República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0612351-1 B1

(22) Data do Depósito: 27/04/2006

(45) Data de Concessão: 13/03/2018

(54) Título: LUVA NÃO TECIDA PARA BATERIAS DE CHUMBO E ÁCIDO, BATERIA DE CHUMBO E ÁCIDO, BATERIA ESTACIONÁRIA DE GEL E BATERIA ESTACIONÁRIA INUNDADA

(51) Int.Cl.: H01M 2/18; H01M 2/16

(30) Prioridade Unionista: 02/05/2005 EP 05103651.5

(73) Titular(es): HURRAH S.À.R.L.

(72) Inventor(es): VALÉRIE TONIAZZO; URBAIN LAMBERT

“LUVA NÃO TECIDA PARA BATERIAS DE CHUMBO E ÁCIDO, BATERIA DE CHUMBO E ÁCIDO, BATERIA ESTACIONÁRIA DE GEL E BATERIA ESTACIONÁRIA INUNDADA”

Antecedentes da invenção

[0001] A presente invenção refere-se a luvas não tecidas para baterias de chumbo e ácido. As baterias de chumbo e ácido são amplamente utilizadas e incluem eletrodos positivo e negativo adjacentes imersos em um eletrólito e espaçados por separadores.

[0002] As baterias de chumbo e ácido do tipo tubular são construídas, costumeiramente, com placas tubulares positivas, cujas partes constituintes incluem: um membro de grade tendo uma barra superior; um borne de queima ou pólo e uma pluralidade de espinhas (“spines”) que carregam corrente; bastões de material ativo envolvendo as espinhas que carregam corrente; corpos tubulares arranjados para suportar e confinar os bastões de material ativo e para manter a tal massa ativa em contato com as espinhas que carregam corrente; e meios para fechar as extremidades dos tubos.

[0003] Os corpos tubulares são requeridos para prover um número de funções, que incluem: cercar e suportar o material ativo para manter o material ativo em contato com as espinhas; manutenção da estabilidade dimensional dos bastões de material ativo, particularmente, durante períodos de dilatação do material ativo; e finalmente, provisão da comunicação adequada entre o eletrólito e o material ativo por todo o comprimento dos corpos tubulares.

[0004] Desde o início dos anos 50 até agora, a placa tubular tem evoluído de um desenho de tubo único (tubos de PVC e tubos tecidos ou trançados de fibras de vidro C

protegidos primeiro por uma armadura plástica perfurada, e depois impregnados com resina fenólica, como o conceito mais econômico e produtivo de luvas multitubulares. A primeira geração de luvas ainda em uso, para algumas aplicações, era feita de pano de poliéster tecido impregnado com resina fenólica e depois com resina de acrílico termoplástico. Desde os anos 80, a luva tubular tem evoluído, mais ainda, para incluir panos modernos não tecidos.

[0005] Até agora, o material padrão (e o único) usado pela indústria para produzir luvas não tecidas, nas quais a massa ativa positiva (dióxido de chumbo) é inserida para produção de placas tubulares positivas de baterias de chumbo e ácido, é um material spunbond de poliéster ligado por pontos, o que significa que a resistência e coesão do pano são feitas fundindo-se o filamento PET em muitos pontos com uma máquina de calandrar a quente. O número de pontos por cm^2 e o tamanho do ponto dependem do rolo de calandrar. O pano é impregnado com uma resina acrílica a fim de proteger os filamentos PET de ataques químicos do eletrólito de ácido sulfúrico ou da massa ativa positiva oxidante (PbO_2).

Objetivo da invenção

[0006] O objetivo da presente invenção é, portanto, prover uma nova luva não tecida com uma maior resistência ao estouro e uma resistência elétrica mais baixa.

Descrição geral da invenção

[0007] Visando solucionar os problemas mencionados acima, a presente invenção propõe uma luva do tipo saco cartucho para baterias de chumbo e ácido compreendendo duas folhas, unidas a intervalos regulares, de pano não tecido, spunbond, bicomponente de PET-PBT costurado e liso termicamente ligado.

