



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 691**

51 Int. Cl.:

H01M 6/22 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/26 (2006.01)

B01J 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02022097 .6**

96 Fecha de presentación : **02.10.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1300899**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2003**

54

Título: **Precursor de agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito.**

30

Prioridad: **04.10.2001 JP 2001-308268**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73

Titular/es: **DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS
MFG. Co. Ltd.
7-6 Bakuro-cho 1-chome
Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103-8383, JP**

72

Inventor/es: **Takizawa, Minoru;
Doi, Seiji;
Iwakura, Chiaki;
Inoue, Hiroshi;
Furukawa, Naoji;
Nohara, Shinji;
Sugito, Yoshifumi;
Oguma, Naomi;
Yoshikawa, Sachio y
Nakamura, Michiei**

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 307 691 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

Precursor de agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito.

5 Antecedentes de la invención**a) Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un precursor de agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito.

10

b) Descripción de la técnica relacionada

15 Convencionalmente, un electrolito para una pila alcalina está en una forma líquida y se almacena en una carcasa. Para almacenar el electrolito de una forma segura durante un periodo de tiempo prolongado, es necesario incorporar la carcasa en una construcción resistente. Como consecuencia, ha sido difícil formar la pila en el interior de una estructura fina.

20 Como un diafragma para usar en una pila que hace uso de un electrolito alcalino de concentración elevada, actualmente se somete un tejido tejido o tejido no tejido a un tratamiento de hidrofiliación por sulfonación para conferir compatibilidad con y acción capilar al electrolito, de tal modo que el electrolito se retenga en el tejido tejido o tejido no tejido. Sin embargo, a temperaturas elevadas, o después de que transcurra un periodo de tiempo prolongado, se provoca que los grupos hidrófilos en las superficies del diafragma, que está compuesto por el tejido tejido o tejido no tejido, sometido al tratamiento de hidrofiliación se descompongan o separen de tal modo que el tejido tejido o tejido no tejido se vuelve localmente hidrófobo. Por lo tanto, se produce la propiedad repelente al agua, que conduce a una distribución irregular del electrolito en el diafragma. Esto se ha convertido en una causa de deterioro en el rendimiento como una pila secundaria.

30 En los últimos años se ha propuesto un método. De acuerdo con este método, se provoca que un polímero absorbente absorba un electrolito para formar un gel hinchado, de tal modo que se solidifica el electrolito. Esta solidificación puede evitar la fuga del electrolito y, por lo tanto, puede mejorar la seguridad de una pila. Además, la pila se proporciona con una capacidad de almacenamiento a largo plazo mejorada debido a la solidificación del electrolito mediante el material tipo gel.

35 Dichos polímeros absorbentes convencionales contienen grupos carboxilo, grupos sulfona, grupos éter o similares como grupos hidrófilos y usan selectivamente monómeros polifuncionales hidrófilos como agentes reticulantes.

40 En cada uno de estos polímeros absorbentes, sus reticulaciones se forman de enlaces éster, enlaces amida, enlaces uretano o similares. En una solución alcalina de concentración elevada como un electrolito, estos enlaces se hidrolizan a través de una reacción de saponificación. Desde el punto de vista de la durabilidad, dichos polímeros absorbentes son, por lo tanto, difícilmente utilizables durante un periodo de tiempo prolongado o a temperaturas elevadas en el interior de pilas que hacen uso de un electrolito alcalino.

45 Como un agente reticulante típico (monómero polifuncional), capaz de proporcionar un polímero que conserve la durabilidad en una solución alcalina acuosa, puede mencionarse el divinilbenceno. Sin embargo, el divinilbenceno no puede copolimerizarse homogéneamente con un monómero hidrófilo debido a su propiedad hidrófoba. Por ejemplo, puede obtenerse un copolímero entre ácido acrílico, un monómero hidrófilo, y divinilbenceno, un monómero polifuncional hidrófobo, por polimerización en masa que no use ningún disolvente. Sin embargo, no es posible el control de la temperatura durante la polimerización, haciendo por lo tanto imposible copolimerizar homogéneamente ácido acrílico y divinilbenceno a un nivel práctico.

50 Por las razones descritas anteriormente, actualmente no existe ningún suministro estable de un agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito, siendo dicho agente gelificante de alto peso molecular capaz de gelificar y solidificar eficazmente una solución alcalina de concentración elevada, como un electrolito, y de permanecer sin descomposición aun cuando se expone a temperaturas relativamente elevadas durante un periodo de tiempo prolongado.

