

441.458

13



PATENTE DE INVENCION

Folio A/24560.

Int. Cl.: B04H; B29F; C08F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA ESTERILLA NO TEJIDA UTIL
COMO SEPARADOR EN BATERIAS.

Solicitante: W.R. GRACE & CO., entidad norteamericana, residente
en Grace Plaza, 1114, Avenue of the Americas,
New York, New York 10036, EE.UU. de A.

La presente invención se relaciona con un
procedimiento para preparar una esterilla no tejida, humec-
table, de fibras de polímero de olefina, útil como separa-
dor para baterias.

5

Los separadores de baterias producidos a partir



de esterillas no tejidas (denominadas alternativamente telas) de polipropileno, son ya bien conocidas, por ejemplo véase las patentes USA Nos. 3.002.040; 3.026.366; 3.045.058; 3.055.966; 3.084.091; 3.092.438; 3.216.864; 3.314.821; 5 3.351.495; 3.354.247; 3.615.995; 3.755.523 y 3.773.590. A pesar de la mucha investigación llevada a cabo en éste campo, existe todavía un problema que evita o impide el empleo de éstas esterillas como separadores para baterías, especialmente su pobre humectabilidad por el electrolito ácido de 10 la batería que impide el flujo de iones a través de los poros de la esterilla hacia sus electrodos adecuados.

Un objeto principal de la presente invención consiste en impartir humectabilidad a una esterilla no tejida de fibras de polímeros de olefina, de modo que pueda humectarse fácilmente en el electrolito ácido de la batería y, por 15 lo tanto, posea una utilidad realzada como separador de baterías. Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un proceso conveniente para impartir la humectabilidad deseada.

Según la presente invención, se proporciona 20 (i) una esterilla no tejida de fibras de un polímero olefínico impregnada con un copolímero derivado de una alfa-olefina y un ácido alfa, beta-insaturado y (ii) un procedimiento para impartir humectabilidad permanente a una esterilla 25 no tejida de fibras de polímeros olefínicos, que comprende impregnar dicha esterilla con una solución acuosa obtenida por reacción en agua de un copolímero derivado de una alfa-olefina y un ácido alfa, beta-insaturado o anhídrido del mismo, con una base, y provocar a continuación que el copolímero 30 se invierta a una forma sustancialmente ácida libre



en la cual el copolímero es insoluble en agua o ácido acuoso, mediante volatilización o neutralización de la base contenida en la esterilla impregnada.

5 Con el fin de impregnar la esterilla con el copolímero, es conveniente que el copolímero sea "solubilizado" (puesto en forma de solución acuosa). En el proceso de la invención, esto se lleva a cabo haciendolo reaccionar con una base. Probablemente, se forma así una sal soluble en agua, si bien no es necesario definir la naturaleza química del pro-
10 ducto de reacción para los fines de la invención. Después de impregnarse las fibras de poliolefina, el copolímero se vuelve a convertir a un ácido libre insoluble en agua (por el término "soluble en agua" se quiere dar a entender que es soluble en medios acuosos que tienen un pH que oscila entre va-
15 lores acídicos a valores esencialmente neutros). Esto se puede efectuar de distintos modos en función de la naturaleza de la base. Si la base es volátil (en el sentido de que sea separable como un vapor a una temperatura inferior a la temperatura en la cual la esterilla llega a distorsionarse o reblandecerse),
20 se puede separar de la esterilla mediante volatilización, lo cual implicará generalmente el calentamiento de la esterilla impregnada. Bases volátiles adecuadas incluyen amoníaco (preferido) o una amina orgánica volátil. Si la base no es volátil, por ejemplo una amina orgánica no volátil o una base inorgá-
25 nica de metal alcalinotérreo o una base de metal alcalino, se puede separar neutralizando simplemente el separador impregnado con ácido, por ejemplo mediante inmersión en un baño ácido o en la solución ácida de una batería misma.