[0008] O pano usado na presente invenção é um material calandrado liso feito de uma mistura de filamentos PET e PBT, o último tendo um ponto de fusão mais baixo e sendo fundido durante o processo de calandrar para dar resistência ao pano.

[0009] De maneira surpreendente, essas luvas têm uma resistência elétrica de menos de 180mΩ.m^2, e uma pressão de estouro de mais de 16 bars.

[0010] Até agora não era possível obter uma luva não tecida tendo uma pressão de estouro tão alta e ao mesmo tempo, uma resistência elétrica tão baixa.

[0011] Preferivelmente, o pano é juntado com costura, pesponte solda térmica, solda ultrassônica, cola, ou uma combinação dos mesmos, de modo a formar uma luva do tipo saco cartucho.

[0012] De acordo com uma concretização preferida, o pano não tecido é impregnado com uma resina termoplástica. A resina é escolhida de um grupo consistindo de: resinas acrílicas como, por exemplo, resinas metacrilato de metila ou resinas de copolímeros de acrilato de metila/acrilato de butila, resinas estireno-butadieno, resinas fenólicas ou uma mistura das mesmas. O pano pode ser impregnado durante a produção, entre o processo de calandrar e as etapas de enrolamento, ou a impregnação pode ser feita off-line.

[0013] Além disso, a invenção concerne também ao uso de pano não tecido spunbond, calandrado liso bicomponente de PET-PBT para a manufatura de uma luva do tipo saco cartucho para baterias de chumbo e ácido compreendendo duas folhas, do mencionado pano, pesponteadas juntas a intervalos regulares.

[0014] Ademais, a invenção concerne também a baterias de chumbo e ácido do tipo tubular, baterias estacionárias de gel

e baterias estacionárias inundadas compreendendo uma luva, como descrito acima.

Breve descrição das figuras

[0015] A presente invenção pode ser completamente compreendida a partir da seguinte descrição e com acompanhamento das figuras, nas quais:

[0016] Figura 1: mostra a resistência elétrica versus a resistência mecânica para luvas feitas com diferentes tipos de pano não tecido;

[0017] Figura 2: mostra as propriedades mecânicas de luvas feitas com diferentes tipos de panos não tecidos – Expansão do tubo como uma função do aumento e da diminuição da carga de pressão interna;

[0018] Figura 3: representa a histerese da deformação do tubo: diferença entre a expansão do tubo enquanto aumenta a pressão interna do tubo e enquanto diminui a pressão interna do tubo após uma carga de 10 bars (baseado na Figura 2);

[0019] Figura 4: mostra as propriedades elásticas de luvas: tubo submetido a 10 expansões sucessivas de 0 até 10 bars (simulação de respiração da massa positiva ativa)

[0020] Figura 5: representa as propriedades elásticas das luvas: mudanças do diâmetro do tubo quando a pressão interna do tubo volta a 0 após cargas de pressão sucessivas até 10 bars (simulação de respiração da massa positiva ativa).

[0021] O processo para manufaturar luvas não tecidas (do tipo saco cartucho) consiste na junção de duas tiras de pano de poliéster não tecido em determinados intervalos com uma máquina de costura de multi-agulhas, e depois na termoconformação do painel multi-tubo na geometria do tubo desejada. A termoconformação é feita em um forno inserindo-se

varas quentes no meio de ambas as camadas de pano, entre cada duas linhas de costura adjacentes.

[0022] O pano precisa ter a habilidade de contrair-se em torno das varas na temperatura desejada (tipicamente entre 160 e 200ºC) para manter o formato tridimensional do tubo e as dimensões. A contração preferida é tipicamente de 1,5% a 160ºC e 2,5% a 200ºC:

- se a contração é muito grande, o pano será colado em torno das varas muito fortemente, levando a problemas de produção (baixa velocidade, dificuldade para puxar as varas para fora dos tubos formados...);
- se a contração é muito baixa, os tubos formados não manterão o formato requerido, o tubo não será rígido o suficiente e, as dimensões das luvas (largura e espessura) não serão adequadas.

