
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8002642**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Batterijscheiders en werkwijze voor het vervaardigen daarvan.**
- ⑤1 Int.Cl³: H01M2/16, C08J5/18, C08K5/00, C08L21/00.
- ⑦1 Aanvrager: W.R. Grace & Co. te New York.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octroobureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8002642.
- ②2 Ingediend 8 mei 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 10 mei 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 37721 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 12 november 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

"Batterijscheiders en werkwijze voor het vervaardigen daarvan".

De uitvinding heeft betrekking op batterijscheiders met een sterke mate van geleiding en inhibitie tegen dendrietvorming, die men op economisch handzame wijze continu kan vervaardigen.

5 In opslagbatterijen maakt men in het algemeen gebruik van hetzij zure, hetzij alkalische elektrolyt met daarmee verenigbare elektrodesystemen. De hier gebruikte uitdrukkingen "zuur batterijsysteem" en "alkalisch batterijsysteem" hebben betrekking op batterijsystemen, waarin respectievelijk van een zure of
10 een alkalische oplossing gebruik wordt gemaakt als elektrolyt. Een voorbeeld van een zuur batterijsysteem zijn loodzuurbatterijen, die algemeen worden gebruikt, terwijl voorbeelden van alkalische batterijsystemen diegene zijn met zilver-cadmiumelektroden of nikkel-zinkelektroden in alkalische oplossing, bijvoorbeeld een kalium-
15 hydrodeoplossing in water.

Vanwege hun energiedichtheid zijn alkalische batterijen, bijvoorbeeld secundaire alkalische nikkel-zinkbatterijsystemen voor een aantal toepassingen eventueel goede vervangers voor de gebruikelijke loodzuurbatterijsystemen. Verlenging van de cyclus-
20 duur van de batterij tot boven de thans bereikbare en verlaging van de kosten van de celbestanddelen zijn echter eisen, waarmee men rekening moet houden, wanneer men een alkalisch batterijsysteem tot een doeltreffende energiebron wil maken.

Batterijscheiders zijn volgens de algemene opvattingen het onderdeel dat de sleutel vormt tot het verkrijgen van een
25 doelmatigere batterij met langere levensduur. Tussen platen van tegengestelde lading zijn scheiders aangebracht ter voorkoming van

contact tussen de platen, waarbij elektrische geleiding echter vrij wordt toegelaten. Contact tussen platen van tegengestelde lading kan aanleiding zijn tot onvolmaaktheden in de plaatstructuur, bijvoorbeeld kromtrekken of verkronkelen van de plaat. Dergelijke macro-

5 deformaties kunnen gemakkelijk worden geïnhibiteerd door elk type velmateriaal, dat met de platen verenigbaar is en de elektrolyt op geschikte wijze kan doorlaten. Contact kan ook optreden door vorming van dendrieten of plaatselijke naaldvormige aangroeisels aan de elektrode, bijvoorbeeld zinkdendrieten, die gevormd zijn op de zink-

10 elektrode van een alkalisch nikkel-zink batterijsysteem. Tegenwoordig gebruikt men scheiders in de vorm van velstructuren, die tijdens de vorming normaliter poriën en onvolmaaktheden van voldoende afmeting oplopen voor het gemakkelijk doen optreden van dendrieten, die de afstand tussen elektroden van tegengestelde lading overbruggen en

15 daardoor het batterijsysteem kortsluiten en de levensduur van de batterij verminderen.

Men heeft voor het vormen van scheiders verschillende niet-elastomere polymeren gebruikt. De hier gebruikte uitdrukking "elastomeer" of "rubber" heeft betrekking op polymeren, die een

20 sterke mate van rek en herstel vertonen. Elastomeren worden onderscheiden van andere polymeren als polyetheen, polypropyleen, polystyreen, enz., die dergelijke trekspanningsherstel niet vertonen.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.351.495 leert, dat bepaalde niet-elastomere polyalkenen, bijvoorbeeld polyetheen en

25 polypropyleen, met vulmiddel en weekmakers kunnen worden verwerkt tot een velmateriaal, dat na gehele of gedeeltelijke extractie van de weekmakers een micro-poreuze matrix vormt, die als batterijscheider geschikt is. Het vereiste gebruik van een grote hoeveelheid weekmaker en de voor het vormen van een geschikte scheider benodigde extractie is kostbaar en geeft in sommige gevallen onregelmatige resul-

30 taten. Men heeft scheiders, die uit polyalkenen zijn gevormd, bijvoorbeeld uit polyetheen, bestraald teneinde de structurele samenhang van het gevormde vel te verbeteren. Het verkregen, verknoopte materiaal heeft bij gebruik als scheider, naar is gebleken, echter een

35 sterke elektrische weerstand, zodat een dergelijke bestraling in het

algemeen geen stap in de richting van de vorming van een doeltreffend en doelmatig batterijsysteem betekent.

Onlangs heeft men bepaalde rubbers, waaronder synthetische rubbers, gebruikt voor de vervaardiging van batterijscheiders. Deze rubbers worden vanuit een oplosmiddel gegoten op een sterk poreus draagvel als substraat, dat normaliter uit cellulose of asbest is gevormd. De werkwijze tot het vormen van dergelijke samengestelde scheiders is zowel ingewikkeld als kostbaar en vereist verwijdering van het gietoplosmiddel en extractie van de in de rubber aanwezige weekmaker ter vorming van een microporeus membraan. Voorts hebben deze scheiders normaliter een dikte, die de doelmatigheid van het gevormde batterijsysteem vermindert.

