



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 286 147**

51 Int. Cl.:
H01M 2/14 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01979275 .3**
86 Fecha de presentación : **25.09.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1338041**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2003**

54 Título: **Utilización de ligninas en termoplásticos.**

30 Prioridad: **03.10.2000 US 677435**
31.10.2000 US 702598

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

73 Titular/es: **Daramic, L.L.C.**
13800 South Lakes Drive
Charlotte, North Carolina 28273, US

72 Inventor/es: **Navarrete, Jaime;**
Chapman, A., Jeff;
Parikh, Chetan, J. y
Toomey, Roy, T.

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Utilización de ligninas en termoplásticos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la utilización de ligninas de frondosas en termoplásticos (tales como polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE)).

10 **Antecedentes de la invención**

La lignina es un subproducto de las operaciones de pulpa de madera. La estructura química de la lignina es extremadamente compleja. La lignina está generalmente aceptada como un polímero reticulado tridimensional compuesto por tres fracciones diferentes fenil propenol. Las cantidades relativas de los compuestos trimonoméricos, alcohol cumaril, alcohol coniferil, y alcohol sinapil, varían con las fuentes de la lignina. Las ligninas grasas, tales como las obtenidas a partir del arroz, maíz, o caña de azúcar, están compuestas fundamentalmente por alcoholes cumaril y coniferil. Las ligninas de maderas de coníferas, tales como las obtenidas a partir del abeto rojo, pino, secuoya roja, cedro y similares, están compuestas en su mayoría por alcoholes coniferil y sinapil. Las ligninas de frondosas se obtienen, o se obtienen sustancialmente, a partir de roble, cerezo, arce, abedul, liquidámbar, caoba y similares.

Un termoplástico se refiere a un polímero que se suaviza o se funde cuando está expuesto al calor y vuelve a su estado original cuando se enfría. El polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE) se refiere a un polímero con un peso molecular superior a 1 millón y preferentemente comprendido en el intervalo entre aproximadamente 5 millones y aproximadamente 7 millones. El UHMWPE presenta muchas propiedades únicas, pero es extremadamente difícil de procesar, por ejemplo conformarlo en formas utilizables. No se pueden utilizar la extrusión convencional y las técnicas de moldeo. Cuando se utilizan técnicas de moldeo, la energía añadida al polímero por la extrusora pueden ocasionar escisiones en cadena (por ejemplo, degradación térmica) que, a su vez, tienen efectos perjudiciales en el polímero. Rubin, I.I., editor, *Handbook of Plastic Materials and Technology*, John Wiley & Sons, Inc. NYC, NY, (1990), páginas 349-354, Stein, H.L., "Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE)", *Engineered Materials Handbook*, vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Metals Park, OH, 1988, y la patente US nº 4.778.601, incorporados en la presente memoria como referencia. Un procedimiento para extrusionar UHMWPE consiste en mezclar la resina de UHMWPE con un aceite mineral (o plastificador), por ejemplo entre 80 y 98% en peso de UHMWPE y entre 2 y 20% en peso de aceite mineral. El aceite dispersado uniformemente permite que el UHMWPE fluya más fácilmente a través de la extrusora. Véase la patente US nº 4.778.601.

En el primer aspecto de la invención, las ligninas de frondosas son añadidas a un separador de baterías de polietileno de peso molecular ultraelevado para una batería de plomo-ácido, destinada en parte, a reducir la toxicidad del antimonio.

Se conoce la toxicidad de las baterías de acumulación de plomo-ácido. Un veneno es el antimonio (Sb) que es un componente de aleación del plomo-ácido utilizado en las baterías. La toxicidad del antimonio provoca la reducción en el sobrevoltaje de hidrógeno. Se han sugerido varias soluciones a la toxicidad del antimonio. Véase por ejemplo la patente US nº 5.221.587 - un caucho natural o sintético no reticulado es una capa sobre separadores de fibra de vidrio o incorporado en los mismos (véase asimismo la columna 2, línea 51 - columna 3, línea 14 para una exposición de soluciones adicionales); la patente US nº 5.759.716 - se incorporan polímeros orgánicos que presentan una afinidad para impurezas metálicas (por ejemplo Sb) en el separador, por ejemplo; la solicitud europea publicada nº EP 0 910 130 A1 - se incorporan tioligninas en separadores de fibras; y la solicitud de patente japonesa publicada (Kokai) nº 11-191405 las ligninas se impregnan o revisten un separador de fieltro de fibra de vidrio.