[0023] Portanto, além da largura da tira de pano inicial e do passo da costura, a contração do pano e a temperatura aplicada durante a conformação são parâmetros muito importantes, uma vez que eles determinam a largura final da luva e o diâmetro dos tubos. Essas dimensões são de primeira importância, já que eles vão fixar a largura e espessura (diretamente correlacionadas com a quantidade de massa ativa capturada e, portanto, com a capacidade da bateria) final da placa positiva a ser inserida no contêiner da bateria.

[0024] Além da contração, outras características do pano são importantes para uma boa qualidade final da luva:

- a resistência elástica do pano na direção da máquina (MD) e na direção transversal (CD) tem que ser alta o suficiente de forma que a luva formada resista algumas pressões internas (resistência ao estouro) acima de 10 bars. A razão é que o

enchimento das luvas com uma massa positiva ativa pode ser feito com a injeção de uma pasta de óxido de chumbo a pressão moderada, alta ou muito alta dependendo da máquina de injeção.

- A resistência elétrica tem que ser tão baixa quanto possível para limitar a resistência interna das células de bateria.

- A elongação do pano tem que ser escolhida cuidadosamente de modo que as luvas finalizadas tenham boas propriedades elásticas. Isto é de primeira importância porque a massa positiva ativa sofre mudanças de volume durante as cargas e descargas alternadas, devido à transformação alternada de PbO_2 em $PbSO_4$ e vice-versa. Este fenômeno é conhecido como "respiração" da massa ativa. A luva tem que limitar a expansão da massa ativa e, mais importante, tem que ser o suficientemente elástica para restringir perfeitamente a massa ativa durante a contração e recuperar o seu diâmetro de tubo inicial após a contração. Esta é a única forma de assegurar a coesão permanente das partículas de massa ativa entre elas mesmas e em torno da espinha de chumbo, e é de primeira importância manter a capacidade ao longo da vida útil.

[0025] Mesmo se as luvas feitas do atual pano tipo PB1 (vendido, por exemplo, por Johns Manville sob o nome comercial de Duraspun™, ou pela empresa Mogul sob o nome comercial de Moped™) melhoram o desempenho da maioria das baterias industriais de tração, comparadas com as luvas tecidas, elas mantêm algumas fraquezas mecânicas que não habilitam aos fabricantes a generalizar seu uso para qualquer tipo de bateria chumbo-ácido com qualquer tipo de ferramentas

de produção:

(1) Por exemplo, os panos padrões do tipo PB1 são bem apropriados para a pressão moderada das máquinas “Hadi”, porém, a maioria das vezes, eles são muito fracos para o enchimento agressivo das máquinas “Hoppecke” (cf. Tabela 1 resistência ao estouro de luvas feitas com PB1a e PB1b vindas de dois fornecedores diferentes).

(2) Luvas feitas com panos padrões do tipo PB1 têm elasticidade suficiente para serem usadas em baterias industriais inundadas estacionárias. Entretanto, a sua resistência à oxidação, suas propriedades mecânicas e sua elasticidade são mais questionáveis para uma utilização nas aplicações mais exigentes, tais como baterias estacionárias de gel e baterias estacionárias inundadas, devido a que o ciclo de vida requerido destas baterias é longo. Com luvas de pano do tipo PB1 não tecido, a massa ativa é suspeita de não estar restringida o suficiente e sofre mudanças de densidade e perda de conexões levando a queda da capacidade.

[0026] Diferentes métodos têm sido tentados para reforçar o pano de poliéster ligado por ponto padrão do tipo PB1 mudando a formulação e os parâmetros de produção de várias formas. Os melhores resultados foram obtidos com pano de poliéster ligado por ponto do tipo PB2, o qual é uma versão modificada do Duraspun™ vendido por Johns Manville. Como mencionado na tabela 1, a resistência elástica em ambas as direções tem sido melhorada.

[0027] O impacto sobre as propriedades das luvas foi um ligeiro aumento da resistência ao estouro (de 13,6 a 14,6 bars) e um módulo elástico ligeiramente melhor, como ilustrado pelos resultados do teste nas figuras 2 até 4.

[0028] Desafortunadamente, porém, além da melhoria das propriedades mecânicas e da elasticidade, a resistência elétrica também foi muito aumentada (de 195-250 para 405mΩ.cm^2), o qual é prejudicial para o desempenho elétrico da bateria (tabela 1).