55

Sumario de la invención

60 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar mediante un proceso sencillo un agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito, que puede gelificar y solidificar fácilmente una solución alcalina acuosa de concentración elevada y permanecer sin descomposición aun cuando se expone en un estado alcalino de concentración elevada a temperaturas relativamente elevadas durante un periodo de tiempo prolongado.

65 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un agente gelificante de alto peso molecular, que puede formarse fácilmente en una película y puede funcionar como un diafragma de pila estable incluso en un electrolito alcalino de concentración elevada.

ES 2 307 691 T3

Los objetos descritos anteriormente pueden lograrse por la presente invención, que se describirá en lo sucesivo. Descrita específicamente, la presente invención proporciona un precursor de agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito, que comprende:

- 5 un copolímero formado por (A) un monómero hidrófobo, que tiene un grupo hidrófobo que forma un grupo carboxilo tras la saponificación, y (B) un monómero polifuncional hidrófobo, un producto de saponificación de dicho copolímero que tiene la propiedad de gelificar dicho electrolito, por lo que el precursor está en una forma de un sistema de dispersión en agua, en el que dicho copolímero tiene tamaños de partícula en un intervalo de 0,1 a 100 μm .
- 10 Preferiblemente, el grupo hidrófobo que forma un grupo carboxilo tras la saponificación puede ser un grupo alquilo-carbonilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; una proporción de copolimerización del monómero polifuncional hidrófobo (B) con respecto al monómero hidrófobo (A) puede ser de 0,01:100 a 10:100 en peso; el monómero polifuncional hidrófobo (B) puede ser al menos un monómero seleccionado del grupo constituido por compuestos de divinilarilo y compuestos de divinilfluoroalcano; el copolímero puede comprender, como unidades monoméricas, unidades de acrilato de metilo, unidades de divinilbenceno y unidades de ácido estirenosulfónico; la copolimerización del monómero hidrófobo (A) y el monómero polifuncional hidrófobo (B) puede realizarse en un medio acuoso; y el precursor puede ser un copolímero en una forma de un sistema de dispersión en agua en el que el copolímero tiene tamaños de partícula en un intervalo de 0,1 a 100 μm .
- 15 También se describe un proceso para producir un agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito, que comprende saponificar uno cualquiera de los precursores descritos anteriormente con un agente saponificante seleccionado del grupo constituido por ácidos y álcalis, al tiempo que se usa un medio de reacción seleccionado del grupo constituido por agua y disolventes orgánicos hidrófobos, y también un agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito que se obtiene mediante el proceso. Preferiblemente, el precursor puede apoyarse sobre un refuerzo resistente a álcalis; el refuerzo puede seleccionarse del grupo constituido por tejidos no tejidos y tejidos y películas porosas, estando cada uno de los tejidos hecho de fibras de al menos una resina seleccionada de polipropileno y polietileno; los tejidos no tejidos y tejidos pueden tener cada uno un peso de base de 10 a 300 g/m^2 , especialmente de 20 a 100 g/m^2 , y las fibras pueden tener una delgadez de 1 a 10 μm de diámetro; el precursor puede recubrirse a un índice de 2,5 a 20 g/m^2 en términos de sólido sobre un tejido no tejido o tejido hecho de fibras de al menos una resina seleccionada de polipropileno y polietileno, o películas porosas; y el refuerzo puede ser un tejido no tejido hecho de fibras de polipropileno que puede comprender del 0,1 al 5% en peso de grupos sulfona.
- 20
- 25
- 30

De acuerdo con la presente invención, puede producirse fácilmente un copolímero homogéneo formado por el monómero (A) y el monómero (B) ya que tanto el monómero (A) como el monómero (B) son hidrófobos. Puesto que el copolímero es hidrófobo, puede apoyarse firmemente sobre un refuerzo tal como un tejido tejido o un tejido no tejido hecho de polipropileno o fibras similares que sean hidrófobas. Mediante la saponificación del copolímero en un estado apoyado sobre el refuerzo, las unidades de monómero (A) se saponifican fácilmente en unidades que contienen carboxilo, de tal modo que el copolímero puede absorber, gelificar y solidificar un electrolito alcalino de concentración elevada. Además, el copolímero permanece estable sin descomposición aun cuando se expone a temperaturas relativamente elevadas durante un periodo de tiempo prolongado en la solución alcalina de concentración elevada, ya que el copolímero no contiene enlaces hidrolizables.

35

40

El proceso puede producir fácilmente un agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito, que puede gelificar y solidificar fácilmente una solución alcalina acuosa de concentración elevada y puede permanecer sin descomposición aun cuando se expone en un estado alcalino de concentración elevada a temperaturas relativamente elevadas durante un periodo de tiempo prolongado.