30 Una esterilla no tejida de fibras de poliolefina se puede preparar de distintos modos. Uno de los métodos



se indica en la Patente USA No. 3.773.590. En este método, se añade polipropileno, preferiblemente en forma de nódulos o grumos, a una tolva y se alimenta a un extruder en donde se calienta a temperaturas del orden de 327-427°C. Después
5 del tratamiento térmico, el polipropileno se fuerza a través del extruder mediante un motor accionador al interior del cabezal de la boquilla, cuyo cabezal puede contener una placa de calentamiento. El polipropileno se fuerza entonces a través de una hilera de aberturas de boquilla, existente en el
10 cabezal, dentro de una corriente gaseosa que atenúa al polipropileno en fibras. Esta corriente gaseosa se suministra desde toberas, siendo dicho gas un gas caliente, preferiblemente aire. El flujo del gas se controla entre 0,32 y 1,8 kg por minuto, produciendo así fibras de polipropileno que
15 tienen un diámetro medio de 1 a 10 micras aproximadamente. Las fibras así formadas se recogen como una esterilla auto-soportante, sobre un dispositivo recogedor, tal como un tambor rotativo. La esterilla producida por este proceso de soplado en fundido tiene una porosidad, representada por
20 un peso base, comprendida entre 60 y 500 g por m² de área superficial y un espesor que puede variar entre 0,5 y 5 mm. Para producir un separador de baterías a partir de la esterilla no tejida producida por el proceso de soplado en fundido, la esterilla debe compactarse para obtener el espesor y porosidad
25 deseados así como las propiedades mecánicas de resistencia y resistencia a la abrasión. Preferiblemente, se compacta a un espesor comprendido entre 0,25 y 1 mm, con preferencia por medio de una operación de compactación térmica utilizando cilindros de calandrias o una prensa para obtener un espesor
30 constantes. Para utilizarse en la fabricación de un separador



de baterías, la esterilla no tejida se puede estriar por me-
dios convencionales, tales como por extrusión o grabado en
relieve. Las estrias extruidas sobre la esterilla pueden ser
o bien del mismo material que la esterilla o bien de otros
5 polímeros termoplásticos, pudiendo ser dichas estrias sólidas
o de una estructura espumada, como se muestra en la patente
USA No. 3.773.590.

Los polímeros olefinicos operables como
material de las fibras de esterilla, son normalmente políme-
ros alfa-olefinicos, pudiéndose mencionar como ejemplos de los
10 mismos: polipropileno, polietileno, copolímeros de etileno-bu-
teno, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etile-
no-propileno, por ejemplo etileno-propileno y una cantidad
menor de un dieno no conjugado tal como un dieno ciclico o
15 alifático, por ejemplo hexadieno, dicitlopentadieno, etiliden-
norborno; cauchos sintéticos y similares.

La esterilla de polímero olefinico así formada,
antes de la impregnación tiene preferiblemente por lo menos
80 % en número de poros con un diámetro inferior a 40 micras,
20 cuyo tamaño es eminentemente adecuado para utilizar la este-
rilla como separador de baterías.

El monómero de ácido o anhídrido alfa, beta-in-
saturado, preferido, para el copolímero, es ácido acrílico.
Ejemplos de copolímeros de alfa-olefina/ácido o anhídrido
25 alfa, beta-insaturado (cuyo término abarca los bipolímeros y
terpolímeros) operables en esta invención, incluyen: copolímero
de etileno/ácido acrílico, terpolímero de etileno/propileno/
ácido acrílico; copolímero de propileno/ácido acrílico; copo-
límero de etileno/ácido metacrílico; copolímero de propileno/
30 ácido metacrílico; etileno/anhídrido maléico; y estireno/ani-



drido maléico. Adicionalmente, también se pueden emplear ionómeros tales como los disponibles en el comercio a partir de Dupont con el nombre registrado "Surlyn A", es decir un copolímero al azar de etileno/ácido metacrílico que contiene aproximadamente 88 % de unidades etileno, 5 % de unidades ácido metacrílico y 7 % de unidades metacrilato sódico, en donde la relación molar de $-COOH$ a $-COONa$ es de 1 y "Surlyn D" es decir un interpolímero de alto peso molecular de etileno, metacrilato sódico y ácido metacrílico y similares. Cuando se utilizan estos ionómeros, puede ser necesario, en ciertos casos, añadir una base adicional para lograr resultados óptimos.

La mayoría de los copolímeros de alfa-olefina/ácido o anhídrido alfa,beta-insaturado se encuentran disponibles en el comercio en forma de sólidas, dispersiones o emulsiones. Cuando este material se encuentra en forma sólida, es preferible que no sea superior a la malla 100 (normas americanas) para facilitar la solubilización del material. Las partículas más grandes pueden ser manejadas pero requieren periodos más largos para ponerse en solución.

