

20 FEB. 1979

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y en el contenido de la memoria anexa.

(11) NUMERO	474.221	(10) A1
(12) FECHA DE PRESENTACION	16-10-78	



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
43305/77	18 de octubre de 1977	INGLATERRA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J/HOAM	

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN MATERIAL MICROPOROSO DE CLORURO DE POLIVINILO.

(71) SOLICITANTE (ES)

PORVAIR LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Estuary Road, North Lynn, King's Lynn, Borfolk, Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)

Eric Albert WARNICKER, Eric Dudley MARSHALL.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de material polímero microporoso, en general aunque no exclusivamente, en forma de plancha. La invención tiene aplicación a la fabricación de planchas microporosas utilizadas para diversas finalidades, pero es particularmente idónea para fabricar planchas microporosas para separadores de baterías.

Se ha propuesto un procedimiento en la patente Británica nº 1.122.804, donde los materiales de plástico polímero microporoso se preparan:

a) formando una mezcla que comprende una solución de por lo menos un material fundamental de plástico polímero sintético en un disolvente orgánico, teniendo la solución partículas sólidas de un material de relleno en polvo, removible, distribuido uniformemente en la solución;

b) moldeando la mezcla; y

c) coagulando el material fundamental tratando la mezcla moldeada por lo menos con un agente de lixiviación que es al menos parcialmente miscible con el disolvente orgánico, y al mismo tiempo o después, lixiviar prácticamente todo el material de relleno removible para dejar el material fundamental en una forma sólida microporosa.

El procedimiento descrito en la patente mencionada expone el empleo de relaciones de material de relleno particulado removible a material de plástico sintético en la gama de 0,5:1 a 6:1 (peso por peso). Los polímeros particulares descritos comprenden cloruro de polivinilo plastificado y copolímeros que incorporan cloruro de vinilo como uno de los monómeros. No obstante no se expone de una forma específica el cloruro de polivinilo sin plastificar.

El cloruro de polivinilo sin plastificar, aun cuando

se puede obtener fácilmente a precios económicos, no se mencionaba. Hemos averiguado que con las escalas de relaciones de material de relleno a polímero (o material fundamental) a las que se refiere la patente anterior, la permeabilidad del producto es suficiente. Hemos averiguado que los poros de interconexión del material son muy pequeños y algunos poros no llegan ni siquiera a unirse entre sí. En algunos casos el material de relleno no se puede extraer.

Los estudios que nosotros hemos realizado del comportamiento del cloruro de polivinilo sin plastificar en el procedimiento descrito en la patente Británica Nº 1.122.804 han revelado, no obstante, que se comporta de un modo sorprendentemente diferente al de muchos otros polímeros.

Así, hemos descubierto que, utilizando relaciones de material de relleno particulado removible a material de plástico sintético del orden de 6,5:1 a 20:1 (peso por peso), el PVC sin plastificar produce un material microporoso de elevada permeabilidad y gran porosidad aparente, pero con un tamaño de poro sensiblemente menor que el producido con muchos otros materiales polímeros utilizados de un modo similar.

Hemos descubierto también que si se utilizan ciertas concentraciones de disolvente y no disolvente en el líquido coagulante, se puede evitar la aparición de defectos deteriorantes en la estructura porosa del material que suelen suceder si no se utilizan estas condiciones coagulantes. El empleo de ciertas formulaciones de gran viscosidad para la pasta que se coagula ayuda también a evitar estos problemas. Por lo tanto, es preferible utilizar estas dos características en combinación.

Por lo tanto, según la presente invención, un método

do para fabricar un material microporoso comprende las fases de:

5 a) formar una mezcla uniformemente en dispersión de cloruro de polivinilo sin plastificar (PVC) un disolvente orgánico para el mismo y un material de relleno particulado removible, preferiblemente sulfato amónico;

b) moldear la mezcla; y

10 c) coagular el cloruro de polivinilo (PVC) sin plastificar tratando la mezcla moldeada por lo menos con un agente coagulante del PVC, que sea al menos parcialmente miscible con el disolvente orgánico y lixiviar simultáneamente o después en esencia todo el material de relleno removible para dejar el PVC de la mezcla en una forma microporosa donde el tamaño de partícula por término medio del material de relleno es del orden de 5 a 200 micrones, comprendiendo el agente coagulante una mezcla del disolvente orgánico para el PVC y un compuesto no disolvente del PVC que sea al menos parcialmente miscible con el disolvente orgánico y, discrecionalmente, material de relleno removible disuelto, y la composición de las formulaciones de tal naturaleza que la relación del disolvente al polímero en partes en peso es del orden de 2,0:1, v.g. 2,5:1 a 7:1, y la relación del material de relleno removible al polímero es del orden de 6,5:1 a 20:1, y donde la composición de la formulación tiene también las características necesarias para quedar dentro del área cerrada definida por los puntos ABCDEA en la Fig. 5 de los dibujos adjuntos y preferiblemente dentro del área cerrada definida por los puntos ABFGEA.

25 El agente cuagulante contiene preferiblemente por lo menos un 40 % en peso del disolvente orgánico especialmente por encima del 40 %, v.g. 55 % a 70 % en peso. El límite superior

30

está determinado por el régimen de coagulación que se desee obtener y depende de la temperatura.

Se utiliza preferiblemente agua como no disolvente para el PVC puesto que entonces se puede emplear para que actúe como agente coagulante del PVC y como agente de lixiviación del material de relleno removible si, como es preferible, este es hidrosoluble.

El agua es también el líquido preferible debido a su baratura y facilidad de recuperación del disolvente.

El empleo de PVC sin plastificar, en el proceso de coagulación descrito, proporciona un material conveniente que cumple con la mayoría de los requisitos de un separador de batería de buena calidad porque se obtienen un gran volumen de porosidades conjuntamente con tamaños de poros pequeños. Además, el tamaño de poros se puede ajustar dentro de una gama fundamental útil. Es preferible utilizar un material de relleno removible que tenga un promedio de tamaño de partícula por peso del orden de 8 a 100 micrones y, de un modo más particular, de 10 a 50 micrones, v.g. 10 a 30 micrones.