45

Además, el precursor de acuerdo con la presente invención puede proporcionar un agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito, que puede formarse fácilmente en una película, es estable incluso en un electrolito alcalino de concentración elevada y también tiene una función como un diafragma de pila.

50

Descripción detallada de la invención y realizaciones preferidas

55 La presente invención se describirá a continuación con más detalle en base a las realizaciones preferidas.

Cada precursor de agente gelificante de alto peso molecular de acuerdo con la presente invención es un copolímero formado por (A) un monómero hidrófobo que tiene un grupo hidrófobo que forma un grupo carboxilo tras la saponificación y (B) un monómero polifuncional hidrófobo. Tras la saponificación de una forma habitual, el copolímero forma un número de grupos carboxilo y, por lo tanto, puede absorber un electrolito alcalino de concentración elevada y puede gelificar y solidificar el electrolito.

60

El monómero (A) es un monómero hidrófobo que tiene un grupo hidrófobo que forma un grupo carboxilo tras la saponificación. El monómero (A) es, por ejemplo, un acrilato de alquilo, un metacrilato de alquilo, un itaconato de alquilo, un fumarato de alquilo y/o un maleato de alquilo. Estos grupos alquilo pueden contener cada uno de 1 a 18 átomos de carbono, prefiriéndose que cada grupo alquilo tenga 3 o menos átomos de carbono. Son más preferidos los ésteres de metilo, siendo particularmente preferido el acrilato de metilo.

65

ES 2 307 691 T3

El monómero (B) es un monómero hidrófobo que contiene dos o más dobles enlaces polimerizables por adición. Se prefieren los que no contienen grupos hidrolizables, por ejemplo, compuestos de divinilarilo, tales como divinilbenceno y divinilnaftaleno, y compuestos de divinilfluoroalcano, tales como 1,4-diviniloctafluorobutano, 1,6-divinildodecafluorohexano y 1,8-divinilhexadecafluorooctano. También pueden usarse en combinación ésteres poli(met)acrílicos de alcoholes polihídricos, tales como el éster di(met)acrílico de polietilenglicol y el éster di(met)acrílico de propilenglicol, aunque desde el punto de vista de la durabilidad del copolímero resultante, se prefiere un compuesto de divinilarilo y/o un compuesto de divinilfluoroalcano, prefiriéndose particularmente divinilbenceno.

La proporción de copolimerización del monómero (B) con respecto al monómero (A) puede ser preferiblemente de 0,01:100 a 10:100 en peso, siendo más preferida de 0,05:100 a 10:100 en peso. El uso del monómero (B) en una proporción excesivamente pequeña da como resultado un copolímero cuya densidad de reticulación es tan baja que, incluso después de la saponificación, el copolímero tiende a disolverse en un electrolito alcalino. Por otro lado, el uso del monómero (B) es una proporción excesivamente elevada, conduce a una reducción en la absorbencia de un electrolito alcalino después de la saponificación.

Como el copolímero para el uso en la presente invención, puede copolimerizarse adicionalmente un monómero hidrófilo (C) en una proporción de 0,5 a 15 partes en peso por 100 partes en peso de la suma del monómero (A) y del monómero (B). Los ejemplos del monómero (C) pueden incluir monómeros hidrófilos tales como ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido estirenosulfónico, (met)acrilato hidroxietílico, vinilpiridina y polietilenglicoles que tienen grupos aciloilo en los extremos de los mismos y éteres de alquilo de los mismos. En particular, el ácido estirenosulfónico es útil como un autoemulsionante en la polimerización en emulsión sin jabón y las unidades copolimerizadas de ácido estirenosulfónico tienen una función importante de tal modo que sus grupos sulfona actúan como un aceptor para un metal lixiviado fuera de electrodos y previenen una reducción en la absorbencia de electrolito de un producto saponificado del copolímero. El uso del monómero hidrófilo en una proporción excesivamente grande da como resultado la formación de un homopolímero hidrófilo del monómero (C), haciendo por lo tanto difícil introducir uniformemente el monómero hidrófobo (B), tal como divinilbenceno, en el copolímero resultante.

Como el copolímero para el uso en la presente invención, puede copolimerizarse adicionalmente un monómero hidrófobo adicional en una proporción de 0,5 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de la suma del monómero (A) y el monómero (B). Los ejemplos preferidos del monómero hidrófobo adicional pueden incluir estireno, acetato de vinilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. El uso del monómero hidrófobo adicional en una proporción excesivamente grande finalmente da como resultado un agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito, estando dicho agente gelificante provisto de una absorbencia reducida para el electrolito.