En el segundo aspecto de la invención, las ligninas de frondosas se añaden a formulaciones de polímero termoplástico para actuar como una ayuda en el flujo de procesado.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de ligninas de frondosas en termoplásticos (tales como polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE)). En el primer aspecto de la invención, las ligninas de frondosas son añadidas a un separador de baterías que comprende una membrana microporosa que presenta un polietileno de peso molecular ultraelevado, un relleno y un aceite de tratamiento. En el segundo aspecto de la invención, las ligninas de frondosas se utilizan como una ayuda en el tratamiento de termoplásticos.

60 **Descripción detallada de la invención**

En el primer aspecto de la invención, una fuente de lignina de frondosas se añade a un separador de batería microporoso destinado a una batería de plomo-ácido realizada a partir de polietileno de peso molecular ultraelevado. La lignina actúa como un supresor de antimonio que reduce la toxicidad del antimonio en el interior de la batería. Son conocidos los separadores de batería realizados en polietileno de peso molecular ultraelevado. Véase por ejemplo la patente US nº 3.351.495; y Besenhard, J.O., editor, *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, NYC, NY (1999) páginas 258-263, ambos incorporados a la presente memoria como referencia.

El separador de batería de plomo-ácido comprende generalmente una membrana microporosa realizada en UHMWPE, rellenos, aceite de tratamiento y lignina. La membrana microporosa presenta un tamaño medio de poro comprendido entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,0 micrones, una porosidad superior a 10% (preferentemente entre aproximadamente 55% y aproximadamente 85%; y más preferentemente entre aproximadamente 55% y aproximadamente 70%), y se hace referencia a la estructura de poro como una estructura de células abiertas o estructura de poro interconectado. La membrana comprende generalmente aproximadamente entre 15 y 25% en peso de UHMWPE, entre 50 y 80% en peso de relleno, entre 0 y 25% en peso de aceite de tratamiento, y entre 5 y 10% de lignina. Estos materiales se mezclan y se extrusionan de forma conocida. Véase por ejemplo la patente US nº 3.351.495; y Besenhard, J.O., editor, *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, NYC, NY (1999) páginas 258-263, ambos incorporados a la presente memoria como referencia.

UHMWPE se refiere a polietilenos con un peso molecular superior a 1 millón, preferentemente superior a 3 millones. UHMWPE está disponible comercialmente en Ticona LLC, Bayport, TX, y en Montell, Inc., Wilmington, DE.

Relleno se refiere a partículas de área superficial elevada con una afinidad para el aceite de tratamiento. Los rellenos preferidos comprenden sílice precipitada, compuestos óxidos, y mezclas de los mismos. Dichas sílices están disponibles comercialmente en PPG, Pittsburgh, PA y Degussa-Huls AG, Frankfurt, Alemania. Véase asimismo las patentes US nº 3.351.495 y nº 4.861.644, incorporadas a la presente memoria como referencia, para más propuestas de rellenos.

El aceite de tratamiento (o plastificante) se refiere, por ejemplo, a aceite mineral, aceite olefínico, aceite parafínico, aceite nafténico, aceite aromático, y mezclas de los mismos. El aceite de tratamiento cumple dos funciones; en primer lugar, mejora la procesabilidad del UHMWPE, y en segundo lugar, es el componente extraíble, que se utiliza para crear la estructura microporosa del separador. Se prefiere el aceite mineral y está comercializado por Equilon de Houston, TX. Véase asimismo las patentes US nº 3.351.495 y nº 4.861.644, incorporadas a la presente memoria como referencia, para más propuestas de aceite de tratamiento (o plastificante).

La lignina se refiere a los subproductos de las operaciones de pulpa de madera que presentan una estructura química extremadamente compleja constituida principalmente por propano fenil unido en tres dimensiones. El término "ligninas" tal como se utiliza en la presente memoria, pretende referirse a ligninas de frondosas. Se pueden utilizar asimismo harina de cedro o de arce, pero puesto que las ligninas no se han separado de las fibras de celulosa, son más difíciles de procesar. Se prefieren las ligninas de frondosas. Dichas ligninas están comercializadas por Westvaco Corp. Charleston, SC, bajo el nombre PC-1369.

Una descripción más detallada de este aspecto de la invención se pondrá más claramente de manifiesto en los ejemplos siguientes.

En el segundo aspecto de la presente invención, se puede añadir una fuente de lignina de frondosas a un polímero termoplástico como una ayuda de proceso (por ejemplo, lubricante fluido).

