



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 704 736

51 Int. Cl.:

H01M 2/16 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 24.03.2015 PCT/JP2015/058925

(87) Fecha y número de publicación internacional: 01.10.2015 WO15146983

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 24.03.2015 E 15767746 (9)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 17.10.2018 EP 3125335

(54) Título: Separador para pilas alcalinas y pila alcalina que usa el mismo

(30) Prioridad:

25.03.2014 JP 2014061244

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 19.03.2019

(73) Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%) 1621 Sakazu Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP

(72) Inventor/es:

HAYAKAWA, TOMOHIRO y KAWAI, HIROYUKI

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Separador para pilas alcalinas y pila alcalina que usa el mismo

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un separador para pilas alcalinas, pudiendo usarse adecuadamente el separador para pilas alcalinas (pilas primarias), y una pila alcalina que usa el separador.

Antecedentes la invención

10

15

20

35

40

45

La pila alcalina comprende una solución acuosa alcalina tal como una solución acuosa de hidróxido de potasio, como un electrolito y también comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo separados eléctricamente entre sí por un separador.

El electrodo negativo comprende materiales activos de electrodo negativo, tales como cinc, que generan electrones mientras se oxidan (reacción de oxidación). El electrodo positivo comprende materiales activos de electrodo positivo, tales como dióxido de manganeso, que absorben electrones mediante una reacción de reducción.

De esta manera, en la pila alcalina, la energía química generada en relación con la reacción de oxidación-reducción se extrae como energía eléctrica.

Tal separador de pila alcalina tiene que satisfacer diversos requisitos. Por ejemplo, tal separador debería: (1) evitar el cortocircuito interno entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; (2) tener una capacidad de absorción de electrolito satisfactoria para provocar suficientes reacciones electrogénicas suficientes, mientras que tienen una buena conductividad iónica, así como una baja resistencia eléctrica; (3) ocupar un espacio pequeño cuando se incorporan en una pila para aumentar las cantidades de materiales activos de electrodo positivo y negativo (y, por lo tanto, aumentar la vida de la pila); y (4) soportar, después de haberse incorporado en una pila, el pandeo causado por los impactos debidos a vibraciones o caídas accidentales durante el transporte o manipulación, que podrían conducir al cortocircuito interno de la pila.

En los últimos años, la popularización de equipos digitales requiere nuevas pilas alcalinas que tengan un rendimiento de descarga mejorado adicionalmente. Resulta posible potenciar el rendimiento de descarga de una pila usando un separador más fino para aumentar la cantidad de materiales activos que se puede añadir, pero tal separador más fino puede facilitar el cortocircuito causado por la penetración de un cristal metálico. Además, una mayor cantidad de materiales activos que se añada y otros puede aumentar la cantidad de impurezas metálicas en los materiales activos. Por ejemplo, los metales, tales como cobre, contenidos en los materiales activos del electrodo positivo, así como las impurezas de los materiales activos del electrodo positivo, pueden ionizarse de modo que precipiten sobre el lado del electrodo negativo. Los metales precipitados pueden convertirse en la causa de cortocircuito.

Con el fin de resolver tal problema, el Documento de Patente 1 (Publicación de Patente Abierta a Inspección Pública JP n.º 2007-507850) describe una pila que incluye un separador que tiene una capa de atrapamiento. Como capa de atrapamiento, se describe una matriz de gel permeable a disolvente y a iones que contiene un componente de atrapamiento (por ejemplo, metal) capaz de atrapar un ion metálico. De acuerdo con la presente invención, incluso cuando los materiales activos de cátodo (por ejemplo, los materiales de cobre) se disuelven en electrolito, tal como para generar iones Cu(OH)₄²⁻, la capa de atrapamiento puede reducir y/o absorber estos iones, dando como resultado el impedimento de la difusión de los iones al ánodo y la generación de cobre metálico consumiendo el cinc que es el material activo del ánodo.

El Documento de Patente 2 (Publicación de Patente Abierta a Inspección Pública JP n.º 2008-21497) ha propuesto una pila alcalina que comprende un agente quelante, tal como EDTA, combinado con una mezcla de cátodo de una pila alcalina. De acuerdo con la presente invención, la adición de un agente quelante a la mezcla de cátodo puede formar complejos de iones de cobre, incluso aunque los iones de cobre, que es una impureza de metal pesado contenida en el dióxido de manganeso en la mezcla de cátodo, se generen por ionización a partir del dióxido de manganeso.

Documentos de la técnica relacionada

DOCUMENTOS DE PATENTE

ES 2 704 736 T3

Documentos de Patente 1: Publicación de Patente Abierta a Inspección Pública JP n.º 2007-507850 Documentos de patente 2: Publicación de Patente Abierta a Inspección Pública JP n.º 2008-21497

Divulgación de la invención

Problemas que debe resolver la invención

Sin embargo, de acuerdo con la invención del Documento de Patente 1, debido a la matriz de gel usada, existe la posibilidad de que los metales, como componente de atrapamiento en la matriz de gel, puedan desplazarse a un electrodo a través del electrolito, tal como para atrapar (capturar) iones eficaces a partir de los materiales activos ionizados. El Documento de Patente 2 no describe los detalles de un separador en absoluto. Además, incluso en la invención de un Documento de Patente 2, algunos de los agentes quelantes difundidos a través del electrolito pueden atrapar los materiales activos ionizados de la formación de quelato. En estos documentos, la disminución en la capacidad de los materiales activos conduce a reducir la capacidad de descarga.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un separador para pilas alcalinas, incluso cuando se usan los materiales activos que contienen impurezas metálicas, el separador puede evitar el cortocircuito interno entre el electrodo positivo y el electrodo negativo provocado por la contaminación por impurezas metálicas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un separador para pilas alcalinas; además del carácter mencionado anteriormente, el separador puede capturar una impureza, sin suprimir el rendimiento de descarga de la pila.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un separador para pilas alcalinas, incluso cuando el separador tiene capacidad quelante, el propio separador es capaz de inhibir el cambio dimensional, tal como la expansión.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una pila alcalina equipada con tal separador para pilas alcalinas.

Medios para resolver los problemas

20

35

40

45

50

Como resultado de los estudios intensivos realizados por los inventores de la presente invención para conseguir los objetos anteriores, se ha encontrado que (1) en el caso en el que un separador está constituido a partir de un tejido no tejido que comprende una fibra formadora de quelato como al menos una parte de las fibras en cuestión, (2) incluso cuando las impurezas metálicas de los materiales activos están ionizadas, las propias fibras en cuestión pueden presentar una capacidad quelante en el tejido no tejido de modo que capturan las sustancias ionizadas de las impurezas metálicas en el separador de un modo eficaz, así como (3) las fibras en cuestión capaces de formar quelatos metálicos pueden fijarse de forma estable en el separador, tal como para suprimir los efectos adversos de los materiales activos. De esta manera, la presente invención se ha completado.

Es decir, un primer aspecto de la presente invención es un separador de pilas alcalinas que contiene un tejido no tejido, en el que el tejido no tejido comprende las fibras en cuestión; al menos una parte de las fibras en cuestión comprende una fibra formadora de quelato; y la fibra formadora de quelato tienen un grupo funcional formable de quelato introducido en un material de fibra y es capaz de formar un quelato con un ion metálico; el material de fibra comprende al menos una fibra seleccionada del grupo que consiste en una fibra celulósica, una fibra de alcohol polivinílico, una fibra de copolímero de etileno-alcohol polivinílico, una fibra poliolefínica, una fibra de poliamida, una fibra compuesta poliamida/poliamida modificada; las fibras en cuestión en el tejido no tejido comprenden, además, una fibra con retención de forma que comprende una fibra de alcohol polivinílico; y la relación en masa de fibra formadora de quelato respecto a fibra con retención de forma (fibra de quelato/fibra con retención de forma) estará en el intervalo 1/99 a 70/30.

Por ejemplo, el grupo funcional que puede formar quelato puede ser un grupo aminopolicarboxílico. Además, la fibra formadora de quelato puede ser una fibra que tenga un grupo funcional que pueda formar quelato introducido en una fibra celulósica. Las fibras en cuestión pueden comprender una fibra formadora de quelato y una fibra adicional distinta de la fibra formadora de quelato. En tal caso, la proporción de la fibra formadora de quelato en el tejido no tejido puede ser del 1 al 30 % en masa (% en masa).