La cantidad de copolímero impregnado en la esterilla de polímero olefínico, puede variar entre amplios límites. Se prefieren en general las cantidades que oscilan entre 0,2 y 30 % aproximadamente (sólidos) en peso. Las cantidades superiores al 30 % aproximadamente tienden a tener un retorno en disminución, puesto que aunque mejoran la humectabilidad disminuyen la porosidad, impidiendo con ello el flujo de los iones el electrolito.

En la etapa de impregnación, en donde la esterilla de polímero olefínico se sumerge, pulveriza o se reviste o impregna de otro modo con el copolímero o terpolímero, se puede

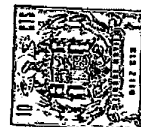


añadir cualquier surfactante aniónico o no iónico, disponible en el comercio, tal como una solución acuosa de dioctil-sulfosuccinato sódico, a la solución de base para disminuir la tensión superficial y mejorar la humectabilidad, si así se desea. Sin embargo, dicha adición no es necesaria y se puede practicar la invención sin la misma.

La concentración del copolímero disuelto en agua por reacción con la base se puede variar entre amplios límites, siendo la gama usual de 0,5 a 33 % en peso. Pueden emplearse concentraciones superiores pero normalmente son innecesarias.

El impregnante de copolímero consiste o incluye una porción alfa-olefínica, hidrofóbica, y una porción de ácido o anhídrido alfa, beta-insaturado, hidrofílica. La cantidad de cada porción puede variar considerablemente. Se especula que la porción alfa-olefínica del copolímero proporciona una cadena molecular que es hidrofóbica y que llega a intermezclarse con las cadenas moleculares del polímero olefínico en las fibras de la esterilla, facilitando este intermezclado el que se pueda mantener al impregnante in situ. La porción de ácido o anhídrido alfa, beta-insaturado del copolímero es hidrofílica e imparte humectabilidad a la esterilla, es decir la hace humectable por el electrolito de la batería. En general los copolímeros de alfa-olefina/ácido o anhídrido alfa, beta-insaturado que contienen de 5 a 80 % en peso de ácido o anhídrido alfa, beta-insaturado, son los más útiles para impartir buena humectabilidad a la esterilla cuando se ha de utilizar como separador de baterías.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. A menos que se especifique lo contrario, todas las partes y



porcentajes son en peso.

EJEMPLOS 1-3

Preparación 1

5 En un reactor "Chemco" equipado con un agita-
dor de alta velocidad y serpentín de calentamiento, se cargan
400 g de agua destilada, 50 g de hidróxido amónico (28,8 %
NH₃) y 50 g de partículas de copolímero de etileno/ácido
10 acrílico disponible en el comercio (20 % de unidades ácido
acrílico) que tiene una densidad de 0,950 g/cc y un índice de
fusión de 0,3, siendo las partículas suficientemente pequeñas
para pasar a través de un tamiz de malla 100 según normas
americanas (apertura, 149 micras). El reactor se sella y se
lleva a cabo la agitación durante 5 minutos sin calentamiento.
Se aplica entonces calor con agitación hasta que la tempera-
15 tura alcanza 95°C, a cuya temperatura se continúa la agita-
ción durante media hora con agitación. Se enfría el reactor
y se extrae la solución amoniaca del copolímero de etileno/
ácido acrílico. La solución tiene un pH de 10,4. Esta solu-
ción, que contiene 12,4 % de sólidos, se denominará más ade-
20 lante solución A.

Preparación 2

Una porción de la solución A de la preparación
1 se diluye con agua, con agitación rápida. Esta solución,
que contiene 4,1 % de sólidos, se denominará más adelante
25 solución de copolímero D.

Preparación 3

Una porción de la solución A de la preparación
1 se mezcla con 5.634 g de agua con agitación rápida. Esta
solución al 1 % en sólidos, se denominará más adelante solu-
30 ción de copolímero C.



