

Nº 376.826



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C-08 H-01  
SUBCLASE H M

376826

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: AMERACE ESNA CORPORATION

RESIDENCIA: 245 Park Avenue, NEW YORK, N.Y. USA

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRI-  
CACION DE UN ARTICULO MOLDEADO"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 801.815 del 24-2-1969

376826 23



1

Este invento se refiere a composiciones de moldeo y a los artículos preparados a partir de las mismas, como vasos de batería o tapas de los mismos, cuyos artículos moldeados a partir de la composición poseen propiedades químicas satisfactorias (incluida especialmente la resistencia a los productos químicos ácidos como electrolito de las baterías) y propiedades físicas combinadas satisfactorias de rigidez (denominada en adelante "módulo flexural") y resistencia al impacto.

5

10

Los artículos útiles, como vasos de baterías y tapas de vasos de baterías, han sido moldeados típicamente en el pasado a partir de composiciones constituidas por mezclas de un polímero hidrocarbonado del tipo caucho y una carga constituida por polvo de carbón antracitoso. Una formulación típica de una de estas composiciones de la técnica anterior es la siguiente:

15

Tabla A (técnica anterior)

% en peso

Polímero hidrocarbonado del tipo caucho	9,021
Carga (polvo de carbón antracitoso)	74,399
Cal (activador)	4,903
Azufre	2,287
Agente de desmoldeo	0,214
Acelerante	0,543
Aceite	<u>8,633</u>
	100,000

20

25

Se observa que en la composición de la Tabla A, el contenido en azufre es alrededor del 25,3 % del contenido en polímero hidrocarbonado del tipo caucho. La composición de la Tabla A puede decirse que es una composición para moldeo de caucho duro, ya que la definición general-

30

376826 23



1 mente aceptada de una composición para moldeo de caucho  
duro es aquélla en la que la relación de azufre a polí-  
mero hidrocarbonado de tipo caucho es superior al 25 %.

5 La cal funciona como activador para activar el  
caucho para su vulcanización. El azufre funciona como  
agente vulcanizante (reticulante). El agente de desmoldeo  
puede ser una amina alifática de cadena larga y elevado peso mo-  
lecular del tipo presentado a la venta por Armour & Co.,  
bajo el nombre comercial de ARMBEEN. El acelerante puede  
10 ser del tipo de aldehído-amina, por ejemplo el de la Mon-  
santo Company conocido por "A-100", aunque otros acele-  
rantes, como la difenilguanidina (DPG), son equivalentes  
al A-100 y pueden ser utilizados en lugar de el mismo.  
El aceite puede ser un aceite de petróleo que actúa como  
15 plastificante o ablandante. En lugar de los agentes antes  
mencionados pueden utilizarse otras combinaciones de ace-  
lerantes, activadores y agentes de elaboración también co-  
nocidos, para obtener las velocidades de vulcanización de-  
seadas.

20 Hasta ahora ha sido habitual determinar si un  
vaso o una tapa de un vaso de batería son o no satisfac-  
torios midiendo la dureza y la resistencia al impacto. Has-  
ta ahora se ha considerado necesaria una dureza mínima de  
63 Shore D, en combinación con una resistencia al impacto  
de 5 unidades como mínimo, como se definirá más adelante.

25 El polvo de carbón antracitoso es bastante caro.  
Por consiguiente, se han realizado muchos intentos para  
sustituir el polvo de carbón antracitoso por otros mate-  
riales de carga de menor precio, incluidos específicamen-  
te el cok de petróleo finamente dividido, solo y en combi-  
30

376826

23



1 nación con agentes reforzantes como cemento Portland, como  
se sugiere en la patente estadounidense nº 2.883.358. Los  
esfuerzos pasados para sustituir el polvo de carbón an-  
tracitoso por cok de petróleo finamente dividido solo han  
5 dado uniformemente artículos moldeados con unas propieda-  
des físicas tan inferiores que los artículos no resultaron  
satisfactorios.