En el separador mencionado anteriormente, las fibras en cuestión en el tejido no tejido pueden contener, además, una fibra fibrilada resistente a alcalino. Por ejemplo, la fibra fibrilada resistente a alcalino puede comprender una fibra fibrilada celulósica. Por ejemplo, la relación en masa de fibra formadora de quelato respecto a fibra fibrilada resistente a alcalino (fibra formadora de quelato/fibra fibrilada resistente a alcalino) puede estar en el intervalo de 2/98 a 60/40.

En el separador de acuerdo con la presente invención, las fibras en cuestión en el tejido no tejido contienen, además, una fibra con retención de forma. Por ejemplo, la fibra con retención de forma puede comprender una fibra de alcohol polivinílico. La relación en masa de fibra formadora de quelato respecto a fibra con retención de forma (fibra formadora de quelato/fibra con retención de forma) está en un intervalo de 1/99 a 70/30.

5 El separador puede tener una tasa de adsorción de impureza metálica de, por ejemplo, 0,5 mg o mayor por 1 g de separador. Además, el separador puede tener una permeabilidad en aire de 1 a 500 cm³/cm².s. Además, el separador puede tener un espesor de 50 a 300 μm.

Un segundo aspecto de la presente invención es una pila alcalina que incluye al menos un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador situado entre medias y un electrolito, en la que separador es el separador mencionado anteriormente.

Por fibra resistente a álcali de acuerdo con la presente invención, se entiende una fibra que no se ve afectada por una disolución y contracción excesiva en un electrolito alcalino y que puede usarse en una pila alcalina. Por ejemplo, en el caso en el que un material laminar que comprende tal fibra se obtiene llevando a cabo la fabricación de papel a partir de una mezcla de fibras que contiene el 90 % en peso de fibra resistente a álcali y el 10 % en peso de una fibra de alcohol polivinílico o, como una fibra aglutinante, el material laminar tiene un porcentaje de contracción del 15 % o menor, después de sumergirlo en una solución acuosa de KOH al 40 % a una temperatura de 60 ºC durante 24 horas.

La presente invención abarca cualquier combinación de al menos dos características divulgadas en las reivindicaciones y/o la memoria descriptiva y/o los dibujos.

20 En particular, la presente invención abarca cualquier combinación de al menos dos reivindicaciones.

Efecto de la invención

10

15

25

30

35

45

50

De acuerdo con el separador para pilas alcalinas de la presente invención, puesto que el separador está constituido a partir de un tejido no tejido que contiene una fibra formadora de quelato como una fibra en cuestión, incluso si se usa un material activo que contiene impurezas metálicas o que está contaminado con impurezas metálicas, el separador puede capturar las impurezas metálicas ionizadas para suprimir la reacción entre las impurezas metálicas ionizadas y los materiales activos, así como para evitar el cortocircuito interno entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

En los casos en los que las fibras en cuestión del tejido no tejido contienen, además, una fibra fibrilada resistente a alcalino, la fibra fibrilada resistente a alcalino posibilita que el separador tenga una estructura más densificada, así como posibilita que la fibra formadora de quelato se fije de forma más estable en el separador.

En los casos en los que las fibras en cuestión del tejido no tejido contienen, además, una fibra con retención de forma, incluso cuando se usa una fibra formadora de quelato altamente hinchable, la fibra con retención de forma puede evitar que el separador se hinche en exceso. Como resultado, la cantidad de materiales activos a cargar puede mantenerse o incluso aumentarse. Además, la contracción del separador puede suprimirse incluso en la fase final de la descarga.

Una pila alcalina equipada con tal separador puede inhibir el cortocircuito interno de la pila y puede prolongar la vida de la batería incluso si hay impurezas metálicas que contaminen los materiales activos. Además, una pila alcalina equipada con tal separador puede suprimir la disminución en la capacidad de descarga provocada por la reacción de los materiales activos con impurezas metálicas.

40 Descripción de las realizaciones

Separador de pila alcalina

La primera realización de acuerdo con la presente invención es un separador de pila alcalina. El separador puede retener un electrolito mientras que separa un electrodo positivo y un electrodo negativo eléctricamente en una pila alcalina. El separador de pila alcalina es un separador que contiene un tejido no tejido, en el que al menos una parte de las fibras en cuestión que constituye el tejido no tejido contiene una fibra formadora de quelato en la que se introduce un grupo funcional capaz de formar un quelato con un ion metálico.

La forma del tejido no tejido no está limitada a una específica, siempre y cuando una fibra formadora de quelato pueda incluirse como al menos una parte de las fibras en cuestión y pueda ser cualquiera de un tejido no tejido tendido en húmedo, un tejido no tejido tendido en seco (por ejemplo, un tejido no tejido punzonado, un tejido no tejido termofijado, un tejido no tejido unido con productos químicos, un tejido no tejido unido por puntadas, un tejido no tejido hidroenmarañado, etc.), un tejido no tejido tendido al aire, un tejido no tejido hilado, un tejido no tejido

soplado en estado fundido y otros tejidos no tejidos.

Estos tejidos no tejidos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más. Entre estos tejidos no tejidos, uno preferible incluye un tejido no tejido tendido en húmedo en vista de la uniformidad y el espesor fino del tejido.

5 Fibra formadora de quelato

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

La fibra formadora de quelato se usa como una fibra en cuestión que constituye el tejido no tejido en el separador. Todas las fibras en cuestión pueden estar constituidas a partir de fibras formadoras de quelato. Como alternativa, una parte de las fibras en cuestión puede estar constituida a partir de una fibra/fibras formadora/s de quelato.

La fibra formadora de quelato es una fibra capaz de capturar iones de impurezas metálicas (por ejemplo, cobre, níquel, cobalto, plomo), especialmente iones cobre, contenidos en los materiales activos (por ejemplo, dióxido de manganeso). La fibra formadora de quelato tiene un grupo funcional que es capaz de formar un quelato. El grupo funcional se introduce en la molécula de fibra que constituye un material de fibra para la fibra formadora de quelato. El grupo funcional que es capaz de formar un quelato (en lo sucesivo en el presente documento denominado grupo funcional formador de quelato) no está limitado a uno específico siempre y cuando el grupo funcional sea capaz de capturar un ion de impureza metálica (especialmente, un ion cobre), y puede incluir, por ejemplo, un grupo poliamina (un grupo de etilendiamina, un grupo dietilentriamina, un grupo de hexametilentriamina, un grupo polietilenimina, un grupo polialilamina, etc.), un grupo aminocarboxílico (un grupo iminoacético, un grupo aminoacético, etc.), un grupo aminopolicarboxílico (un grupo iminodiacético, un grupo nitrilotriacético, un grupo etilendiaminatriacético, un grupo etilendiaminatetraacético, un grupo dietilentriaminapentaacético, un grupo trietilentetraaminahexaacético, un grupo diacético ácido glutámico, un grupo etilendiaminadisuccínico), un grupo policarboxílico (un grupo cítrico, un grupo tartárico, un grupo acrílico, un grupo maleico, etc.), un grupo hidroxilamina (un grupo oxima, un grupo amidoxina, un grupo glucamina, un grupo etanolamina, un grupo hidroxámico), un grupo que contiene azufre (un grupo ditiocarbámico, un grupo tiourea, un grupo isotiourea, un grupo tiol, un grupo tiocarboxílico), un grupo fosfórico (un grupo fosfórico, un grupo aminofósforo), un grupo fosfonato, así como un tipo de sal metálica (por ejemplo, de un tipo de sal de metal alcalino, tal como sal de sodio y sal de potasio) o un tipo de sal de amonio de estos grupos funcionales y otros grupos funcionales. Estos grupos funcionales pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

Entre estos grupos funcionales, los preferibles incluyen un grupo aminocarboxílico y un grupo aminopolicarboxílico (por ejemplo, un grupo iminodiacético, un grupo nitrilotriacético, un grupo etilendiaminatetraacético, un grupo dietilentriaminapentaacético, un grupo trietilentetraminahexaacético, un grupo diacético ácido glutámico y un grupo etilendiaminadisuccínico).