Er bestaat dan ook sterke behoefte aan een batterijscheider, die de doelmatigheid van een batterijsysteem kan vergroten. Men neemt algemeen aan, dat een dergelijke scheider moet verkeren in de vorm van een dun, microporeus vel, dat bestand is tegen aantasting door de elektrolytoplossing, een sterke mate van inhibitie tegen dendrietvorming en dendrietgroei vertoont en een sterke elektrische geleiding geeft. Voorts moet de batterijscheider bestaan uit een samenstelling, die doeltreffend en economisch kan worden verwerkt en gevormd tot een dun microporeus vel.

De uitvinding heeft nu betrekking op batterijscheiders met sterke elektrische geleiding en sterke inhibitie tegen dendrietvorming en dendrietgroei en die bestand zijn tegen aantasting door gebruikelijke elektrolytoplossingen en gemakkelijk op een economisch eenvoudige wijze kunnen worden gevormd. De onderhavige scheider is gevormd uit een nagenoeg gelijkmatig mengsel van een thermoplastische rubber, bij voorkeur een styreen/elastomeer/styreentriblokcopolymeer, een vulmiddel, dat chemisch inert is ten opzichte van de elektrolyt van het batterijsysteem in combinatie met een ondergeschikte hoeveelheid rubbermodifierator en een verwerkmiddel. Het mengsel kan worden gevormd tot vellen van minder dan 0,25 mm dikte met een structuur, die een goede elektrische geleiding toestaat en een sterke inhibitie tegen dendrietvorming en dendrietgroei vertoont.

De uitvinding heeft betrekking op het gebruik van

een combinatie van bestanddelen, waarmee men onverwacht op eenvoudige economische wijze een batterijscheider verkrijgt met zeer gewenste eigenschappen en op het vervaardigen daarvan. De uitvinding heeft met name betrekking op een preparaat van een thermoplastische rubber in combinatie met een inert vulmiddel, een rubbermodifier en een verwerkmiddel, waarvan onverwacht werd gevonden, dat het een homogeen mengsel kan vormen, dat men continu door standaardkalenderen met een standaardkalandeerinrichting kan verwerken tot het gewenste als batterijscheider geschikte vel.

De voor gebruik bij de vorming van de onderhavige scheiders vereiste polymeermatrix is een thermoplastische rubber. Een dergelijk polymeer moet een elastomeerpigment hebben, dat het merendeel van de polymeerketen vormt. Het elastomeer heeft in het algemeen een glasovergangstemperatuur beneden kamertemperatuur en heeft een nagenoeg amorse morfologie. De polymeerketen omvat voorts een thermoplastisch segment met een glasovergangstemperatuur van meer dan 75°C en bij voorkeur van meer dan 100°C , dat een ondergeschikt gedeelte van de polymeerketen vormt. De thermoplastische segmenten vormen normaliter eindblokken van de polymeerketen. Men kan de stof dan ook beschouwen als een blokcopolymeer met een structuur van thermoplastische/elastomere/thermoplastische polymeerketens. Voorbeelden van dergelijke polymeren, die gevormd zijn uit drie bloksegmenten met een elastomeerblok in het midden van de polymeerketen en een thermoplastische blok aan elk einde zijn bijvoorbeeld styreen/elastomeer/styreenblokcopolymeer. Dergelijke thermoplastische rubbers zijn in de handel verkrijgbaar, waaronder de stoffen, die onder de naam Kraton worden geleverd door Shell Chemical Company.

De thermoplastische rubbers, die voor de uitvinding geschikt bevonden zijn, bestaan uit triblokcopolymeren, waarin het middenblok van het molecuul een elastomeer is als polybutadieen, isopreen, poly(etheen-buteen), enz. Het middenbloksegment moet percentageel het merendeel van het gewicht van het triblokcopolymeer vormen en een over het aantal gemiddeld molecuulgewicht hebben, dat ter

verlening van elastomere rubbereigenschappen aan het copolymeer voldoende is. Een dergelijk molekulgewicht^{be-}draagt normaliter tenminste 40.000. Elastomeren met een gemiddeld molekulgewicht van 40.000 tot 100.000 zijn voor het beoogde doel het geschiktst.

5 De thermoplastische blokken vormen segmenten aan elk einde van het elastomere blok onder voltooiing van de triblokconfiguratie van de betrokken thermoplastische rubber. De thermoplastische rubbers hebben bij voorkeur^{uit}/styreen gevormde eindblokken. In plaats van styreen kunnen de eindblokken gevormd zijn uit andere
10 vinylmonomeren, die polymeersegmenten kunnen vormen, die thermodynamisch onverenigbaar zijn met het elastomere segment, maar aan het ontstane polymeer thermoplastische eigenschappen kunnen verlenen. Andere voor het vormen van de eindblokken geschikte monomeren zijn bijvoorbeeld gesubstitueerd styreen, als α -methylstyreen, p-fenyl-
15 styreen, alsmede acrylzuurnitril, enz. De thermoplastische polymere eindgroepen moeten een glasovergangstemperatuur van tenminste 75 en bij voorkeur van tenminste 100°C hebben. Elk van deze eindblokken moet een gemiddeld molekulgewicht hebben tussen een ondergrens, die bepaald wordt door de minimum ketenafmeting, die voor fasescheiding
20 vereist is en een bovengrens, die wordt bepaald door het effect van de viscositeit op de doelmatigheid van de fasescheiding. In de meeste gevallen bedraagt het molekulgewicht van dergelijke eindblokken 5.000 tot 25.000 en bij voorkeur 10.000 tot 20.000. Ingeval van polystyreeneindblokken, verdient het de voorkeur, dat het styreen-
25 gehalte 40 gew.% van het hierbeschreven triblokcopolymeer bedraagt.