La copolimerización de los monómeros descritos anteriormente puede realizarse mediante polimerización en emulsión, polimerización sin jabón o polimerización por dispersión con un iniciador de la polimerización disuelto en un medio acuoso, o mediante polimerización en suspensión (polimerización en perlas) o mediante polimerización en perlas con un iniciador disuelto en los monómeros, aunque no es imposible la copolimerización incluso mediante polimerización en masa. Tras la copolimerización, también puede usarse un tensioactivo, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona o similares. Se prefiere la polimerización en emulsión, especialmente para obtener el copolímero como una dispersión finamente dividida.

Los ejemplos de iniciadores de la polimerización solubles en agua pueden incluir persulfatos, por ejemplo, persulfato de potasio, persulfato de amonio; peróxido de hidrógeno; y compuestos azobis solubles en agua, por ejemplo, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-(1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il)propano) y 2,2'-azobis(ácido cianovalérico). Entre los iniciadores solubles en monómeros, los ejemplos típicos pueden incluir azoisobutironitrilo como un iniciador azobis; y peróxido de benzoilo, t-butil-hidroperóxido y di-t-butilperóxido como iniciadores peróxido.

Una dispersión, que también puede denominarse "emulsión" o "látex" del copolímero resultante puede tener preferiblemente una concentración de sólido de aproximadamente el 1 al 50% en peso. Para proporcionar el copolímero obtenido de este modo con una capacidad de impregnación mejorada para tejidos tejidos y tejidos no tejidos, también son importantes las partículas de partículas dispersas. La resina dispersa tiene tamaños de partícula en un intervalo de 0,1 a 100 μm , especialmente de hasta 50 μm , más preferiblemente de hasta 2 μm .

El copolímero obtenido como se ha descrito anteriormente no tiene demasiada absorbencia de agua o absorbencia de líquido por sí mismo. Sin embargo, cuando el copolímero se saponifica, se forman varios grupos carboxilo, de tal modo que el copolímero puede actuar como un agente gelificante para un electrolito fuertemente alcalino. El copolímero puede saponificarse después de separarlo de una mezcla de polimerización, conformarlo en una forma deseada y tener después el copolímero conformado de este modo apoyado sobre un refuerzo adecuado tal como un tejido tejido o tejido no tejido. Como una alternativa adicional, el copolímero puede saponificarse después de tener la mezcla de copolimerización apoyada, tal como está sobre un refuerzo adecuado tal como un tejido tejido o un tejido no tejido sin separación del copolímero. Independientemente del procedimiento de saponificación que se use, también puede añadirse un aglutinante resistente a la hidrólisis o similar para facilitar la conformación del copolímero y también para garantizar un apoyo firme del copolímero sobre el refuerzo.

Los ejemplos del aglutinante resistente a la hidrólisis pueden incluir goma natural; gomas sintéticas tales como goma de cloropreno, goma de isopreno, goma butílica, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de acrilonitrilo-

ES 2 307 691 T3

butadieno y sus productos de hidrogenación; copolímero de etileno-acetato de vinilo y su producto de saponificación; y polietileno, polipropileno, poliestireno, poliisobutileno, resinas butíricas y resinas de silicona. Cada uno de los copolímeros descritos anteriormente como aglutinantes pueden tener uno cualquiera de los tipos de enlace que consisten en el tipo de enlace aleatorio, el tipo de enlace en bloque A-B-A, el tipo de enlace multibloque que puede contener bloques A-B mezclados en el mismo y el tipo de enlace por injerto. Los ejemplos preferidos pueden incluir goma butílica, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliisobutileno y gomas sintéticas y productos hidrogenados de las mismas. Preferiblemente, el aglutinante descrito anteriormente también puede estar en la forma de una dispersión en agua (emulsión o látex).

Como una sustancia que, como un adhesivo, presenta adherencia con calor a pesar de su bajo peso molecular, también puede añadirse colofonia, una resina de petróleo, o similar. Además, también puede añadirse ftalato de dicitclohexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, adipato de dibutilo, aceite nafténico o similar como un plastificante. Puede formarse una película porosa sumergiendo una película de copolímero de presaponificación en un disolvente de mala calidad tras su plastificación o moldeo de película, de tal modo que se elimina el plastificante de la película.

Dichos aditivos pueden usarse o pueden no usarse. Cuando se usan, su contenido total puede estar preferiblemente en un intervalo de 1 a 100 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero antes de la saponificación o del copolímero después de la saponificación. Si se añaden en una proporción total excesivamente grande, el agente gelificante de alto peso molecular resultante para un electrolito de una pila puede proporcionarse con un rendimiento disminuido.

