

404835

PATENTE DE INVENCION

Folio A/19470.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



13 JUL 1972

Memoria Descriptiva

sobre:

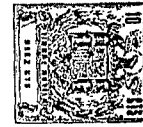
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LAMINAS
MICROPOROSAS.

Solicitante W.R. GRACE & CO., entidad norteamericana, residente
en 62 Whittemore Avenue, Cambridge, Massachusetts
02140, EE.UU. de A.

Int. Cl.: C08J

Esta invención se relaciona con la fabricación de materiales laminares resinosos microporosos. Más particularmente, esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar láminas microporosas a partir de resinas de fenol/formaldehido, cuyas láminas encuentran una

5.



particular aplicación como separadores en baterías de acumuladores eléctricos.

5. Los materiales laminares microporosos, delgados, preparados a partir de, por ejemplo, telas celulósicas impregnadas con resina, o los materiales laminares plásticos sinterizados o extractados, han sido utilizados como separadores en baterías de acumuladores eléctricos, en particular en baterías de acumuladores de ácido sulfúrico. El material laminar evita el contacto entre las placas positivas y negativas de la batería a la vez que su microporosidad permite el paso necesario de electrolito.

10. En nuestra Patente USA No. 3.475.355, se describe un procedimiento para la preparación de un material laminar microporoso que es idealmente apropiado para utilizarse como un separador de baterías, a partir de un producto de condensación de fenol, resorcinol y formaldehído.

15. Se ha descubierto ahora que un producto de condensación de una amina y una resina de fenol-formaldehído constituye un excelente material a partir del cual puede fabricarse una lámina microporosa termoendurecible útil, por ejemplo, como separador de baterías.

20. En el presente procedimiento, el material de partida pre-producto se obtiene por condensación de una amina con una resina de condensación sin curar de fenol/formaldehído. El pre-producto resinoso así obtenido se diluye con agua y se añade un acelerador o agente de curado ácido para solidificar el pre-producto resinoso. La solidificación se efectúa bajo condiciones en las cuales no se permita el escape del agua. Después de la separación del agua atrapada dentro de la resina solidificada, esta última se cura completa-
- 25.
- 30.

**POOR
QUALITY**

404835

- 3 -

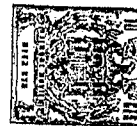


tamente para formar el producto microporoso final.

5. La presente invención obtiene ventajas del descubrimiento de que mediante la incorporación de la amina en el producto de condensación de fenol/formaldehído, antes del curado, puede evitarse la separación indeseable de las fases resina y acuosa tras la adición de agua y agente de curado.

10. Las resinas de condensación sin curar de fenol/formaldehído empleadas para preparar el pre-producto de material de partida, son bien conocidas en la técnica. Estos materiales resinosos no curados (es decir, no curados totalmente) se preparan empleando las técnicas convencionales de reacción de condensación catalizada con bases, en donde se emplea un exceso del reactante de formaldehído. Dichas resinas son neutralizadas frecuentemente por el fabricante y se encuentran disponibles en forma de soluciones acuosas.

15. Las aminas empleadas para preparar el pre-producto de fenol/formaldehído/amina, tienen como mínimo un amino-hidrógeno pendiente, $\begin{matrix} -N- \\ | \\ H \end{matrix}$, en su fórmula estructural. Ejemplos de las aminas adecuadas para utilizarse en la presente invención, son las aminas alifáticas primarias y secundarias, en especial las aminas alifáticas inferiores, primarias y secundarias, que contienen hasta 7 átomos de carbono, tales como metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, alilamina, butilamina, n-amilamina, ciclohexilamina, etc., alcanolaminas primarias y secundarias, en especial
20. alcanolaminas que contienen de 2 a 7 átomos de carbono, tales como monoetanolamina, monoisopropanolamina, dietanolamina, 2-amino-1-butanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol,
25. 3-propanodiol, etc.; aminas aromáticas primarias y secunda-
30.



rias, tales como anilina, fenilendiamina, toluendiamina, etc., así como mezclas de las anteriores. En especial se prefieren las alcanolaminas, en particular una mezola de monoetanolamina y dietanolamina.