La introducción del grupo funcional formador de quelato en un material de fibra puede llevarse a cabo (I) permitiendo que un material de fibra reaccione con un compuesto formador de quelato (por ejemplo, dianhídrido de etilendiaminotetraacético) capaz de presentar capacidad quelante después de unirse al material de fibra; o (II) permitiendo que un material de fibra reaccione con un compuesto que tiene un grupo reactivo convertible en un grupo funcional formador de quelato y permitiendo, además, que el grupo reactivo reaccione con un compuesto formador de quelato.

Por ejemplo, cuando un grupo funcional formador de quelato se introduce llevando a cabo el procedimiento (II) anterior, el grupo funcional formador de quelato puede introducirse en una molécula de fibra en el material de fibra, por ejemplo, en presencia de un catalizador de reducción-oxidación u otros, mediante la siguiente etapa: (i) el material de fibra se deja reaccionar con un compuesto reticulable que tiene una pluralidad de grupos reactivos reticulables en una molécula, por ejemplo, un compuesto reticulable que contiene el grupo vinilo (preferentemente, un compuesto reticulable que tiene tanto un doble enlace reactivo como un grupo glicidilo en su interior, tal como un glicidil acrilato, un glicidil metacrilato y un alil glicidil éter) de modo que se introduce el compuesto reticulable en la molécula de fibra y, después, (ii) el grupo glicidilo que se origina del compuesto reticulable se deja reaccionar con un compuesto formador de quelato (un compuesto que tiene el grupo funcional formador del quelato mencionado anteriormente, tal como un ácido iminodiacético, un ácido etilendiaminadiacético, un ácido etilendiaminatetraacético, un ácido dietilentriaminapentaacético, un ácido diacético de ácido glutámico, un ácido etilendiaminadisuccínico y un ácido fosfórico) de modo que se introduce el grupo funcional formador de quelato en la molécula de fibra en el material de fibra.

La cantidad de introducción de grupos funcionales formadores de quelato en el tejido no tejido puede seleccionarse adecuadamente en el intervalo en el que los grupos funcionales formadores de quelato pueden capturar impurezas metálicas. Por ejemplo, de acuerdo con la tasa de introducción calculada por la siguiente fórmula, la tasa de introducción puede ser, por ejemplo, del 0,1 % en masa o mayor, preferentemente del 0,5 % en masa o mayor y más preferentemente del 1 % en masa o mayor en el tejido no tejido. Además, el límite superior de la cantidad de introducción de grupos funcionales formadores de quelato no está limitado a uno específico siempre y cuando el tejido no tejido pueda usarse como separador y la tasa introducción pueda ser del orden del 20 % en masa desde el

punto de vista de controlar la capacidad de hinchamiento del separador.

10

15

En la fórmula, el grupo funcional significa todos los grupos funcionales introducidos originados del compuesto o compuestos reticulables y el compuesto o compuestos formadores de quelato.

Además, en los casos en los que un tejido no tejido incluye la fibra en cuestión distinta de una fibra formadora de quelato, la tasa de introducción de los grupos funcionales formadores de quelato en un tejido no tejido puede calcularse basándose en la tasa de introducción (A: % en masa) en la fibra formadora de quelato y la proporción de combinación (B: % en masa) de fibra formadora de quelato en un tejido no tejido de acuerdo con la siguiente fórmula:

Tasa introducción (% en masa) = (A/100) x B

Como material de fibra puede usarse cualquier fibra siempre y cuando la fibra tenga resistencia a álcali y se permita la introducción de un grupo funcional formador de quelato. Como materiales de fibra preferibles pueden mencionarse una fibra celulósica, una fibra de alcohol polivinílico, una fibra de copolímero de etileno-alcohol vinílico, una fibra poliolefínica (por ejemplo, una fibra de polipropileno, una fibra de polietileno, una fibra compuesta de polipropileno/polietileno), una fibra de poliamida, una fibra compuesta de poliamida/poliamida modificada y otras fibras. Esas fibras pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más. Aunque estos materiales de fibra por sí mismos no presentan sustancialmente capacidad de formación de quelato, mediante la introducción de un grupo formador de quelato específico en el material de fibra, el grupo formador de quelato introducido hace posible capturar las impurezas metálicas diana, mientras que aprovecha las características del propio material de fibra.

- Entre estos materiales de fibra, resulta preferible una fibra celulósica. Como fibra celulósica puede mencionarse, por ejemplo, una fibra vegetal, tal como algodón, cáñamo y madera; una fibra celulósica regenerada, tal como un rayón de viscosa, un rayón polinósico y un rayón de cupramonio; una pasta mercerizada; una fibra celulósica hilada con disolvente orgánico, tal como Tencel; y otras fibras celulósicas. Estas fibras celulósicas pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.
- La forma de un material de fibra puede no estar limitada a una específica siempre y cuando pueda introducirse un grupo de formación de quelato. La forma del material de fibra puede ser una forma fibrosa, tal como una forma de fibra continua y una forma de fibra corta cortada. Como alternativa, la forma del material de fibra puede ser una forma de tejido no tejido. Además, si fuera necesario, un material de fibra puede ser un material fibrilado en el que las fibras o un tejido no tejido está/están fibrilado/s.
- 30 El diámetro de fibra promedio de las fibras formadoras de quelato no está limitado a uno específico siempre y cuando la fibra formadora de quelato pueda constituir un separador. Debe observarse que, en el caso de que una fibra formadora de quelato comprenda porciones truncadas y porciones ramificadas, el diámetro promedio de las porciones truncadas se usa para calcular el diámetro de fibra promedio. Por ejemplo, el diámetro de fibra promedio puede seleccionarse a partir de un amplio intervalo de 1 a 1000 μm y puede ser preferentemente de 5 a 500 μm, más preferentemente de 10 a 300 μm y aún más preferentemente de 10 a 150 μm. El diámetro de fibra puede evaluarse como un diámetro de fibra de un círculo real que se convierte a partir del área medida de la fibra en la sección transversal. Además, el diámetro de fibra promedio puede calcularse como un valor promedio de los diámetros de fibra de 20 fibras seleccionadas aleatoriamente.
- Además, cuando la fibra formadora de quelato es una fibra corta cortada, la longitud de fibra de la fibra corta cortada puede ser, por ejemplo, de 0,01 a 10 mm, preferentemente de 0,03 a 5 mm, más preferentemente de 0,05 a 1 mm y aún más preferentemente de 0,1 a 0,8 mm, desde el punto de vista de conseguir una buena manejabilidad y dispersabilidad de la fibra en el tejido no tejido. Acortando la longitud de la fibra de la fibra formadora de quelato, el área superficial de la fibra formadora de quelato puede ampliarse para aumentar el rendimiento de adsorción de la fibra.

Desde el punto de vista de capturar impurezas de iones metálicos de una manera eficaz, la fibra formadora de quelato preferible incluye una fibra cortada (una fibra corta cortada, tal como una fibra discontinua). Por ejemplo, tal fibra corta formadora de quelato que comprende una fibra celulósica como material de fibra está disponible en Chelest Corporation, como "Chelest Fiber (marca registrada) IRY", "Chelest Fiber (marca registrada) IRY-L", "Chelest Fiber (marca registrada) IRY-HW", "Chelest Fiber (marca registrada) IRY-SW" y "Chelest Fiber (marca registrada) ICP".

Puesto que el separador de acuerdo con la presente invención es un tejido no tejido que comprende una fibra formadora de quelato como al menos una parte de las fibras en cuestión, el separador puede evitar presentar rendimiento de formación de quelato fuera del separador. Como resultado, resulta posible evitar la formación de quelato de los materiales activos. Por ejemplo, el rendimiento de captura de impurezas del separador puede potenciarse aumentando la proporción de las fibras formadoras de quelato en el tejido no tejido.