Los ejemplos preferidos del refuerzo pueden incluir tejidos tejidos y/o no tejidos hechos de fibras de polipropileno y/o polietileno y películas porosas, siendo todas de una resistencia a álcalis excelente. Preferiblemente, estos refuerzos pueden tener un grosor en un intervalo de 5 a 500 μm , más preferiblemente en un intervalo de 20 a 300 μm . Un grosor menor de 5 μm tiende a dar como resultado un revestimiento como un diafragma incompleto cuando se emplea como un diafragma en una pila, mientras que un grosor mayor de 500 μm no puede cumplir el objetivo de proporcionar una pila delgada. El peso de base del tejido tejido o tejido no tejido puede estar preferiblemente en un intervalo de 10 a 300 g/cm^2 . Un peso de base menor de 10 g/m^2 conduce a un fallo al actuar como diafragma, mientras que un peso de base mayor de 300 g/m^2 no permite una fácil penetración de la dispersión de copolímero en el refuerzo. Las fibras que componen el tejido no tejido o tejido tejido pueden tener preferiblemente una delgadez de 1 a 10 μm .

Estos refuerzos pueden someterse o no a un tratamiento de hidrofiliación, aunque generalmente se prefiere someterlos a un tratamiento de hidrofiliación. Los métodos de hidrofiliación ilustrativos pueden incluir un tratamiento de sulfonación, tratamiento de descarga en corona, recubrimiento con una formulación de recubrimiento de una resina que contiene grupos carboxilo o grupos hidroxilo y entretejido parcial de fibras hidrófilas en un tejido tejido o tejido no tejido. Un ejemplo representativo es el tratamiento de sulfonación. El tratamiento de sulfonación puede aplicarse idealmente en un grado tal que el tejido tejido o tejido no tejido contenga del 0,1 al 5% en peso de grupos sulfona. Si el contenido de grupos sulfona en el tejido tejido o tejido no tejido es inferior al 0,1% en peso, el tejido tejido o tejido no tejido tiene una hidrofiliación débil, de tal modo que la dispersión en agua del copolímero no puede presentar una capacidad de impregnación suficiente. Por otro lado, si el contenido de grupo sulfona en el tejido tejido o tejido no tejido es superior al 5% en peso, considerables grupos sulfona tienden a separarse del tejido tejido o tejido no tejido, conduciendo a una reducción en la resistencia del tejido tejido o tejido no tejido. También es importante para el tejido tejido o tejido no tejido permitir la permeación de gas (tal como oxígeno y similares) a través del mismo que se produce en una pila. Además de la impregnabilidad con el copolímero, también es importante para el tejido tejido o tejido no tejido hacer que se conserven algunas partes hidrófobas en el mismo para este fin.

En la presente invención, el copolímero puede saponificarse por sí mismo, después de su conformación en la forma de una película o similar, o en una forma apoyada sobre un refuerzo. Sin embargo, se prefiere realizar la saponificación del copolímero en una forma que impregne un refuerzo, especialmente un tejido tejido o tejido no tejido. Para la impregnación del tejido tejido o tejido no tejido con el copolímero, se prefiere generalmente el método del escurridor como un método de recubrimiento. Como alternativa, también puede usarse un método de recubrimiento tal como recubrimiento por pulverización, recubrimiento con espátula, recubrimiento fluido o recubrimiento por fotograbado. La cantidad del polímero que impregna el tejido tejido o tejido no tejido puede variar de 2,5 a 20 g/m^2 en términos de sólido de copolímero o puede representar del 20 al 250% en volumen, más preferiblemente del 80 al 120% en volumen, en base a los intersticios del tejido tejido o tejido no tejido.

La saponificación del copolímero puede realizarse en metanol, etanol, un disolvente acuoso o un disolvente mixto de los mismos. Los catalizadores para el uso en la saponificación incluyen ácidos y álcalis. Puede usarse un ácido o un álcali en la saponificación descrita anteriormente. Para la saponificación ácida, puede usarse ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o similares. Por otro lado, para la saponificación alcalina puede usarse hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o similares. Los grupos carboxilo que se forman por la saponificación pueden convertirse en sales con un metal alcalino tal como K, Na o Li o pueden neutralizarse con un electrolito alcalino en una pila.

La presente invención se describirá en lo sucesivo más específicamente en base a los Ejemplos y Ejemplos comparativos, en los que las denominaciones de "parte" o "partes" y "%" son cada una en una base en peso a menos que se indique específicamente otra cosa.

ES 2 307 691 T3

Ejemplo 1

Síntesis de Copolímero A

5 Se cargaron metacrilato de metilo (74 partes), estireno (10,6 partes), metacrilato de hidroxietilo (6,3 partes), estirenosulfonato de sodio (6,4 partes), divinilbenceno (0,8 partes, pureza: 55%), persulfato de potasio (1,2 partes) y agua desionizada (500 partes) en un recipiente de reacción y se polimerizaron a 70°C durante 8 horas en una atmósfera de gas nitrógeno. Un copolímero en la mezcla de polimerización resultante tenía tamaños de partícula en un intervalo de 200 a 300 nm.

