

522382

PATENTE DE INVENCION

=====

Your Order No. FA/21363 - Germany 2061.

322382



## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

" PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA LAMINA  
MICROPOROSA PARA PLACAS DE BATERIAS DE ACU  
MULACION ELECTRICA ".

=====

*Solicitante:* W.R.GRACE & CO., entidad norteamericana, residente  
en 62, Whittemore Avenue, Cambridge 40, Massachusetts,  
EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con separadores para las placas de una batería de acumulación eléctrica que contiene líquido.

Existen varios tipos de separadores  
5. de baterías empleados en baterías de ácido sulfú-

322382<sup>28</sup> E



rico para evitar un contacto directo entre las placas positivas y negativas, al tiempo que se permite el paso de electrolito. Por ejemplo, los separadores que tienen poros relativamente grandes comprenden

5. láminas celulósicas impregnadas con una resina de fenol-formaldehído o una lámina de cloruro de polivinilo sinterizado. Sin embargo, tales separadores no son enteramente satisfactorios porque el tamaño relativamente grande de los poros puede tener por

10. resultado una "arborización", acortando así las placas, o bien puede permitir la difusión de antimonio, que da lugar a una pérdida de eficiencia de la batería.

También se emplean separadores que

15. contienen poros de un tamaño relativamente pequeño, que generalmente se denominan separadores microporosos. Los separadores de madera, un ejemplo de separador microporoso, son destruidos en un tiempo relativamente corto por el ácido. En otro ejemplo,

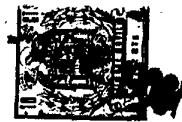
20. se prepara un separador de cloruro de polivinilo incorporando almidón u otro relleno soluble en la masa polímera y digiriendo luego el almidón para proporcionar la necesaria porosidad. Sin embargo, tal procedimiento es prolijo y costoso y el cloruro

25. de polivinilo, cuando se expone a extremos de temperatura, exhibe inestabilidad térmica, por efecto de lo cual los separadores se contraen o deforman, permitiendo el acortamiento de las placas.

Otro separador microporoso se prepara coagulando

30. un látex de caucho acuoso en una masa a manera de

322382



jalea, endureciendo y curando la masa bajo condiciones que no permitan la evaporación del agua, y evaporando subsiguientemente el agua para formar la porosidad. La elaboración de tales materiales es también prolija y costosa.

5.

Un nuevo separador para batería que posee un tamaño de poros relativamente pequeño, por ejemplo inferior a 5 micras, ha sido preparado ahora, cuyo separador no se halla sujeto a las desventajas antes mencionadas.

10.

Los nuevos separadores para baterías de la presente invención comprenden una lámina microporosa y una resina de fenol/resorcinol/formaldehído curada. Las nuevas láminas microporosas pueden prepararse de acuerdo con la invención solidificando una resina de fenol/resorcinol/formaldehído en presencia de agua bajo condiciones que no permitan la pérdida de los materiales volátiles y calentando luego las láminas solidificadas a una temperatura y durante un tiempo suficientes para causar la evaporación de los materiales volátiles.

15.

20.

25.

Después del curado, la resina es termoendurecible y se forma una masa microporosa después de la evaporación de los componentes volátiles.

30.

El nuevo separador está compuesto preferiblemente del 5 al 95% molar de resorcinol, basado en el fenol, y del 100 al 150% molar de formaldehído, basado en el fenol y el resorcinol.