De thermoplastische rubbers, die men bij voorkeur bij de uitvinding gebruikt, zijn die van een styreen/elastomeer/
styreen gevormd blokcopolymeer, waarin het elastomeer butadien, isopreen of etheen/buteencopolymeer is. De polystyreeneconcentratie
30 kan zodanig tussen 15 en 40 gew.% liggen, dat het ontstane polymeer thermoplastische eigenschappen heeft, maar de aan het middenblok toe te schrijven elastomere eigenschappen blijft behouden.

De bij de uitvinding geschikt bevonden thermoplastische rubber heeft een smeltindex als bepaald volgens de standaard-
35 methoden, aangegeven in ASTM D-1238 (Condition G), van tenminste

10 g/10 min. en een treksterkte van 21.000 tot 35.000 kPa, een 300 % elasticiteitsmodulus van 70 tot 6300 kPa en een rek bij breuk van 500 tot 1300 %, als gemeten volgens ASTM methode D-412.

De thermoplastische rubbers, bijvoorbeeld styreen/
5 elastomeer/styreen, worden in het algemeen bereid door anionogene polymerisatie, bij voorkeur anionogene polymerisatie in oplossing onder gebruikmaking van algemeen bekende oplosmiddelen, initiatoren, temperaturen en werkwijzen. Vier werkwijzen voor het bereiden van
10 blokcopolymeren door anionogene polymerisatie zijn voor het bereiden van de onderhavige thermoplastische elastomeren geschikt en kunnen als volgt worden samengevat:

1. Sekwentiële polymerisatie.

Men laat eerst styreen polymeriseren in een bij
15 voorkeur niet polair oplosmiddel, bijvoorbeeld heptaan of cyclohexaan, onder gebruikmaking van een geschikte alkyllithium als initiator, bijvoorbeeld sec-butyllithium of isopropyllithium. Nadat alle styreen gepolymeriseerd is, kan men het elastomere blok initiëren aan het eind van het styreenblok door toevoeging van een
20 geschikt elastomeervormend monomeer als butadieen. Teneinde het derde (polystyreenblok) te initiëren nadat het elastomeer verbruikt is, moet men samen met styreen een polair oplosmiddel toevoegen. Men kan deze werkwijze gebruiken voor het bereiden van triblokco-
25 polymeren, dat vrij is van enig homopolymeer of diblok, mits men een ver doorgevoerde uitsluiting van onzuiverheden inachtneemt.

2. Difunctionele initiatie.

Polymerisatie van het gewenste elastomeer, bijvoorbeeld butadieen, wordt geïnitieerd met een dilithiuminitiator. Men
30 voegt styreenmonomeer toe ter vorming van polystyreenblokken aan elk eind van het elastomeer.

3. Dibloksynthese.

Men bereidt op soortgelijke wijze als boven onder
35 werkwijze 1 beschreven een polystyreen-dieendiblokcopolymeren. De

actieve keteneinden worden daarna onder gebruikmaking van een koppel-
middel (bijvoorbeeld dichloordimethylsilan) gekoppeld tot een tri-
blokmetaal.

5 4. Tweetraps proces.

Men vormt polystyreen en voegt vervolgens een
styreen-dieemengsel toe, waardoor het elastomere blok bij voorkeur
wordt gevormd, gevolgd door het polystyreenblok.

10 Aangenomen wordt, dat de thermoplastische rubbers
van de uitvinding, bijvoorbeeld styreen/elastomeer/styreenblokcopoly-
meren zowel thermoplastische als elastomere eigenschappen kunnen
vertonen vanwege de thermodynamische onverenigbaarheid tussen de
thermoplastische polystyreenresten en de elastomeerblokken, die aan-
15 wezig zijn in het rubbermolekuul en de matrix. Vanwege deze onver-
enigbaarheid verenigen de polystyreeneindblokken, die in de rubber-
matrix in de minderheid zijn, zich tot submicroscopische regionen
of domeinen (300 tot 400 Å middellijn), die nagenoeg gelijk-
matig door de matrix verdeeld liggen. Deze domeinen vormen een ver-
20 knopend netwerk van fysische aard. De continue fase tussen en rond
de domeinen wordt door de elastomeerresten ingenomen en verleent het
polymeer rubbereigenschappen. De domeinen kunnen worden verscheurd
en de fysische verknoping kan dan ook gemakkelijk worden verbroken
door toepassing van strek of verhoogde temperatuur of een combinatie
25 daarvan en hangt af van de precieze glasovergangstemperatuur van het
betrokken thermoplastische polymeer. De onderhavige thermoplastische
rubbers hebben of vertonen twee glasovergangstemperaturen, één die
in hoofdzaak samenhangt met de elastomere rest en een tweede, die
samenhangt met de thermoplastische eindblokken. Vergeleken hierbij
30 vertonen willekeurige copolymeren van styreen en butadieen normaliter
een enkele glasovergangstemperatuur.

De onderhavige rubbers kunnen verder worden ver-
beterd door opneming van een anti-oxydant, een anti-ozonant, alsmede
van andere gebruikelijke toevoegsels of combinaties daarvan in de
35 gebruikelijke hoeveelheden op algemeen bekende wijzen. Sommige

antioxydanten, die ten opzichte van thermoplastische rubbers bruikbaar gebleken zijn, zijn bijvoorbeeld zinkdibutyldithiocarbamaat, thiodipropionaat, trifenylfosfiet, enz. Antiozonanten, die in de handel verkrijgbaar zijn, zijn bijvoorbeeld nikkeldibutyldithiocarbamaat, dibutylthioureum, enz.

