridad: **10.05.2001 GB 0111428**
10.05.2001 GB 0111427
10.05.2001 GB 0111429
10.05.2001 GB 0111426
10.05.2001 GB 0111425

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2007

(73) Titular/es: **LENZING AKTIENGESELLSCHAFT**
Werkstrasse 2
4860 Lenzing, AT

(72) Inventor/es: **MacGlashan, Graham;**
Marshall, Colin y
Read, Simon

(74) Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 282 414 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Separadores de batería.

La presente invención se refiere a las baterías y a los separadores para utilizar con las mismas.

Las baterías, tales como las baterías alcalinas, se utilizan habitualmente como fuentes de energía. Por lo general, las baterías alcalinas tienen un cátodo, un ánodo, un separador y una solución electrolítica. El cátodo está formado normalmente por dióxido de manganeso, partículas de carbono y un aglutinante. El ánodo puede estar formado por un gel que incluye partículas de zinc. Normalmente se dispone un separador entre el cátodo y el ánodo. La solución electrolítica, que está totalmente dispersada por la batería, puede ser una solución de hidróxido. En la técnica el término “batería alcalina” se utiliza habitualmente para referirse a un tipo específico de batería primaria que tiene la química específica (zinc gelificado / KOH acuoso / MnO_4). Sin embargo, tal y como se utiliza en la presente, el término “batería alcalina” se utiliza más generalmente para referirse a cualquier tipo de baterías que comprende un electrolito alcalino. De hecho, se entenderá que los separadores descritos en la presente se pueden utilizar para cualquier tipo de batería (por ejemplo, primaria o secundaria) donde pudiera resultar útil un separador.

El separador se diseña para permitir una buena circulación del ión electrolito entre el ánodo y el cátodo a la vez que se reducen la dendrita y los cortocircuitos parciales entre el ánodo y el cátodo. Los cortocircuitos debidos a la dendrita se refieren a la situación en la que las sales solubles o los iones que contienen metales alcalinos, metales alcalinotérreos o metales de transición, tal como el zincato de potasio, migran entre los electrodos de la batería y se reducen al metal, por ejemplo, zinc, en la carga de la batería, teniendo como resultado una conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo que puede cortocircuitar la carga externa. Los cortocircuitos parciales se refieren al caso en el que el material activo se solubiliza en la solución de electrolito y migra lejos del electrodo, teniendo como resultado una pérdida de la capacidad o la reacción con el material activo del otro electrodo. El zincato es un tipo de compuesto de óxido de zinc que se puede formar en una batería alcalina bajo ciertas circunstancias.

La Patente US 6.159.634 (Duracell) describe baterías que tienen una delgada película de celulosa como separador. Esta referencia enseña que la grosor es el mayor requisito para mejorar el comportamiento del separador. La Patente US 6.159.634 no valora muchas de las otras propiedades necesarias para proporcionar un buen separador y de este modo enseña que en el límite serían aceptable películas infinitamente delgadas. Sin embargo, el grosor en el separador no es el único requisito para optimizar el comportamiento de la batería. No todos los separadores más delgados mostrarán mejores propiedades para las baterías utilizadas si no se consideran y equilibran otras propiedades competentes requeridas para el separador.

Los separadores más delgados ocupan un volumen más pequeño dentro de la célula de la batería que aumenta el volumen disponible para el material del cátodo, el material del ánodo y/o la solución electrolítica (materiales activos) en unas baterías de un tamaño estándar determinado (por ejemplo, AA, AAA, AAAA, C o D). La diferencia puede ser pequeña, ya que al reducir el grosor del componente de la película de celulosa del separador desde $25\text{ }\mu\text{m}$ a $21\text{ }\mu\text{m}$ se reduce el volumen del separador en una batería normal en aproximadamente un 14%, lo cual conduce a un aumento del volumen del material activo de solamente el 1%. Una película más delgada puede tener también una resistencia iónica inferior cuando se humedece. Estos efectos juntos pueden dar lugar a una pequeña mejora en el comportamiento de la batería si se comparan separadores delgados con unos más gruesos idénticos excepto en el grosor.