Más específicamente, cuando el polvo de car-  
bón antracitoso se sustituye por cok de petróleo finamen-  
te dividido sin ninguna otra modificación y después se  
10 moldea en las condiciones normalmente utilizadas para las  
composiciones cargadas con carbón, o bien el artículo mol-  
deado es satisfactorio en cuanto al módulo flexural pero  
no satisfactorio en cuanto a la resistencia al impacto o  
bien el material es completamente degradado como resulta-  
15 do de un estado de sobrevulcanización.

De acuerdo con el presente invento, se propor-  
ciona una composición para moldeo constituida por una mez-  
cla de no menos del 8 % en peso aproximadamente de polí-  
mero hidrocarbonado del tipo de caucho, calculado sobre la  
20 composición total; una carga constituida por cok de petró-  
leo finamente dividido en una proporción de por lo menos  
dos veces el peso del polímero hidrocarbonado del tipo de  
caucho; azufre en una cantidad en peso considerablemente  
inferior al 25 % del polímero hidrocarbonado del tipo de  
25 caucho; y un acelerante; constituyendo el polímero hidro-  
carbonado del tipo de caucho y la carga reunidos por lo  
menos el 65 % del peso de la composición total.

También de acuerdo con este invento, se propor-  
ciona un artículo moldeado preparado a partir de una com-  
30

376826 23 FEB



1 posición de moldeo constituida por una mezcla de no menos  
del 8 % en peso aproximadamente de polímero hidrocarbóna-  
do del tipo de caucho, calculado sobre la composición to-  
tal; una carga constituida por cok de petróleo finamente  
5 dividido en una proporción de por lo menos dos veces el  
peso del polímero hidrocarbonado del tipo de caucho; azu-  
fre en una proporción en peso considerablemente menor al  
25 % del polímero hidrocarbonado del tipo de caucho; y  
un acelerante; constituyendo el polímero hidrocarbonado  
10 del tipo de caucho y la carga reunidos por lo menos el  
65 % del peso de la composición total.

El presente invento establece una composición  
de moldeo conteniendo polímero hidrocarbonado del tipo  
de caucho, utilizando la composición como carga cok de  
15 petróleo finamente dividido, cuya composición puede ser  
moldeada para producir un artículo útil, por ejemplo un  
vaso de batería o una tapa para vasos de batería, con pro-  
piedades físicas críticas de módulo flexural y resisten-  
cia al impacto, así como resistente a ciertos productos  
20 químicos ácidos, por ejemplo, especialmente, el electroli-  
to de las baterías.

En el sentido utilizado aquí, la resistencia  
al impacto se mide dejando caer una bola de acero de 2 li-  
bras (908 g) desde alturas cada vez mayores sobre el cen-  
25 tro de una muestra de 4 pulgadas cuadradas (25,8 cm<sup>2</sup>) con  
un espesor de 1/8 pulgadas (3,17 mm), estando soportada  
centralmente la muestra sobre un anillo con un diámetro  
interno de 3 pulgadas (7,6 cm). Una resistencia al impac-  
to de "5 unidades", por ejemplo, significa que la muestra  
30 no se fractura cuando la bola se deja caer desde una altu-

376826

23 FEB



1 ra de 5 pulgadas como mínimo. (12,7 cm). Una resistencia  
al impacto de "6 unidades" significa que la muestra no se  
fractura cuando la bola se deja caer desde una altura de  
6 pulgadas (15,2 cm) como mínimo.