Het vulmiddel kan elke stof zijn, die chemisch nagenoeg inert is ten opzichte van de elektrolyt, waarmee zij in aanraking moet komen. Zo kan het vulmiddel bijvoorbeeld roet, koolgruis of grafiet zijn, maar het kan ook een metaaloxijde of metaalhydroxyde zijn, dat bijvoorbeeld is afgeleid van silicium, aluminium, calcium, magnesium, barium, titaan, ijzer, zink of tin en het kan ook een metaalcarbonaat zijn, dat bijvoorbeeld is afgeleid van calcium, magnesium, enz. of een synthetische of natuurlijke zeoliet zijn, terwijl men ook gebruik kan maken van Portlandcement, geprecipiteerde metaalsilicaten, bijvoorbeeld calciumsilicaat en aluminiumpoly-silicaat, aluminiumoxyde en siliciumoxydegelen, of mengsels van deze vulmiddelen.

Als het scheidermateriaal als onderdeel van een alkalisch batterijsysteem moet worden gebruikt, verdient het de voorkeur als vulmiddel aluminiumoxyde, magnesiumoxyde, titaandioxyde, koolstof of een combinatie daarvan te gebruiken. Als de batterij-scheider als onderdeel van een zuur batterijsysteem moet worden gebruikt, kan het vulmiddel siliciumverbindingen bevatten, bijvoorbeeld siliciumdioxyde, siliciumdioxydegelen, polysilicaten, enz. De volumeverhouding van thermoplastische rubber tot vulmiddel moet 10:1,5 tot 10:6 en bij voorkeur 10:2,5 tot 10:4 bedragen. In het algemeen kan de deeltjesgrootte van het vulmiddel variëren van gemiddeld 0,01 tot 10 micron middellijn en bij voorkeur van 0,01 tot 0,25 micron middellijn. Het inwendig oppervlak van het vulmiddel kan variëren van 10 tot 950 m²/g als bepaald volgens standaardmethoden.

Bovenbeschreven thermoplastische rubber-vulmiddel-preparaat kan worden vermengd met ondergeschikte hoeveelheden organische toevoegsels, die zijn thermoplastische of viscoelastische eigenschappen, of beide verbeteren. Dit extra bestanddeel mag aanwezig zijn in hoeveelheden van 2 tot ten hoogste 10 gew.% en bij

voorkeur van 2 tot 5 gew.%, berekend op het totale gewicht van het ontstane preparaat. Ter verdere verbetering van de viscoelastische eigenschappen van de betrokken thermoplastische rubber, kan men gebruikmaken van een extra bestanddeel, dat zich met de elastomere fase van de matrix verbindt. Aan de elastomeer te binden stoffen zijn bijvoorbeeld verbindingen en polymeren met laag molekuulgewicht met een verwekingspunt van ten hoogste 75°C. Voorbeelden hiervan zijn polyalkenen als polysiobuteen, polybutadieen, polypropeen, etheenpropeencopolymeren, enz., polyesteren als poly(vinyl-acetaat), etheen-10 vinylacetaatcopolymeren enz. polyterpenen, alsmede esters en polyesterbevatende producten. De thermoplastische eigenschappen of het gedrag van de rubber bij hoge temperatuur kunnen worden gemodificeerd, door toevoeging van verbindingen, die zich verbinden met de thermoplastische fase of domeinen van de matrix als polystyreen, 15 poly(α -methylstyreen), enz.

Het preparaat van de uitvinding vereist voorts het gebruik van een middel, gekozen uit de metaalstearaten, stearinezuur, oliezuur of de natuurlijke en synthetische wassen. De wassen kunnen microkristallijne paraffinewassen, stearinezuuramiden, esterwassen, 20 enz. zijn. Bij voorkeur gebruikt men stearinezuur en zijn metaalzouten als alkali- en aardalkalizouten van stearinezuur. Het betrokken middel moet in het gevormde preparaat aanwezig zijn in een hoeveelheid van 0,5 tot 5 gew.%, berekend op het totale gewicht van het verkregen preparaat. Er werd gevonden, dat toevoeging van bovenbeschreven middel een preparaat doet ontstaan, dat men gemakkelijk 25 continu kan verwerken als nader zal worden beschreven.

Men kan de bestanddelen van het onderhavige preparaat met elkaar vermengen op elke handzame wijze, die een nagenoeg gelijkmatige verdeling van het vulmiddel door de polymeermatrix oplevert. Mengtemperaturen tot 175°C en bij voorkeur van 70 tot 150°C 30 zijn voor het verwerken van de bij de uitvinding te gebruiken verbindingen geschikt. Bij dergelijke hoge temperaturen is de polymeermatrix ter hantering als thermoplastische stof voldoende verzacht.

De mengtijd moet voldoende zijn voor het verkrijgen van een bijzonder
gelijkmatig mengsel, waarbij een tijd van 5 tot 30 min. voldoet. Men
kan de bestanddelen bij kamertemperatuur vooraf in een menger of
iets dergelijks vermengen en daarna toevoeren aan een verhitte men-
5 ger, bijvoorbeeld een inwendige menger van het Banburytype, of iets
dergelijks.