10

Ejemplo 2

Síntesis de Copolímero B

15

Se cargaron metacrilato de metilo (70 partes), estirenosulfonato de sodio (3 partes), divinilbenceno (3,66 partes, pureza: 55%), persulfato de potasio (1,5 partes) y agua desionizada (550 partes) en un recipiente de reacción y se polimerizaron a 70°C durante 8 horas en una atmósfera de gas nitrógeno. Un copolímero en la mezcla de polimerización resultante tenía tamaños de partícula en un intervalo de 300 a 500 nm.

20

Ejemplo 3

Síntesis de Copolímero C

25

Se realizó una polimerización de una forma similar a la del Ejemplo 2, excepto por que el estirenosulfonato de sodio se reemplazó por metacrilato de potasio. Un copolímero en la mezcla de polimerización resultante tenía tamaños de partícula en un intervalo de 1.000 a 3.000 nm.

30

Ejemplo 4

Síntesis de Copolímero D

35

Se cargaron metacrilato de metilo (41,7 partes), metacrilato de hidroxietilo (3,1 partes), divinilbenceno (1,2 partes, pureza: 55%), azobisisobutironitrilo (0,9 partes), alcohol polivinílico (4,1 partes), xileno (50 partes) y agua desionizada (600 partes) en un recipiente de reacción y se polimerizaron a 75°C durante 8 horas en una atmósfera de gas nitrógeno. La mezcla de polimerización se filtró a través de una red de malla de aproximadamente 200 hecha de cloruro de polivinilideno. Una sustancia sólida se lavó minuciosamente con agua para eliminar el alcohol polivinílico y después se secó a 80°C. El copolímero obtenido de este modo tenía tamaños de partícula en un intervalo de 5.000 a 10.000 nm.

40

Ejemplo comparativo 1

45

Síntesis de Copolímero E

Se realizó una copolimerización de una forma similar a la del Ejemplo 1, excepto por que no se usó divinilbenceno.

50

Ejemplo comparativo 2

Síntesis de Copolímero F

55

Se realizó una copolimerización de una forma similar a la del Ejemplo 1, excepto por que el divinilbenceno se reemplazó por dimetacrilato de trietilenglicol (4,45 partes).

Ejemplo comparativo 3

60

Síntesis de Copolímero G

65

Se cargaron ácido acrílico (99 partes), divinilbenceno (1 parte, pureza: 55%), metil etil cetona (500 partes) y azobisisobutironitrilo (1 parte) en un matraz y después se calentaron a 80°C, a los que se realizó la polimerización. Como resultado, se obtuvo una dispersión de una sustancia gelificada precipitada como una masa. La masa se lavó con metanol y después se secó.

ES 2 307 691 T3

Métodos de ensayo

(1) Ensayo de hidróxido de potasio concentrado (velocidad de absorción de solución alcalina (%))

5 Se preparó una solución acuosa de hidróxido de potasio al 45% en peso con su temperatura calentada a 80°C. Se pesó con precisión una cantidad predeterminada (M0) de Copolímero A y después se vertió en la solución acuosa de hidróxido de potasio. Después, la mezcla resultante se dejó reposar durante 5 días (durante este periodo se completó la saponificación) y se enfrió la mezcla. La mezcla se filtró a través de una red de malla de aproximadamente 200 hecha de cloruro de polivinilideno, cuyo peso ya se conocía, para drenar minuciosamente la solución. Se midió el peso (M1) de la muestra con la solución absorbida en la misma. Su velocidad de absorción de solución se calculó de acuerdo con $[(M1-M0)/M0] \times 100$. También se determinaron igualmente las velocidades de absorción de solución de los Copolímeros B-G. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 Cada muestra, que se disolvió o se convirtió en una forma coloidal y se hizo pasar a través de la red hecha de cloruro de polivinilideno, se indica mediante “-0%” para hacer una distinción. Como esta muestra es incapaz de solidificar un electrolito, se clasificó como “no buena”.

Evaluación

20 Los que tienen una velocidad de absorción de solución alcalina del 50% o superior pueden usarse como agentes gelificantes de alto peso molecular para electrolitos de pilas.