En general, se ha descubierto que cuando hasta el 10% en peso de la lignina de frondosas se añade al polímero termoplástico o la formulación de polímero termoplástico, se obtienen resultados beneficiosos. Estos resultados comprenden descenso de la temperatura de tratamiento y viscosidad del polímero, y aumento de la solidez del producto final. Aunque no se pretende vincular a lo que se expone a continuación, se cree que la lignina es capaz de reducir la degradación térmica (escisión de cadena) del polímero durante el proceso.

Una formulación de polímero termoplástico se refiere preferentemente a una mezcla de polímero termoplástico, aceite de tratamiento (o plastificante), y lignina de frondosas. En general, la formulación puede comprender entre 60 y 80% de polímero termoplástico, hasta 20% de aceite de tratamiento, y hasta 10% de lignina. Preferentemente, la formulación puede comprender aproximadamente entre 70 y 80% de polímero termoplástico, entre 15 y 20% de aceite de tratamiento, y entre 5 y 10% de lignina.

Un polímero termoplástico se refiere a un polímero que se suaviza o se funde cuando está expuesto al calor y recupera su estado original cuando se enfría. Las sustancias naturales que muestran este comportamiento son el caucho crudo y ciertas ceras; sin embargo, el término se aplica generalmente a sintéticos tales como cloruro de polivinilo, nilones, fluoropolímeros, polietileno (incluyendo polietilenos de peso molecular ultraelevado), poliestireno, polipropileno, resinas acrílicas, otras macromoléculas, y combinaciones de los mismos. Preferentemente, el polímero termoplástico es una poliolefina. Más preferentemente, el polímero termoplástico es un polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE). El polímero termoplástico puede ser asimismo una mezcla del polímero y de un relleno. El relleno es tal como el descrito anteriormente. La proporción entre relleno y producto está comprendida aproximadamente entre 1,2:1 y 5:1, preferentemente aproximadamente 2,8:1.

El aceite de tratamiento (o plastificante) se refiere a, por ejemplo, aceite mineral, aceite olefínico, aceite parafínico, aceite nafténico, aceite aromático, y mezclas de los mismos. Véase asimismo las patentes US nº 3.351.495 y nº 4.861.644, incorporadas a la presente memoria como referencia, para más propuestas de aceite de tratamiento (o plastificante).

ES 2 286 147 T3

Una descripción más detallada de este aspecto de la invención se pondrá más claramente de manifiesto en los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Se prepararon las formulaciones indicadas en la tabla 1.

TABLA 1

(% en peso)

Muestra	Polímero (UHMWPE)	Relleno (Sílice)	Aceite (Aceite mineral)	Ingredientes secundarios	Lignina
1	22,1	57,9	17,2	2,8	0
2	22,0	57,1	17,1	2,8	1 (Frondosas)
3	20,9	54,3	17,0	2,8	5 (Frondosas)
4	20,3	52,9	17,0	2,8	7 (Frondosas)
5	20,2	52,5	17,0	2,8	7,5 (Frondosas)
6	19,5	50,6	17,0	2,9	10,0 (Frondosas)
7	20,2	52,5	17,0	2,8	7,5 (Madera de coníferas)
8	19,5	50,6	17,0	2,9	10,0 (Madera de coníferas)
9	16,9	43,3	17,0	2,8	20,0 (Madera de coníferas)
10	20,9	54,3	17,0	2,8	5,0 (Harina de madera de roble)
11	19,5	50,6	17,0	2,9	10,0 (Harina de madera de roble)
12	20,9	54,3	17,0	2,8	5,0 (Harina de madera de arce)
13	20,2	52,5	17,0	2,8	7,5 (Harina de madera de arce)
14	19,5	50,6	17,0	2,9	10,0 (Harina de madera de arce)
15	16,9	43,3	17,0	2,8	20,0 Harina de madera de arce)

Las formulaciones de la Tabla 1 indicadas en la tabla 2 se ensayaron para suprimir Sb. Los resultados siguientes se obtuvieron a través de una técnica de voltimetría cíclica. Las técnicas de voltimetría cíclica son conocidas. Dietz, H., *et al*, "Influence of substituted benzaldehydes and their derivatives as inhibitors for hydrogen evolution in lead/acid batteries", 52 Journal of Power Sources 359-365 (1995).