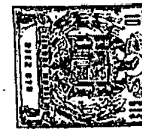
5. Las alcanolaminas primarias y secundarias se prefieren para utilizarse en la preparación del material de partida de fenol/formaldehído/amina de la presente invención. Las alcanolaminas primarias son especialmente preferidas puesto que se ha encontrado que tales aminas son más eficaces para evitar la separación de las fases resinosa y acuosa durante la preparación de la lámina microporosa de la invención. El empleo de una combinación de una alcanolamina primaria, tal como monoetanolamina, y una alcanolamina secundaria, tal como dietanolamina, en el procedimiento de la invención, ha resultado ser particularmente ventajoso ya que el empleo de dicha combinación evita la formación de un gran número de pequeñas ondas (ondulaciones) en la lámina acabada.
- 10.
- 15.
20. La reacción de condensación entre la amina y la resina sin curar de fenol/formaldehído, se lleva a cabo mezclando la amina con, preferiblemente, una solución acuosa de la resina de fenol/formaldehído, calentando a continuación. La temperatura en la cual se calienta la mezcla no constituye un factor crítico. La reacción de condensación parece proceder de un modo más rápido a medida que se incrementa la temperatura. Se han obtenido buenos resultados mediante calentamiento de los reactantes a 70°C durante 40 minutos y también a 80°C durante 20 minutos. Mediante esta reacción se forma un pre-condensado que puede mezclarse con
- 25.
30. agua.

404835

- 5 -



- La cantidad de amina reaccionada con la resina de fenol/formaldehido puede variar se acuerdo con la cantidad de agua que es deseable atrapar en la lámina solidificada. Incrementando la cantidad de amina en el pre-producto
5. resinoso se incrementa la cantidad de agua que puede ser añadida en la etapa de dilución sin que se produzca la separación de fases. Una cantidad demasiado pequeña de agua atrapada se traduce en una porosidad insuficiente. Las cantidades excesivas de agua atrapada conduce a una lámina solidificada que es demasiado blanda para su ulterior manipulación práctica. En general; las láminas microporosas pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de la invención, empleando un pre-producto resinoso de fenol/formaldehido/amina, conteniendo de 1 a 50 %, aproximadamente, con preferencia de 5 a 25 % en peso, aproximadamente, de amina, basado en el fenol y formaldehido (sólidos) y diluyendo a continuación el pre-producto resinoso con hasta un 70 % en peso, aproximadamente, de agua, basado en el pre-producto resinoso.
- 10.
- 15.
20. El curado para solidificar el pre-producto resinoso de fenol/formaldehido/amina, después de haber sido diluido con agua, se realiza mediante la adición de un acelerador o agente de curado ácido. Los agentes de curado adecuados para esta finalidad, incluyen: ácido clorhídrico,
25. ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosforoso, ácido fenolsulfónico, ácido p-toluenosulfónico, etc., y mezclas de los anteriores. Con preferencia, se añade una pequeña cantidad de un inhibidor, tal como acetona, etilenglicol, glicerina, etilenglicol-monometiléter o metanol, antes, a la
30. ves o inmediatamente después de añadir el agente de curado,



para mantener la resina diluida en un estado vertible.

- Después de la adición del agente de curado, o agente de curado e inhibidor, la mezcla resinosa diluida se coloca en un molde, o es colada sobre una superficie plana y cubierta, para evitar la evaporación de los volátiles en la mezcla durante la etapa de solidificación. La solidificación se acelera ventajosamente mediante calentamiento, por ejemplo, a una temperatura de 50 a 100°C aproximadamente. En una etapa final, el material atrapado, principalmente agua, se separa de la lámina solidificada para hacer microporoso al material sólido y se lleva a su estado totalmente curado final (estado termoendurecible) mediante calentamiento a una temperatura de 100 a 250°C aproximadamente.

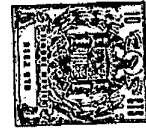
- El material atrapado puede separarse por extracción con un disolvente adecuado, pero con preferencia la separación se lleva a cabo calentando la lámina solidificada cargada a una temperatura en la cual se evapora el material atrapado. La separación por evaporación es conveniente ya que son separados en una sola etapa todos los materiales volátiles atrapados, tales como agua y agentes de curado ácidos volátiles. La separación por calentamiento a la temperatura de evaporación es también conveniente puesto que puede combinarse en una sola operación una etapa de separación y la etapa final de curado térmico.