5 Como es habitual aquí, el módulo flexural se  
mide aplicando una fuerza de deformación a una muestra de  
0,225 pulgadas (5,7 mm) de espesor, 1 pulgada (2,54 cm)  
de anchura y 12 pulgadas (30,5 cm) de longitud y obser-  
vando la cantidad de fuerza necesaria para producir una  
10 deformación de 0,1 pulgadas (0,25 cm). La fuerza de defor-  
mación se aplica centralmente sobre un tramo de la mues-  
tra de 10 pulgadas (25,4 cm). Si se requiere una fuerza  
de 5 libras (2,268 kg) para producir una deformación de  
0,1 pulgadas (0,25 cm), se dice que la muestra tiene un  
15 módulo flexural de "5 unidades". Si una fuerza de 3 li-  
bras (1,361 kg) produce una deformación de 0,1 pulgadas  
(0,25 cm), la muestra tiene un módulo flexural de "3 uni-  
dades".

20 En el sentido utilizado aquí, el término "cok  
de petróleo finamente dividido" significa típicamente un  
análisis de tamices de 95 % al 98 % a través de un tamiz  
de 200 mallas y 85 % a 92 % a través de un tamiz de 325  
mallas.

25 Durante las investigaciones que condujeron al  
presente invento, se descubrió que las composiciones de  
la técnica anterior conteniendo una carga de cok de pe-  
tróleo finamente dividido vulcanizan más rápidamente que  
las composiciones que contienen una carga de polvo de car-  
bón antracitoso. Es decir, estas composiciones cargadas  
30 con cok alcanzan una dureza mayor en un ciclo de moldeo

376826



1

antes que las composiciones cargadas con carbón. La rápida vulcanización de las composiciones cargadas con cok de la técnica anterior dió lugar con frecuencia a la sobrevulcanización y la degradación de las propiedades físicas.

5

También se ha descubierto durante la investigación que para cualquier dureza Shore D dada, las composiciones cargadas con cok son superiores a las composiciones cargadas con carbón en cuanto al módulo flexural y, de hecho, cuando una dureza Shore D de 63 es un mínimo satisfactorio para las composiciones cargadas con carbón, para las mezclas cargadas con cok el nivel mínimo de dureza necesario tiene que ser solamente de 59 Shore D aproximadamente. La importancia de la dureza es que se mide rápidamente y está relacionada con el módulo flexural, pero siendo la relación para las composiciones cargadas con carbón diferente de la de las composiciones cargadas con cok.

10

15

20

Sin embargo, incluso teniendo en cuenta la dureza mínima reducida que se ha encontrado aplicable a las composiciones cargadas con cok, las composiciones cargadas con cok probadas antes de ahora no daban resultados satisfactorios, como ya se ha mencionado.

25

Se ha descubierto que si se adoptan medidas para reducir la velocidad de vulcanización de las composiciones cargadas con cok y/o para reducir el grado de vulcanización que puede producirse, entonces pueden mejorarse considerablemente la resistencia al impacto y el módulo flexural de los artículos moldeados resultantes.

30

El siguiente Ejemplo 1 de una composición para moldeo de acuerdo con el invento da lugar a una mejora



FEB. 1970

376826

1

de la resistencia al impacto y del módulo flexural de los vasos y tapas para vasos de baterías moldeados a partir de las mismas:

5

EJEMPLO 1

	<u>% en peso</u>
Polímero hidrocarbonado del tipo de caucho	9,021
Carga (cok de petróleo finamente dividido)	75,185
Cal (activador)	4,903
Azufre	1,144
10 Agente de desmoldeo	0,214
Acelerante	0,272
Aceite	<u>8,633</u>
	100,000

15

Debe observarse que, con respecto a la composición de la técnica anterior de la Tabla A, en la composición del Ejemplo 1, el contenido en azufre se ha reducido del 25,3 % a aproximadamente el 12,7 % del contenido en polímero hidrocarbonado del tipo de caucho y el contenido en acelerante de la composición se ha reducido de 0,543 % a 0,272 %. La reducción en el contenido en acelerante disminuye la velocidad de vulcanización para condiciones de moldeo similares y por lo tanto evita la posibilidad de sobrevulcanización y la reducción en el contenido de azufre con respecto al polímero hidrocarbonado del tipo de caucho reduce el grado de vulcanización que puede producirse y de esta forma limita la dureza del artículo moldeado resultante.