Er werd onverwacht gevonden, dat men het onder-
havige preparaat gemakkelijk continu met een gewone inrichting kan
verwerken tot een dun batterijscheidervel met sterke elektrische
10 geleiding en inhibitie tegen dendrietvorming. De onderhavige werk-
wijze vereist de vermenging van de vereiste bestanddelen van het
betrokken preparaat als bovenbeschreven tot een nagenoeggelijkmatig
mengsel van bestanddelen. Dit kan geschieden met een menger van het
inwendige of schroeftype. Er werd gevonden, dat het in sommige ge-
15 vallen de voorkeur verdient het verkregen preparaat verder te ver-
mengen met een tweewalsmolen, die het preparaat aan sterke schuif-
kracht kan onderwerpen, waardoor extra vermenging en vorming van een
extra vel of slab van het preparaat plaatsvindt.

De tweewalsmolen moet in het algemeen verhit wor-
20 den op temperaturen, die voldoende zijn voor het zodanig laten ver-
zachten van de thermoplastische rubbermatrix, dan er een extra ge-
lijkmatige vermenging van bestanddelen optreedt. Dergelijke tempera-
turen bedragen in het algemeen 50 tot 100°C. Het gevormde velproduct
kan rechtstreeks worden gebruikt als voeding voor de vormingsbewer-
25 king ter vervaardiging van de gewenste scheidervel,

Het nagenoeg gelijkmatig vermengde preparaat, dat
hetzij uit de menginrichting, hetzij uit de molen komt, wordt daarna
tot het gewenste dunne velproduct verwerkt door het preparaat te
onderwerpen aan sterke schuifkrachten en hoge temperaturen en/of
30 drukken. Er werd onverwacht gevonden, dat dun velmateriaal van min-
der dan 0,25 mm en bij voorkeur minder dan 0,125 mm dikte gemakke-
lijk op deze wijze kan worden gevormd. Zo kan men bijvoorbeeld een
gebruikelijke kalandeerinrichting gebruiken met een multikneepcon-
figuratie bijvoorbeeld een vierwals/driekneepkalandeerinrichting
35 voor het verkrijgen van de benodigde schuifkracht. De kalandeer-

walsen kunnen op verhoogde temperatuur worden gehouden, waarbij temperaturen van 50 tot 150°C de voorkeur verdienen.

Er werd onverwacht gevonden, dat men het onderhavige preparaat continu onder gebruikmaking van een gewone inrichting als een kalandeerinrichting of iets dergelijks kan verwerken tot dun velmateriaal, dat voor gebruik als batterijscheider geschikt is.

De hier gebruikte uitdrukking "vel" heeft betrekking op een vlak materiaal, dat al of niet bovendien ribben bevat, waardoor het materiaal gebosseleerd is of een patroonreliëf of verhevenheden vertoont. Dergelijke verhevenheden dienen tot het vormen van elektrolytreservoirs tegen de elektroden ter bevordering van de gasafvoer en als afstandhouders, die de scheider nagenoeg van de positieve elektrode afhouden. Het velmateriaal moet een folie zijn van in het algemeen minder dan 0,25 mm dikte en bij voorkeur minder dan 0,125 mm dikte. De ribben mogen als deel van de configuratie van de scheiders voor zure batterijsystemen aan deze dikte bijdragen.

Er werd gevonden, dat men een volgens de uitvinding gevormd vel gemakkelijk zodanig op een ander vel van hetzelfde soort kan leggen, dat er een samengesteld vel wordt gevormd van minder dan 0,25 mm dikte. Vanwege de aard van het onderhavige preparaat kunnen de verkregen folies louter vanwege de klevende aard van het materiaal aan elkaar gekleefd worden. Het samengestelde vel kan worden gevormd uit vellen van dezelfde of een verschillende thermoplastische rubbermatrix. In het eerste geval, dat de voorkeur verdient, heeft het verkregen samengestelde vel een nagenoeg gelijkmatige samenstelling over de gehele gevormde scheider. Als men een aantal van de onderhavige vellen gebruikt, verkrijgt men een samengesteld vel, dat het effect tegengaat van speldegaten, die tijdens de vorming van het scheidervel kunnen ontstaan. Dergelijke speldegaten hten normaliter een gemakkelijke groei van dendrieten en kortsluiting van het batterijsysteem toe.

De definitieve samenstelling van de scheider blijft nagenoeg hetzelfde als van het door rubber, vulmiddel, modifier en verwerkmiddel gevormde aanvankelijke preparaat.

Hoewel men vroeger sterk gevulde thermoplastische rubbers heeft gebruikt voor het vormen van velmateriaal volgens ladingsgewijze uitgevoerde processen, bijvoorbeeld door gebruik van een verhitte pers of iets dergelijks, hebben dergelijke preparaten 5 nooit de vorming van de gewenste vellen op continue wijze mogelijk gemaakt. Het onderhavige preparaat, gevormd uit een combinatie van bestanddelen is, naar werd gevonden, geschikt gebleken voor het vormen van een velmateriaal zonder het gebruikelijke extraheren of verwijderen van weekmaker, olie of oplosmiddel, die daarin aanwezig 10 kunnen zijn. Verder kan men uit het preparaat continu en economisch dun velmateriaal vervaardigen, dat als batterijscheider geschikt is.