322382



- La cantidad de agua que se emplea como agente formador de poros en la preparación de las láminas microporosas depende de la cantidad de resorcinol empleada. Cuanto mayor sea la cantidad de resorcinol en la mezcla de resina, mayor será la cantidad de agua que puede emplearse. Es preferible utilizar una pequeña cantidad de metanol en la mezcla resinosa diluida para retener a la mezcla en un estado vertible después de haberse añadido el ácido. Pueden emplearse como inhibidores, como variantes del metanol, acetona, glicol etilénico, glicerina, glicolmonometiléter etilénico y disolventes similares. Después de que la mezcla resinosa se vierte en un molde o sobre una superficie para formar la lámina, se solidifica rápidamente al calentarse a una temperatura del orden de 50 a 100°C, por ejemplo de 70°C. Es esencial que no se evapore ninguna cantidad apreciable de agua de la lámina durante la operación de calentamiento. El volumen de los poros del producto final corresponde de modo sustancialmente exacto a la cantidad de agua empleada en la dilución de la mezcla resinosa. No se proporciona un mayor volumen de poros por un mayor tamaño de los mismos, sino por un incremento en el número de ellos. Por consiguiente, como la cantidad de agua puede incrementarse empleando un elevado contenido de resorcinol en la lámina, se consigue un mayor volumen de los poros en el producto final, reduciéndose así la canti-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

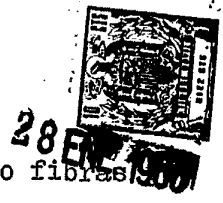


dad de resorcinol en el producto acabado, como resultado de la disminución de peso en el producto acabado.

5. Si se emplea agua como agente formador de poros con una resina de fenol/formaldehido, se ha observado que después de su dilución con un 50% de agua y la adición de ácido, la resina precipita formando una fase acuosa y una fase de resina hidrofóbica. Se ha descubierto ahora, inesperadamente, que tal separación de fases puede evitarse mediante el uso de resorcinol con el fenol y formaldehido.

10. En una versión de la invención, puede emplearse en el separador un rellenedor inerte y/o fibras. Tales materiales se añaden cuando la mezcla está en solución acuosa. Preferiblemente, se añaden a la mezcla resinosa o se colocan en el molde formador de la lámina antes de la adición de la resina. Como ejemplos de adecuados rellenedores, puede hacerse mención de los que son insolubles en ácido sulfúrico, tales como hidróxido de silicio, óxido aluminico, negro de carbono, polvo de carbón, mica, caolina, amianto, tierra de diatomeas, vermiculita, silicato cálcico, polisilicato aluminico, harina de madera, partículas de vidrio y sulfato bórico. El uso de tales rellenedores no estropea las propiedades del separador para batería.

20. Las fibras que pueden emplearse en el separador de batería incluyen vidrio, celulosa,



amianto y fibras sintéticas tales como fibras  
liésteres, rayón y acrílicas. La estabilidad  
mecánica de los separadores ha resultado mejorar-  
se mediante el uso de tales fibras.

5. Puede utilizarse en los nuevos sepa-  
radores para baterías hasta un 200% aproximadamente,  
en peso, de rellenos y hasta un 25% aproxima-  
damente un peso de fibras (basado en el peso de  
la resina total).

10. Los nuevos separadores son suficiente-  
mente hidrofílicos de por sí; sin embargo, para  
acentuar más las propiedades hidrofílicas del se-  
parador, se emplean agentes humectantes conocidos  
en el arte, por ejemplo alquil-benceno-sulfonato  
15. sódico, lauril-sulfato sódico, isooctil-fenil-po-  
lietoxi-etanol y sulfosuccinato dioctílico.

Es deseable formar unas aristas en uno  
o ambos lados del separador de batería. Empleando un  
molde adecuadamente configurado durante la solidi-  
20. ficación de la resina, es posible obtener tales  
aristas con facilidad durante la preparación de  
la lámina microporosa. Como variante, pueden apli-  
carse aristas a la lámina microporosa acabada median-

25. te extrusión de un material polímero, por ejemplo  
cloruro de polivinilo o un polímero termoplástico  
espumado. La evaporación de los constitutivos  
volátiles en la mezcla resinosa y el curado de la  
lámina se realizan preferiblemente en una opera-

30. ción. Los niveles preferidos de temperaturas osci-  
lan ente 100 y 250°C, empleando el nivel más alto