20

25

30

Quando la composición del Ejemplo 1 es moldeada y vulcanizada bajo presión a la temperatura habitual en la

376826



1 vulcanización del caucho de unos 370°F (188°C) durante 5 a  
10 minutos, para formar vasos de baterías y tapas de vasos  
de baterías, se ha encontrado que estos vasos y estas tapas  
de vasos de baterías presentan unas propiedades combinadas  
5 considerablemente mejoradas de módulo flexural y resis-  
tencia al impacto con respecto a los artículos moldeados a par-  
tir de la composición de la Tabla A pero en las que se ha  
sustituído el carbón por cok en cantidades iguales. Más  
específicamente, los vasos para baterías y las tapas para  
10 vasos de baterías así producidas a partir de la composición  
del Ejemplo 1 presentan al mismo tiempo un módulo flexural  
superior a 5 unidades y una resistencia al impacto superior  
a 5 unidades y son de una calidad comercial completamente  
satisfactoria. La dureza de los vasos y de las tapas para  
15 vasos de baterías moldeadas a partir de la composición del  
Ejemplo 1 oscila aproximadamente entre 59 Shore D para los  
ciclos de moldeo más cortos y 65 Shore D para los ciclos  
de moldeo más largos.

20 En muchas zonas geográficas, el polvo de carbón an-  
tracitoso cuesta más del doble que el cok de petróleo fina-  
mente dividido. Además, las composiciones cargadas con cok  
tienen una densidad o volumen por unidad de peso superior  
en un 5 % aproximadamente a la de las composiciones cargadas  
con carbón tradicionales.

25 La drástica reducción de costes que puede conseguir-  
se siguiendo las enseñanzas anteriores hace posible una me-  
jora todavía más espectacular, ya que puede efectuarse eco-  
nómicamente un ligero aumento del contenido en polímero hi-  
drocarbonado del tipo de caucho, es decir desde alrededor  
30

376826



FEB. 1970

1 del 9 % en peso a alrededor del 11 %, como en el siguiente  
Ejemplo 2 de una composición de acuerdo con el invento:

EJEMPLO 2

	<u>% en peso</u>
5 Polímero hidrocarbonado del tipo de caucho	10,71
Carga (cok de petróleo finamente dividido)	69,63
Cal (activador)	5,84
Azufre	2,12
Agente de desmoldeo	0,25
10 Acelerante	0,26
Aceite	<u>11,19</u>
	100,00

15 En la composición del Ejemplo 2, el contenido en  
azufre es alrededor del 19,8 % del contenido de polímero  
hidrocarbonado del tipo de caucho.

El siguiente Ejemplo III de una composición para  
moldeo de acuerdo con el invento utiliza también alrededor  
del 11 % de polímero hidrocarbonado del tipo de caucho:

EJEMPLO 3

	<u>% en peso</u>
20 Polímero hidrocarbonado del tipo de caucho	11,168
Carga (cok de petróleo finamente dividido).	72,148
Cal (activador)	5,719
Azufre	2,383
25 Agente de desmoldeo	0,271
Acelerante	0,346
Aceite	<u>7,965</u>
	100,000

30 En la composición del Ejemplo 3, el contenido en  
azufre es alrededor del 21,4 % del contenido en polímero

376826



1 hidrocarbonado del tipo de caucho.

Se ha encontrado que cuando se moldea un vaso de batería o una tapa para vaso de batería a partir de la composición del Ejemplo 2 o de la composición del Ejemplo 3 en las condiciones antes mencionadas para la composición del Ejemplo 1, el vaso o la tapa para vaso de batería resultante tiene propiedades de módulo flexural y resistencia al impacto superiores a las propiedades que se pueden obtener con las composiciones cargadas con carbón.