Sin embargo, si se fabrica un separador convencional más delgado, existen algunas desventajas que aumentan con la grosor del separador. El separador tiene una durabilidad y una resistencia inferiores; el tejido del separador es más propenso a la rotura durante su producción; se aumenta el tiempo tomado para cortar el separador (y sus capas de componente más delgadas); se reducen la eficacia y el rendimiento de producción; y/o existe en el separador una eficacia reducida de transformación de las capas de componente (y del separador en las baterías terminadas). Todos estos factores pueden aumentar el coste de producción al utilizar separadores más delgados y puede ser superior a la pequeña ventaja conseguida en el comportamiento de la batería.

Un separador apropiado comprende una película de biopolímero, tal como una película celulósica, especialmente una película de celulosa regenerada como la membrana porosa. Una construcción apropiada de separador comprende un laminado de una capa de drenaje adherida a una membrana porosa plana. La membrana se selecciona con un tamaño de poro medio que permita transportar los iones de electrolito a través de la misma pero que bloquee la migración de los iones no deseados, tales como el zincato, para, de ese modo, reducir los cortocircuitos debidos a la dendrita y los cortocircuitos parciales. Un ejemplo de un separador apropiado para utilizar en baterías primarias es una capa no tejida que comprende fibras que están laminadas a una membrana de película celulósica. Sin embargo, se puede utilizar también cualquier configuración apropiada de separador, por ejemplo, se puede preferir en baterías secundarias una película de celulosa sola o laminada a una maraña de asbesto y/o a una poliolefina porosa.

Las propiedades mecánicas y físicas del laminado del separador y tanto de su componente no tejida como de las capas de película de celulosa deben ser de manera que sean duraderos cuando se sequen (de manera que se puedan manejar y laminar como un tejido en una máquina de producción). También necesitan resistencia e integridad suficientes cuando se humedecen (especialmente en el electrolito alcalino de una batería alcalina), especialmente si el separador se utilizará en una batería recargable donde debe superar los rigores de los repetidos ciclos de carga y descarga. Por lo tanto, un separador más delgado, aunque consiga una resistencia iónica baja en húmedo o permita un volumen más

grande de material activo en la batería, debe demostrar también propiedades mecánicas aceptables y otras propiedades para proporcionar el mismo comportamiento o un mejor comportamiento global de la batería que el obtenido mediante una película más gruesa.

Por lo tanto, los factores anteriores deben mantenerse en equilibrio cuando se produce la película delgada del separador. De este modo, se puede ver que las exigencias en las propiedades del separador son variadas y complejas y no se pueden reducir a un simple “mejor cuanto más delgado” sin considerar otros factores. Se desea mejorar las propiedades de los separadores y de las capas de componentes de los mismos para superar algunos o todos los problemas con los separadores, por ejemplo, con los separadores delgados.

El solicitante ha descubierto de manera sorprendente que la membrana porosa mejorada, opcionalmente más delgada, (por ejemplo, de película de celulosa) se puede fabricar con buenas propiedades mecánicas; y/o el equilibrio óptimo de ciertas propiedades del separador pueden resolver algunos o todos los problemas con los separadores de la técnica anterior durante la producción y/o el uso.

Por lo tanto, en líneas generales, según la presente invención, se proporciona un separador de batería, según la reivindicación independiente 1.

Preferentemente, la resistencia a la tracción en seco TD de la membrana es superior a aproximadamente 130 Nmm⁻², más preferentemente superior a aproximadamente 140 Nmm⁻², y mucho más preferentemente superior a aproximadamente 150 Nmm⁻².

Los valores de la resistencia iónica en húmedo (WIR) mostrados en la presente invención son los que se han medido mediante técnicas convencionales conocidas por los expertos en la materia a partir de una solución acuosa que contenía un 40% de hidróxido potásico (el WIR variará a diferentes concentraciones de KOH).

En el ensayo de oxidación, la película se sumergió durante cuatro horas en un baño de hidróxido sódico y peróxido de hidrógeno. Este ensayo simula en pocas horas muchos años de exposición a las condiciones en una batería alcalina. El DP se puede medir y/o calcular mediante cualquier técnica apropiada, tal como el GPC.

Preferentemente, el separador de batería comprende una membrana porosa que cuando está seca tiene un grosor medio inferior a aproximadamente 15 μm .