- de dicho orden de temperaturas para acortar el tiempo requerido. Sin embargo, la temperatura ha de seleccionarse teniendo en cuenta el particular rellenedor o fibra empleados, para evitar la degradación del rellenedor o de la fibra. Si se utiliza un ácido volátil tal como ácido clorhídrico, ácido sulfuroso o ácido fumárico, puede evaporarse fácilmente con el agua y los demás constitutivos volátiles. Sin embargo si el ácido/<sup>empleado/</sup>no es
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los nuevos separadores de la presente invención poseen considerables ventajas tanto de elaboración como de rendimiento, no observadas en otros separadores microporosos, tales como los preparados a partir de caucho duro o cloruro de polivinilo. Los separadores de la presente invención poseen una mayor estabilidad y resistencia a la oxidación que los separadores de cloruro de polivinilo. La siguiente tabla ilustra una resistencia comparativa a la oxidación entre dos separadores comerciales para batería y un separador de la presente invención.

- 8-322332



TABLA 1  
=====

Disminución de peso después de 72 horas de almacenamiento en ácido sulfúrico (densidad 1,300) a 71°C.

Disminución de peso después de 4 horas de almacenamiento en una solución al 3% en peso de  $K_2Cr_2O_7$  en ácido sulfúrico (densidad 1,200) a 60°C.

---

Caucho duro	0%	50%
Cloruro de polivinilo microporoso.	15%	15%
Resina de fenol/resorcinol/formaldehido.	1.0%	4-8%

---

La resistencia eléctrica de los separadores de la presente invención oscila generalmente entre 60 y 160 miliohmios por  $cm^2$ . El volumen de poros comprende generalmente el 70% en peso y más y el tamaño de los poros es inferior a una micra.

5.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la preparación de los nuevos separadores para baterías de la presente invención. Salvo indicación en contrario, todos los porcentajes son en peso.

10.

El volumen de poros indicado en los ejemplos se determinó de la siguiente manera: se sumergió en agua una pieza de la lámina microporosa de un peso  $g$  y luego se volvió a pesarse ( $G$ ) después de su saturación. El incremento de peso es  $G-g$  y el volumen

15.



de poros ( en % ) es  $\frac{G-g}{g} \times 100.$

EJEMPLO 1

- Se formó una solución con un 50% total de sólidos partiendo de 94 g de fenol (un mol) y 103 g de una solución al 35% de formaldehído (1,2 moles) y 63 g de agua. Se inició la condensación mediante la adición de 2 g de hidróxido sódico. Al cabo de dos horas, se añadieron 22 g de resorcinol (0,2 mol) y 18 g de agua y luego se agregaron lentamente, a gotas, 20 g de una solución al 35% de formaldehído (0,25 mol). Durante la adición del formaldehído, se aplicó refrigeración a la mezcla para mantener la temperatura por debajo de 60°C. Después de 2,5 horas, la mezcla resinosa fué neutralizada, con ácido fosfórico. Se mezclaron 1 g de ácido clorhídrico al 39% y 2 g de metanol con 20 g de la mezcla resinosa de fenol/resorcinol/formaldehído neutralizada, que se vertió luego en un molde para obtener una lámina de 0,2 mm de espesor. La lámina fué cubierta herméticamente con una placa de vidrio para evitar la evaporación del agua y se calentó la resina durante 2 minutos a 70°C aproximadamente, para solidificar la mezcla. La lámina de resina saturada de agua fué retirada del molde y curada mediante calentamiento durante 4 minutos a 200°C. El agua, ácido clorhídrico y metanol se evaporaron por completo durante el curado y se obtuvo una lámina microporosa de resina de fenol/resorcinol/formaldehído. La lámina tenía un

volúmen de poros del 48 al 50%. El tiempo de flujo de aire (tiempo requerido para el paso de 28 62 cm<sup>3</sup> de aire a una presión de 140 g por un cm<sup>2</sup> de la lámina) fué de 60 a 100 minutos. La re-



5. resistencia eléctrica resultó ser de 130 miliohmios por cm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 2  
=====

10. Se preparó una lámina de resina microporosa de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que se emplearon 94 g de fenol (1 mol), 103 g de una solución de formaldehído al 35% (1,2 moles), 63 g de agua, 110 g de resorcinol (1 mol) con 447 g de agua.