La relación de disolvente a PVC es preferiblemente del orden de 2,1:1 ó 2,5:1 a 7:1. La relación de material de relleno removible a PVC es preferiblemente del orden de 7,5:1 u 8:1 a 13:1.

Se han preparado un cierto número de mezclas para ayudar a comprender la invención y a continuación se describen algunas como ejemplos de la invención y otras a título de comparación solamente.

#### EJEMPLO 1A

Este ejemplo es un ejemplo de comparación que contiene el material siguiente:

	Material Fundamen- tal	Cloruro de Polivinilo (Breon (Tm) S125/12	1 parte en peso
	Disolvente	N,N'-dimetilformamida	(DMF) 5 partes en peso
5	Material de Relleno Particulado Removi- ble	Cloruro Sódico de 31 micrones de tamaño de partícula por término medio	11 partes en peso
	Pigmento	-----	Trazas

El material de relleno particulado removible se pre-  
paró en un molino provisto de un aparato clasificador integral.  
10 El molino era del tipo de eje-disco como el que se utiliza fre-  
cuentemente en la industria de la molturación. El clasifica-  
dor era un aparato barrido por aire con paleta rotatoria que  
funcionaba basado en el principio perfectamente conocido de  
equilibrar las fuerzas de inercia y las fuerzas de retardo del  
15 aire sobre una partícula para corregir una separación de partí-  
culas a un tamaño de orden predeterminado.

El material de relleno resultante clasificado por ta-  
maño se recogió de la corriente de aire en un filtro. El ta-  
maño de partícula por término medio del material de relleno  
20 clasificado, se determinó probando una muestra en un contador  
Coulter (TM). Era el valor medio de la distribución del tama-  
ño de partícula, tomando como base el peso, y en este ejemplo  
era de 31 micrones.

El material fundamental se dispersó previamente en  
25 parte del disolvente utilizando una mezcladora de paletas pe-  
queña que funcionaba a 200 rpm aproximadamente. El gel resul-  
tante se mezcló entonces en un aparato mezclador calentado con  
paletas en forma de Z y se obtuvo una solución transparente.  
El material de relleno particulado removible y el pigmento se  
30 añadieron y se mezclaron hasta que se obtuvo una masa rígida

en perfecta dispersión. El resto del disolvente se añadió gradualmente hasta que se obtuvo una mezcla uniforme. Se produjo vacío en la mezcla agitada para eliminar el aire ocluido. La temperatura de la mezcla se elevó a 60°C para asegurar una disolución y una mezcla completa del polímero. La mezcla así producida se extendió sobre un transportador de acero inoxidable y se sumergió en agua como medio coagulante y de lixiviación. La temperatura de coagulación era de 30°C.

EJEMPLO 13

Como método alternativo mezclamos todos los ingredientes simultáneamente alimentándolos a un extruidor de mezcladora de Werner and Pfleiderer con el cilindro mezclador calentado como en el otro método. Esta mezcla se extruyó de una forma continua a través de un molde perfilado, se calandró para inducir las nervaduras separadoras longitudinales necesarias y se depositó sobre un transportador de acero inoxidable. Entonces, se sumergió sobre el transportador en agua a 30°C como medio de coagulación y lixiviación.

El material poroso se separó del soporte, ya coagulado, y se lavó para eliminar prácticamente el material de relleno y el disolvente. Se utilizó agua caliente a 60°C. La plancha se secó a una temperatura de 60°C para no reblandecer el PVC y producir colapso de la estructura porosa. El tamaño de poro del material seco se determinó utilizando un método similar al descrito en BS 3321, 1960, métodos para la medición de tamaño de poros equivalentes de telas, y BS 1752, 1952 filtros de discos sinterizados.

El aparato consistía en un suministro de aire controlado por un regulador de presión y la presión se midió por un manómetro que daba lectura hasta 1,40 Kg/cm<sup>2</sup> mas un manómetro

de agua o mercurio para mayor sensibilidad. El dispositivo de prueba era una célula cilíndrica metálica provista de un orificio de entrada de aire y que tenía una abertura superior de aproximadamente 3 cm de diámetro interno con una cara plana mecanizada. Estaba provisto de un aro de sujeción roscado diseñado para retener un pequeño depósito de líquido sobre la superficie de la pieza de prueba cuando se ensamblaba la célula.

El método consistió en cortar muestras circulares para adaptar la célula de prueba que se saturaron completamente con el líquido de prueba (n-propanol en este caso) y se mantuvo firmemente sobre la abertura de la célula de prueba por medio del aro de sujeción. La superficie de la muestra se cubrió con una capa poco profunda de n-propanol. Se aumentó la presión neumática y cuando aparecieron burbujas en la superficie de la muestra en el tercer lugar, se registró la presión y era equivalente al tamaño de poro máximo. Se aumentó adicionalmente la presión hasta que surgieron burbujas uniformemente de la totalidad de la superficie. En este punto, se registró de nuevo la presión y era equivalente al tamaño de poro por término medio. Las lecturas de presión se convirtieron en diámetros equivalentes de poros ( $d$ ) en micrones, utilizando la ecuación siguiente:

$$d = \frac{30T}{P}$$

Donde  $T$  = tensión superficial del líquido en dinas/cm (n-propanol = 24 dinas/cm), y

$P$  = presión en milímetros de mercurio.

Esta muestra demostró poseer las propiedades siguientes:

Tamaño de Poro por Término medio	7,2 micrones
Tamaño Máximo de Poro	11 micrones
Porosidad Aparente	91 %

EJEMPLO 2

5                   Se preparó esta muestra de una forma exactamente si-  
milar a la utilizada en el ejemplo 1A, excepto que se empleó  
un peso igual de polímero de poliuretano en lugar de PVC.