10 Se ha encontrado que pueden obtenerse resultados satisfactorios con composiciones cargadas con cok en las que el contenido en azufre es considerablemente inferior al 25 % del contenido en polímero hidrocarbonado del tipo de caucho y preferiblemente está comprendido entre 12 % y 15 22 % aproximadamente del contenido en polímero hidrocarbonado del tipo de caucho.

Además se ha encontrado que pueden obtenerse resultados satisfactorios con las composiciones cargadas con cok en las que el contenido en acelerante es considerablemente inferior al 0,54 % y preferiblemente no es superior al 0,35 % aproximadamente.

También se ha encontrado que siguiendo las normas del presente invento, el contenido en hidrocarburo caucho de la composición puede ser solamente del orden del 8 %.

25 El contenido en carga de la composición no es crítico y puede ser solamente del 50 %, acompañado en este último caso de un aumento en el contenido de polímero hidrocarbonado del tipo de caucho hasta aproximadamente 15-25 %.

30 También se ha observado que las composiciones de

376826



FEB. 1970

1 los Ejemplos 1, 2 y 3 no son composiciones de moldeo de  
caucho duro.

5 Las composiciones de la Tabla A y de los Ejemplos 1  
2 y 3 se prepararon utilizando técnicas normales comercia-  
les de mezclado en un mezclador Banbury y el polímero hi-  
drocarbonado del tipo de caucho puede ser una multiplici-  
dad de cauchos naturales y cauchos sintéticos compatibles  
mezclados entre sí, como se demuestra en la patente esta-  
dounidense nº 2.883.358. Asimismo, el proceso de moldeo  
10 puede ser cualquiera de los tipos comúnmente utilizados,  
por ejemplo compresión o inyección.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes:

15

20

25

30

- 13 -  
376826REIVINDICACIONES

- 1
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
1. Un procedimiento para la fabricación de un artículo moldeado, especialmente un vaso de batería o tapa para el mismo, caracterizado dicho procedimiento por las etapas de: formar una composición curable que comprende una mezcla de polímero hidrocarbonado del tipo de caucho estando presente dicho polímero hidrocarbonado del tipo de caucho en una proporción desde aproximadamente el 8% hasta aproximadamente el 25% en peso calculado sobre el peso total de la composición; una carga esencialmente constituida por cok de petróleo finamente dividido, estando presente dicha carga en una proporción desde aproximadamente el 50% hasta aproximadamente el 75% en peso calculado sobre el peso total de la composición; azufre en una proporción desde aproximadamente el 12% hasta aproximadamente el 22% en peso del contenido de polímero hidrocarbonado del tipo de caucho, comprendiendo el resto de la composición cantidades adecuadas de acelerante, activador y plastificante, y moldear y curar dicha composición.
  2. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque se moldea y se cura la composición bajo presión a una temperatura de 370° F (187, 78° C) por un tiempo de 5 a 10 minutos.
  3. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque el acelerante se encuentra presente en una proporción considerablemente inferior al 0,54% en peso, preferiblemente inferior al 0,35% en peso de la composición total.
  4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el

376826



1 acelerante es una aldehido-amina o una difenilguanidina.

5 5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el contenido en polímero hidrocarbonado del tipo de caucho es  
10 alrededor del 9% en peso, el contenido en carga es alrededor del 75% en peso, el contenido en acelerante es alrededor del 0,27% en peso, todas las cantidades calculadas sobre la composición total, y el contenido en azufre es alrededor del 13% en peso del contenido en polímero hidrocarbonado del tipo de caucho.

15 6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el contenido en polímero hidrocarbonado del tipo de caucho está comprendido entre 10,5 y 11,5% en peso, el contenido en carga está comprendido ente 65% y 75% en peso, el contenido en acelerante está comprendido entre, 0,25% y 0,35% en peso todos ellos basados sobre la composición total; y el contenido en azufre está comprendido entre 19% y 22% del contenido en polimero hidrocarbonado del tipo de caucho.

20 7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN ARTICULO MOLDEADO.

25

30

- 15 -  
376826



23

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 23 de febrero de 1.970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30