

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 754**

51 Int. Cl.:

H01M 2/14 (2006.01)

C25B 13/00 (2006.01)

H01M 8/12 (2006.01)

C25B 13/08 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2005 E 05779462 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 1776490**

54 Título: **Separador reforzado con una banda y método de producción continuo**

30 Prioridad:

11.08.2004 EP 04447187

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.08.2016

73 Titular/es:

**VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNOLOGISCH
ONDERZOEK (VITO) (100.0%)
BOERETANG 200
2400 MOL, BE**

72 Inventor/es:

**DOYEN, WIM;
LEYSEN, ROGER y
ADRIANSENS, WALTER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 579 754 T3

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

Separador reforzado con una banda y método de producción continuo

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una membrana de separación reforzada con una banda para su uso en aplicaciones electroquímicas.

Antecedentes de la invención

10 El documento EP-A-0232 923 describe un procedimiento para preparar un diafragma permeable a iones que comprende un tejido orgánico embebido en una mezcla de formación de películas de material hidrófilo inorgánico en partículas y un ligante polimérico orgánico, comprendiendo las etapas de mezclar el material hidrófilo inorgánico con una solución del ligante polimérico en un disolvente adecuado para formar un lodo; extender uniformemente el lodo sobre una superficie plana inerte para formar una lámina con un espesor húmedo de menos de 2 mm; sumergir cualquier tipo de tela estirada tejida o no tejida en la lámina húmeda; retirar el disolvente por evaporación y/o lixiviación mientras se mantiene estirado el tejido; retirar la lámina de dicha superficie. El procedimiento se realiza en la dirección horizontal y el tejido orgánico se introduce después de que la lámina se haya extendido (fundido) sobre una superficie plana inerte (placa de vidrio). En la práctica, la combinación de la extensión (horizontal) del lodo sobre una superficie plana inerte, seguida de la inmersión de un tejido orgánico estirado da lugar a un producto en el que el tejido no está embebido adecuadamente (principalmente en la parte central). Casi siempre, el tejido aparece en un lado del diafragma generando burbujas de gas adherentes no deseadas cuando se utiliza el diafragma, por ejemplo, en un separador.

20 Además, un requisito previo para poder sumergir cualquier tipo de tejido estirado es utilizar un lodo con baja viscosidad. Esto inevitablemente deriva en una estructura porosa asimétrica menos deseada, que da lugar a diafragmas que presentan diferente estructura de poro y diámetro de poro en ambos lados. Con este objetivo, el lado superior durante la fabricación (el lado brillante del producto acabado) será siempre el lado más apretado mientras que el lado mate (el lado inferior durante la fabricación) es siempre el lado más abierto. Además, el procedimiento es una forma de fabricación muy laboriosa y no económica puesto que no se puede realizar como un procedimiento continuo.

30 El documento EP-A-0692830 describe un procedimiento de extrusión de lámina termoplástica (espesor de 300 μm) que consiste en una mezcla de aproximadamente un 16,6 % en peso de resina sintética (por ejemplo: polietileno), un 66,6 % en peso de un polvo inorgánico (por ejemplo: SiO_2) y un 16,6 % en peso de agente formador de poros (aceite de parafina). En adhesión a un lado de la lámina termoplástica extruida (en estado semifundido) se añade una lámina inorgánica (espesor de 200 μm) que contiene un 80 % en peso de material inorgánico (fibra de vidrio) y un 20 % en peso de pulpa poliolefínica como ligante orgánico para obtener un laminado. A continuación, el laminado es moldeado a presión para unificar la lámina semifundida y enfriado para eliminar el agente formador de poros, dando lugar a un separador recubierto de material inorgánico. De este modo, se da a conocer un procedimiento de extrusión en seco y continuo en el que se "unen" 2 materiales mediante un procedimiento de laminación.

40 El documento US 4.707.265 describe un aparato de impregnación de banda en el que se hace avanzar una banda verticalmente entre rodillos de calandra a través de una solución de fundición. A continuación, la membrana se guía entre un tambor de fundición y una cuchilla de fundición a través de un baño de enfriamiento rápido. Esta configuración no puede dar lugar a una membrana simétrica, puesto que un lado de la banda está orientado hacia el baño de enfriamiento rápido y el otro lado está orientado hacia el tambor. Debido a esta configuración, la membrana resultante presenta poros más pequeños en el lado del enfriamiento rápido que en el lado del tambor. Además, según se da a conocer en el documento, la configuración descrita deriva fácilmente en la denominada "ropa rizada", que solo puede evitarse cambiando el espesor del recubrimiento y la distancia entre el tambor de fundición y la cuchilla de fundición. Debido a esta limitación, es muy difícil fabricar membranas con una amplia gama de espesores.