15. Luego se añadieron a gotas 103 g de una solución de formaldehído al 35% (1,2 moles). El contenido total de sólidos de la solución resinosa era del 30%. Se formó y curó una lámina como se describe en el ejemplo 1. El volúmen de poros era del 70%, el tiempo de flujo de aire era de 200 minutos aproximadamente y la resistencia eléctrica de 60 miliohmios por cm<sup>2</sup>. El incremento volúmen de poros y el mayor tiempo de flujo de aire indican que el número de poros era superior al observado en la

20. lámina del ejemplo 1, pero el tamaño de los poros individuales era menor.

25.

EJEMPLO 3  
=====

30. Se mezclaron 94 g de fenol (1 mol), 103 g de una solución de formaldehído al 35% (1,2 mo-



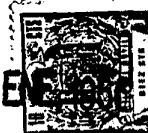
- les) y 63 g de agua. Se añadieron 66g de resorcinol (0,6 mol) y 217 g de agua, después de lo cual se agregaron a gotas 62 g de una solución de formaldehído al 35% (0,78 mol). El contenido total de sólidos de la mezcla era del 35%. Se añadieron 1 g de ácido clorhídrico concentrado y 2 g de metanol, después de lo cual se vertió la mezcla en un molde plano y se calentó a 70°C en un sistema cerrado para evitar pérdidas por evaporación. La lámina de 0,5 mm así formada se calentó luego durante 3,5 minutos a 200-230°C para curar la resina y evaporar los componentes volátiles. El volumen de poros era del 61 al 65%, el tiempo de flujo de aire osciló entre 120 y 150 minutos y la resina eléctrica resultó ser de 90 a 130 miliohmios por cm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 4

- 20. Se preparó una lámina microporosa según el procedimiento del ejemplo 2, con la excepción de que se añadieron a la mezcla 95 g de dióxido de silicio finamente dividido. El separador mostró sustancialmente las mismas características del producido en el ejemplo 2.

EJEMPLO 5

- 25. Se preparó una mezcla de resina de fenol/resorcinol/formaldehído según el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de emplearse 0,75 g de ácido clorhídrico y 1,5 g de metanol.



5. La mezcla fué vertida luego en un molde para curar previamente, que contenía 1 g de fibra poliéster. La lámina se calentó a 205°C durante 8 minutos para curar la resina y evaporar los materiales volátiles. El volúmen de poros de la lámina era del 45%. El separador así preparado mostró una mejor flexibilidad que el separador del ejemplo 1.

10. EJEMPLO 6  
=====

15. La mezcla resinosa preparada según el procedimiento del ejemplo 2 se mezcló con un 20% en peso de vermiculita y un 10% en peso de fibras de vidrio (basado en el contenido total de sólidos en la resina). Luego se vertió la mezcla en un molde y se curó como en el ejemplo 2 para formar una lámina microporosa de 0,5 mm de grosor. El volúmen de poros de la lámina era del 45 al 50%.

20. EJEMPLO 7  
=====

25. Se mezclaron conjuntamente 22 g de la solución resinosa preparada según el ejemplo 3 y 3 g de fibras de poliacrilonitrilo. Luego se vertió la mezcla en un molde que tenía un fondo provisto de aristas y se procuró la mezcla mediante calentamiento a 70°C aproximadamente. Luego se curó la lámina como en el ejemplo 3 para formar una lámina microporosa que presentaba aristas en un lado.
- 30.

322382 28



EJEMPLO 8

5. A 200 g. de una solución acuosa de resina de fenol/formaldehido, usual en el mercado (contenido de sólidos 50%), se agregan 30 g de resorcinol, 30 g de una solución acuosa de formaldehido (al 35%) y 60 g de agua. Los componentes se mezclan bien y entonces se calienta 3 pruebas de la mezcla A, B y C a 50°C. Las mezclas se mantienen a la temperatura de 50°C durante 27, 32 y 55 minutos respectivamente.

