

169426^{4.120}
85.530

169425



31 MAR. 1945

169426

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de PRITCHETT & GOLD AND E. P. S. COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en Dagenham Dock, Essex, INGLATERRA, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICAR MATERIAL
"MICROPOROSO".

Este invento se refiere a la producción de material microporoso, que puede usarse ventajosamente como separadores o diafragmas, más especialmente entre las placas de acumuladores eléctricos, y tiene por objeto ofrecer un procedimiento perfeccionado de producir dicho material. Los requisitos



11 69426

de un separador para un acumulador eléctrico son un alto grado de micro-porosidad (para permitir la máxima difusión del electrolito y el libre movimiento de los iones) y la requerida resistencia o tenacidad para el manejo y para conservar la forma cuando está húmedo. Además el separador debe ser razonablemente inerte al electrolito y tener cierto grado de flexibilidad. Es deseable que el separador dure en el servicio por lo menos tanto como las placas de acumulador.

En la Memoria de la Patente Nº 163.368 hemos descrito la fabricación de material poroso por la incorporación a cloruro polivinílico de finas partículas de una sustancia que puede luego separarse del mismo, y un disolvente del cloruro polivinílico, moldeándose la "pasta" resultante en las formas deseadas, separándose el disolvente y tratándose la pasta para separar las partículas de manera que queden microporos en el cloruro polivinílico sólido.

Este invento se refiere a los polímeros que resultan de la polimerización conjunta de halogenuros vinílicos, con otros derivados etilénicos, y que cuando se someten en forma de polvo a los dos ensayos que siguen: (1) a la acción de una solución al 2 % de bicromato potásico en ácido sulfúrico de peso específico 1.050, y (2) a la acción de ácido sulfúrico de peso específico 1.300, ambos durante 72 horas a 60° C, muestran un cambio de peso, después de cada ensayo, de no más de 5 %, bien en pérdida o en ganancia. Los copolímeros implicados son, por ejemplo, los de cloruro vinílico con acetato vinílico, acrilato etílico y cloruro vinilidénico. Para evitar la repetición en la descripción, los co-



1 6 9 4 2 6

polímeros que sufren los ensayos de cambio de peso arriba indicados y son por tanto adecuados para el uso en nuestro procedimiento se llamarán a continuación "copolímeros adecuados".

5 El separador de madera ampliamente usado, dura normalmente aproximadamente tanto tiempo como las placas de acumulador, pero en ocasiones falla prematuramente y así limita la vida del acumulador. Con nuestro invento tratamos de ofrecer un separador de rendimiento equivalente pero de vida alargada, y para esto empleamos copolímeros adecuados como arriba se han definido. El cloruro vinílico, cuando se polimeriza solo, es en extremo resistente a la oxidación y al ataque de los ácidos, y los separadores hechos de él tienen una vida prácticamente indefinida dentro del acumulador. Como es innecesario que los separadores sobrevivan mucho a las placas del acumulador, cuya vida es limitada, es razonable elegir de 15 los copolímeros disponibles aquellos grados que, aunque puedan ser menos resistentes que el polímero del cloruro vinílico puro, sean sin embargo lo bastante resistentes para tener una vida más larga que las placas. Los copolímeros que satisfacen este requisito pueden considerarse como una forma modificada del cloruro polivinílico. La mayor solubilidad que muchos de ellos muestran en disolventes orgánicos nos permite someterlos a tratamiento más fácilmente y usar en nuestro procedimiento disolventes más baratos. El grado de plastificación interna producido por la presencia de los otros grupos 20 dentro de la molécula nos permite obtener los grados deseados de flexibilidad en nuestros productos sin recurrir a plastificantes añadidos de la categoría representada por el fosfa-



169426

to trioresílico.

5 Con arreglo a nuestro invento, incorporamos en un copolímero adecuado finas partículas de un material que puede luego separarse del mismo (de modo que deje microporos en el copolímero) y un disolvente para el copolímero que actúa como plastificador temporal del mismo (por cuanto ablanda y dispersa el copolímero y es fácil de separar) y que no tiene efecto deletéreo sobre dichas partículas, moldeándose luego la "pasta" resultante en las formas deseadas, eliminándose el disolvente y tratándose la pasta sólida para separar las partículas de manera que queden microporos en el copolímero sólido.