10                   Este ejemplo es también un ejemplo comparativo. El  
polímero de poliuretano utilizado era un poliuretano de poliés-  
ter termoplástico de gran peso molecular en una solución de di-  
metilformamida, preparado por un procedimiento de acuerdo con  
la patente Británica 1.294.450.

Material Fundamental	Poliuretano	1 parte en peso
Disolvente	DMF	5 partes en peso
15   Material de Relleno Particulado Removi- ble	Cloruro Sódico de 31 micrones de tamaño de par- tícula por térmi- no medio	11 partes en peso
Pigmento	-----	Traza

20                   Esta muestra demostró poseer las propiedades si-  
guientes:

Tamaño de poro por término medio	30 micrones
Tamaño de poro máximo	41 micrones
25   Porosidad aparente	89 %

Dentro de los límites de variación experimental, se  
puede decir que la muestra 2 tiene la misma porosidad aparen-  
te que la muestra 1 pero el tamaño de poro por término medio  
es aproximadamente 4 veces menor.

30                   Se prepararon fotomicrograffias de la muestra 1 y de

la muestra 2. Se pudieron observar las diferencias medidas entre las muestras. El tamaño de poro de interconexión por término medio medido de la muestra 1 era de 7,2 micrones. El material tenía mayores vacíos redondos 10 que se cree se formaron por partículas de material de relleno y que tenían dimensiones transversales en el plano de la superficie de corte del orden del 20 a 40 micrones. Estos grandes vacíos redondos 10 tenían paredes 11 que eran relativamente delgadas, v.g. 1 a 5 micrones de espesor, y que contenían una multiplicidad de pequeños poros 12 que se interconectaban junto a grandes vacíos 10. Fueron precisamente los tamaños de estos pequeños poros 12 los que se midieron por la técnica de medición de tamaño de poro descrita anteriormente. Estos valores medidos eran de 7,2 micrones por término medio de tamaño de poro, 11 micrones máximo de tamaño de poro.

Considerando la fotomicrografía se obtiene la indicación de que los poros pequeños 12 eran principalmente del orden de aproximadamente 5, v.g. 3-7 micrones de lado a lado. Algunos de los grandes vacíos 10 pudieron observarse en comunicación entre sí y, por lo tanto, interconectados por espacios que eran mayores que la mayoría de los poros pequeños 12 en las paredes de los grandes vacíos. Se pudo observar que un vacío grande típico 10A tenía una multiplicidad de pequeños poros 12, pudiéndose contar aproximadamente 30 de dichos poros en la parte de la pared que aparece visible en la fotomicrografía y que era menos de la mitad del área total de la pared de vacío. Los grandes vacíos, según cabe esperar, pueden tener por lo menos 20, v.g. 30 a 60 ó 100 de dichos poros en sus paredes. Un rasgo característico adicional de la estructura del material que se observó por la fotomicrografía, era que el tamaño máximo de

poro, medido por el método definido anteriormente, es sensible  
mente menor que el tamaño de partícula por término medio del  
material de relleno removible utilizado. Esta característica  
tenía también aplicación al producto del ejemplo 5. El mate-  
5 rial de la muestra 2 tenía vacíos y poros definidos con menor  
claridad, disponiéndose el polímero sólido más como una serie  
de hebras o filamentos 15 y películas parciales y espacios de  
separación 16 entre los vacíos que eran mucho mayores. En es-  
te caso, el tamaño máximo del poro es mayor que el promedio de  
10 tamaño de partícula del material de relleno removible que se  
utilizó mientras que el tamaño de poro por término medio es  
muy similar.

Se prepararon también fotomicrografías del producto  
del ejemplo 3. El ejemplo 3 utilizó PVC sin plastificar y una  
15 relación de 3:1 de cloruro sódico PVC. Se observó que este ma-  
terial tenía una estructura muy diferente a la del ejemplo 1.  
Existían vacíos muy grandes 20 pero estaban separados por para-  
des gruesas 21, v.g. 10 a 30 micrones de espesor que contenían  
solamente agujeros submicrométricos 22. Los vacíos 20 se si-  
20 tuaban menos angularmente y tenían una forma menos regular es-  
tando algo arrugados. Además, resultó evidente que no todos  
los grandes vacíos se interconectaban apropiadamente por poros  
porque se pudieron observar numerosas partículas de sal 23 en-  
capsuladas dentro de los vacíos.

25 EJEMPLO 3

Se preparó este ejemplo de una forma exactamente si-  
milar a la utilizada en el ejemplo 1A, excepto que el PVC se  
reemplazó por un peso igual de un copolímero de cloruro de vi-  
nilo-acetato de vinilo. Por lo tanto, es también un ejemplo  
30 comparativo.

	Material Fundamental	Copolímero de Acetato de Vinilo-Cloruro de Vinilo (Baquelita V.A. G.H.)	1 parte en peso
	Disolvente	DMF	5 partes en peso
5	Material de Material Particulado Removible	Cloruro Sódico de 31 micrones de promedio de tamaño de partícula	11 partes en peso
	Pigmento	-----	Trazas

Esta muestra demostró poseer las propiedades siguientes:

10	Tamaño de Poro por Término Medio	23 micrones
	Tamaño Máximo del Poro	36 micrones
	Porosidad Aparente	92 %

Dentro de los límites de la variación experimental, se puede decir que la muestra 1 tiene la misma porosidad aparente que la muestra 3, pero el tamaño medio de poro es aproximadamente tres veces menor.