El tejido no tejido puede incluir una fibra formadora de quelato y una fibra (fibra adicional) distinta de la fibra formadora de quelato como las fibras en cuestión. La proporción de la fibra formadora de quelato en el tejido no tejido puede decidirse adecuadamente de acuerdo con la forma de la fibra formadora de quelato u otros factores. La combinación de las fibras formadoras de quelato y fibras adicionales en las fibras en cuestión hace posible el control de la hinchabilidad, densificación y otros del separador. Desde el punto de vista de presentar una buena capacidad quelante, mientras se controla o mantiene la hinchabilidad y densificación, la proporción de las fibras formadoras de quelato en el tejido no tejido puede ser del 1 al 30 % en masa y preferentemente del 2 al 25 % en masa.

Fibra fibrilada resistente a alcalino

5

10

15

30

- El tejido no tejido usado en la presente invención puede incluir, si fuera necesario, una fibra fibrilada resistente a alcalino como una de las fibras en cuestión. La presencia de fibras fibriladas resistentes a alcalino en el separador posibilita proporcionar una estructura densa al tejido no tejido, tal como para inhibir el hinchamiento del tejido no tejido, así como posibilitar la fabricación de fibras formadoras de quelato firmemente fijadas en el tejido no tejido debido a la estructura fibrilada.
- Las fibras fibriladas resistentes a alcalino pueden obtenerse haciendo que las fibras no fibriladas se batan o refinen en una batidora o una refinadora. Como alternativa, un material fibrilado puede obtenerse haciendo que el tejido no tejido se forme por adelantado del procesado de hidroenmarañado y/u otro procesado.
 - El valor de refinado (CSF: refinado según la norma canadiense) de la fibra fibrilada resistente a alcalino puede ser de 0 a 550 ml (preferentemente de aproximadamente 0 a 450 ml) y preferentemente de aproximadamente 50 a 400 ml.
 - Las fibras fibriladas resistentes a alcalino en su conjunto pueden estar fibriladas. Por ejemplo, las fibras fibriladas resistentes a alcalino en su conjunto pueden mostrar un refinado predeterminado combinando dos o más clases (por ejemplo, de 2 a 4 clases, preferentemente de 2 a 3 clases, más preferentemente 2 clases) de fibras fibriladas resistentes a alcalino que tienen diferente refinado entre sí.
- Por ejemplo, la fibra fibrilada resistente a alcalino puede comprender, por ejemplo, al menos una primera fibra de (alto) CSF (por ejemplo, una fibra que tiene un CSF de 500 a 800 ml, preferentemente de aproximadamente 550 a 750 ml), y una segunda fibra de (bajo) CSF que tiene un CSF menor que el CSF de la primera fibra, por ejemplo, de aproximadamente 300 a 700 ml, preferentemente de aproximadamente 330 a 680 ml, en combinación.
- Como ejemplos específicos de las fibras fibriladas resistentes a alcalino pueden mencionarse, por ejemplo, una fibra fibrilada de poliamida toda aromática, una fibra fibrilada celulósica y otras fibras fibriladas. Estas fibras fibriladas resistentes a alcalino pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más. Entre estas fibras fibriladas resistentes a alcalino, las preferibles incluyen una fibra fibrilada celulósica, puesto que la fibra fibrilada celulósica puede hacer que la fibra formadora de quelato se fije de forma más estable en el tejido no tejido.
- 45 Como fibra celulósica para formar una fibra fibrilada celulósica puede mencionarse, por ejemplo, una fibra de celulosa regenerada, una pasta mercerizada, una fibra celulósica hilada con disolvente orgánico y otras fibras fibriladas celulósicas. Estas fibras celulósicas pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.
 - Por ejemplo, como fibra de celulosa regenerada puede ejemplificarse, por ejemplo, un rayón de viscosa, un rayón polinósico, un rayón de cupramonio y otras fibras de celulosa regenerada.
- Además, la pasta mercerizada es una pasta obtenible a partir de la mercerización de diversas clases de pasta y pueden mencionarse, por ejemplo, una pasta de madera dura, una pasta de madera blanda, una pasta de eucalipto,

ES 2 704 736 T3

una pasta de esparto, una pasta de piña, una pasta de cáñamo de Manila, una pasta de cáñamo de sisal, una pasta de borra de algodón y otra pasta. La pasta puede usarse individualmente o en combinación de dos o más.

Además, por fibra celulósica hilada con disolvente orgánico se entiende una fibra regenerada que se hila a partir de un líquido de hilado (solución de hilatura) en el que una celulosa a partir de una pasta de madera como materia prima se disuelve directamente en un disolvente orgánico (óxido de amina, etc.). La fibra celulósica hilada con disolvente orgánico difiere de la fibra de celulosa regenerada en tanto que la fibra celulósica hilada con disolvente orgánico se produce por disolución directa de la celulosa en la pasta, mientras que la fibra de celulosa regenerada se produce después de obtener un derivado de celulosa.

Por ejemplo, la fibra de celulosa hilada con disolvente orgánico puede producirse por hilado en seco-húmedo de una solución de hilatura que contiene óxido u óxidos de amina y celulosa disuelta en el óxido u óxidos de amina para obtener hilos tal cual se hilan a partir de celulosa precipitada, seguido del trefilado de los hilos. Un ejemplo representativo de tal fibra es liocel, que está disponible en el mercado en Lenzing con el nombre comercial de Tencel.

La relación en masa de la fibra formadora de quelato y la fibra fibrilada resistente a alcalino puede ser (fibra formadora de quelato/fibra fibrilada resistente a alcalino) = 1/99 a 70/30, preferentemente 2/98 a 60/40, más preferentemente 4/96 a 50/50 y aún más preferentemente 6/94 a 40/60.

Fibra con retención de forma

5

20

25

30

35

El tejido no tejido usado en la presente invención puede incluir, si fuera necesario, una fibra con retención de forma como una de las fibras en cuestión. La fibra con retención de forma que tiene una mayor rigidez que la de una fibra formadora de quelato es un electrolito alcalino, puede suprimir el hinchamiento del tejido no tejido provocado por el hinchamiento de las fibras formadoras de quelato y puede desempeñar un papel para mejorar la capacidad de retención de la forma del separador.

Como fibra con retención de forma pueden mencionarse, por ejemplo, una fibra de alcohol polivinílico, una fibra de copolímero de etileno-alcohol vinílico, una fibra poliolefínica (por ejemplo, una fibra de polipropileno, una fibra de polipropileno, una fibra de poliamida (por ejemplo, una fibra de poliamida (por ejemplo, una fibra de poliamida alifática, una fibra de poliamida toda aromática), una fibra de material compuesto de poliamida/poliamida modificada y otras fibras con retención de forma. Estas fibras con retención de forma pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más. Entre estas fibras con retención de forma, la preferible incluye una fibra de alcohol polivinílico, puesto que la fibra de alcohol polivinílico tiene buena resistencia química en un electrolito y humectabilidad en el electrolito, así como una excelente capacidad de retención de forma.

La fibra de alcohol polivinílico preferentemente tiene una temperatura de disolución en agua de 90 °C o mayor (por ejemplo, de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 200 °C) y más preferentemente de 100 °C o mayor (por ejemplo, de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 150 °C). Tales fibras de alcohol polivinílico están disponibles, por ejemplo, como las fibras en cuestión (de matriz) de vinalón de Kuraray Co., Ltd. Si fuera necesario, una fibra de alcohol polivinílico puede modificarse por acetalización u otros. La fibra de alcohol polivinílico puede estar constituida por un polímero de alcohol vinílico solo. Como alternativa, la fibra de alcohol polivinílico puede ser una fibra hilada conjugada o una fibra hilada combinada (por ejemplo, una fibra de tipo islas en el mar) que contiene también un polímero distinto de un polímero de alcohol vinílico.

Con el fin de suprimir el hinchamiento de las fibras formadoras de quelato, la fibra con retención de forma puede tener una única finura de fibra, por ejemplo, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1 dtex, preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8 dtex y más preferentemente de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,6 dtex. Con el fin de producir un papel uniforme, la fibra con retención de forma puede tener una longitud de fibra de, por ejemplo, aproximadamente 0,3 a aproximadamente 10 mm, preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 mm y más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 45 mm.

La relación en masa de fibra formadora de quelato y fibra con retención de forma puede ser, por ejemplo, (fibra formadora de quelato/fibra con retención de forma) = 1/99 a 70/30, preferentemente 2/98 a 70/30, más preferentemente 5/95 a 60/40 y aún más preferentemente 8/92 a 50/50.