De uit dergelijke preparaten verkregen vellen hebben, naar is gebleken, nagenoeg geen poriën. Zelfs hoewel het velmateriaal zoals het wordt gevormd geen poriën vertoont als door 15 elektronenmicroscopie van het oppervlak en op andere gebruikelijke wijzen is waargenomen, werd gevonden, dat zij een sterke elektrische geleiding vertonen in combinatie met een of alkalisch batterijsysteem. Uit bovenbeschreven preparaten gevormde batterijscheiders inhibiteren, naar men aanneemt, de dendrietgroei en de daaruit voort- 20 vloeiende kortsluiting van het systeem, maar staan een sterke elektrische geleiding toe door bepaalde fysische wisselwerking tussen elektrolyt en preparaat. Deze wisselwerking, hoewel niet opgehelderd, kan optreden in de vorm van zwellings, krimp, lontvorming, enz., waardoor zich slechts zeer kleine, bochtige poriën vormen, die elektrolytionen doorlaten. 25

De dikte van de batterijscheiders varieert afhankelijk van het batterijtype, waarin men ze gebruikt. Men kan het onderhavige preparaat gebruiken voor het vormen van scheiders voor zowel loodzuurbatterijen als alkalische batterijen. In het algemeen kan 30 de dikte van het velvlies variëren van 0,025 tot 1,25 mm als in loodzuurbatterijsystemen gebruikelijk is. Bij alkalische batterijen bedraagt de dikte bij voorkeur ten hoogste 0,25 mm. De loodzuurbatterijen kunnen zijn vervaardigd uit een vel, dat men alleen gebruikt of in combinatie met een dun, 0,025 tot 0,25 mm dik velmate- 35 riaal. Voor de alkalische batterijsystemen kan men hetzij een enkel

vel, hetzij een aantal vellen gebruiken tot het vormen van een geheel vel, dat de vorming en groei van dendrieten tussen elektroden van tegengestelde lading kan inhibiteren.

Teneinde commercieel aanvaardbaar te zijn, moet
 5 een batterijscheider een minimum elektrische weerstand hebben. In het algemeen bedraagt de aanvaardbare waarde minder dan 100 ohm-cm en bij voorkeur minder dan 20 ohm-cm als gemeten op standaardwijzen.

Verder moet de batterijscheider bepaalde chemische eigenschappen hebben als bestandheid tegen oxydatie en bestandheid
 10 tegen zuur of alkali, al naar gelang welk batterijscheidersysteem het betreft. Er werd gevonden, dat de onderhavige batterijmaterialen hun configuratie kunnen behouden en niet worden verwoest, wanneer zij gedurende lange tijd met alkali of zuur in contact komen.

De volgende voorbeelden lichten de uitvinding toe.
 15 Alle hier genoemde delen en percentages zijn betrokken op het gewicht, tenzij anders is aangegeven.

Voorbeeld I

Men vormde een als batterijscheider te gebruiken
 20 velproduct door in een inwendige menger van het Banburytype eerst 41 delen in de handel verkrijgbaar kruimelvormig styreen/butadieen/styreentriblokcopolymeer, dat vrij is van weekmaker en olie en een smeltindex van 6 g/10 min. (Condition G), een dichtheid van 0,94 g/cm³, een styreen tot butadieenverhouding van 28 tot 72 en een
 25 Brookfieldviscositeit (25 gew.% in toluen) van 1200 centipoise bij 25°C te vermengen met 47 delen in de handel verkrijgbaar TiO₂-poeder met een inwendig oppervlak van 65 m²/g en een dichtheid van 4,3 g/cm³, 10 delen polyestercondensatieproduct met laag molekulgewicht van azelaïnezuur en propaandiol (dichtheid ten hoogste 1) en 2 delen
 30 stearinezuur. Men vermengde het materiaal 6 min. bij een maximum temperatuur van 95°C bij 60 omw./min. Het product was een nagenoeg homogeen mengsel.

Men vermengde het verkregen preparaat verder door het vele malen te leiden door een tweewalsmolen met walsen van 20 cm
 35 middellijn en 40 cm lengte. De walsen werden op 65°C gehouden. Het

8002642

verkregen vel liet uit zichzelf van de walsen los tot een velproduct, dat men daarna kalandeerde door het dikke materiaal te leiden door een driewals "Z" kalandeerinrichting met walsen van 20 cm middellijn en 40 cm lengte. De walsen werden oplopend op 63 tot 93°C gehouden en
5 hadden een snelheid van 150 tot 270 cm/min. Er vormde zich een velproduct van continue lengte met een doorsnede van 0,1 mm, dat nagenoeg vrij was van gaten en speldegaten. Men kon het materiaal gemakkelijk van de walsen verwijderen, ondanks dat het sterk kleverig was.

10 Onderzoek van willekeurige monsters van het velproduct ten aanzien van zijn oppervlak en zijn doorsnede geschiedde met elektronenmicroscopie en met standaarddichtheidsbepalingen. Beide onderzoekmethoden wezen uit, dat het materiaal nagenoeg vrij was van holten en poriën.

15 Men gebruikte de foelies als scheidings in secundaire alkalische nikkel-zinkbatterijssystemen (elektrolyt:KOH). Men bepaalde de elektrische weerstand van het folie volgens de gelijkstroommethode als beschreven door J.J. Lander en R.D. Weaver in
20 Secondary Batteries: Screening Methods, ed. door J.E. Cooper en A. Fleischer, Hoofdstuk 6. Weerstand tegen dendrietpenetratie werd gemeten volgens de methode, beschreven door G.A. Dalen en F. Solomon, Hoofdstuk 12, ibid. Alvorens enige proef uit te voeren werden de
25 folies geconditioneerd door ze 90 min. bij 100°C te onderwerpen aan 45 % KOH-oplossing. Fysische eigenschappen als elasticiteitsmodulus ($\text{psi} \times 10^{-3}$) en rek bij breuk (%) van de verkregen vellen werden
beproefd volgens ASTM-638 bij een rek van 0,5 cm/min. en een aanvankelijke klemscheiding van 1 cm alvorens contact met KOH-oplossing en na inweking in 45 % KOH-oplossing bij 80°C gedurende 96 uur.