Se producen esterillas no tejidas de polipropileno mediante el proceso de soplado en fundido indicado en la Patente USA No. 3.773.590, bajo las siguientes condiciones:

5

Resina de polipropileno, velocidad de flujo en fundido:
33,6 g/10 min. en condiciones de carga normales

Temp. boquilla, °C	249
Temp. aire, °C	340
Proporción de polímero, g/min.	7,9
Velocidad de aire, g/min	576
10 Distancia del colector, cm	15
Velocidad del tambor rotativo sobre el cual se recoge la esterilla (r.p.m.)	1,0

15 Las fibras de polipropileno resultantes en las esterillas tienen un diámetro de 2 micras o menos. El peso básico de las esterillas oscila entre 256 y 270 g/m². Las esterillas así formadas se compactan en una calandria calentada a un espesor de 533 micras.

20 Se sumergen tres esterillas de polipropileno, preparadas como antes se ha descrito, y que miden 15 x 20 cm, respectivamente, en las soluciones A, B y C de las preparaciones 1, 2 y 3, después de haberse añadido a cada una de las soluciones 1,25 % de un surfactante, en especial un éster de un ácido dicarboxílico sulfonado suministrado en el comercio por American Cyanamid Company, con el nombre registrado "Aerosol

25 OT". Después de 3 minutos, se extraen las esterillas, se secan y se calientan en un horno durante 1 hora a 75°C para extraer el amoníaco e insolubilizar el copolímero impregnado sobre la esterilla de polipropileno. Las cantidades de sólidos absorbidas por la esterilla, como resultado de la impregnación, son,

30 respectivamente, de 18,4 %, 6,7 % y 2,3 %, sobre una base



seca, estimado sobre el peso de las esterillas sin

5 A continuación, las esterillas se ensayan con respecto a la humectabilidad por inmersión en ácido sulfúrico (densidad específica 1,25) mantenido a 65°C durante 2½ horas. Las evaluaciones de la humectabilidad fueron de "excelente", "muy buena" y "buena" respectivamente para las esterillas impregnadas en las soluciones A, B y C.

La esterilla de la solución de copolímero A tenía una resistencia eléctrica de 0,063 miliohm/micra de espesor.

10 Una esterilla de polipropileno, preparada como anteriormente se ha descrito, y que no había sido impregnada como se ha mencionado en este ejemplo, tenía una pobre humectabilidad y cuando se ensayó poseía una resistencia eléctrica casi infinita.

15 NOTA

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. 513.372 de 7 de octubre de 1.974; 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 PREPARAR UNA ESTERILLA NO TEJIDA UTIL COMO SEPARADOR EN BATERIAS; caracterizándose por lo siguiente:

30 1.- Procedimiento para preparar una esterilla no tejida útil como separador en baterías, caracterizado porque



5 se impregna una esterilla no tejida de fibras de polímero ole-
fínico con una solución acuosa obtenida por reacción en agua
de un copolímero derivado de una alfa-olefina y de un ácido o
anhídrido alfa,beta-insaturado con una base y, a continua-
ción, se causa la inversión del copolímero a una forma sus-
tancialmente libre de ácido, en la cual el polímero es inso-
luble en agua o ácido acuoso, por volatilización o neutrali-
zación de la base contenida en la esterilla impregnada.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se impregna una esterilla no tejida de fi-
bras de polipropileno.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,
caracterizado porque se emplea un copolímero derivado de estir-
lano y ácido acrílico, como copolímero de la solución de im-
pregnación.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2
ó 3, caracterizado porque como esterilla de partida sin im-
pregnar, se emplea una esterilla que tiene un espesor de 0,25
a 1 mm y al menos el 80 % en número de poros tienen diámetros
inferiores a 40 micras.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea una base
que es volatilizable a una temperatura inferior a la tempera-
tura a la cual la esterilla se distorsiona o reblandece y se
volatiliza la base después de la impregnación por calentamien-
to de la esterilla impregnada por debajo de dicho límite de
temperatura.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, ca-
racterizado porque la base es amoníaco o una amina orgánica.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-

20

13



dicaciones 1 a 4, caracterizado porque la base es de naturaleza alcalina o alcalino-térreo y se neutraliza sumergiendo la esterilla en un medio ácido.

5

8.- Procedimiento para preparar una esterilla no tejida útil como separador en baterías, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

10

Madrid, 13 ENE. 1976

W.R. GRACE & CO.

L. SOMEZ ACEBS Y MOUET
L. p. Firmador L. Gestor Firmador