Fibra aglutinante resistente a alcalino

Con el fin de que las fibras formadoras de quelato presenten rendimiento de quelato, resulta importante que el componente aglutinante de la fibra aglutinante resistente a alcalino no cubra toda la superficie de las fibras de quelato en un tejido no tejido tendido en húmedo. Por consiguiente, las fibras de aglutinante resistente a alcalino preferibles incluyen una fibra aglutinante resistente a alcalino que es capaz de presentar un rendimiento de

aglutinación en una cantidad de adición más pequeña (por ejemplo, con un contenido de sólido del 5 al 20 % en masa, preferentemente del 8 al 18 % en masa en un tejido no tejido). Como fibra aglutinante resistente a alcalino puede ejemplificarse una fibra aglutinante de alcohol polivinílico, una fibra aglutinante de etileno-alcohol vinílico y otras fibras aglutinantes resistentes a alcalino. Estas fibras aglutinantes pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

Con el fin de conseguir una buena adhesión en una pequeña cantidad de la fibra aglutinante que tiene una pequeña finura, la fibra aglutinante resistente a alcalino puede tener una única finura de fibra de, por ejemplo, aproximadamente 0,5 a 3 dtex y preferentemente de aproximadamente 0,7 a 2 dtex. Con el fin de producir un papel uniforme, la fibra aglutinante resistente a alcalino puede tener una longitud de fibra de, por ejemplo, aproximadamente 0,3 a 10 mm, preferentemente de aproximadamente 0,5 a 5 mm y más preferentemente de aproximadamente 1 a 4 mm.

La fibra aglutinante de alcohol polivinílico preferentemente tiene una temperatura de disolución en agua de 85 °C o menor (por ejemplo, de aproximadamente 30 a 85 °C), particularmente 80 °C o menor (por ejemplo, de aproximadamente 40 a 80 °C). Tales fibras aglutinantes de alcohol polivinílico están disponibles, por ejemplo, como fibras aglutinantes de vinalón de Kuraray Co., Ltd. La fibra aglutinante de alcohol polivinílico puede estar constituida por un polímero de alcohol vinílico solo. Como alternativa, una fibra aglutinante de alcohol polivinílico puede contener también un polímero adicional distinto del polímero de alcohol vinílico.

Método de producción del separador para pilas alcalinas

5

10

15

30

35

40

50

El separador de pilas alcalinas de acuerdo con la presente invención puede producirse por un método conocido común dependiendo de la forma del tejido no tejido. Con el fin de obtener un tejido no tejido que contiene, como parte de las fibras en cuestión, una fibra o fibras formadoras de quelato, pueden llevarse a cabo los siguientes métodos. Después de preparar un tejido no tejido, el tejido no tejido puede usarse como un material de fibra y un grupo funcional formador de quelato (por ejemplo, un grupo aminopolicarboxílico, etc.) puede introducirse en una molécula de fibra en el material de fibra llevando a cabo el método mencionado anteriormente. Como alternativa, después de que las fibras formadoras de quelato se obtengan en la preparación de fibra, las fibras obtenidas se someten a fabricación de papel en seco o en húmedo como al menos una parte del material constitutivo de las fibras en cuestión para obtener un tejido no tejido.

Por ejemplo, cuando el tejido no tejido es un tejido no tejido tendido en húmedo, de acuerdo con una realización de un método de producción, el método de producción puede comprender, por ejemplo, preparar una suspensión que contiene las fibras en cuestión y otros componentes opcionales dispersados en agua y llevar a cabo la fabricación de papel a partir de la suspensión.

Entre estos métodos, desde el punto de vista de producir separadores eficazmente, el método de producción preferible incluye preparar una suspensión que contiene las fibras en cuestión, fibras aglutinantes y otros componentes opcionales, todos los que están dispersados en agua, en el que las fibras en cuestión comprenden una fibra formadora de quelato y una fibra fibrilada resistente a alcalino y/o una fibra con retención de forma; y llevar a cabo la fabricación de papel de la suspensión mencionada anteriormente.

Los ejemplos de tamices (alambres) usados para las máquinas de fabricación de papel incluyen un tamiz cilíndrico, un tamiz corto y un tamiz continuo (máquina de Fourdrinier). Además, el tejido no tejido tendido en húmedo puede tener una estructura multicapa. Cuando se forma la estructura multicapa, la lámina multicapa puede formarse a partir de suspensiones diferentes entre sí. Estos tamices pueden usarse solos o como una combinación de dos o más.

Si fuera necesario, la lámina así obtenida mediante el procedimiento de fabricación de papel puede secarse mediante una secadora, tal como una secadora Yankee y/o prensarse en caliente. El papel separador resultante puede tratarse hidrófilamente con un tensioactivo con el fin de mejorar la capacidad de absorción de líquidos (electrolito).

45 Separador para pilas alcalinas

El separador para pilas alcalinas de acuerdo con la presente invención comprende al menos un tejido no tejido que comprende las fibras en cuestión, en el que al menos una parte de las fibras en cuestión incluye una fibra formadora de quelato. Si fuera necesario, el separador de la presente invención puede incluir una o más capas adicionales distintas del tejido no tejido mencionado anteriormente y otros materiales. Por ejemplo, la capa de sustrato puede ser un material similar a una película o lámina y puede ser un tejido no tejido que no incluya una fibra formadora de quelato. Como tejido no tejido puede mencionarse un tejido no tejido tendido en húmedo, un tejido no tejido tendido en seco (por ejemplo, un tejido no tejido perforado con aguja, un tejido no tejido unido térmicamente, un tejido no tejido unido mediante productos químicos, un tejido no tejido unido mediante puntadas, un tejido no tejido

hidroenmarañado, etc.), un tejido no tejido tendido al aire, un tejido no tejido hilado, un tejido no tejido soplado en estado fundido, un tejido no tejido electrohilado y otros tejidos no tejidos.

El separador para pilas alcalinas de acuerdo con la presente invención puede tener las siguientes propiedades.

Gramaje y espesor

- El separador puede tener un gramaje y un espesor que pueden seleccionarse de manera adecuada de acuerdo con el tipo de pila para el que se puede usar el separador. Con el fin de conseguir un espesor reducido, el separador puede tener un gramaje de, por ejemplo, aproximadamente 15 a 50 g/m² y preferentemente de aproximadamente 20 a 45 g/m².
- El separador de acuerdo con la presente invención puede tener un espesor de, por ejemplo, aproximadamente 50 a 300 µm, preferentemente de aproximadamente 80 a 150 µm.

Permeabilidad al aire

15

25

40

Desde el punto de vista de reducir la resistencia interna de la pila, el separador puede tener una permeabilidad al aire de, por ejemplo, aproximadamente 1 a 500 cc/cm²/s, preferentemente de aproximadamente 3 a 450 cm³/cm².s, más preferentemente de aproximadamente 4 a 430 cc/cm²/s y, adicionalmente, preferentemente de aproximadamente 5 a 400 cm³/cm².s. En este caso, la expresión "permeabilidad al aire" usada en el presente documento se refiere a un valor que puede medirse por los procedimientos descritos en los Ejemplos mencionados a continuación.

Tasa de adsorción de impureza metálica

La tasa de adsorción de la impureza metálica diana puede ser, basándose en 1 g de separador, de 0,5 mg o mayor, preferentemente 1 mg o mayor y más preferentemente 3 mg o mayor. Aunque el límite superior de la tasa de adsorción no está limitado, el límite superior puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 80 mg.

La cantidad de adsorción de la impureza metálica puede evaluarse de acuerdo con el siguiente método. En primer lugar, se prepara 1 l de una solución acuosa de metal (concentración de 5 mmol/l) en la que el metal diana se libera en forma de ion. Posteriormente, después de añadir una muestra (1 g) cortada del separador en la solución acuosa mencionada anteriormente y agitar a 20 °C durante 20 horas, se determina el ion metálico que permanece en la solución. La cantidad de adsorción de impurezas (mg) por 1 g de muestra del separador puede evaluarse, en consecuencia, como una tasa de adsorción de impureza metálica.