TABLA 2

Muestra	Altura de pico de Sb (mA)	Corriente (mA) al inicio del barrido @ -1.100 V
Control (15 ppm Sb)	2,8	1,9
3	0,1	0,0
5	0,0	0,1
6	0,1	0,0
7	0,1	0,1
8	0,1	0,1
9	0,1	0,1
10	0,3	0,1
11	0,1	0,0
12	0,0	0,1
13	0,0	0,1
14	0,0	0,1
15	0,0	0,1

ES 2 286 147 T3

Las formulaciones de la tabla 1 indicadas en la tabla 3 se ensayaron para reducir la viscosidad. Las formulaciones se ensayaron utilizando un Reómetro Galaxy III modelo 9052 de Kayeness, disponible en Kayeness, Inc. de Morgantown, PA.

TABLA 3

Muestra	1	2	3	4
Velocidad de corte (1/seg)	Viscosidad tangencial (Pa·seg)			
1368	1,94E+02	1,76E+02	1,58E+02	1,54E+02
547	4,32E+02	3,93E+02	3,52E+02	3,41E+02
164	1,01E+03	8,97E+02	8,68E+02	8,44E+02
55	2,01E+03	1,96E+03	1,92E+03	1,80E+02
16	4,83E+03	4,51E+03	4,77E+43	4,59E+03
6	1,23E+04	1,18E+04	1,19E+04	1,14E+03
2	2,27E+04	2,21E+04	1,93E+04	2,30E+04
1	9,88E+04	8,57E+04	8,32E+04	9,40E+04

La presente invención se puede realizar de otras formas específicas sin apartarse por ello de las características esenciales de la misma y, por consiguiente, se deberá hacer referencia a las reivindicaciones adjuntas, más que a la descripción anterior, que definen el alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Separador de batería para baterías de plomo-ácido que comprende:

una membrana microporosa que comprende
un polietileno de peso molecular ultraelevado,
un relleno,
un aceite de tratamiento, y
una fuente de lignina de frondosas.

2. Separador según la reivindicación 1, en el que dicha lignina de frondosas se selecciona de entre el grupo constituido por ligninas de frondosas, harinas de frondosas, y mezclas de las mismas.

3. Separador según la reivindicación 1, en el que dicha fuente de lignina de frondosas comprende de aproximadamente 5 a 20% en peso de dicha membrana.

4. Separador según la reivindicación 2, en el que dicha fuente de lignina de frondosas comprende una lignina de frondosas.

5. Separador según la reivindicación 3, en el que dicha fuente de lignina de frondosas comprende de aproximadamente 5 a 10% en peso de dicha membrana.

6. Batería de plomo-ácido que comprende el separador según la reivindicación 1.

7. Separador de batería para una batería de plomo-ácido que comprende:

una membrana microporosa que presenta una estructura de células abiertas con tamaños de poro comprendidos en el intervalo entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1 micrón y una porosidad superior a 10%, y que comprende además

aproximadamente de 15 a 25% en peso de dicho separador que es un polietileno de peso molecular ultraelevado;

aproximadamente de 50 a 80% en peso de dicho separador que es un relleno;

menos de aproximadamente 25% en peso del separador que es un aceite de tratamiento; y

aproximadamente de 5 a 20% en peso del separador que es una fuente de lignina de frondosas.

8. Separador según la reivindicación 7, en el que dicha fuente de lignina de frondosas es una lignina de frondosas.

9. Separador según la reivindicación 7, en el que dicho relleno se selecciona de entre el grupo constituido por sílice precipitada, compuestos óxidos, y mezclas de los mismos.

10. Separador según la reivindicación 7, en el que dicho aceite se selecciona de entre el grupo constituido por aceite mineral, aceite olefínico, aceite parafínico, aceite aromático, y mezclas de los mismos.

11. Formulación de polímero termoplástico que comprende:

hasta aproximadamente 80% en peso de la formulación que es un polietileno de peso molecular ultraelevado;

hasta aproximadamente 20% en peso de la formulación que es un aceite de tratamiento, y

hasta aproximadamente 10% en peso de la formulación que es una fuente de lignina de frondosas.

12. Formulación según la reivindicación 11, en la que dicha fuente de lignina de frondosas es una lignina de frondosas.

13. Formulación según la reivindicación 11, en la que dicho polietileno de peso molecular ultraelevado comprende un relleno.

14. Procedimiento para mejorar el tratamiento de polietileno de peso molecular ultraelevado que comprende la etapa siguiente:

ES 2 286 147 T3

añadir una fuente de lignina de frondosas a un polietileno de peso molecular ultraelevado antes del tratamiento.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que se añade hasta 10% en peso de dicha fuente de lignina de frondosas.

5

16. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que se añade la fuente de lignina de frondosas a una mezcla de polietileno de peso molecular ultraelevado y aceite de tratamiento.

17. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la fuente de lignina de frondosas es una lignina de frondosas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65