EJEMPLO 4

Esta Muestra (también comparativa) se preparó de una manera exactamente similar a la empleada en el ejemplo 1A, excepto que el PVC se reemplazó por un peso igual de copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno:

	Material Fundamental	Copolímero de Cloruro de Vinilo-Cloruro de vinilideno (Breon (Tm) CS100/30)	1 parte en peso
25	Disolvente	DMF	5 partes en peso
	Material de Relleno Particulado Removible	Cloruro Sódico de 31 micrones de tamaño medio de partícula	11 partes en peso
	Pigmento	-----	Trazas

Esta muestra demostró poseer las propiedades siguientes:

30	Tamaño Medio de Poro	16 micrones
----	----------------------	-------------

Tamaño Máximo de Poro	36 micrones
Porosidad Aparente	92 %

5 Dentro de los límites de la variación experimental, se puede decir que la muestra 1 tiene la misma porosidad aparente que la muestra 4, pero el tamaño medio de poro es aproximadamente 2 veces menor.

EJEMPLO 5

10 Este ejemplo es también un ejemplo de comparación y se preparó de una manera exactamente similar a la utilizada en el ejemplo 1A, excepto que el cloruro de sodio se reemplazó por un peso igual de sulfato amónico molido finamente:

Material Fundamental	Cloruro de Polivinilo (Corvic (Tm) D65/02)	1 parte en peso
Disolvente	DMF	5 partes en peso
15 Material de Relleno Particulado Removible	Sulfato amónico de 45 micrones de tamaño medio de partícula	11 partes en peso
Pigmento	-----	Trazas

Esta muestra demostró tener las propiedades siguientes:

20 Tamaño medio de poro	8,1 micrones
Tamaño máximo de Poro	22 micrones
Porosidad Aparente	93 %

25 Con respecto a su tamaño medio de poro y porosidad aparente, se puede ver que esta muestra es muy semejante a la muestra 1.

30 Los detalles de un cierto número de otras formulaciones, utilizando cada una el procedimiento del ejemplo 1A se resumen en la tabla 1 adjunta. Los ejemplos 22 a 30 se expusieron de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1B utilizando sulfato amónico como material de relleno. Las propiedades

físicas de los productos de estos ejemplos se exponen en la Tabla 2. En la tabla 1, las muestras numeradas 1 a 24 se mencionan a título de ejemplo solamente y son ejemplos de comparación. Los ejemplos 6 a 21 utilizan cloruro sódico como material de relleno. En la tabla, la columna final es una medida de la resistividad eléctrica del material cuando se impregna con ácido de batería (ácido sulfúrico de SG 1,280). Por la tabla se verá que debajo de la relación de material de relleno: PVC de 6:1 el tamaño de poro es muy pequeño y aumenta notablemente la resistividad eléctrica y aun a 6:1 la resistividad es elevada.

El cloruro sódico y sulfato amónico se mencionan en la presente memoria como los materiales de relleno removibles, pero se puede utilizar otro material de relleno apropiado, por ejemplo otras sales inorgánicas hidrosolubles o sólidos orgánicos como el azúcar o sales orgánicas.

Se ha descrito el DMF como el disolvente preferido. No obstante, se pueden emplear otros disolventes orgánicos hidromiscibles y mezclas de disolventes diluyentes que tengan la acción solvente necesaria para el PVC, en tanto que no disuelvan el material de relleno particulado.

T A B L A 1

Número de la Muestra	Polímero Usado	(1)	Partes en Peso de:		
			A	B	C
1	PVC	31	1	11	5,0
2	Poliuretano	31	1	11	5,0
3	Copolímero de Cloruro de vinilo/acetato de vinilo	31	1	11	5,0
4	Copolímero de Cloruro de Vinilo/Cloruro de Vinilideno	31	1	11	5,0

TABLA 1 (Continuación)

Número de la Muestra	Polímero Usado	(1)	Partes en peso de:		
			A	B	C
5	PVC	45	1	11	5,0
	PVC	31	1	5	3,5
	PVC	9	1	6	4,0
	PVC	9	1	11	5,0
	PVC	9	1	20	9,5
10	PVC	17	1	11	4,5
	PVC	200	1	6	3,6
	PVC	200	1	9	4,5
	PVC	200	1	6	3,3
	PVC	21	1	11	5,5
15	Poliuretano	31	1	5	3,5
	Poliuretano	9	1	3	3
	Poliuretano	17	1	2	2
	Poliuretano	17	1	2	2
	Poliuretano	200	1	6	2,8
20	Poliuretano	200	1	11	4,5
	Copolímero de Cloruro de Vinilo/acetato de Vinilo	21	1	11	4,5
	PVC	8-14	1	11,6	5,9
	PVC	8-14	1	8,8	4,9
	PVC	8-14	1	8,5	4,8
25	PVC	8-14	1	8,4	5,45

NOTAS

(1) es el tamaño de partícula (peso/número) del material de relleno removible en micrones.

30 A es polímero, B es relleno y C es disolvente

TABLA I (Continuación)

Nº de Muestra	Polímero Utilizado	(1)	Partes en Peso de:		
			A	B	C
5 26	PVC	8-14	1	7,65	4,3
27	PVC	8-14	1	7,0	4,6
28	PVC	8-14	1	6,7	5,33
29	PVC	8-14	1	8,7	2,8

T A B L A 2

Nº de la Muestra	Porosidad aparente (%)	Tamaño medio de Poro (micrones)	Tamaño Máximo de Poro (micrones)	Resistividad Eléctrica (ohm.cms.)
1	91	7.2	11	5.3
2	89	30	54	0.6
15 3				
4	92	23	36	0.9
	92	16	36	4.4
5	93	8.1	22	2.2
6	80	0.7	1.6	140
7	78	0.5	-	50.2
8	89	1.1	2.2	7.4
20 9	91	0.9	2.0	-
10	91	2.3	3.0	13.0
11	84	0.5	-	95.0
12	89	8.2	15.1	-
13	87	0.5		39.7
14	89	4.6	9.3	5.4
25 15	82	16	65	1.9
16	71	9.3	14.8	4.5
17	60	8.1	10.9	20.0
18	59	5.4	9.3	20.4
19	78	235	470	5.6
20	83	227	440	2.9
21	93	22	43	1.5
30 22	89	1.3	2.0	5.6