Capacidad de absorción de líquido (electrolito)

El separador puede tener una capacidad de absorción de líquido (electrolito) de 4 g/g o mayor, preferentemente 5 g/g o mayor y más preferentemente 5,5 g/g o mayor. Aunque no hay un límite superior específico, la capacidad de absorción de líquido (electrolito) del separador es generalmente de 20 g/g o menor. La capacidad de absorción de líquido puede evaluarse de la siguiente manera. Una muestra de 50 mm x 50 mm se sumerge en una solución acuosa de KOH al 34 % con una relación de baño de 1:100 durante 30 minutos y se drena durante 30 segundos sin succión. Posteriormente, el peso de la muestra se mide. El peso del líquido retenido en la muestra se divide por el peso de la muestra presumergida para calcular la capacidad de absorción de líquido (electrolito).

Resistencia a la tracción y alargamiento por tracción

El separador de acuerdo con la presente invención puede tener cualquier resistencia a la tracción y cualquier alargamiento por tracción dependiendo del material y/o el espesor del separador, siempre y cuando la resistencia a la tracción y la resistencia a la tracción del separador no impidan la trabajabilidad de una pila alcalina. El separador puede tener una resistencia a la tracción de, por ejemplo, 1,5 kg/15 mm o mayor (por ejemplo, de 1,8 a 7 kg/15 mm) y preferentemente de 2 kg/15 mm o mayor (por ejemplo, de 2 a 6 kg/15 mm). El separador puede tener un alargamiento por tracción, por ejemplo, del 3 al 15 %, preferentemente del 4 al 10 %. La resistencia a la tracción y el alargamiento por tracción usados en el presente documento se refieren a valores que pueden medirse por los procedimientos descritos en los Ejemplos mencionados más adelante.

45 Resistencia al aplastamiento en anillo

Con el fin de conseguir una resistencia suficiente frente a los impactos, tales como caídas accidentales, un separador puede tener una resistencia al aplastamiento en anillo de preferentemente 200 g o mayor y más preferentemente 210 g o mayor. Aunque no hay un límite superior específico en lo que respecta a la mejora en la

resistencia al impacto, la resistencia al aplastamiento en anillo generalmente es de 400 g o menor. La resistencia al aplastamiento en anillo usada en el presente documento indica lo que se denomina "resistencia a la rigidez" de un separador para pila. Por ejemplo, la resistencia al aplastamiento en anillo se refiere a un valor que puede medirse por los procedimientos descritos posteriormente en los Ejemplos.

5 Pila alcalina

15

20

25

30

40

45

Una segunda realización de la presente invención es una pila alcalina que contiene el separador mencionado anteriormente.

La pila alcalina (por ejemplo, una pila primaria, tal como una pila alcalina de manganeso) de acuerdo con la presente invención incluye al menos un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador situado entre estos electrodos y un electrolito. El electrodo positivo puede incluir dióxido de manganeso como material activo de cátodo. El electrodo negativo puede incluir, como material activo para el electrodo negativo, por ejemplo, cinc, óxido de cinc y otros materiales.

Más específicamente, la pila alcalina puede incluir un electrodo negativo que comprende un material activo para el electrodo negativo, un colector de corriente negativo insertado dentro del electrodo negativo y un electrodo positivo dispuesto a lo largo del perímetro del electrodo negativo mediante el separador.

Incluso aunque los materiales activos estén contaminados con las impurezas metálicas (por ejemplo, cobre, etc.), el separador de acuerdo con la presente invención puede capturar las impurezas metálicas sin mostrar una influencia adversa sobre los materiales activos. Por consiguiente, una pila alcalina equipada con el separador puede mejorar el rendimiento de descarga mientras que, al mismo tiempo, evita el cortocircuito, consiguiendo de esta manera una vida prolongada de la pila.

La pila alcalina de acuerdo con la presente invención, que incluye un separador que tiene una cualquiera de las formas mencionadas anteriormente, puede producirse por cualquier proceso o técnica que se conozca o sea común en la técnica. Los Ejemplos de la disposición del separador en la pila alcalina incluyen una disposición de tira cruzada (es decir, un separador que tiene una forma cilíndrica con un extremo cerrado y tiras cruzadas en su interior), una disposición de tira redonda (es decir, un separador que tiene una forma enrollada cilíndrica) y una disposición de tira en espiral (es decir, un separador que tiene una forma enrollada en espiral).

Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle con referencia a los Ejemplos, sin embargo, la presente invención no está limitada a estos Ejemplos. Diversas propiedades físicas analizadas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se midieron por los siguientes procedimientos.

Refinado (CSF) (ml)

Se midió el refinado según la norma canadiense de acuerdo con "Pastas - Determinación de la capacidad de drenado" de las normas industriales japonesas P 8121.

Espesor (mm) y densidad (g/cm³)

Después de ajustar un separador en un entorno convencional (20 °C x 65 % de HR) durante 4 horas o más, se midió el espesor del separador en cinco lugares usando un calibre de dial-espesor de tipo H PEACOCK (Φ 10 mm x 180 g/cm²). La densidad se calcula dividiendo un gramaje por el espesor.

Gramaje (g/m²)

El gramaje se midió de acuerdo con "Papel y cartón - Determinación del gramaje" de las normas industriales japonesas P 8124.

Resistencia a la tracción y alargamiento por tracción (kg/15 mm)

La resistencia a la tracción y el alargamiento por tracción se midieron de acuerdo con "Papel y cartón - Determinación del gramaje" de las normas industriales japonesas P 8113. La resistencia a la tracción es una resistencia a la tracción en la dirección longitudinal. El alargamiento por tracción es un valor obtenido midiendo el alargamiento por tracción a rotura en la dirección longitudinal.

Permeabilidad al aire (cm³/cm².s)

La permeabilidad al aire se midió usando un equipo de ensayo de permeabilidad al aire de tipo Frazier de acuerdo con "Método de ensayo para tejidos - Determinación de la permeabilidad al aire" de las normas industriales japonesas L 1096 6.27.

5 Capacidad de adsorción de cobre (mg/l por g de separador)

Se cortó una muestra (1 g) del separador y se añadió a una solución acuosa de sulfato de cobre (concentración: 5 mmol/l), seguido de agitación a la solución a 20 °C durante 20 horas. Posteriormente, el ion cobre que permanecía en la solución se determinó tal como para evaluar la cantidad de adsorción de cobre (mg) por 1 g del separador.

Capacidad de absorción de líquido (electrolito) (g/g)

10 Una muestra de 50 mm x 50 mm se sumergió en una solución acuosa de KOH al 34 % a una relación de baño de 1:100 durante 30 minutos y se drenó durante 30 segundos sin succión. Posteriormente, se midió el peso de la muestra. El peso del líquido retenido en la muestra se dividió por el peso de la muestra presumergida para calcular la capacidad de absorción de líquido (electrolito).

Resistencia al aplastamiento en anillo (g)

Una muestra de separador (45 mm x 50 mm) se enrolló dos veces para formar un cilindro del doble laminado. El separador se insertó en un cilindro PP que tenía un diámetro interno φ de 8 mm y una longitud de 40 mm, de tal manera que la dirección transversal del separador corresponde a la dirección longitudinal del cilindro. Se añadió una solución acuosa de KOH al 34 % en el cilindro, de modo que el separador en el cilindro se humedeció hasta 45 mm por encima de la parte inferior. Posteriormente, un equipo de ensayo de compresión manual (KES-G5) producido por KATO TECH CO., LTD. se usó para dejar caer una placa de compresión (2 cm²) a una velocidad de compresión de 1 mm/s para determinar una resistencia a la compresión de 5 mm por encima de la punta de la muestra que estaba fuera del área sumergida.