30 Volgens bovenstaande proefmethoden bepaalde men de elektrische weerstand van het verkregen velmateriaal op 14 ohm-cm, terwijl de zinkdendrietweerstand 10,2 min./0,025 mm dikte bedroeg.

Voorbeeld II

Men vormde een scheidervelproduct volgens de werkwijzen en onder gebruikmaking van de bestanddelen, beschreven in voorbeeld I, maar de gebruikte hoeveelheden bestanddelen waren:
 5 40 delen styreen/butadieen/styreen, 55 delen TiO_2 als vulmiddel, 3 delen polyester en 2 delen stearinezuur.

Men vermengde de bestanddelen in een Banburymenger bij 150 omw./min. met een maximum temperatuur van 110°C . Het preparaat werd verder vermengd met een tweewalsmolen, waarbij zich een
 10 velproduct vormde, dat gemakkelijk losliet. Men voerde het oorspronkelijk gevormde vel toe aan een driewals/twee-kneep, tweeconfiguratieticalandeerinrichting, waarin de walsen oplopend werden gehouden op 80 tot 102°C met walssnelheden van 105 tot 180 cm/min. Er vormde zich een velproduct van 0,075 mm dikte, dat vrij was van holten en
 15 blikers elektronenhygroscopie vrij was van poriën aan zowel zijn oppervlak als zijn doorsnede.

Men gebruikte het product als scheider in een nikkel-zinkbatterijsysteem en bij beproeving vertoonde het een elektrische weerstand van 8,5 ohm-cm, een dendrietweerstand van 7,2 min./
 20 0,025 mm, een Youngmodulus van 2,7 en 45 ($\text{psi} \times 10^{-3}$) voor en na KOH behandeling en een rek bij breuk van 580 en 17 %.

Ter vergelijking beproefde men de vorming van scheidervellen op bovenstaande wijze onder gebruikmaking van bovenstaande bestanddelen, maar gebruikte daarbij hetzij geen, hetzij
 25 slechts 1 deel polymeermodificator. De aldus bij bovenbeschreven werkwijze gebruikte preparaten konden niet tot gelproducten worden verwerkt.

Voorbeeld III

30 Men vormde een scheidervelproduct onder gebruikmaking van de werkwijze en de bestanddelen, beschreven in voorbeeld I, maar gebruikte 29 delen bovenbeschreven triblokkopolymeer in combinatie met 16 delen in de handel verkrijgbaar styreen/butadieen/
 styreen met een styreen tot butadieenverhouding van 30:70, een smeltindex van 1 g/10 min., een dichtheid van $0,94 \text{ g/cm}^3$ en een Brookfield-
 35

viscositeit (25 gew.% in toluen) van 4000, 3 delen polyester en 0,5 delen stearinezuur.

De omstandigheden van de Banburymenger waren:
 bladsnelheid 150 omw./min., maximumtemperatuur 144°C en maximum tijd
 5 5 min. De walsen van de tweewalsmenger werden op 133°C gehouden,
 de omstandigheden van de driewals/tweekneep "Z" kalanderinrichting
 waren oplopend van 110 tot 120°C bij walssnelheden van 105 tot 210
 cm/min.

Het gevormde velproduct had een elektrische weer-
 10 stand van 18,4 ohm-cm, een dendrietweerstand van 18 min./0,025 mm,
 een Youngsmodulus van 3 en 23 psi x 10⁻³ (voor en na KOH) en een rek
 bij breuk van 640 en 21 %, respectievelijk voor en na KOH.

Voorbeeld IV

15 Men vormde een scheidervelproduct volgens voor-
 beeld I, maar verving het stearinezuur door een gelijke hoeveelheid
 zinkstearaat. Het velmateriaal vormde zich door kalanderen gemakke-
 lijk tot een continu velproduct en bleef niet hangen of kleven aan
 de kalanderwalsen.

20 Het verkregen velproduct werd in stukken gesneden,
 die men gebruikte in een secundair alkalische nikkel-zink batterij-
 systeem en men beproefde de stukken volgens voorbeeld I. De scheider
 vertoonde een elektrische weerstand van 9,5 ohm-cm en een dendriet-
 weerstand van 8 min./0,025 mm.

25

Voorbeeld V

Men vormde scheidervelproducten volgens voorbeeld
 I onder gebruikmaking van (monster I) 50 delen thermoplastische
 rubber, beschreven in voorbeeld I, 45 delen in de handel verkrijg-
 30 baar MgO-poeder met een inwendig oppervlak van 64 m²/g en een dicht-
 heid van 3,5 g/cm³, 3 delen polyester en 2 delen zinkstearaat of
 onder gebruikmaking van een in de handel verkrijgbaar styreen/buta-
 dieen/styreentriblokcopolymeer met een styreen:butadienverhouding
 van 30/70, een dichtheid van 0,94 g/cm², een smeltindex van minder
 35 dan 1 (Condition G) en een Brookfielviscositeit (25 gew.% in toluen)

van 4000 centipoise bij 25°C met dezelfde toevoegsels. Het materiaal kon door kalanderen gemakkelijk worden gevormd tot een continu vel, dat niet bleef hangen of kleven aan de inrichting.