Tabela 1: propriedades físicas de diferentes panos de tecidos de poliéster não tecidos e propriedades principais das luvas não tecidas resultantes.

Propriedades do pano (valores típicos)		Tipo de pano			
		PB1		PB2	Novo FC
Gramatura	g/m^2	150±10		190±10	190±10
Tamanho dos pontos de junção	Mm	0,8		0,8	Nenhum
Pontos de junção por 100 cm^2		1952		1952	Nenhum
Filamento dtex		4		4	4
Tensão MD	N/cm^2	433		552	549
Tensão CD	N/cm^2	375		546	435
Elongação MD	%	28,2		33,9	35,8
Elongação CD	%	33,7		34,5	23,1
Resistência elétrica	mΩ.cm^2	60		160	70
Permeabilidade ao ar	l/m^2.s	1320		600	950
Volume de poro	%	74,6		64,5	71,6
Tamanho de poro	Mín. µm	19		14	17
	Média µm	39		38	41
	Máx. µm	62		116	108
Contração a 160ºC	%	1,5		1,5	0,5
Contração a 200ºC	%	2,5		2,5	1
Propriedades das luvas (valores típicos)		PB1			
		PB1a	PB1b		
Resistência ao estouro	Bars	13,6	10,4	14,6	19,5
Resistência elétrica	mΩ.cm^2	195	205	405	157

[0029] As luvas de acordo com a presente invenção têm sido desenvolvidas com diferentes tipos de pano de poliéster não tecido (referido como Novo FC na tabela 1). O pano é uma mistura de filamentos de PET ((poli)tereftalato de etileno) e

de PBT ((poli)tereftalato de butileno) com um denier alto (levando a maior resistência à oxidação), os quais são depositados sobre uma tira usando tecnologia spunbond, e calandrados sob calor e pressão no meio de rolos lisos. Tais panos são vendidos, por exemplo, por Freudenberg Politex sob o nome comercial Terbond™ e usualmente, são usados para aplicações em telhados.

[0030] Este material tem um aspecto totalmente diferente dos outros panos usados na manufatura de luvas. Além disso, suas propriedades físicas não parecem prometedoras em comparação com os materiais de PB1 padrão ou PB2 reforçado.

[0031] A resistência elástica e a elongação são melhores são melhores do que as do PB1, porém mais baixas que as do PB2, enquanto que a resistência elétrica, o volume do poro, a permeabilidade ao ar são melhores que no PB2 e mais baixas que no PB1.

[0032] As luvas feitas com o novo pano FC podem ser usadas inclusive em tecnologia de enchimento muito agressiva, devido a sua rigidez muito alta, sem afetar as propriedades elétricas da bateria devido a sua resistência elétrica reduzida.

[0033] A melhoria das propriedades elásticas e o denier alto dos filamentos possibilitam seu uso, incluso, nas aplicações mais exigentes tais como baterias estacionárias de gel ou baterias estacionárias inundadas. Este produto abre então novos mercados para luvas não tecidas.

REIVINDICAÇÕES

1. Luva não tecida para baterias de chumbo e ácido, dita luva sendo caracterizada pelo fato de compreender: duas folhas, unidas a intervalos regulares, de pano não-tecido, spunbond, bicomponente de PET-PBT costurado e liso termicamente ligado, ditas duas lâminas incluindo uma resistência elétrica de menos que 180mΩ.cm^2 e uma pressão de estouro de pelo menos 16 bars sem necessitar da associação de um pano tecido com as duas folhas, a luva sendo substancialmente livre de pano tecido,

2. Luva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato do pano ser juntado através de costura, pesponteado, ligação térmica, ligação ultrassônica, cola ou uma combinação dos mesmos.

3. Luva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato do pano ser impregnado com uma resina termoplástica.

4. Luva, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato da resina termoplástica ser escolhida dentre um grupo consistindo de resinas acrílicas como por exemplo, resinas de metacrilato de metila, resinas de copolímeros de acrilato de metila/acrilato de butila, resinas de estireno-butadieno, resinas fenólicas, e mistura das mesmas.