50 El documento US 2.940.871 describe un procedimiento para recubrir una banda con una composición de material plástico. Una dispersión resinosa se deposita sobre una tira de soporte y se calienta para fundir los compuestos termoplásticos en la dispersión. A continuación, la matriz se elimina en un baño disolvente y la banda recubierta resultante se seca y almacena. Debido a la configuración vertical y ascendente, solo se pueden utilizar dispersiones relativamente gruesas (puesto que de no ser así, se dispersan sobre la tira de soporte antes de que alcancen el dispositivo de calentamiento), lo que da lugar a una gama pequeña de espesores. Además, es difícil controlar el tamaño de los poros de la membrana resultante, puesto que es principalmente controlada por la composición y la mezcla de la dispersión. Por tanto, las características de los poros no serán uniformes sobre la membrana completa. Además, la etapa de calentamiento es relativamente difícil de controlar y de alto coste en comparación con una etapa de coagulación en un baño de enfriamiento rápido.

55 El documento EP 1298740 describe un procedimiento para la producción de películas porosas de material compuesto en el que un soporte poroso, del cual se han recubierto ambos lados con una solución (dopante) de un

5 compuesto de polímero orgánico en un disolvente orgánico hidrosoluble para formar una película recubierta, se hace pasar por una etapa de espacio de aire y es transportado en un baño de coagulación que comprende agua o una mezcla de agua con el mismo disolvente que el disolvente orgánico para la coagulación. La película porosa de material compuesto obtenida tiene una morfología simétrica posterior / frontal al soporte como el eje de simetría, mientras que la morfología de superficie es también equivalente en la parte frontal y posterior. La morfología puede ser controlada por la composición dopante y la composición del baño de coagulación.

10 Existe la necesidad de diafragmas separadores con refuerzo de banda simétricos, en los que la banda esté embebida adecuadamente en el diafragma y sin que sea visible su presencia en una superficie del diafragma. Además, un procedimiento para tal fabricación debe ser continuo para que sea interesante desde el punto de vista económico. Además, debe ser posible fabricar productos con varias dimensiones y con propiedades idénticas, sobre la superficie completa del diafragma.

Objetivos de la invención

15 La presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento continuo para fabricar diafragmas separadores reforzados con una banda, en el que la banda está embebida adecuadamente en el diafragma, sin que aparezca la banda en las superficies del diafragma.

Breve descripción de la invención

20 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una membrana de separación reforzada con una banda permeable a iones, que comprende las etapas siguientes: proporcionar una banda y una pasta adecuada, guiar dicha banda, preferiblemente hacia abajo, en una posición vertical, recubrir equitativamente ambas caras de dicha banda con dicha pasta para producir una banda recubierta de pasta y aplicar una etapa simétrica de formación de poros superficiales y una etapa de coagulación simétrica a dicha banda recubierta de pasta para producir una membrana de separación reforzada con una banda. El término etapa simétrica quiere decir que la etapa se realiza de la misma manera en ambos lados de la membrana. Esto da como resultado una membrana con características simétricas. Preferentemente, cada etapa se realiza también al mismo tiempo por ambos lados y con el mismo tiempo de exposición (por ejemplo, exposición a vapor de agua o baño de coagulación).

25 El procedimiento de la presente invención comprende preferiblemente además las etapas de proporcionar un revestimiento en un lado de la membrana de separación reforzada con una banda y devanar la membrana de separación reforzada con una banda junto con dicho revestimiento sobre un rodillo. La membrana de separación devanada con el revestimiento facilita el lavado de la membrana, especialmente cuando se usa un revestimiento ondulado, que permite el acceso de fluido a la superficie de la membrana cuando se sumerge el rodillo.

30 Además, el procedimiento comprende preferentemente una etapa de lavado. Dicha etapa de lavado se puede realizar en un baño de lavado (16) que comprende, por ejemplo, agua. Preferentemente, el baño de lavado (16) está a una temperatura comprendida entre 10 y 80 °C.