15 Comprende además el invento la adición al copolímero de un agente formador de poros, un disolvente del copolímero y un líquido compatible que en sí mismo no ejerce acción disolvente sobre el copolímero ni causa precipitación, sino que actúa como diluyente del disolvente, modificando la viscosidad de la "pasta".

20 El invento comprende además la completa mezcla con el copolímero de fécula o dextrina, que pueden haberse secado previamente, y, si es preciso, tamizado para quitar terrones o partículas grandes, y un disolvente, tal como metiletilquetona, que actúa como plastificador temporal del copolímero haciéndose la mezcla en una vasija cerrada provista de un condensador de reflujo, y luego la pasta se moldea, se expulsa o se lamina a la forma deseada, se evapora el disolvente de la misma y se separa la fécula o dextrina.

El invento comprende además expulsar la pasta des-



31

45

11 69426

de una caja de troquel al través de una rosa u orificio de troquel de forma adecuada sobre una correa movable o transportador que se mueve a tal velocidad que se evita el estirado y consiguiente estrechamiento de la tira expulsada, como también las arrugas debidas a la insuficiente velocidad de la correa.

Comprende también el invento someter el material moldeado a la acción del calor para evaporar el disolvente, que luego se recupera.

Comprende también el invento hacer pasar el material (cuando contiene fécula o dextrina como agente formador de poros) del cual se ha separado el disolvente, por ácido sulfúrico a temperatura elevada para solubilizar la fécula o la dextrina, y luego por agua de lavado, con una desecación final.

Comprende además el invento hacer pasar el material moldeado (cuando contiene fécula como agente formador de poros) del cual se ha separado el disolvente, primero por agua caliente para esponjar la fécula del mismo, y luego por ácido sulfúrico caliente para solubilizar la fécula, y después por agua de lavado, secándose la tira finalmente a unos 60° C y cortándose como se quiera.

Comprende además el invento tratar el material moldeado, antes del tratamiento con ácido sulfúrico con álcali cáustico caliente siguiendo este tratamiento con álcali cáustico al tratamiento con agua caliente, o sustituyendo al mismo.

El invento comprende además el tratamiento del ma-



terial moldeado con un agente deshumectante, tal como un aceite muy sulfonado, antes de la desecación final.

En una aplicación conveniente de nuestro invento, usamos fécula de maíz que se ha secado y tamizado por un tamiz de unas 32 mallas, y mezclamos 43,5 Kgs de la misma con 13,5 Kgs. de un copolímero de cloruro vinílico y acetato vinílico que contiene 5-10 % de acetato. El copolímero, que tiene la forma de polvo no plastificado, se mezcla con la fécula y con 14,5 Kgs. de metiletilquetona. El mezclador se provee de una tapa y condensador de reflujo y la mezcla se hace a la temperatura ordinaria, por ejemplo, 15° a 20° C durante dos horas. La pasta se transfiere rápidamente a una caja de troquel provista de un émbolo hidráulico y que tiene una rosa u orificio de troquel de forma adecuada. La tira expulsada es suministrada a un transportador de correa que se mueve a tal velocidad, que puede ser de 3 a 6 m. por minuto, que ni estira ni arruga la tira. Esta última, después de cierto trecho, por ejemplo, 1,83 m. de desplazamiento en el transportador puede describir un lazo sobre varillas horizontales y colocarse en un túnel por el cual pasa una corriente de aire para arrastrar el disolvente volatilizado a una instalación de recuperación del disolvente. Puede aplicarse calor, con preferencia en un periodo posterior, para ayudar a separar el disolvente de la tira; la mezcla de la pasta puede tener incorporado 0,1 % de negro de humo para facilitar su absorción de calor. La tira moldeada se hace luego pasar durante una hora por agua a 90° C, que esponja la fécula, y luego durante media hora aproximadamente por ácido sulfá-



31 045

1 6 9 4 2 6

rico a 3 % a 90° C aproximadamente, y luego por agua a unos 50° C para separar el ácido. Finalmente se la somete a varias horas de tratamiento en un agente deshumectante y luego se seca a unos 60° C. El corte a las dimensiones deseadas puede seguir a la terminación del procedimiento o puede hacerse en cualquier momento anterior conveniente.