Preferentemente, las películas de la membrana tienen en seco un grosor medio entre aproximadamente 5 μm y aproximadamente 14 μm , más preferentemente entre aproximadamente 8 μm y aproximadamente 12 μm .

Preferentemente, la membrana tiene cuando está seca un grosor medio inferior a aproximadamente 11 μm .

Preferentemente, estas películas de membrana tienen una resistencia a la tracción superior a aproximadamente 200 Nmm⁻², más preferentemente superior a aproximadamente 250 Nmm⁻², mucho más preferentemente superior a aproximadamente 300 Nmm⁻², y de la membrana seca (medida en la dirección de la máquina (MD) del tejido de la membrana) es superior a aproximadamente 200 Nmm⁻², más preferentemente superior a aproximadamente 250 Nmm⁻², mucho más preferentemente que aproximadamente 280 Nmm⁻², ventajosamente superior a aproximadamente 300 Nmm⁻², y más ventajosamente superior a aproximadamente 350 Nmm⁻².

Preferentemente la resistencia iónica en húmedo de la membrana es inferior a aproximadamente 20 m Ω ·cm².

En las reivindicaciones de la presente invención que se incorporan mediante referencia en la presente memoria, se muestran aspectos adicionales de la invención y características y valores preferidos.

Los separadores de la presente invención y utilizados en la presente invención comprenden material(es) que puede(n) formar una lámina porosa preferentemente semipermeable y que son sustancialmente inertes a la solución electrolítica y capaces de reducir los cortocircuitos debidos a la dendrita de manera que el separador permite el transporte de iones a través del mismo para un buen flujo de iones entre el cátodo y el ánodo. Por lo general, el separador y cualquier capa de componente del mismo no incluyen revestimientos de materiales humectantes, revestimientos metálicos o rellenos, tales como, por ejemplo, partículas inorgánicas.

Una construcción típica de separador comprende un laminado de una capa de drenaje (por ejemplo, una capa no tejida que comprende fibras) adherida a una membrana porosa (por ejemplo, una película celulósica). En una realización preferida, el laminado se realiza según el procedimiento descrito en la Patente US 4.902.590.

Tal y como se utiliza en la presente invención, el término “celulosa regenerada” se utiliza para abarcar películas a las que se hace referencia como “coaguladas”, donde la película de celulosa se produce a partir de una dispersión o una solución que contiene la propia celulosa (tal como NMMo o LiCl / DMA). “Celulósica” se refiere tanto a la propia celulosa como a sus derivados apropiados.

La película celulósica utilizada en la presente invención se regenera a partir de una dispersión celulósica en un fluido en el que están el N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO) y sus derivados apropiados.

ES 2 282 414 T3

Las películas más preferidas de biopolímero utilizadas como la membrana del separador comprenden celulosa que es sustancialmente continua, más preferentemente no tejida y/o enredada, en estructura, más preferentemente no tejida. Especialmente las películas preferidas comprenden celulosa no microbiana.

5 Las películas convenientemente utilizadas en la presente invención comprenden sustancialmente celulosa cuyo origen es la madera y/o procedente de linters de algodón, mucho más preferentemente que al menos un 90% del material celulósico tenga su origen en la madera.

10 La capa de membrana puede incluir uno o más plastificantes, pero, normalmente, no se incluyen dichos plastificantes. Por lo general, la membrana es una capa porosa que no incluye revestimientos de materiales humectantes, revestimientos metálicos o rellenos, tales como, por ejemplo, partículas inorgánicas.

Adhesivo

15 El adhesivo puede comprender cualquier material que es sustancialmente inerte a la solución electrolítica y que puede formar un enlace físico y/o químico entre la capa de drenaje y la membrana porosa, suficiente para que el separador forme una unidad integrada sin aumentar la barrera para un flujo de iones bueno. Los materiales apropiados para utilizar, especialmente en las baterías alcalinas, comprenden ácidos poliacrílicos (tal como el disponible comercialmente de B. F. Goodrich bajo el nombre comercial de Carbopol 940), materiales almidonados injertados (tal como el disponible comercialmente de Grain Processing Corporation, Muscatine, Iowa, bajo el nombre comercial Waterlock A221), la carboximetilcelulosa y mezclas de los mismos. La cantidad de material en la capa de adhesión es preferentemente inferior a aproximadamente 6 gm^{-2} , más preferentemente entre aproximadamente 1 gm^{-2} y aproximadamente 5 gm^{-2} , y mucho más preferentemente aproximadamente 3 gm^{-2} .