35 La etapa de recubrimiento en la presente invención se realiza preferentemente guiando la banda a través de un sistema de recubrimiento de doble cara con alimentación automática de pasta.

La etapa de formación de poros superficiales comprende la exposición simétrica de ambos lados de la banda recubierta con pasta a la fase de vapor de agua (por ejemplo, vapor de agua o camisa de "vapor frío").

40 La etapa de coagulación comprende de preferencia la exposición simétrica de ambos lados de la banda recubierta con pasta a un baño de coagulación que comprende agua, mezclas de agua y un disolvente aprótico seleccionado del grupo formado por NMP, DMF, DMSO, DMAc, soluciones acuosas de polímeros solubles en agua (seleccionados del grupo formado por HPC, CMC, PVP, PVPP, PVA) o mezclas de agua y alcohol (tal como etanol, propanol e isopropanol). El baño de coagulación está preferentemente a una temperatura comprendida entre 40°C y 90 °C.

45 Otro aspecto de la presente descripción se refiere a una membrana de separación reforzada con una banda, caracterizada por que la banda está situada en la parte central de la membrana y ambos lados de la membrana tienen las mismas características de tamaño de poro.

50 Otro aspecto de la presente descripción se refiere a un aparato para obtener una membrana de separación reforzada con una banda, que comprende una estación de devanado de la banda para controlar su tensión, un rodillo extendedor, un dispositivo recubridor con un sistema de recubrimiento de doble cara con alimentación automática de pasta y con transporte de banda vertical (guiada) y rodillos guía en un baño de coagulación calentado.

El aparato de la presente descripción puede comprender además un alimentador de revestimiento y una estación de devanado de producto en un baño de agua de lavado calentado, en el que la estación de devanado de producto determina la velocidad de producción.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra el procedimiento según la presente invención.

Las figuras 2 y 3 representan una membrana fabricada según la presente invención, respectivamente con una banda no tejida de PES (polietersulfano) de filamento continuo y una banda tejida de PA.

La figura 4 ilustra una membrana de la técnica anterior (tal como en el documento EP-A-0232 923).

5 Descripción detallada de la invención

Etapas de fabricación:

- Etapa de preparación de banda: desenrollado de banda (2A, tejida o no tejida); guiado de banda a su posición vertical (18 y 9) y extensión de banda (3) para impedir la formación de pliegues (perpendicular a la dirección de fabricación).

10 • Etapa de recubrimiento de banda: recubrimiento simultáneo por los dos lados de la pasta 5 (por ejemplo, órgano-mineral) con un sistema de recubrimiento de doble cara 4 y alimentación automática de pasta en ambos lados de la banda (mismo nivel en ambos lados) para obtener una banda recubierta de pasta (2B).

- Etapa de formación de poros superficiales: establecimiento de contacto de la banda recubierta por los dos lados con una fase de vapor de agua 7.

15 • Etapa de formación complementaria: coagulación del producto en un baño de agua caliente 8.

- Etapa de devanado de producto: alimentación y devanado del revestimiento 14 junto con el producto

- Etapa postratamiento: lavado con productos químicos en depósitos de agua 16

- Etapa de secado: secado del producto

Parámetros de fabricación

20 Se pueden prever los siguientes parámetros cuando se realice el método según la presente invención. Es evidente que estos parámetros pueden ser cambiados fácilmente por los expertos en la materia para adaptar el método a dimensiones específicas, productos usados u otros factores.

- Velocidad de producción: entre 0,2 y 20 m/min

- Tensión de banda: 15 - 35 N

25 • Temperatura del baño de coagulación: 40 - 90 °C

- Temperatura del baño de lavado: 10 – 80 °C

- Distancia entre los dos rodillos de recubrimiento (del dispositivo recubridor): 450 - 1100 µm.

Ejemplos de banda:

30 La Tabla 1 enumera algunos ejemplos de tipos de banda que se pueden utilizar para poner en práctica la presente invención:

Tabla 1

Tipo de banda	Espesor de banda (µm)	Distancia entre rodillos (µm)	Espesor de producto (µm)
Banda no tejida de PES de filamento continuo	450	1100	800
Banda tejida de PA	100	450	300
Banda tejida de PEEK	350	900	650

Las figuras 2 y 3 muestran, respectivamente, una membrana fabricada según la presente invención, respectivamente, con una banda no tejida de PES de filamento continuo y una banda tejida de PA.