5. Bateria de chumbo e ácido, do tipo tubular, dita bateria sendo caracterizada pelo fato de compreender a luva conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 até 4.

6. Bateria estacionária de gel, caracterizada pelo fato de compreender uma luva conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 até 4.

7. Bateria estacionária inundada, caracterizada pelo fato de

compreender uma luva conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 até 4.

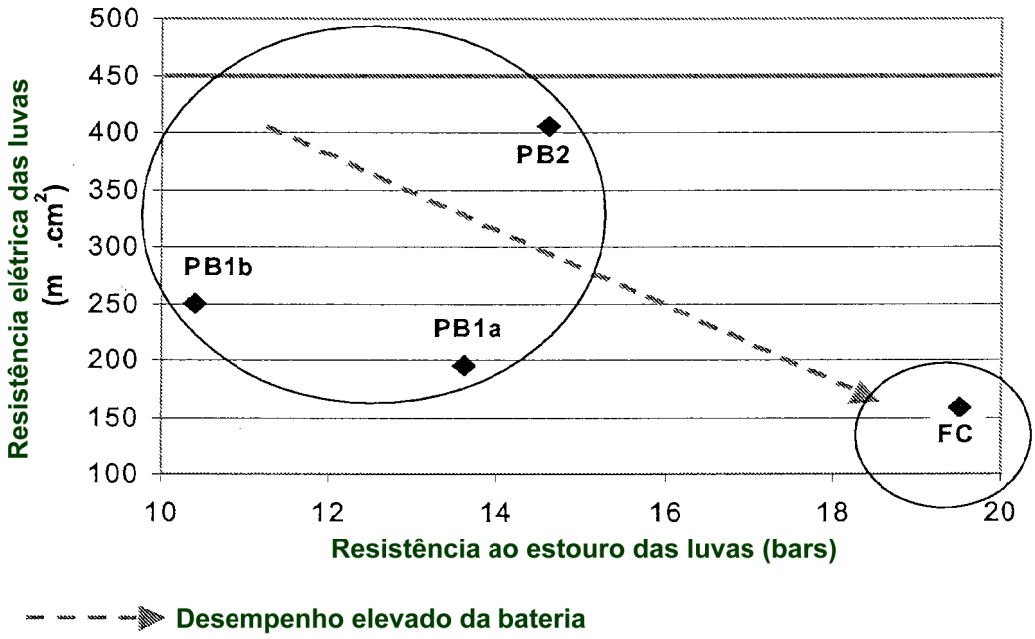

Resistência elétrica das luvas (m .cm²)
500
450
400
350
300
250
200
150
100
PB2
PB1b
PB1a
FC
10
12
14
16
18
20
Resistência ao estouro das luvas (bars)
Desempenho elevado da bateria