Evaluación del rendimiento de la pila

El método de evaluación del rendimiento de la pila se llevó a cabo comparando el rendimiento de descarga de las pilas, comprendiendo cada una un conjunto de 20 pilas alcalinas de AA (LR6). Como el rendimiento de descarga, en el que la pila se sometió a descarga eléctrica intermitente en 3,9 Ω a una temperatura ambiente de 20 °C durante 5 minutos cada día, la duración de descarga de cada conjunto de las pilas se midió en el momento en el que la pila alcanzó la tensión de terminación de 0,9 V. La duración de descarga promedia de un conjunto de pilas, comprendiendo cada una un electrodo positivo exento de polvo de cobre, se supuso de 100 como valor de referencia. Cuando una pila examinada tenía una duración de descarga (índice de duración de descarga) de menos de 95 con respecto al valor de referencia, la pila examinada se consideró como un producto no apto. La tasa de éxito se determinó a partir de un conjunto de 20 pilas con el siguiente criterio:

Tasa de éxito =
$$\frac{\text{El número de baterías cualificadas}}{(\text{índice de duración de descarga de 95 o mayor})} \times 100$$

Ejemplo 1

25

30

35

40

(1) Preparación de una suspensión

Se preparó una suspensión a partir del 35 % en peso (% en peso) de fibras sometidas a alcohol polivinílico (vinalón "VPB033" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 0,3 dtex, 3 mm), el 15 % en peso de fibras aglutinantes de alcohol polivinílico (aglutinante de vinalón "VPB105-1" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 1,1 dtex, 3 mm), el 45 % en peso de fibras de celulosa hiladas con disolvente orgánico batidas (fibras batidas de "Tencel"; 1,7 dtex, 2 mm, CSF = 250 ml, fabricadas por Lenzing) y el 5 % en peso de fibras de quelato (fibras de quelato "Chelest fiber IRY-HW" que tienen grupos iminodiacético como grupos funcionales unidos a fibras de celulosa regeneradas como materiales de fibra; diámetro de fibra: 100 μm, longitud de fibra: 0,5 mm, fabricadas por Chelest Corporation), todas dispersadas en agua.

(2) Preparación del papel de separador

Se usó una máquina de fabricación de papel de doble cilindro capaz de fabricar un papel de dos capas para producir una banda de papel. La banda de papel resultante se secó con una secadora Yankee para obtener un separador para pilas alcalinas con un gramaje de 39 g/m² y un espesor de 125 µm. La capa de absorción de líquido del separador obtenido era de 5,98 g/g y la resistencia al aplastamiento en anillo era de 300 g. Los resultados de evaluación de las otras propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

(3) Producción de pila alcalina

Una mezcla de cátodo que comprendía dióxido de manganeso (94,3 % en masa), polvo de grafito (4,8 % en masa) y una solución acuosa de KOH (electrolito) al 40 % en masa (0,9 % en masa) se mezcló uniformemente para la preparación. En esta preparación, se añadió el 0,003 % en masa de polvo de cobre adicionalmente a la mezcla.

Posteriormente, la mezcla de cátodo ajustada se moldeó por compresión en un gránulo cilíndrico corto.

Por otro lado, como mezcla de ánodo, se usó una mezcla de ánodo gelificada que contenía un ácido poliacrílico sódico (1 % en masa) como gelatinizante, una solución acuosa de KOH al 40 % en masa (33 % en masa) y un polvo de aleación de cinc (66 % en masa). Se montó una pila a partir del gránulo de la mezcla de cátodo, la mezcla de ánodo gelificada, el separador y un papel inferior (un material compuesto de tejido no tejido de vinalón/celofán/tejido no tejido de vinalón), de modo que el separador tuviera una forma de tira redonda (separador que tenía un cilindro enrollado), y se evaluó el rendimiento de batería de la batería así obtenida. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 2

5

10

15

30

35

40

45

50

Se prepararon un separador de pila alcalina y una pila alcalina de la misma manera que la del Ejemplo 1, excepto que se usó una suspensión que contenía el 35 % en peso de fibras sometidas a alcohol polivinílico (vinalón "VPB033" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 0,3 dtex, 3 mm), el 15 % en peso de fibras aglutinantes de alcohol polivinílico (aglutinante de vinalón "VPB105-1" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 1,1 dtex, 3 mm), el 20 % en peso de fibras de celulosa hiladas con disolvente orgánico batidas (fibras batidas de "Tencel" 1,7 dtex, 2 mm, CSF = 250 ml, fabricadas por Lenzing) y el 30 % en peso de fibras de quelato (fibras de quelato "Chelest fiber IRY-HW" que tienen grupos iminodiacético como grupos funcionales unidos a las fibras de celulosa regeneradas como materiales de fibra; diámetro de fibra: 100 µm, longitud de fibra: 0,5 mm, fabricadas por Chelest Corporation), todas dispersadas en aqua. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se prepararon un separador de pila alcalina y una pila alcalina de la misma manera que la del Ejemplo 1, excepto que se usó una suspensión que contenía el 35 % en peso de fibras sometidas a alcohol polivinílico (vinalón "VPB033" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 0,3 dtex, 3 mm), el 15 % en peso de fibras aglutinantes de alcohol polivinílico (aglutinante de vinalón "VPB105-1" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 1,1 dtex, 3 mm), el 47 % en peso de fibras de celulosa hiladas con disolvente orgánico batidas (fibras batidas de "Tencel" 1,7 dtex, 2 mm, CSF = 250 ml, fabricadas por Lenzing) y el 3 % en peso de fibras de quelato (fibras de quelato "Chelest fiber IRY-HW" que tienen grupos iminodiacético como grupos funcionales unidos a las fibras de celulosa regeneradas como materiales de fibra; diámetro de fibra: 100 μm, longitud de fibra: 0,5 mm, fabricadas por Chelest Corporation), todas dispersadas en agua. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Se prepararon un separador de pila alcalina y una pila alcalina de la misma manera que la del Ejemplo 1, excepto que se usó una suspensión que contenía el 35 % en peso de fibras sometidas a alcohol polivinílico (vinalón "VPB033" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 0,3 dtex, 3 mm), el 15 % en peso de fibras aglutinantes de alcohol polivinílico (aglutinante de vinalón "VPB105-1" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 1,1 dtex, 3 mm), el 30 % en peso de fibras de celulosa hiladas con disolvente orgánico batidas (fibras batidas de "Tencel" 1,7 dtex, 2 mm, CSF = 250 ml, fabricadas por Lenzing) y el 20 % en peso de fibras de quelato (fibras de quelato "Chelest fiber IRY-HW" que tienen grupos iminodiacético como grupos funcionales unidos a las fibras de celulosa regeneradas como materiales de fibra; diámetro de fibra: 100 µm, longitud de fibra: 0,5 mm, fabricadas por Chelest Corporation), todas dispersadas en agua. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 5

Se prepararon un separador de pila alcalina y una pila alcalina de la misma manera que la del Ejemplo 1, excepto que se usó una suspensión que contenía el 35 % en peso de fibras sometidas a alcohol polivinílico (vinalón "VPB033" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 0,3 dtex, 3 mm), el 15 % en peso de fibras aglutinantes de alcohol

polivinílico (aglutinante de vinalón "VPB105-1" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 1,1 dtex, 3 mm), el 30 % en peso de fibras de celulosa hiladas con disolvente orgánico batidas (fibras batidas de "Tencel" 1,7 dtex, 2 mm, CSF = 250 ml, fabricadas por Lenzing) y el 20 % en peso de fibras de quelato (fibras de quelato "Chelest fiber IRY-HW" que tienen grupos iminodiacético como grupos funcionales unidos a las fibras de celulosa regeneradas como materiales de fibra; diámetro de fibra: 20 µm, longitud de fibra: 0,3 mm, fabricadas por Chelest Corporation), todas dispersadas en agua. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 6

5

10

15

20

25

30

Se prepararon un separador de pila alcalina y una pila alcalina de la misma manera que la del Ejemplo 1, excepto que se usó una suspensión que contenía el 35 % en peso de fibras sometidas a alcohol polivinílico (vinalón "VPB033" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 0,3 dtex, 3 mm), el 15 % en peso de fibras aglutinantes de alcohol polivinílico (aglutinante de vinalón "VPB105-1" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 1,1 dtex, 3 mm), el 49,5 % en peso de fibras de celulosa hiladas con disolvente orgánico batidas (fibras batidas de "Tencel" 1,7 dtex, 2 mm, CSF = 250 ml, fabricadas por Lenzing) y el 0,5 % en peso de fibras de quelato (fibras de quelato "Chelest fiber IRY-HW" que tienen grupos iminodiacético como grupos funcionales unidos a las fibras de celulosa regeneradas como materiales de fibra; diámetro de fibra: 100 µm, longitud de fibra: 0,5 mm, fabricadas por Chelest Corporation), todas dispersadas en aqua. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 7