TABLA 2 (CONTINUACION)

Nº de Muestra	Porosidad Aparente (%)	Tamaño Medio de Poro (micrones)	Tamaño Máximo de Poro (micrones)	Resistividad Eléctrica (ohm.cms.)	
5	23	91	1.7	3.3	1.8
	24	89	2.4	2.7	1.8
	25	89	2.4	2.7	1.8
	26	85	1.9	3.0	2.7
	27	86	1.6	2.2	2.4
	28	87	1.4	2.1	2.2
10	29	85	1.7	2.2	2.9

Hemos averiguado que si una mezcla de DMF y agua se utiliza para coagular una pasta de PVC sin plastificar, DMF y sulfato amónico, surgirán problemas a menos que se utilicen proporciones particulares de DMF y agua en el líquido coagulante.

15 Hemos averiguado que este problema parece deberse al agua, DMF y sulfato amónico que forman un sistema de dos fases líquidas cuando se mezclan en ciertas proporciones. Cuando se lleva a cabo la coagulación en estas proporciones se produce una estructura insatisfactoria en el PVC. El material tiene grandes vacíos irregulares que son perjudiciales en un separador de batería.

20 La Fig. 1 es una representación de la apariencia de la superficie de corte de una sección transversal del material fabricado según el ejemplo 28.

25 La superficie es regularmente microporosa con unos cuantos vacíos mayores 50 visibles.

30 La Fig. 2 es una representación a un aumento y orientación similares a la Fig. 1 del material fabricado según el Ejemplo 5. La superficie está compuesta por una matriz microporosa que tiene algunos vacíos mayores 50 visibles pero que

tiene también muchas cavidades mucho mayores 55 que penetran profundamente en el material y que hacen que el material sea inapropiado para utilizarse como separador de batería. Los ejemplos 25 a 28, cuyos detalles se exponen en la Tabla 3 a continuación, se prepararon exactamente de la misma manera que en el Ejemplo 1B. Las propiedades de los separadores producidos se exponen también en la tabla 3.

Los separadores hechos de PVC sin plastificar eran considerablemente más fuertes que los producidos por los métodos de los ejemplos 1 a 24.

T A B L A 2

<u>EJEMPLO</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>
Polímero	PVC	PVC	PVC	PVC
Tamaño Medio de las Partículas de sal (micrones)	8-14	8-14	8-14	8-14
<u>Formulación de la Pasta</u>				
Polímero	1	1	1	1
Relleno-Sulfato Amónico	8,4	7,65	7,0	6,7
Disolvente-DMF	5,45	4,3	4,6	5,33
<u>Composición Coagulante</u>				
Disolvente-DMF	50 %	50 %	50 %	50 %
No disolvente-agua	50 %	50 %	50 %	50 %
Relleno disuelto-sulfato amónico	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado
Porosidad Aparente	89 %	85 %	86 %	87 %
Tamaño Medio de Poros (micrones)	2,4	1,9	1,6	1,4
Tamaño Máximo de Poros (micrones)	2,7	3,0	2,2	2,1
Resistividad Eléctrica (ohm.cms)	1,8	2,7	2,4	2,2

Las proporciones exactas de DMF y agua que debieran utilizarse en el agente coagulante dependen de la temperatura a la que se lleve a cabo la coagulación.

5 La Fig. 3 es un diagrama de fases a 25°C y 760 mm de mercurio de sulfato amónico DMF, sistema acuoso.

A 25°C es preferible utilizar una mezcla coagulante que contenga 40 % a 50 % de DMF.

10 A temperaturas mayores, v.g. 70°C, es preferible utilizar mezclas coagulantes que contengan mayores cantidades de DMF, v.g. 50 % a 60 %, vease la Fig. 4, que es el mismo sistema que la Fig. 3, pero a 70°C.

15 De este modo, el agente coagulante se elige para que sea uno que no pase a través de una composición en la cual se produzcan dos fases líquidas en la mezcla de polímero, sal y disolvente según aumente el contenido acuoso.

20 Por lo tanto, refiriéndonos a la Fig. 3, considerando el ejemplo 27, la composición de la pasta antes de que comience la coagulación contiene 60 partes de sulfato amónico y 40 partes de DMF basado en el sulfato amónico y DMF. Este es el punto 60, que queda sobre la línea 61, 62 que representa mezclas de DMF y sulfato amónico, representando el punto 61 DMF puro.

25 Si se hace la coagulación en agua al 100 %, punto 63, la composición del sulfato amónico, mezcla de DMF en la pasta, descenderá a la línea 60-63 hacia una composición de 100 % agua. Esto hará que pase el sistema por la región 64 en la cual se forman 2 fases líquidas, y hemos averiguado que la coagulación en tales sistemas da por resultado estructuras insatisfactorias según se ha descrito con relación a la Fig.2, 30 y el ejemplo 5.

Si se coagula esta pasta en 30 % DMF, 70 % agua, punto 65, la composición de la pasta descenderá a la línea 60-65 y de nuevo pasa a través de la resión 64. Por lo tanto es necesario coagular en 40 % DMF, punto 60, o por encima para evitar el pasar por la región 64.

La pasta utilizada en el ejemplo 29 tiene una gran viscosidad y evita los problemas que puedan surgir cuando se utilizan formulaciones de menor viscosidad como en el ejemplo 5. La Fig. 2 ilustra una vista de la superficie cortada de una sección transversal del material fabricado según el ejemplo 5. La superficie está compuesta por una matriz microporosa que tiene algunos vacíos mayores 50 visibles pero que tiene también muchas cavidades muchos mayores 55 que penetran profundamente en el material, y que hacen que el material sea inapropiado para utilizarse como separador de batería.