Usando un copolímero de cloruro vinílico y acrilato etílico, puede hacerse una mezcla adecuada con 9 Kgs. de este material, 45,3 Kgs. de fécula de maíz tamizada y 16,3 Kgs. de metilciclohexanona, a temperatura de 105° C. Después de enfriar a 80° C la pasta puede expulsarse desde una caja de troquel calentada a 80° C. La separación del disolvente de la tira expulsada puede hacerse convenientemente en una estufa por ejemplo, a 90° C, durante un periodo de una a tres horas, dependiendo del grueso de la tira y de la construcción de la estufa. Cuando está seca, la tira se puede tratar durante 1 hora a 100° C en agua y durante 1 hora a 100° C en ácido sulfúrico a 5 % seguido de lavado, tratamiento en un agente deshumectante y desecación como antes.

Se apreciará que los granos de fécula se hinchan considerablemente cuando la tira se sumerge en agua hirviendo durante cualquier intervalo de tiempo, y la tira aumenta en dimensiones. Si el tratamiento ácido que sigue se realiza a una temperatura lo bastante alta para que el material pueda exhibir plasticidad, la tira se encojerá al separar la fécula, y un tratamiento ácido de 100° C permitirá a la tira volver aproximadamente a sus dimensiones originarias en una media hora. Si este tratamiento ácido se prolonga indebidamente, pue-



31

45

169426

de determinar una contracción ulterior. Hemos descubierto que un tratamiento esponjador precedente a la digestión de la fécula en ácido tiene un efecto beneficioso sobre el funcionamiento del diafragma como separador de acumulador. Si no se requiere un alto rendimiento, se puede omitir el tratamiento de esponjamiento, y su omisión dará por resultado una resistencia mecánica aumentada en el caso de algunos copolímeros. El período de hinchazón necesario para obtener el funcionamiento óptimo varía según los diversos copolímeros.

Un tratamiento en sosa cáustica al 2 % a 80° C puede sustituir al tratamiento en agua caliente, o puede seguirle.

La dextrina puede sustituir a la fécula, usando proporciones similares en la mezcla, y el procedimiento no difiere del que emplea la fécula hasta después de la separación del disolvente. Luego el tratamiento consiste meramente en separar la dextrina en agua caliente o en ácido sulfúrico caliente, de peso específico 1.020. Como la dextrina no se hincha apreciablemente en agua caliente, la tira no aumenta de dimensiones durante el tratamiento, y como consecuencia el rendimiento del diafragma terminado puede ser algo inferior. Para ciertos fines esto puede carecer de importancia y entonces se puede aprovechar la ventaja de que la dextrina puede ser solubilizada y separada.

La fécula es un material adecuado para dar microporosidad por su separación subsiguiente, porque cualquier especie particular, tal como la fécula de maíz tiene un tamaño de partículas bastante uniforme, y las partículas no se



alteran seriamente al mezclar la pasta ni al fabricar de ella diafragmas y separadores.

Como alternativa del uso de ácido sulfúrico para separar la fécula, puede emplearse un enzima, por ejemplo, diastasa de malta. En este caso despues de separar el disolvente la tira se trata a unos 60° C durante un periodo de 5 a 6 horas en una solución de diastasa al 0,5 %. Este tratamiento va seguido por un lavado en agua, y puede ser precedido por un esponjamiento preliminar de la fécula en agua hirviendo.

Así como con el cloruro polivinílico es necesario mezclar la pasta y moldearla a las formas deseadas a temperatura elevada, muchos de los copolímeros, por ejemplo los que contienen acetato pueden mezclarse y moldearse a temperatura mucho más baja y se dispone de un campo mucho mayor de disolventes. El disolvente permite que el copolímero fluya libremente y revista los granos de fécula, y aunque el producto es quebradizo despues de evaporar el disolvente del mismo, adquiere un grado de flexibilidad y tenacidad cuando la fécula o dextrina se separan y la tira o el artículo se vuelven microporosos. El grado de plastificación interna producido por la presencia de otros grupos dentro de la molécula nos permite obtener grados deseados de flexibilidad en nuestros productos sin recurrir a un plastificador añadido. Un disolvente tiene la ventaja de que actua como un plastificador temporal porque dispersa y ablanda el copolímero durante la producción de la tira o diafragma, despues de lo cual se separa, cuando la flexibilidad del producto depende en parte de su porosidad y en parte de la flexibilidad inherente del



3

1945

11 69426

grado de copolímero empleado.