- Puede utilizarse una etapa de lavado con agua antes o después de la etapa de separación. Dicho lavado elimina los materiales no volátiles o no fácilmente volátiles, tales como los agentes de curado ácidos no volátiles, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido nítrico, así como sales solubles en agua, cuya presencia puede ser



indeseable cuando la lámina microporosa ha de utilizarse como un separador de baterías.

- Pueden utilizarse en las láminas microporosas de la invención, cargas inertes y/o fibras, con preferencia mediante su incorporación en el pre-producto resinoso líquido
5. antes de la etapa de solidificación. Alternativamente, la carga y/o fibra pueden colocarse en el fondo del molde o extenderse en una capa sobre la superficie de colada y colocarse encima de la misma el pre-producto resinoso. Como
10. ejemplos de cargas adecuadas, pueden mencionarse aquellos materiales que son insolubles en ácido sulfúrico, tales como hidróxido de silicio, óxido de aluminio, negro de humo, polvo de carbón, mica, caolín, asbestos, tierra de diatomeas, vermiculita, silicato cálcico, polisilicato de aluminio, harina de madera, partículas de cristal y sulfato de
15. bario. El empleo de dichos materiales no daña la función de la lámina microporosa como separador de baterías. Las fibras compuestas de, por ejemplo, vidrio, celulosa, asbestos, dacron, rayon y acrílicas, mejoran la estabilidad mecánica
20. de la lámina microporosa. Las cargas antes mencionadas se utilizan generalmente en una cantidad de hasta 200 % en peso, aproximadamente, y las fibras en una cantidad de hasta 25 % en peso, aproximadamente, basado en el peso de la resina.
25. Cuando el empleo proyectado de la lámina es como un separador de baterías, será normalmente conveniente proporcionar nervaduras sobre uno o ambos lados de la lámina. Esto puede realizarse fácilmente empleando un molde apropiadamente conformado durante la etapa de solidificación. Al-
30. ternativamente, las nervaduras pueden ser aplicadas a la lá-



- mina microporosa acabada mediante extrusión de tiras de un material polimérico, tal como cloruro de polivinilo o material termoplástico espumado, sobre la lámina. Las propiedades hidrófilas de la lámina, también de consideración cuando la lámina ha de ser empleada como un separador de baterías, pueden mejorarse incluyendo agentes humectantes en la lámina de sobra conocidos en la técnica, tales como alquilbenzenosulfonato de sodio, laurilsulfato de sodio, isoocetil-fenil-polietoxietanol, sulfosuocinato de dioctilo, etc.
- 5.
10. Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la presente invención.
- EJEMPLO 1
15. Se mezclan 76,2 g de una resina sin curar, soluble en agua, de fenol/formaldehído (70 % de sólidos) con 4,5 g de monoetanolamina y 4,5 g de dietanolamina, y la mezcla se calienta durante 40 minutos a 70°C. El producto de condensación resultante se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden 10,8 g de sílice y 16,8 g de agua. Al producto de reacción frío se añade una mezcla que contiene 4,9 g de etilenglicol, 16,2 g de ácido sulfúrico concentrado y 9 g de
20. agua. La mezcla resultante se vierte sobre una esterilla de base de fibras de vidrio, que ha sido colocada sobre un plato de cristal. Se coloca un segundo plato de cristal sobre la mezcla vertida, para formar hermeticamente un sandwich, y la estructura emparedada se calienta a 70°C aproximadamente durante 150 segundos aproximadamente, para solidificar el producto resinoso. Los platos de cristal evitan la evaporación del material acuoso atrapado en la resina durante la solidificación. La lámina solidificada que posee la esterilla de base asegurada a la misma, se separa entonces de
- 25.
- 30.