35 Como revestimiento, se puede usar, por ejemplo, una banda no tejida de PES de filamento continuo (espesor: 450 µm).

Ejemplos de pasta

La pasta puede comprender:

- cualquier material de relleno inorgánico hidrófilo, tal como TiO₂, HfO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Zr₃(PO₄)₄, Y₂O₃, SiO₂, materiales de óxido de perovskita, Sic, (C(Pt/Rh/Ru));
- 5 • cualquier material ligante orgánico tal como PVC, C-PVC, PSf, PES, PPS, PU, PVDF, PI, PAN, PVA, PVAc y sus variantes injertadas (sulfonado, acrilado, aminado, ...); y
- un disolvente tal como NMP, DMF, DMSO o DMAc o una mezcla de los mismos.

Equipos:

10 Una configuración preferida para poner en práctica la presente invención se ilustra en la figura 1. La configuración comprende:

- estación de devanado de banda accionada por motor 1 para controlar la tensión de la banda
- rodillo extendedor 3 situado delante del dispositivo recubridor 4
- dispositivo recubridor con sistema de recubrimiento de doble cara 4 con alimentación automática de pasta 5 y con transporte vertical (guiado) de banda
- 15 • rodillos guía (rodillos 18, 9, 10, 12 y 13) en un recipiente de coagulación calentado 8
- alimentación 14 de revestimiento 15
- estación de devanado de producto 17 en un recipiente de agua de lavado calentada 16 (el rodillo usado es el rodillo accionador del sistema completo).

20 A continuación, se ejemplifica una posible realización práctica de la presente invención, utilizando los equipos de la manera antes descrita. Se realizan las etapas siguientes:

- Extensión de la banda 2A en la dirección perpendicular a la dirección de fabricación
- Recubrimiento de doble cara simultáneo y vertical de la pasta 5.
- Uso de dos sistemas de recubrimiento de rodillo 4 con alimentación automática de pasta.
- La banda recubierta 2B se pone en contacto con vapor de agua 7 para el tamaño correcto de los poros superficiales
- 25 • Alimentación 14 de revestimiento 15 para permitir la etapa de lavado en un baño de agua caliente 16

Para poder obtener buenos resultados, debe utilizarse una pasta con buenas propiedades/comportamiento de flujo.

Ejemplos

Ejemplo 1: Separador con banda tejida de PA reforzada

30 La banda de refuerzo utilizada es un tipo de banda tejida basada en monofilamentos de PA -6.6, suministrada por Sefar Inc. Filtration Division, CH-8803 Rueschlikon, Suiza, de tipo Nitex 03-190/57. Sus características son las siguientes:

- Espesor: 100 µm
- Espesor de filamento: 62 µm
- 35 • Tamaño de la malla: 190 µm
- Area abierta: 57 %
- Anchura de banda: 50 cm

La composición de la pasta usada es:

- 46,99 % en peso de disolvente (DMF)

ES 2 579 754 T3

- 13,25 % en peso de polímero (PSf Udel de tipo P-1800 NT).
- 39,75 % en peso de relleno mineral (Ti-Pure® Dupont TiO₂, tipo R-100 con tamaño de partícula de 0,32 µm)

Los parámetros de fabricación son:

- Velocidad de producción: 1 m/min
- 5
- Tensión de la banda durante la fabricación: 15 N en ambas direcciones (dirección de producción y dirección perpendicular)
 - Distancia entre los dos rodillos de recubrimiento 4: 450 µm
 - Distancia entre dos rodillos de recubrimiento 4 y nivel de agua del baño de coagulación 8: 40 cm
 - Temperatura del baño de coagulación 8: 65 °C
- 10
- Temperatura del baño de lavado 16: 35 °C

El producto resultante tenía las características siguientes:

- Espesor: 250 µm
 - Banda: preferentemente en la parte media
 - Resistencia a la tracción: la misma que la banda de refuerzo
- 15
- Resistencia específica: 4 Ωcm (30 % en peso de KOH a 25° C)

Ejemplo 2: Separador con refuerzo de banda no tejida de PA de filamento continuo

La banda de refuerzo usada es un tipo de banda no tejida de filamento continuo basada en filamentos bicomponentes PA-6 (núcleo PET; revestimiento PA 6), suministrada por Colbond Inc. Nonwovens, Enka, NC 28728 USA, de tipo Colback® CDF 70. Sus características son las siguientes:

- 20
- Espesor: 450 µm
 - Espesor de filamento: 40 µm
 - Anchura de banda: 50 cm

La composición de la pasta usada es:

- 54,55 % en peso de disolvente (NMP)
- 25
- 13,64 % en peso de polímero (CPVC tipo H827, Mitsui, Japón)
 - 31,82 % en peso de relleno mineral (Al₂O₃ Alcoa tipo A-15SG con tamaño de partícula de 1,7 µm)

Los parámetros de fabricación son:

- velocidad de fabricación: 1 m/min
- 30
- tensión de banda durante la fabricación: 25 N en ambas direcciones (dirección de producción y dirección perpendicular)
 - distancia entre los dos rodillos de recubrimiento 4: 1100 µm
 - distancia entre dos rodillos de recubrimiento 4 y el nivel de agua del baño de coagulación 8: 40 cm
 - temperatura del baño de coagulación 8: 65 °C
 - temperatura del baño de lavado 16: 35 °C

35 El producto resultante tenía las siguientes características:

- Espesor: 850 µm

ES 2 579 754 T3

- Banda: Preferentemente en la parte media
- Resistencia a la tracción: la misma que la banda de refuerzo
- Resistencia de electrolito específica: $6 \Omega\text{m}$ (30 % en peso de KOH, a 25 °C)

Aplicaciones industriales

5 La presente invención se puede utilizar en las aplicaciones siguientes:

- Electrolisis de agua alcalina
- Baterías (ácido y álcali)
- Pilas de combustible
- y sus combinaciones

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una membrana de separación permeable a iones reforzada con una banda, que comprende las etapas de:
 - 5 proporcionar una banda (2A) y una pasta adecuada (5), guiar dicha banda (2A) en una posición vertical, recubrir equitativamente ambos lados de dicha banda con dicha pasta para producir una banda recubierta de pasta (2B) y aplicar una etapa de coagulación simétrica a dicha banda recubierta de pasta para producir una membrana de separación reforzada con una banda,
 - 10 caracterizado por que el procedimiento comprende aplicar una etapa simétrica de formación de poros superficiales que comprende exponer de manera simétrica ambos lados de la banda recubierta con pasta a una fase de vapor de agua (7) antes de la etapa de coagulación simétrica.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además las etapas de proporcionar un revestimiento (14) en un lado de la membrana de separación reforzada con una banda y devanar la membrana de separación reforzada con una banda junto con dicho revestimiento sobre un rodillo (17).
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el revestimiento es ondulado.
- 15 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además una etapa de lavado.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la etapa de lavado se realiza en un baño de lavado (16) que comprende agua.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el baño de lavado (16) está a una temperatura comprendida entre 10 y 80 °C.
- 20 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa de recubrimiento se realiza guiando la banda a través de un sistema de recubrimiento de doble cara con alimentación automática de pasta.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa de coagulación comprende exponer simétricamente ambos lados de la banda recubierta de pasta a un baño de coagulación (8) que comprende agua.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el baño de coagulación (8) está a una temperatura comprendida entre 40°C y 90 °C.
10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el que el baño de coagulación comprende agua, una mezcla de agua y un disolvente aprótico, una solución acuosa de un polímero hidrosoluble o una mezcla de agua y un alcohol.
- 30 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el disolvente aprótico se selecciona del grupo formado por NMP, DMF, DMSO y DMAc y una combinación de los mismos.
12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que el polímero hidrosoluble se selecciona del grupo formado por HPC, CMC, PVP, PVPP, PVA y una combinación de los mismos.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la pasta comprende:
 - 35 • un material de relleno inorgánico hidrófilo seleccionado del grupo formado por TiO₂, HfO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Zr₃(PO₄)₄, Y₂O₃, SiO₂, materiales de óxido de perovskita, Sic, (C(Pt/Rh/Ru));
 - un material ligante orgánico seleccionado del grupo formado por PVC, C-PVC, PSf, PES, PPS, PU, PVDF, PI, PAN, PVA, PVAc y sus variantes injertadas; y
 - un disolvente seleccionado del grupo formado por NMP, DMF, DMSO o DMAc o una mezcla de los mismos.
- 40 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho procedimiento se realiza de forma continua.
15. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la banda es guiada hacia abajo en una posición vertical antes del recubrimiento.