La elección del disolvente se ajusta a un número de factores, tal como su facultad de dispersar y ablandar el copolímero para producir una pasta elaborable, y por su capacidad para la pronta separación y recuperación del material expulsado o moldeado. Considerando los gránulos de fécula como aproximadamente esféricos, es evidente que la mezcla de copolímero y disolvente debe llenar los vacíos entre los gránulos con suficiente exceso para lubricar el paso de los gránulos, y hemos comprobado experimentalmente que esto es esencial para un trabajo satisfactorio. La cantidad de disolvente que se ha de añadir a la mezcla para satisfacer esta condición puede estar en exceso de la cantidad necesaria para obtener una disolución del copolímero, y en tal caso el disolvente en exceso que se ha de añadir para obtener una masa elaborable puede considerarse como una forma de medio dispersador. Este disolvente en exceso puede, de hecho, reemplazarse por un líquido compatible que en sí mismo no ejerza acción disolvente sobre el copolímero, siempre que no determine precipitación. Así, al hacer la pasta puede emplearse una mezcla de líquidos, uno de los cuales por lo menos debe tener acción disolvente sobre el copolímero, al paso que los otros pueden ser no disolventes compatibles y actuar como diluyentes. La presencia de estos diluyentes modifica la viscosidad de la solución de copolímero, afectando así a la viscosidad de la pasta.

Por ejemplo, el xileno no es un disolvente para copolímeros de acetato y cloruro vinílicos (aunque ejerce cierta



69426

acción esponjante) pero se puede emplear utilmente como diluyente para un disolvente como la metiletilquetona. Una mezcla de partes aproximadamente iguales de xileno y metiletilquetona produce una pasta mas tenaz que la metiletilquetona sola, y la tira expulsada es resistente y más fácil de manejar. Variando la proporción del disolvente con el diluyente puede obtenerse una escala de viscosidades. Una mezcla adecuada es la siguiente:

	Fécula de maiz tamizada	45,30 Kgs.
10	Copolimero de acetato y cloruro vinilicos	13,60 "
	Metiletilquetona	8,60 "
	Xileno	7,70 "

La mezcla se realiza a la temperatura ordinaria durante 2 horas, y luego se expulsa la pasta resultante.

Después de separar la metiletilquetona y el xileno por la aplicación de calor, la tira se trata en la forma descrita en la primera aplicación del invento.

Los separadores de madera, aunque poco satisfactorios por muchos estilos con respecto a la vida y a la resistencia mecánica, se sabe que ayudan a mantener en buen estado las placas de un acumulador. Sabido es que ciertas sustancias presentes en la madera pueden contribuir a la actividad de las placas, y la madera del separador puede considerarse como una fuente de ciertos materiales útiles para las placas. Si se desea, el copolimero microporoso que constituye nuestro material perfeccionado, diafragmas o separadores, puede cargarse con harina de madera, y esto, al paso que abarata la producción ofrecerá una serie de productos de madera dentro del acumula-



3

1945

11 69426

dor. Una mezcla conveniente es la que sigue:

	Fécula de maíz tamizada	45.30 Kgs.
	Copolímero de acetato y cloruro vinílicos	12,25 "
	Harina de madera	0,70 "
5	Metiletilquetona	14,50 "

La mezcla se realiza a 15-20° C y el procedimiento se continúa en la forma ya descrita.

Alternativamente los agentes activos presentes en la madera, preferiblemente los cuerpos de lignina que pueden obtenerse de los líquidos de sulfito de desecho en las fábricas de papel, pueden secarse y añadirse a la mezcla.

El procedimiento de manufactura de nuestro material perfeccionado en la forma de diafragmas o separadores para acumuladores eléctricos es mucho más sencillo y más económico que el procedimiento habitual de manufactura de separadores de goma microporosos que se han de vulcanizar y requieren un considerable tratamiento preparatorio antes de mezclarles la fécula. Muchos separadores de goma microporosos son muy quebradizos y difíciles de manejar.