(2) Porcentaje restante

25 Cada muestra con la solución alcalina absorbida en la misma que se había medido para determinar la velocidad de absorción de solución alcalina (1) se lavó con agua para eliminar cualquier exceso de solución acuosa de KOH. La muestra se secó después para determinar su peso (M2). El porcentaje restante de la muestra se presenta de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Porcentaje restante} = M2/M0 \times 100$$

35 Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Evaluación

40 Un porcentaje restante superior indica que tras la copolimerización de los monómeros, el agente reticulante actuaba más eficazmente para hacer que el copolímero resultante fuera más insoluble en una solución alcalina acuosa. Descritos específicamente, en los Copolímeros A a D en cada uno de los cuales se usó divinilbenceno, el divinilbenceno se copolimerizaba uniformemente de tal modo que sus productos de saponificación experimentaron una menor disolución. En los Copolímeros E y F, las unidades de dimetacrilato de trietilenglicol copolimerizadas se hidrolizaron. 45 En el Copolímero G, el divinilbenceno no se copolimerizó uniformemente. Un porcentaje restante del 10% o superior permite el uso como un agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito de pila.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

Tabla 1

		Copolímero	Velocidad de absorción de solución alcalina (%)	Porcentaje restante	Evaluación
Ejemplo	1	A	2000	50	Buena
	2	B	1500	95	Buena
	3	C	1000	81	Buena
	4	D	1200	82	Buena
Ejemplo comparativo	1	E	-0	0	No buena (no absorbencia de solución)
	2	F	-0	0	No buena (no absorbencia de solución)
	3	G	30	2	No buena (no absorbencia de solución)

ES 2 307 691 T3

Ejemplo de aplicación 1

Una dispersión de Copolímero B se recubrió mediante el método del escurridor sobre un tejido de propileno tejido tratado por sulfonación (grosor: 130 μm , peso de base: 31 g/m^2) y el tejido tejido recubierto de este modo se secó para obtener un tejido tratado con precursor. El peso de recubrimiento sólido era de 5 g/m^2 . El tejido recubierto de este modo se colocó en una solución que consistía en el 15% de hidróxido de potasio, el 51% de metanol y el 34% de agua y se dejó a 65°C durante 2 horas (durante las que se completó la saponificación). Posteriormente, el tejido se sacó de la solución, se lavó minuciosamente con metanol para eliminar el exceso de hidróxido de potasio y después se secó. La cantidad de impregnación de la resina en ese momento era de 7,5 g/m^2 . Esto indica que las unidades de acrilato de metilo se habían saponificado casi cuantitativamente en unidades de acrilato de potasio y además que la resina recubierta no se había separado del tejido. Se confirmó que el tejido con el copolímero saponificado recubierto sobre el mismo absorbía rápidamente agua y una solución de hidróxido de potasio de concentración elevada.

La conductividad eléctrica del tejido era de 0,239 S (Siemens)/cm cuando se midió en una forma con una solución acuosa de hidróxido de potasio al 40% absorbida en el mismo (cantidad absorbida: 70 g/m^2). Para una comparación, un diafragma obtenido provocando que el mismo tejido de polipropileno absorbiera una solución acuosa de hidróxido de potasio al 40% sin impregnar el tejido con Copolímero B se midió para determinar su conductividad eléctrica. Se descubrió que era de 0,239 S (Siemens)/cm. Se confirmó que esta conductividad eléctrica era la misma que el resultado descrito anteriormente.

Ejemplo de aplicación 2

Una dispersión de Copolímero B se recubrió mediante el método del escurridor sobre un tejido de propileno no tejido tratado por sulfonación (grosor: 125 μm , peso de base: 62 g/m^2 , gravidez específica: 1,0) para dar los diversos pesos de recubrimiento que se muestran en la Tabla 2, y las muestras recubiertas de este modo del tejido no tejido se secaron para obtener muestras de tejido no tejido tratadas con precursor. Las muestras de tejido no tejido impregnado con resina se colocaron en una solución que consistía en el 15% de hidróxido de potasio, el 51% de metanol y el 34% de agua y se dejaron después a 65°C durante 2 horas (durante las que se completó la saponificación). Posteriormente, las muestras de tejido no tejido se sacaron de la solución, se lavaron minuciosamente con metanol y alcohol isopropílico para eliminar el exceso de hidróxido de potasio y después se secaron a 80°C.

Para investigar la absorbencia de un producto saponificado de sólo Copolímero B, se mezcló una solución al 10% (130 partes) de hidróxido de potasio en metanol con la dispersión (100 partes) descrita en el Ejemplo 2, seguido de una reacción a 70°C durante 4 horas. El producto de reacción se recogió por filtración a través de una red de cloruro polivinilideno de malla de aproximadamente 200, y después se lavó minuciosamente con metanol. Después de la sustitución del metanol por alcohol isopropílico, el producto de reacción se secó y se molió toscamente en un polvo que pasaba a través de una malla de 60. El polvo se analizó mediante espectroscopía de absorción en el infrarrojo. No se encontraron grupos éster restantes, de tal modo que se confirmó la terminación de la reacción de saponificación. El producto de saponificado absorbía agua 90 veces su propio peso y también una solución acuosa de hidróxido de potasio al 45% 15 veces su propio peso.