De verkregen velproducten waren minder dan 0,25 mm
5 dik en werden gesneden in stukken ten gebruike in een secundair alkalisch nikkel-zinkbatterijsysteem, die men volgens voorbeeld I beproefde. De monsters waren blijkens elektronenmicroscopie nagenoeg vrij van poriën op oppervlak en doorsnede.

Monster I vertoonde een elektrische weerstand van
10 13 ohm-cm, een dendrietweerstand van 20 min./0,025 cm, een Young-modulus voor en na behandeling met hete KOH van respectievelijk 21 en 3 en een rek bij breuk van 550 en 140 % voor en na behandeling met KOH.

Monster II vertoonde een elektrische weerstand van
15 28 ohm-cm, een goede dendrietweerstand en fysische eigenschappen (voor en na behandeling met hete KOH) van 64 en 14 voor de Young-modulus en van 90 en 590 voor % rek bij breuk.

C O N C L U S I E S

1. Batterijscheider met sterke elektrische geleiding en inhibitie tegen dendrietvorming, gekenmerkt door een vel, gevormd uit een nagenoeg gelijkmatig mengsel van een thermoplastische rubber, een inert vulmiddel met een gemiddelde deeltjesgrootte van 0,01 tot 10 micron, een thermoplastische rubbermodifierator en een verwerkmiddel, gekozen uit stearinezuur, stearinezuurmetaalzouten, stearinezuuraziden en natuurlijke of synthetische wassen of een mengsel daarvan, waarbij thermoplastische rubber en vulmiddel aanwezig zijn in een volumeverhouding van 10:1,5 tot 10:6, de modifierator aanwezig is in een hoeveelheid van 2-10 gew.%, berekend op het totale gewicht van het mengsel en het verwerkmiddel aanwezig is in een hoeveelheid van 0,5-5 gew.% berekend op het totale gewicht van het mengsel.

2. Scheider volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de thermoplastische rubber een styreen/elastomeer/styreentri-blokcopolymeer is, waarin styreen voor 15 tot 40 gew.% aanwezig is.

3. Scheider volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de thermoplastische rubber styreen/butadieen/styreen, styreen/isopreen/styreen of styreen/etheen/buteen/styreen of een mengsel daarvan is, waarin het over het aantal gemiddelde molekulgewicht van een elastomeer segment 40.000 tot 100.000 en over de styreen-eindblokken van 10.000 tot 20.000.

4. Scheider volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het vulmiddel een metaaloxysde of -hydroxyde of een mengsel daarvan is.

5. Scheider volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het vulmiddel magnesiumoxyde, titaandioxyde, aluminiumoxyde of een mengsel daarvan is.

6. Scheider volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het vulmiddel magnesiumoxyde, titaandioxyde, aluminiumoxyde of een mengsel daarvan is, de rubbermodifierator een polyalkeen, polyester, polyterpeen, polystyreen, ester of polyester met laag molekul en het verwerkmiddel stearinezuur of een metaalstearaat is.

7. Scheider volgens conclusie 6, met het kenmerk,

8002642

dat de scheider een gelaagde structuur is van meer dan 1 vel, welke gelaagde structuur een gecombineerde dikte van minder dan 0,25 mm heeft.

8. Continue werkwijze voor het vormen van een
5 batterijscheider met sterk elektrische geleiding en inhibitie tegen
dendrietvorming, met het kenmerk, dat ^{men} een nagenoeg gelijkmatig
mengsel vormt van een thermoplastische rubber, een inert vulmiddel
met een gemiddelde deeltjesgrootte van 0,01 tot 10 micron, een ther-
moplastische rubbermodifier en een verwerkmiddel, gekozen uit
10 stearinezuur, stearinezuurmetaalzouten, stearinezuuramiden en natuur-
lijke of synthetische wassen of een mengsel daarvan en bij verhoogde
temperatuur voldoende schuifkracht uitoefent voor het vormen van een
velproduct van minder dan 0,25 mm dikte.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk,
15 dat men het velproduct uit het mengsel vormt door kalanderen door
een multikneep kalandeerinrichting.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk,
dat men een mengsel voor het kalanderen door een mengmolen leidt.

11. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk,
20 dat de thermoplastische rubber een styreen/elastomeer/styreentri-
blokcopolymeer is, waarin styreen aanwezig is in een hoeveelheid
van 15 tot 40 gew. %.

12. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk,
dat de thermoplastische rubber styreen/butadieen/styreen, styreen/
25 isopreen/styreen of styreen/etheen/buteen/styreen of een mengsel
daarvan is, waarin het over het aa-tal gemiddelde molekuulgewicht
van een elastomeer segment 40.000 tot 100.000 en over de styreen-
eindblokken van 10.000 tot 20.000.

13. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk,
30 dat het vulmiddel een metaaloxijde of -hydroxyde of een mengsel
daarvan is.

14. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk,
dat het vulmiddel magnesiumoxyde, titaandioxyde, aluminiumoxyde of
een mengsel daarvan is.

35 15. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk,

dat het vulmiddel magnesiumoxyde, titaandioxyde, aluminiumoxyde of een mengsel daarvan is, de rubbermodifier een polyalkeen, polyester, polyterpeen, polystyreen, ester of polyester met laag molekuul en het verwerkmiddel stearinezuur of een metaalstearaat is.

5

16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat men de scheider verder vormt door 2 of meer gevormde vellen te lamineren onder vorming van een gelamineerde structuur met een dikte van minder dan 0,25 cm.

8002642