FIG.1

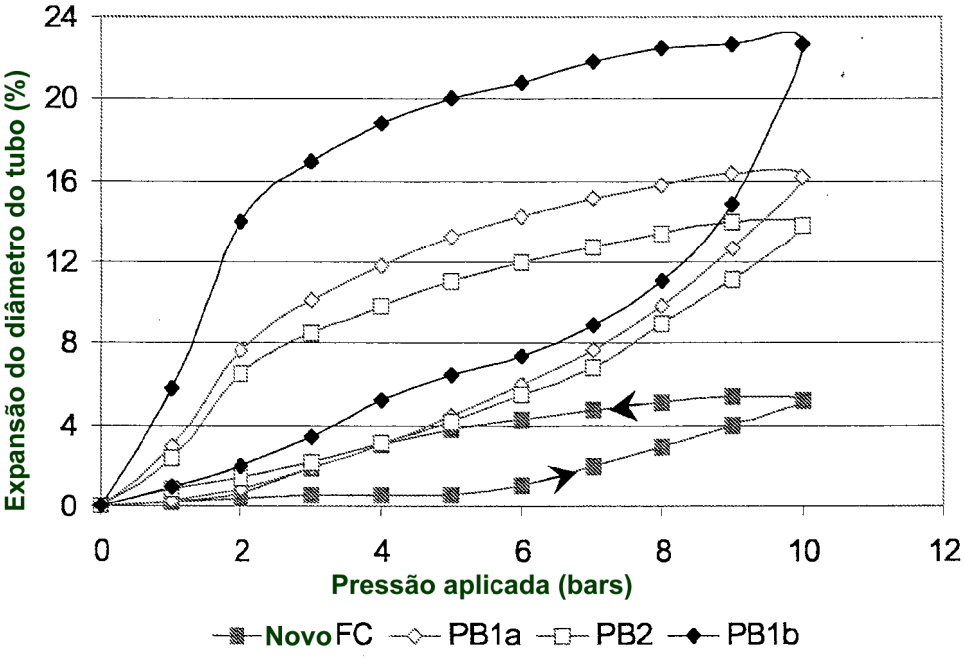

Expansão do diâmetro do tubo (%)
24
20
16
12
8
4
0
0
2
4
6
8
10
12
Pressão aplicada (bars)
Novo FC
PB1a
PB2
PB1b

FIG.2

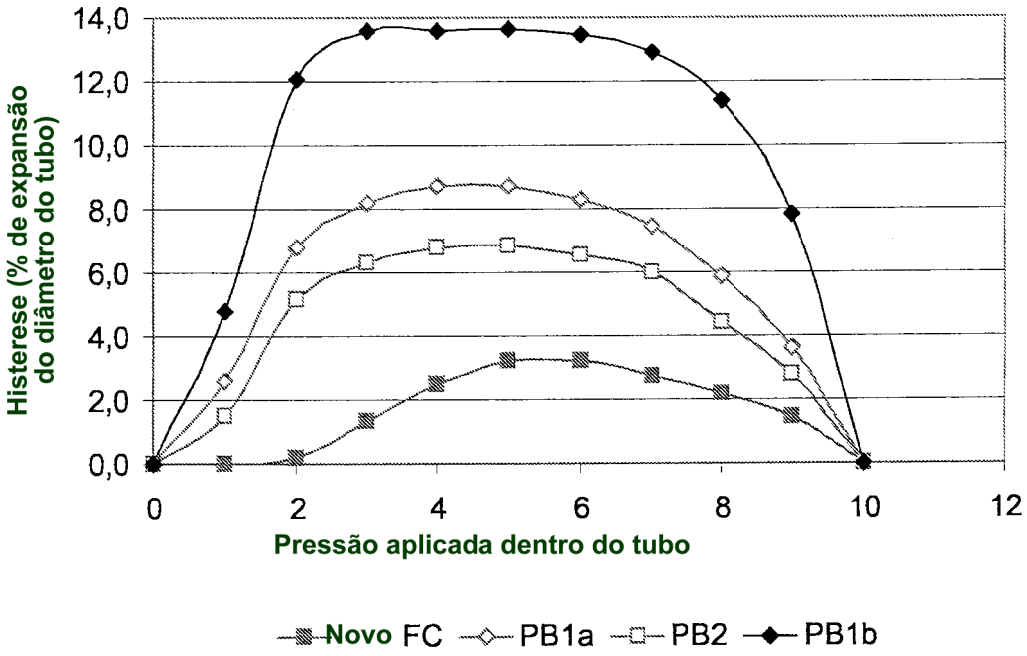

Histerese (% de expansão do diâmetro do tubo)
14,0
12,0
10,0
8,0
6,0
4,0
2,0
0,0
0
2
4
6
8
10
12
Pressão aplicada dentro do tubo
Novo FC
PB1a
PB2
PB1b