Capa de drenaje

20 La capa de drenaje se diseña para mejorar el flujo del electrolito a través de la membrana. Las capas de drenaje preferidas pueden estar formadas de uno o más materiales no tejidos (tales como la celulosa, el PVA, las poliamidas, las polisulfonas, y mezclas de los mismos) que tienen opcionalmente fibras en los mismos u opcionalmente una película perforada no porosa tal como una película poliolefínica. Más preferentemente la capa no tejida comprende una matriz de fibras de PVA; aglutinante de PVA; fibras de celulosa (por ejemplo, aquellas fibras disponibles comercialmente de Courtauld bajo los nombres comerciales de Tencel y/o Lyocel) y/o fibras de rayón. Las fibras de celulosa pueden ser aproximadamente de 1,5 denier en 6 milímetros de largo, y las fibras de PVA pueden ser aproximadamente de 0,5 denier en 6 milímetros de largo. Opcionalmente, la capa no tejida puede comprender entre aproximadamente el 20% y aproximadamente el 40% (por ejemplo, aproximadamente el 30%) en peso de fibras de rayón y/o de celulosa; entre aproximadamente el 55% y aproximadamente el 65% en peso (por ejemplo, aproximadamente el 57% en peso) de fibras de PVA; y/o entre aproximadamente el 5% y aproximadamente el 15% (por ejemplo, el 13%) en peso de aglutinante de PVA.

40 Para las otras características preferidas de los separadores (y de sus componentes) y las baterías de la invención, se hace referencia a la patente US 6.159.634. Las baterías preferidas son las baterías alcalinas que tienen un separador delgado, por ejemplo, con una construcción general tal y como se describe en cualquiera de las realizaciones o de los dibujos de la patente US 6.159.634 (Duracell).

La presente invención se ilustrará a continuación mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

50 Ejemplo 1

Película de Celulosa

55 Se preparó una película de celulosa regenerada mediante el procedimiento conocido de regeneración a partir de un baño con aditivos que comprendía un 13% de celulosa en N-óxido de N-metilmorfolina (conocido también como NMMO) y tal y como se describió en, por ejemplo, la Patente US 4.246.221 y en otras partes. Se extruyó la película a través de una boquilla en ranura bajo las siguientes condiciones para obtener una membrana porosa de la invención que tiene las propiedades descritas en la presente invención: ranura de la boquilla = $50 \mu\text{m}$; velocidad de flujo de los aditivos de 112 litros por hora; tasa de estiramiento MD de 0,51; y tasa de estiramiento TD de 3,0. Esto produjo una película de celulosa que tenía un grosor en seco de $12 \mu\text{m}$ con una resistencia a la tracción en el TD de 122 Nmm^{-2} ; y una resistencia iónica en húmedo de aproximadamente $27 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Después de que se sumergiera la película de celulosa durante cuatro horas en un baño de hidróxido sódico y de peróxido de hidrógeno, se determinó el DP de la película para que fuera superior a las 500 unidades de cadena.