El producto del ejemplo 29 evita estos problemas.

Una muestra similar (Ejemplo 30) que difiere del Ejemplo 29 solamente por utilizar 2,2 partes de DMF se preparó y se coaguló como en el Ejemplo 1B. Produjo un material microporoso fuerte excelente.

El índice de flujo (según se define en la presente memoria) se midió en esta pasta utilizando el aparato ilustrado en la Fig. 6.

El índice de flujo se define como la presión necesaria para empujar la pasta a través de un punto 76 de dimensiones definidas, o sea de 44,45 mm de longitud y 25,4 mm de anchura pared BSP 8 SWG, a 64°C en una proporción de 15,3 Kg/hora en el aparato ilustrado en la Fig. 6, siendo la presión aquella medida por el transductor de presión 70 y midiéndose la temperatura en el punto 71 por el termómetro de bulbo de

resistencia 72. El índice de flujo para la pasta del ejemplo 25 era de  $5,27 \text{ Kg/cm}^2$ , es preferible utilizar una formulación de pasta que tenga un índice de flujo (según se define en la presente memoria) de por lo menos  $3,51 \text{ Kg/cm}^2$ , v.g. del orden de  $4,29$  a  $10,54 \text{ Kg/cm}^2$ , especialmente  $4,92$  a  $7,03 \text{ Kg/cm}^2$ .

Refiriéndonos ahora a la Fig. 6, el dispositivo de medición consiste en una mezcladora/extruidora calentada 68, v.g. una mezcladora/extruidora Werner & Pfleiderer cuya salida se conecta a una cruz igual Ermeto normal tipo X 7861S (25,4 mm BSP) cuya salida 73 se suprime y cuya salida 74 se conecta al tubo 76 y la salida 77 lleva el termómetro 72, cuyo bulbo tensor de la temperatura se sitúa en el punto 71 en la línea directa de flujo de la pasta adyacente al transductor de presión. El bulbo tiene un diámetro de 6,35 mm y se sitúa a 101 mm del extremo 77 de la cruz 69. El transductor de presión 70 se sitúa en la cara de la cruz en su centro. El transductor es un transductor de presión Dynisco (T.M.) PT480-1,5M-6.

El índice de flujo es la presión de estado estable medida por el transductor cuando la pasta se bombea a través del aparato a la temperatura y régimen definidos.

Se realizó otro ejemplo adicional 31 empleando la formulación de pasta del Ejemplo 29 pero coagulando en 50 % de DMF y 50 % de agua. Tenía propiedades excelentes para utilizarse como separador de batería.

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.

REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para la producción de un mate-  
rial microporoso de cloruro de polivinilo, caracterizado por-  
que comprende las etapas de: (a) formar una mezcla uniformemen-  
te dispersada de: (i) cloruro de polivinilo sin plastificar  
10 (PVC); (ii) un disolvente orgánico para el mismo, y (iii) un  
material de relleno particulado removible, cuyo tamaño medio  
de partícula en peso/número es de 5 a 200 micras; siendo la re-  
lación de disolvente a polímero, en partes en peso, de 2:1 a  
7:1; y la relación de material de relleno removible a polímero  
de 6,5:1 a 20:1; y siendo tal la composición de la mezcla que  
caiga dentro del área cerrada definida por los puntos ABCDEA  
de la figura 5 de los dibujos adjuntos; (b) conformar la mez-  
cla; (c) coagular el cloruro de polivinilo (PVC) sin plastifi-  
15 car por tratamiento de la mezcla conformada con al menos un  
agente coagulante para el PVC, que es al menos parcialmente  
miscible con el disolvente orgánico, y que comprende una mez-  
cla del disolvente orgánico para el PVC y un no disolvente pa-  
ra el PVC que es al menos parcialmente miscible con el disol-  
20 vente orgánico y, opcionalmente, material de relleno disuelto  
removible; y simultáneamente o a continuación (d) lixiviar  
prácticamente la totalidad del material de relleno removible  
para dejar al PVC de la mezcla en forma microporosa.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque el material de relleno particulado removible  
es sulfato amónico.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2,  
caracterizado porque el agente coagulante comprende por lo me-  
nos 40 % en peso del disolvente orgánico.

30 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, carac-

terizado porque el agente coagulante contiene 55 % a 70 % en peso de disolvente orgánico.

5 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material de relleno removible tiene un tamaño medio de partícula peso/número del orden de 8 a 100 micrones.

10 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la relación de disolvente a PVC es el del orden de 2,5:1 a 7:1, y la relación de material de relleno removible a PVC es del orden de 8:1 a 13:1.

15 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como agente coagulante se elige uno que no pase a través de una composición en la cual se produzcan dos fases líquidas en la mezcla de polímero-sal-disolvente según aumenta en la misma el contenido de agua.

20 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la formulación de la pasta del polímero, disolvente y material de relleno removible tiene un índice de flujo de por lo menos 3,51 Kg/cm<sup>2</sup>.

20 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el índice de flujo es del orden de 4,92 a 14,06 Kg/cm<sup>2</sup>.

25 10ª.- Procedimiento para la producción de un material microporoso de cloruro de polivinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

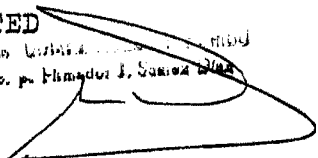
Esta Memoria consta de 23 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

10 NOV. 1978

30 PORVAIR LIMITED

Attestado en Madrid a 10 de Noviembre de 1978  
p. p. Elmador J. Gomez 2102



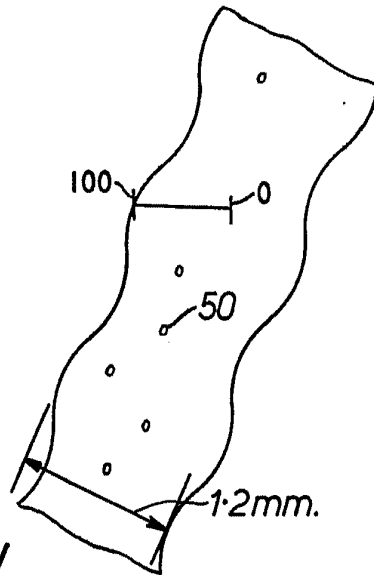


FIG. 1.