Método de clasificación

Se provocó que las muestras descritas anteriormente del tejido no tejido, que se habían impregnado con las diversas cantidades de Copolímero B, absorbieran una solución acuosa al 45% en peso (gravidez específica: 1,33) de hidróxido de potasio como un electrolito de una pila. Después, las muestras se midieron para determinar la cantidad absorbida de la solución alcalina, el porcentaje restante y la conductividad eléctrica. Se obtuvieron los resultados que se resumen en la Tabla 2. Las mediciones del porcentaje restante y de la conductividad eléctrica se realizaron mediante métodos similares a los del Ejemplo de aplicación 1, mientras que las cantidades absorbidas de la solución alcalina se determinaron cada una por presión de una hoja de papel de filtro contra el tejido no tejido correspondiente con el electrolito absorbido en el mismo, dejando que el papel del filtro absorbiera el electrolito para eliminar el electrolito del tejido no tejido y, después, medición de la cantidad de la solución alcalina absorbida por m^2 del tejido no tejido. A menos que el porcentaje restante de un electrolito sea superior al 30%, existe un problema potencial de fuga del electrolito de una pila.

Tabla 2

Cantidad de impregnación de Copolímero B (g/m ²)	Cantidad absorbida de solución alcalina (g/m ²)	Porcentaje restante	Conductividad eléctrica (S/cm)	Clasificación global*
0	0	30	0,78	D
2,5	27,5	82	0,70	B
5,0	55,0	100	0,58	A a B
10	110	100	0,44	A
15	165	100	0,26	B
20	220	100	0,18	B
25	275	100	0,01	C
30	330	100	∅	D

* A: Excelente, B: Buena, C: Regular, D: Escasa

ES 2 307 691 T3

A partir de la Tabla 2, se aprecia que se prefiere un intervalo de 2,5 a 20 g/m² como la cantidad de impregnación de un producto saponificado para un tejido no tejido y, además, que cantidades de impregnación del producto saponificado fuera del intervalo descrito anteriormente dan como resultado tejidos no tejidos tratados no adecuados como separadores de pilas ya que una cantidad de impregnación inferior a 2,5 g/m² implica un problema potencial de fuga de electrolito, mientras que una cantidad de impregnación superior a 20 g/m² conduce a la formación de una cantidad excesiva grande del producto saponificado, de tal modo que un electrolito se consume para disminuir la conductividad eléctrica. De hecho, se obtuvo un rendimiento de pila excelente cuando el tejido no tejido tratado anteriormente, que se impregnó a 5 g/m² con la resina, se usó como separador en una pila secundaria de níquel e hidrógeno.

10

Ejemplo de referencia 1

Un polvo del producto saponificado obtenido en el Ejemplo de aplicación 2 se añadió a metanol/metil etil cetona (1:1 en proporción en peso) a una concentración del 10% seguido de dispersión en un agitador de pintura durante 2 horas para preparar una dispersión (tamaño medio de partícula: 200 μm). Se realizó un intento de tener un tejido no tejido impregnado con la dispersión mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo de aplicación 2, pero no fue posible una impregnación uniforme.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un precursor de agente gelificante de alto peso molecular para un electrolito, que comprende:

5 un copolímero formado por

(A) un monómero hidrófobo que tiene un grupo hidrófobo que forma un grupo carboxilo tras la saponificación y

10 (B) un monómero polifuncional hidrófobo,

15 teniendo un producto de saponificación de dicho copolímero la propiedad de gelificar dicho electrolito, por lo que el precursor está en una forma de un sistema de dispersión en agua en el que dicho copolímero tiene tamaños de partícula en un intervalo de 0,1 a 100 μm .

2. Un precursor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho grupo hidrófobo, que forma un grupo carboxilo tras la saponificación, es un grupo alquilocarbonilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.

20 3. Un precursor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una proporción de copolimerización en dicho monómero polifuncional hidrófobo (B) con respecto a dicho monómero hidrófobo (A) es de 0,01:100 a 10:100 en peso.

25 4. Un precursor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho monómero polifuncional hidrófobo (B) es al menos un monómero seleccionado del grupo constituido por compuestos de divinilarilo y compuestos de divinilfluoroalcano.

30 5. Un precursor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que dicho copolímero comprende, como unidades de monómero, unidades de acrilato de metilo, unidades de divinilbenceno y unidades de ácido estirenosulfónico.

35

40

45

50

55

60

65