FIG.3

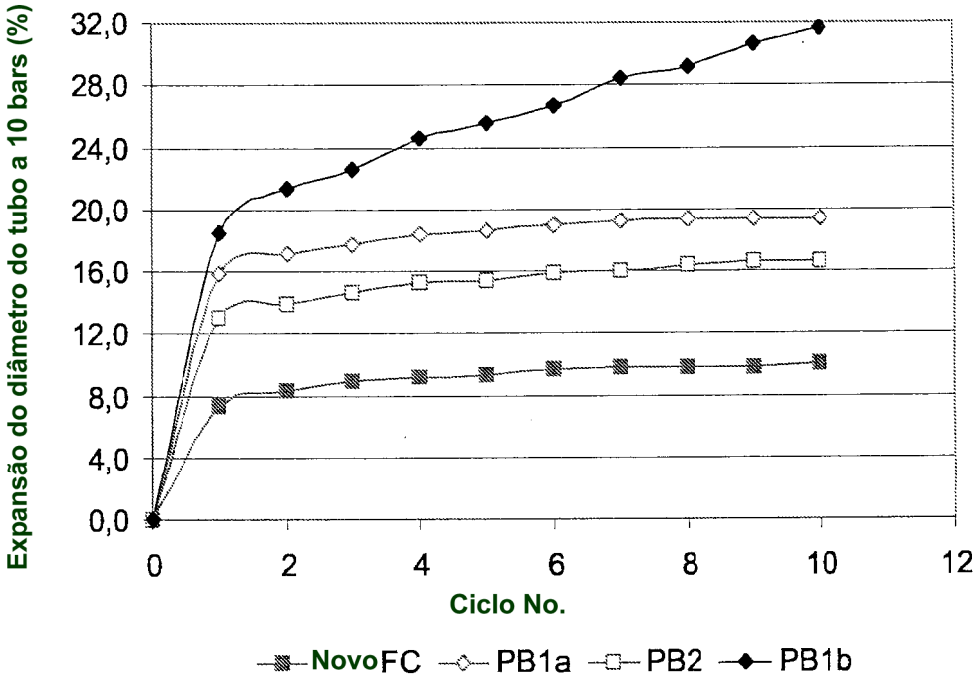

Expansão do diâmetro do tubo a 10 bars (%)
32,0
28,0
24,0
20,0
16,0
12,0
8,0
4,0
0,0
0
2
4
6
8
10
12
Ciclo No.
NovoFC
PB1a
PB2
PB1b

FIG.4

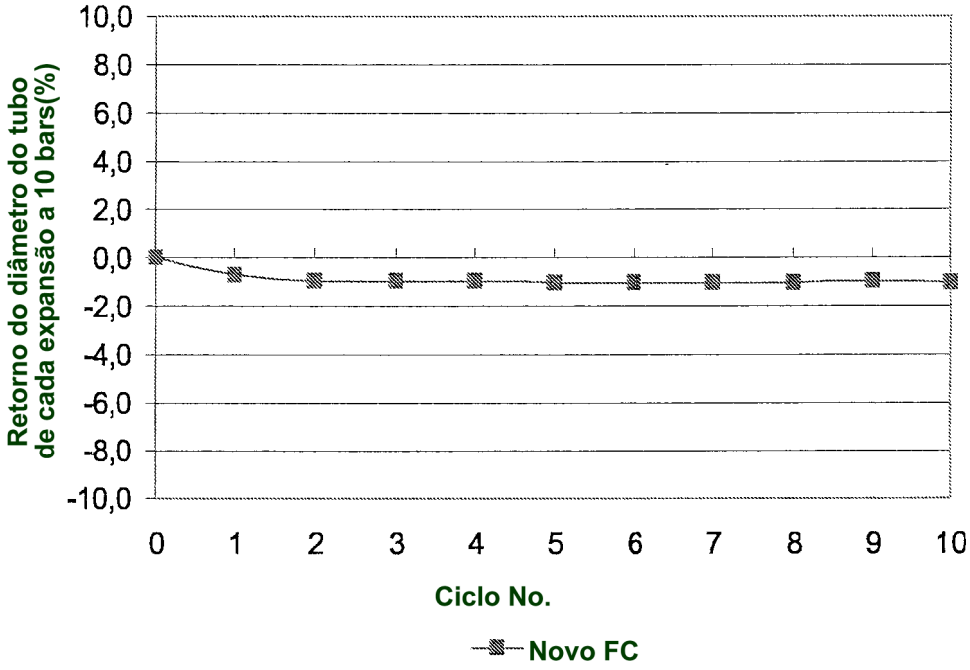

Retorno do diâmetro do tubo de cada expansão a 10 bars(%)
10,0
8,0
6,0
4,0
2,0
0,0
-2,0
-4,0
-6,0
-8,0
-10,0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Ciclo No.
Novo FC

FIG.5