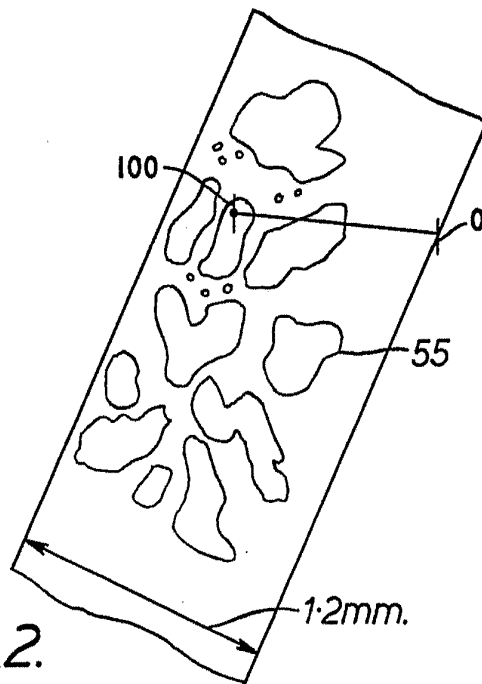


FIG. 2.

**ESCALA  
VARIABLE**

**Madrid 10 NOV. 1978**

*[Handwritten signature]*

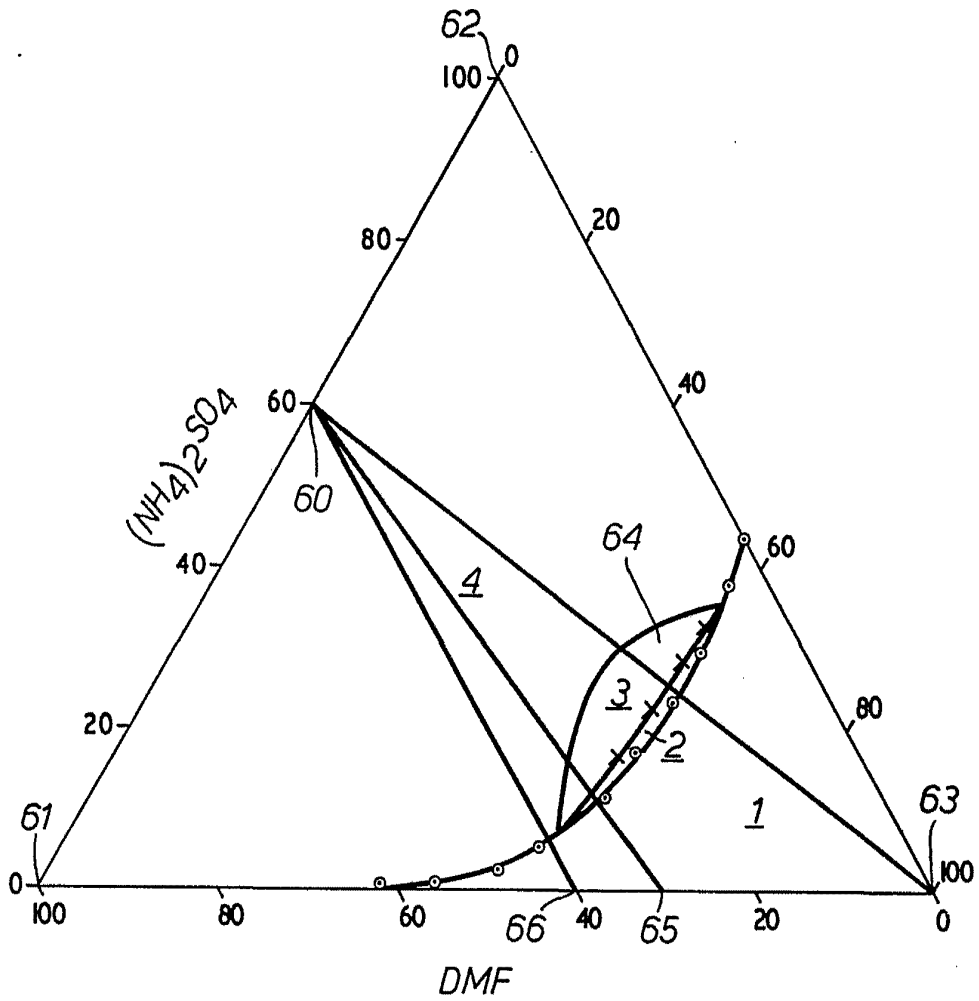


FIG.3.