404835

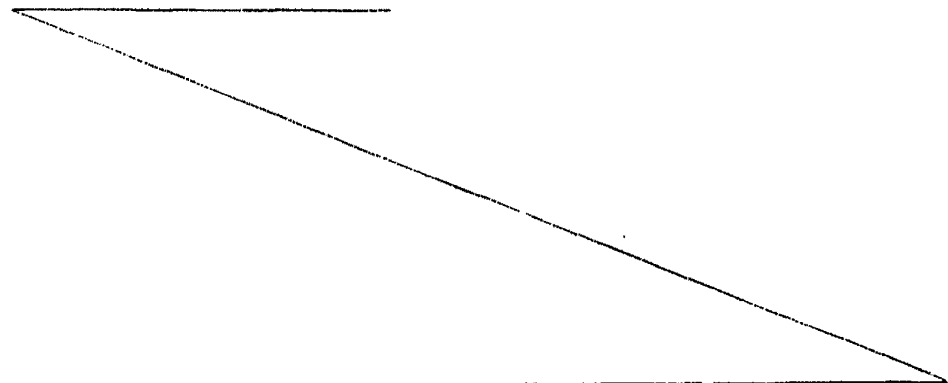
- 9 -



5. los platos y se sumerge alternativamente en agua caliente y luego en agua fría, diversas veces. La lámina lavada se calienta entonces a 100°C aproximadamente, para evaporar el material volátil atrapado en la misma. La lámina se cura entonces calentándola a 200°C aproximadamente, para dar el material microporoso acabado.

EJEMPLO 2

10. Se preparan como en el ejemplo 1 diversos pre-productos de condensación de fenol/formaldehído/monoetanolamina, con la excepción de que los reactantes se calientan a 80°C durante 20 minutos. La cantidad de amina en cada producto fué variada tal y como se muestra en la Tabla 1. Cada uno de los productos fué diluido con cantidades de agua que variaban en cada caso y a continuación se añadió a cada uno
15. de los productos diluidos una mezcla de curado que contenía ácido sulfúrico, etilenglicol y agua, mostrándose todos ellos en la Tabla 1. Tras la adición de la mezcla de curado en cada caso, el pre-producto resinoso se separó en dos fases separadas, fase resinosa y fase acuosa. Las observaciones se registran en la Tabla 1. Los resultados empleando la resina de fenol/formaldehído sola con ninguna amina interaccionada como material de partida se registran también en
20. la Tabla con fines comparativos.



404835

- 10 -



TABLA 1

Resina de fenol/formaldehido (gramos)	Mono-etanol amina (gramos)	Agua añadida después de la reacción	Acelerador Etilenglicol SO ₄ H ₂ conc. H ₂ O (mililitros)			Observación
12,7	1,0	1	0,7	1,4	1,5	Ninguna separación
12,7	1,0	2	0,7	1,5	1,5	Ninguna separación
12,7	1,0	3	0,7	1,5	1,5	Ligera separación
12,7	1,5	1,5	1,14	2,43	2,43	Ninguna separación
12,7	1,5	2,5	1,14	2,43	2,43	Ninguna separación
12,7	1,5	3,5	1,14	2,43	2,43	Ninguna separación
12,7	1,5	4,5	1,14	2,43	2,43	Ninguna separación
12,7	0		0,7	0,5	1,5	Separación

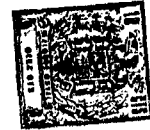
N O T A

=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el No. de Ser. 163.095 de 15 de julio de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LAMINAS MICROPOROSAS; caracterizándose por lo siguiente:

15.

Rg



- 1.- Procedimiento para la preparación de láminas microporosas, caracterizado porque comprende condensar una mezcla de una resina sin curar de fenol/formaldehído y una amina que contiene como mínimo un grupo $\begin{matrix} - N - \\ | \\ H \end{matrix}$, para formar
5. un pre-producto resinoso; diluir dicho pre-producto resinoso con agua; añadir un acelerador ácido a la mezcla diluida y conformar la mezcla en una lámina; solidificar la lámina formada bajo condiciones en las cuales no se permite la pérdida de materiales volátiles en la lámina; separar dichos
10. materiales volátiles después de la solidificación; y calentar entonces dicha lámina para curarla.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento final se efectúa a una temperatura comprendida entre 100 y 250°C.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la amina está presente en dicha mezcla en una cantidad de 1 a 50 % en peso, aproximadamente, basado en el peso de dicha resina de fenol/formaldehído.
20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la cantidad de agua añadida al pre-producto resinoso es de hasta un 70 % aproximadamente, basado en dicho pre-producto.
25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se calienta la lámina después de añadir el acelerador bajo condiciones en las cuales no se permita la pérdida de volátiles para solidificar la lámina.
30. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora en dicha lámina una carga inerte antes del citado calenta-

Ry

404835

- 12 -



miento final, en una cantidad de hasta un 200 % en peso, aproximadamente, basado en el peso de resina presente.

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha amina es una alcanolamina.

8.- Procedimiento para la preparación de láminas microporosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

13 JUL. 1972

Madrid,

W. R. GRACE & CO.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P. Filmoder L. Gasia Fernández

Rg