Fig. 1

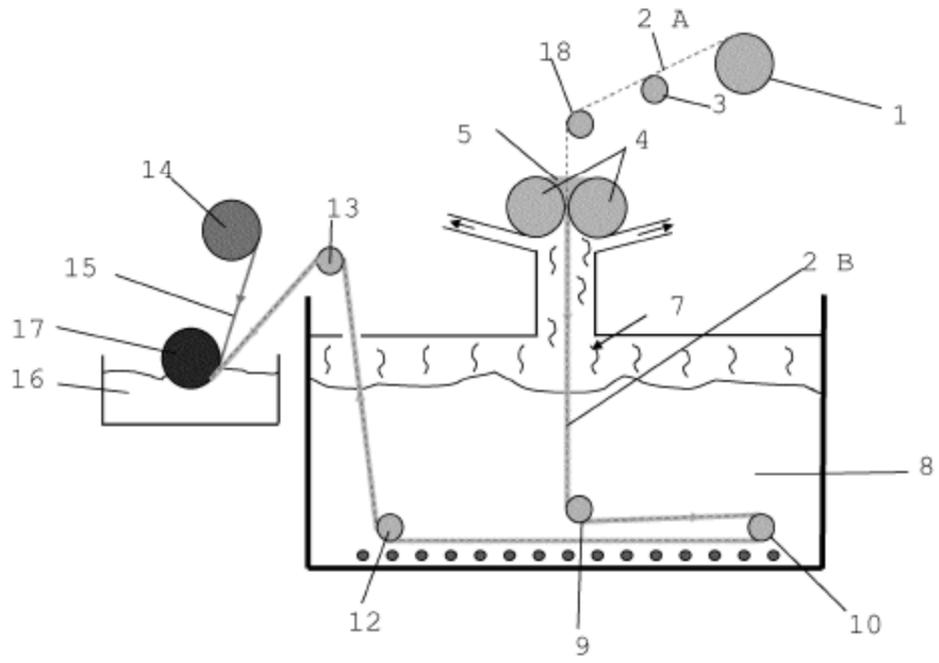




Fig. 2

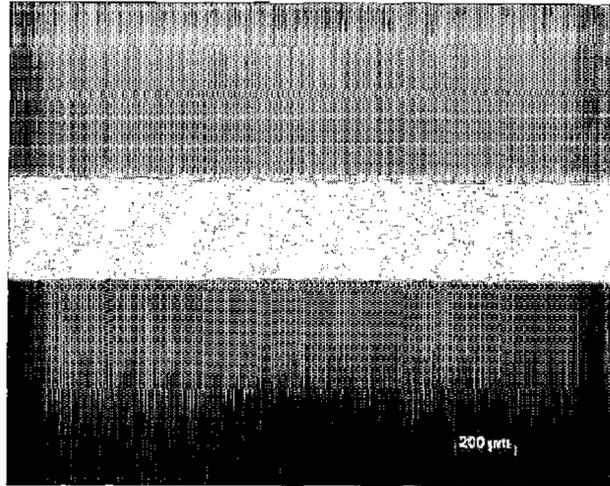


Fig. 3

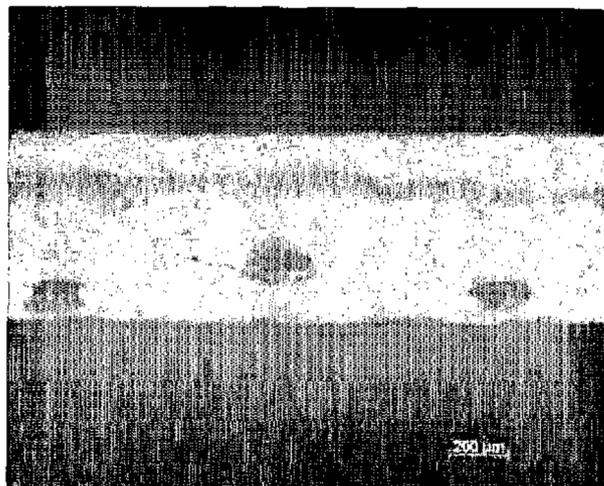


Fig. 4 (Tecnica anterior)