ESCALA  
VARIABLE

Madrid 19 NOV. 1978

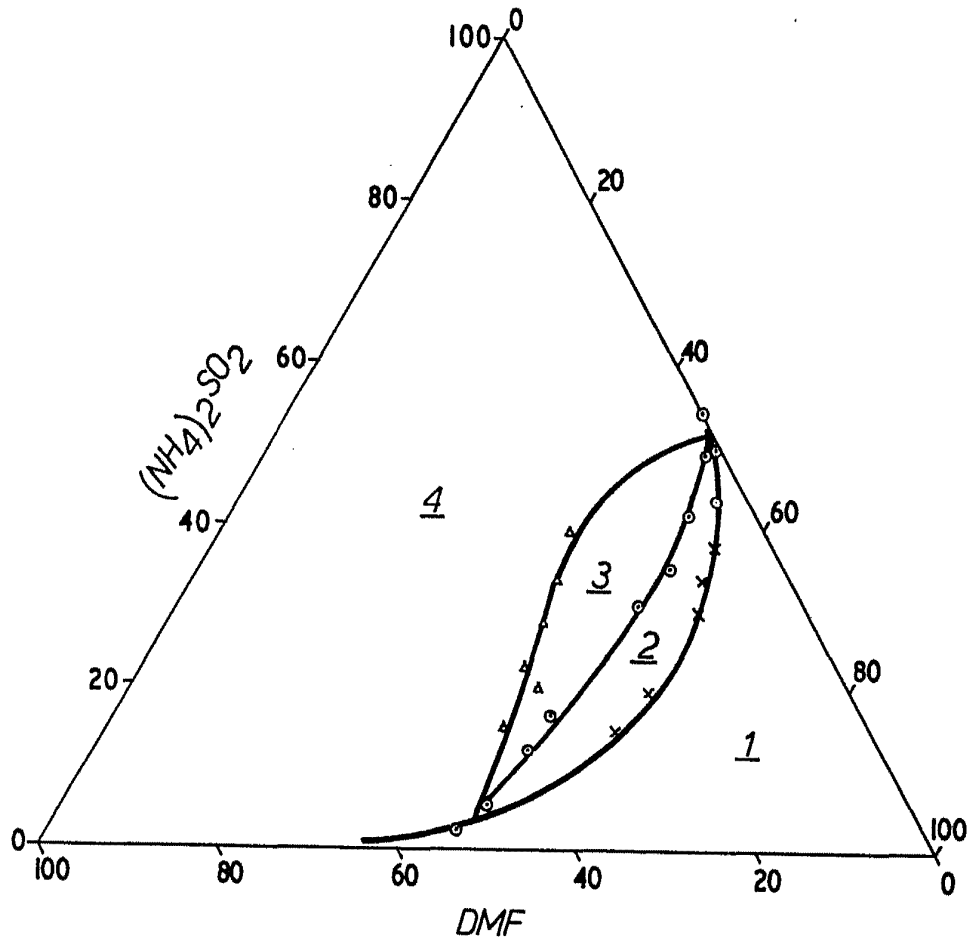


FIG. 4.

ESCALA  
VARIABLE

10 NOV. 1978

*[Handwritten signature and text]*

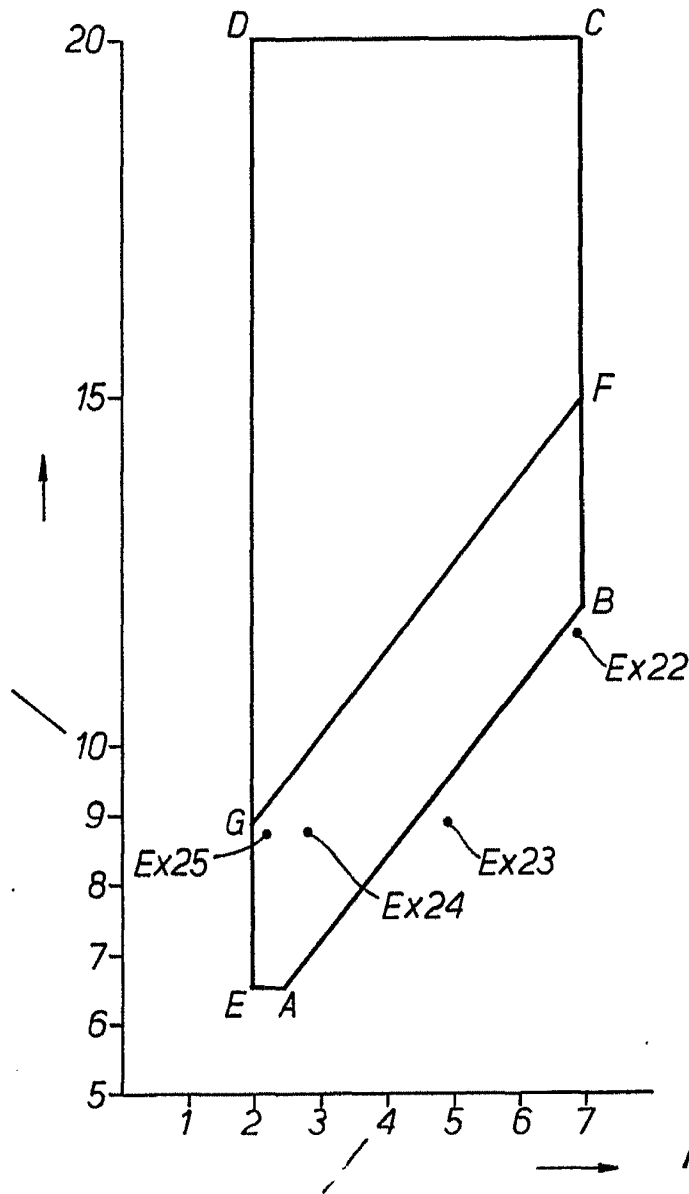


FIG.5.  
ESCALA  
VARIABLE

~~Madrid 10 NOV 1970~~

~~J. M. González~~  
~~p. p. Elmadot J. J. J. J.~~

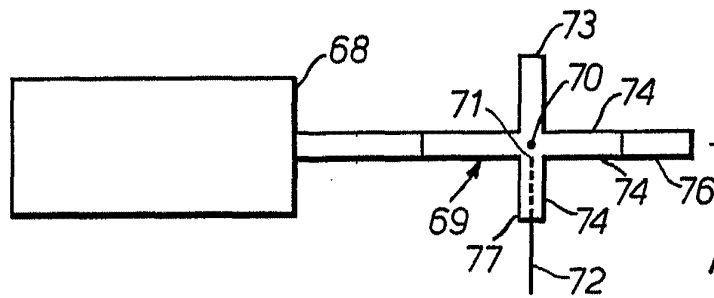


FIG.6.