Se preparó un separador de pila alcalina de la misma manera que la del Ejemplo 1, excepto que se usó una suspensión que contenía el 20 % en peso de fibras sometidas a alcohol polivinílico (vinalón "VPB033" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 0,3 dtex, 3 mm), el 10 % en peso de fibras aglutinantes de alcohol polivinílico (aglutinante de vinalón "VPB105-1" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 1,1 dtex, 3 mm), el 30 % en peso de fibras de celulosa hiladas con disolvente orgánico batidas (fibras batidas de "Tencel" 1,7 dtex, 2 mm, CSF = 250 ml, fabricadas por Lenzing) y el 40 % en peso de fibras de quelato (fibras de quelato "Chelest fiber IRY-HW" que tienen grupos iminodiacético como grupos funcionales unidos a las fibras de celulosa regeneradas como materiales de fibra; diámetro de fibra: 100 μ m, longitud de fibra: 0,5 mm, fabricadas por Chelest Corporation), todas dispersadas en agua. La resistencia al aplastamiento en anillo del separador obtenido era de 230 g. El resultado de evaluación de las otras propiedades físicas se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se prepararon un separador de pila alcalina y una pila alcalina de la misma manera que la del Ejemplo 1, excepto que se usó una suspensión que contenía el 35 % en peso de fibras sometidas a alcohol polivinílico (vinalón "VPB033" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 0,3 dtex, 3 mm), el 15 % en peso de fibras aglutinantes de alcohol polivinílico (aglutinante de vinalón "VPB105-1" fabricado por Kuraray Co., Ltd; 1,1 dtex, 3 mm) y el 50 % en peso de fibras de celulosa hiladas con disolvente orgánico batidas (fibras batidas de "Tencel"; 1,7 dtex, 2 mm, CSF = 250 ml, fabricadas por Lenzing), todas dispersadas en agua. El resultado se muestra en la Tabla 1.

35 Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. com.1
Composición (% en masa)								
Fibra sometida a PVA (VPB033)	35	35	35	35	35	35	20	35
Fibra aglutinante de PVA (VPB105-1)	15	15	15	15	15	15	10	15
Tencel (productos batidos: CSF250 ml)	45	20	47	30	30	49,5	30	50
Fibra de quelato (IRY-HW: φ 100 μm x 500 μm)	5	30	3	20	-	0,5	40	-
Fibra de quelato (IRY-SW: φ 20 μm x 300 μm)	-	-	-	-	20	-	-	-
Propiedades físicas								
Gramaje (g/m²)	39	39	39	39	39	39	39	39
Espesor (μm)	125	125	124	126	127	123	125	125
Resistencia a la tracción (kg/15 mm)	4,5	3,2	4,9	3,8	4,0	5,5	2,4	5,6
Alargamiento por tracción (%)	5,8	6,7	5,9	5,4	6,9	5,7	6,2	6,0
Permeabilidad al aire (cc/cm²/s)	5,3	34,6	4,9	17,2	14,3	4,4	38,5	4,4
Evaluación								
Adsorción de cobre (mg) por 1 g de separador	5,3	30,7	3,3	20,5	9,1	0,7	40,9	-
Tasa de éxito	100	100	100	100	100	90	100	70

Como se demuestra en la Tabla 1, los separadores obtenidos en los Ejemplos 1 a 5 contienen, cada uno, las fibras formadoras de quelato que hacen que las pilas de los Ejemplos 1 a 5 consigan la tasa de éxito del 100 % en la evaluación de la pila, incluso aunque el cobre se mezcle en una mezcla de cátodo como impureza. Puesto que las

fibras usadas en estos separadores tenían resistencia a álcali, se evita que estos separadores tengan una disolución y contracción excesiva incluso en el electrolito alcalino, de modo que el rendimiento de pila de estas pilas puede evaluarse con éxito. Por otro lado, puesto que el Ejemplo comparativo 1 no contenía una fibra formadora de quelato, la tasa de éxito de la pila del Ejemplo comparativo 1 había bajado al 85 % cuando el cobre se mezcló en una mezcla de cátodo como impureza.

En el Ejemplo 6, probablemente debido a que la cantidad de fibras formadoras de quelato en el Ejemplo 6 es más pequeña que la de los otros Ejemplos, la cantidad de adsorción de cobre por 1 g de separador es más pequeña que los otros Ejemplos, de modo que la tasa de éxito de la pila del Ejemplo 6 es menor que la de los otros Ejemplos. Sin embargo, la pila del Ejemplo 6 aún tiene la tasa de éxito mayor que la del Ejemplo comparativo 1.

En el Ejemplo 7, aunque la resistencia al aplastamiento en anillo del Ejemplo 7 es menor que la del Ejemplo 1, la cantidad de adsorción de cobre por 1 g de separador es más pequeña que la del Ejemplo 1.

Aplicabilidad industrial

5

15

El separador para pilas alcalinas de acuerdo con la presente invención puede capturar impurezas metálicas, tales como cobre, por formación de quelatos, incluso aunque las impurezas metálicas se introduzcan en materiales activos. La pila alcalina equipada con tal separador puede conseguir un buen rendimiento de descarga, al mismo tiempo que es capaz de suprimir el cortocircuito interno causado por la deposición de impurezas metálicas.

Las realizaciones preferidas de la presente invención se muestran y describen.

REIVINDICACIONES

- 1. Un separador para pila alcalina que comprende un tejido no tejido, en el que el tejido no tejido comprende las fibras en cuestión;
- al menos una parte de las fibras en cuestión comprende una fibra formadora de quelato; y
- la fibra formadora de quelato tiene un grupo funcional formador de quelato introducido en un material de fibra y es capaz de formar un quelato con un ion metálico;
 - el material de fibra comprende al menos una fibra seleccionada del grupo que consiste en una fibra celulósica, una fibra de alcohol polivinílico, una fibra de copolímero de etileno-alcohol vinílico, una fibra poliolefínica, una fibra de poliamida, una fibra compuesta de poliamida/poliamida modificada;
- las fibras en cuestión en el tejido no tejido comprenden, además, una fibra con retención de forma que comprende una fibra de alcohol polivinílico; y
 - la relación en masa de la fibra formadora de quelato respecto a la fibra con retención de forma (fibra de quelato/fibra con retención de forma) está en el intervalo de 1/99 a 70/30.
- 2. El separador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grupo funcional formador de quelato es un grupo aminopolicarboxílico.
 - 3. El separador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la fibra formadora de quelato es una fibra que tiene un grupo funcional formador de quelato introducido en una fibra celulósica.
 - 4. El separador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las fibras en cuestión comprenden una fibra formadora de quelato y una fibra adicional distinta de la fibra formadora de quelato.
- 5. El separador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la proporción de la fibra formadora de quelato en el tejido no tejido es del 1 al 30 % en masa.
 - 6. El separador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las fibras en cuestión en el tejido no tejido comprenden, además, una fibra fibrilada resistente a alcalino.
- 7. El separador de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la fibra fibrilada resistente a alcalino comprende una fibra fibrilada celulósica.
 - 8. El separador de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en el que la relación en masa de la fibra formadora de quelato respecto a la fibra fibrilada resistente a alcalino (fibra formadora de quelato/fibra fibrilada resistente a alcalino) está en el intervalo de 2/98 a 60/40.
- 9. El separador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la relación en masa de la fibra
 30 formadora de quelato respecto a la fibra con retención de forma (fibra formadora de quelato/fibra con retención de forma) está en el intervalo de 2/98 a 70/30.
 - 10. El separador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el separador tiene una tasa de adsorción de impurezas metálicas de 0,5 mg o mayor por 1 g de separador.
- 11. El separador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el separador tiene una permeabilidad al aire de 1 a 500 cm³/cm².s.
 - 12. El separador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el separador tiene un espesor de 50 a 300 µm.
 - 13. Una pila alcalina que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador situado entre los mismos y un electrolito, en el que el separador es el separador citado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.