El hecho de que podamos producir las secciones requeridas de nuestro material en longitudes continuas por expulsión, es una gran ventaja desde el punto de vista de la fabricación económica en gran escala, y el hecho de que el material de desecho o desperdiciado pueda someterse a nuevo procedimiento es otra ventaja.



3

945

11 69426

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1º - Un procedimiento de fabricar material micropo-
roso que comprende la producción de una pasta por incorpora-
ción de un copolímero de un halogenuro vinílico y otros deriva-
do etilénico, copolímero que cuando está en forma de polvo
muestra un cambio de peso de no más de 5 % cuando se somete a
10 la acción de: (1) una solución al 2 % de bicromato potásico
en ácido sulfúrico de peso específico 1.050 e (2) un ácido
sulfúrico de peso específico 1.300, durante 72 horas a 60° C,
finas partículas de un material que pueden separarse luego
del mismo (de modo que dejen microporos en el copolímero) y
15 un disolvente para el copolímero que actúa como un plastifica-
dor temporal del mismo (porque ablanda y dispersa el copolíme-
ro y es fácilmente separable) y que no tiene efecto deleté-
reo sobre dichas partículas, moldeándose luego la "pasta"
resultante en las formas deseadas, separándose el disolvente



y tratándose la pasta sólida para separar las partículas de modo que queden microporos en el copolímero sólido.

5 2º. - En el procedimiento reivindicado en el punto 1º., incorporar al copolímero un agente formador de poros, un disolvente para el copolímero y un líquido compatible que por sí mismo no ejerce acción disolvente sobre el copolímero ni causa precipitación sino que actúa como un diluyente del disolvente modificando la viscosidad de la mezcla o pasta.

10 3º - En el procedimiento reivindicado en el punto 1º., mezclar completamente el copolímero, fécula o dextrina y un disolvente que actúa como un plastificador temporal del copolímero, haciéndose la mezcla en un recipiente cerrado provisto de un condensador de reflujo y moldeándose luego, expulsándose o laminándose la pasta a la forma deseada, evaporándose 15 se el disolvente y separándose la fécula o dextrina.

20 4º - En el procedimiento reivindicado en el punto 1º., expulsar la pasta desde una caja de troquel al través de una rosa u orificio de troquel de forma adecuada sobre una correa o transportador que se mueven a tal velocidad que se evita el estirado y consiguiente estrechamiento de la tira expulsada, así como el arrugamiento debido a la insuficiente velocidad de la correa.

25 5º - En el procedimiento reivindicado en el punto 1º., hacer pasar el material moldeado (cuando contiene fécula o dextrina como agente formador de poros) del cual se ha separado el disolvente, por ácido sulfúrico a temperatura elevada para solubilizar la fécula o dextrina, y luego por agua de lavado, con desecación final.



5 6º - En el procedimiento reivindicado en el punto 1º., hacer pasar el material moldeado (cuando contiene fécula como agente formador de poros) del cual se ha separado el disolvente, primero por agua caliente para esponjar la fécula del mismo, luego por ácido sulfúrico a 90° C para solubilizar la fécula y luego por agua de lavado, secándose finalmente la tira a unos 60° C y cortándose como se desea.

10 7º - En el procedimiento reivindicado en el punto 1º., hacer pasar el material moldeado (cuando contiene fécula como agente formador de poros) del cual se ha separado el disolvente, por álcali cáustico a 80° C, luego por ácido sulfúrico a 90° C para solubilizar la fécula, y luego por agua de lavado, secándose finalmente la tira y secándose como se desea.

15 8º - En el procedimiento reivindicado en el punto 1º., tratar el material microporoso con un agente deshumectante antes de la desecación final.

20 9º - En el procedimiento reivindicado en el punto 1º., incorporar harina de madera a la mezcla de copolímeros de que se hace la pasta.

10º - En el procedimiento reivindicado en el punto 1º., incorporar al copolímero los cuerpos de lignina obtenidos de líquidos de sulfito residuales de las fábricas de papel.

25 11º - En el procedimiento reivindicado en el punto 1º., incorporar negro de humo a la mezcla de copolímeros de que se hace la pasta.

12º - Un procedimiento para fabricar material mi-



proporoso.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 31 MAR. 1945

P. A.

Alberto de Eizaburu

Per Pader