10. A 10 g de cada muestra se añadieron 0,7 g de una mezcla que comprende una parte en peso de ácido nítrico y una parte en peso de acetona, después de lo cual la mezcla de resina se vertió sobre una red de fibra de cristal y se calentó a unos 95°C entre dos placas. El cuerpo se retiró después de dos minutos y se curó a 180°C.

15. El volumen de poros de todas la muestras era de 0,8 cc de espacio libre por gramo de material; la resistencia eléctrica era de 116 millones por cm<sup>2</sup>.

20. El tamaño de los poros se determinó usando el método de intrusión de mercurio de la American Instrument Co., Inc. Los resultados se indican a continuación:

322382<sup>28</sup>



Tiempo de condensación previa a 50°C (min).	El 90% de los poros se <u>en</u> cuentra dentro del margen de.
--	--

---

A	27	2 - 3	✓
B	32	1-1,5	✓
C	55	0,2-0,4	✓

Este ejemplo demuestra que controlando el tiempo de la etapa de condensación previa, es posible controlar exactamente el tamaño de poros de la lámina final.

5. Aunque la presente invención ha sido definida principalmente en términos de un separador para batería, deberá entenderse que el nuevo producto puede emplearse donde se desee una lámina microporosa.

10.           N O T A          

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de Patente presentada en Alemania, con  
20. el número G 42.702, de fecha, 29 de enero de 1965,

3223828



acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: " PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA LAMINA MICROPOROSA PARA PLACAS DE BATERIAS DE ACUMULACION ELECTRICA"; caracterizándose por lo siguiente :

5. 1<sup>a</sup>.- Procedimiento de preparación de una lámina microporosa para placas de baterías de acumulación eléctrica mediante solidificación en forma de lámina de una resina de fenol/resorcinol/formaldehído, caracterizado porque la solidificación se efectúa en presencia de agua, bajo condiciones que no permitan la pérdida de los materiales volátiles, y porque la lámina solidificada se calienta luego a una temperatura y durante un tiempo suficientes para causar la evaporación de los materiales volátiles,

10. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la condensación de una mezcla de fenol, resorcinol y formaldehído, se efectúa en un medio alcalino, la mezcla se diluye con agua, la mezcla diluida se neutraliza, la mezcla neutralizada se cura previamente mediante la adición de ácido, la mezcla se solidifica en forma de lámina por calentamiento de aquella bajo condiciones que no permitan la pérdida de materiales volátiles, y la citada mezcla se calienta ulteriormente para evaporar los mate-

322382



riales volátiles.

5. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se añade metanol a la mezcla antes del curado previo de la misma.
10. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado porque el calentamiento final para evaporar los materiales volátiles efectúa un curado de la resina.
15. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el calentamiento final es de 100 a 250°C.
20. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque dicha solución de fenol/resorcinol/formaldehído se diluye con agua suficiente para obtener un contenido total de sólidos del 10 al 75%.
25. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el contenido de dicha resina se mantiene con 5 al 95% molar de resorcinol, basado en el fenol, y con 100 al 150% molar de formaldehído, basado en el fenol y el resorcinol.
30. 8ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el volumen de poros de dicha lámina microporosa se mantiene entre el 25 y el 90%.
- 9ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado porque se agrega del 0 al 200% de rellenedor inerte, en pe-



so, basado en el peso de la resina.

5. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se agregan del 0 al 25% de fibra, en peso, basado en el peso de la resina.

10. 11ª.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque en uno o ambos lados de la lámina microporosa se disponen una serie de aristas espaciadas entre sí.

15. 12ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se controla el periodo de condensación de la resina fenol/formaldehido/resorcinol/ previo al calentamiento final con objeto de obtener un producto final que tenga tamaños de poros de la magnitud deseada.

20. 13ª.- " Procedimiento de preparación de una lámina microporosa para placas de baterías de acumulación eléctrica "; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID, 28 ENE 1966

W.R. GRACE & CO.

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO  
Por: Firmados F. Hernández Ruiz