65

Ejemplo 2

Batería y separador de batería

5 Se pueden preparar una batería y un separador laminado preferido de la invención tal y como se ha descrito en cualquiera de los Ejemplos de la patente US 6.519.634 (Duracell), donde se sustituyen las películas de celulosa UCB P300 utilizadas en la misma por la película de celulosa de la invención descrita en el Ejemplo 1. Los separadores de batería formados de esta manera muestran un comportamiento superior comparado con los separadores de la técnica anterior. Sin desear estar obligado a cumplir con cualquier mecanismo, se cree que esto se puede deber al alto DP de la película del Ejemplo 1 que se ha esticado (estirado tanto en la TD como en la MD).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Separador de batería que comprende: una membrana porosa plana que comprende una película celulósica que se regenera a partir de N-óxido de N-metilmorfolina y sus derivados apropiados, que tiene un grosor medio inferior a $25\text{ }\mu\text{m}$ de grueso, donde la membrana tiene las cuatro propiedades siguientes:
 - a) una resistencia a la tracción en seco, medida en la dirección transversal (TD) del tejido de la membrana, superior a 120 Nmm^{-2} ;
 - b) una resistencia iónica en húmedo inferior a $30\text{ m}\Omega\text{-cm}^2$;
 - c) un grado de polimerización (DP) superior a las 350 unidades de cadena después de sumergirse durante cuatro horas en un baño de hidróxido sódico y de peróxido de hidrógeno; y
 - d) una resistencia a la tracción en seco, medida en la dirección de la máquina (MD) de la membrana, superior a 200 Nmm^{-2} .
2. Separador según la Reivindicación 1, en que la resistencia TD de la membrana es superior a 130 Nmm^{-2} .
3. Separador según la Reivindicación 1, en que la resistencia TD es superior a 140 Nmm^{-2} .
4. Separador según la Reivindicación 1, en que la resistencia TD es superior a 150 Nmm^{-2} .
5. Separador según una de las de las Reivindicaciones 1-4, con una resistencia inferior a $20\text{ m}\Omega\text{-cm}^2$.
6. Separador según la Reivindicación 1, que tiene un DP superior a las 500 unidades de cadena.
7. Separador según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores en que la membrana tiene un grosor medio en seco inferior a $15\text{ }\mu\text{m}$.
8. Separador según la Reivindicación 7, en que la membrana tiene un grosor inferior a $11\text{ }\mu\text{m}$.
9. Separador según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en que la membrana tiene un grosor medio en seco entre $5\text{ }\mu\text{m}$ y $14\text{ }\mu\text{m}$.
10. Separador según la Reivindicación 9, en que la membrana tiene un grosor entre $8\text{ }\mu\text{m}$ y $12\text{ }\mu\text{m}$.
11. Separador según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores en que la resistencia MD es superior a 250 Nmm^{-2} .
12. Separador según la Reivindicación 11, en que la resistencia MD es superior a 280 Nmm^{-2} .
13. Separador según la Reivindicación 12, en que la resistencia MD es superior a 300 Nmm^{-2} .
14. Separador según la Reivindicación 13, en que la resistencia MD es superior a 350 Nmm^{-2} .
15. Separador según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en que la película de celulosa se regenera a partir de un baño con aditivos que comprende una concentración de al menos el 10% en peso de celulosa en NMMO.
16. Separador según la Reivindicación 15 en que la concentración de celulosa en los aditivos está entre el 10% y el 15%.
17. Separador según la Reivindicación 16, en que la concentración de celulosa en los aditivos es del 13%.
18. Separador según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en que la película de celulosa se regenera según las cuatro condiciones siguientes:
 - a) extrusión a partir del flujo regenerativo a una velocidad de flujo de al menos 100 litros por hora;
 - b) extrusión a través de una boquilla en ranura con una ranura inferior a $60\text{ }\mu\text{m}$;
 - c) una tasa de estiramiento del tejido en la dirección de la máquina de al menos 0,4; y
 - d) una tasa de estiramiento del tejido en la dirección transversal de al menos 2,5.
19. Separador según se reivindica en cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, que comprende además una capa de drenaje para mejorar el flujo de iones de electrolito a través de la membrana.

ES 2 282 414 T3

20. Separador según se reivindica en la Reivindicación 19, en el que la capa de drenaje comprende uno o más materiales no tejidos que opcionalmente tienen fibras en los mismos.

5 21. Separador según se reivindica en la Reivindicación 19 ó 20, en el que la capa de drenaje comprende celulosa, PVA, poliamidas, polisulfonas, películas poliolefínicas perforadas y/o mezclas de los mismos.

22. Separador según se reivindica en cualquiera de las Reivindicaciones 19 a 21 en que la capa de drenaje se lamina a la membrana con un adhesivo inerte.

10 23. Separador según se reivindica en la Reivindicación 22, en que el adhesivo comprende ácido poliacrílico, materiales almidonados injertados, carboximetilcelulosa y mezclas de los mismos.

24. Batería que comprende un separador según se reivindica en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 23.

15 25. Dispositivo que funciona con batería que comprende al menos una batería según se reivindica en la Reivindicación 24.

20 26. Utilización del separador según se reivindica en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 23, con la intención de reducir en una batería la dendrita y los cortocircuitos parciales.

25

30

35

40

45

50

55

60

65