



(11) Numéro du brevet d'invention : **88819**

(12) **BREVET D'INVENTION**

(45) Date de délivrance du brevet d'invention : **30.03.1998**

(51) Int. Cl.: H01M2/18, H01M2/16

(22) Date de dépôt : **30.09.1996**

(54) **SEPARATEUR ABSORBANT POUR ACCUMULATEURS ELECTRIQUES AU
PLOMB-ACIDE REGULES PAR UNE VANNE**

(73) Titulaire : **AMER-SIL S.A.,
ZONE INDUSTRIELLE
8287 KEHLEN (LU)**

(72) Inventeur : **FERREIRA, ANTONIO L. DE M.
460, ROUTE DE LONGWY
1940 LUXEMBOURG (LU)**

(74) Mandataire : **Office de Brevets Ernest T. Freylinger
ERNEST T. FREYLINGER, ARMAND SCHMITT, PIERRE KIHN, JEAN
BEISSEL
BP-48
8001 STRASSEN (LU)**

Brevet N°

88819

du 30.09.1996

Titre délivré

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre de l'Économie
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La Société dite: AMER-SIL S.A., Zone Industrielle (1)
L-8287 KEHLEN (LU) (2)

Représentée par: MM. Ernest T. Freylinger, Armand Schmitt,
Pierre Kihn et/ou Jean Beissel, Office de Brevets ERNEST T. (3)
FREYLINGER, 321 rte d'Arlon, B.P. 48, L-8001 Strassen (LU)

dépose(nt) ce trente septembre milneuf cent quatre-vingt-seize (4)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant: (5)
"Séparateur absorbant pour accumulateurs électriques au
plomb-acide régulés par une vanne"

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. 3 (trois) planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 30.09.1996 ;

5. la délégation de pouvoir, datée de Kehlen le 30.09.1996 ;

6. le document d'ayant cause (autorisation) du ;

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)
Antonio L. de M. Ferreira
460 route de Longwy, L-1940 Luxembourg (LU)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)
déposée(s) en (8)

le (9)

sous le N° (10)

au nom de (11)

élit(élistent) domicile pour lui(eux) et, si désigné, pour son(leur) mandataire, à Luxembourg (12)
321 route d'Arlon, B.P. 48, L-8001 Strassen/Luxembourg

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmen- (13)
tionnées, avec ajournement de la délivrance et de la publication à 18 (dix-huit) mois.

Un des ~~XXXXXXX~~ / mandataire(s): (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie, Service de la Propriété
Intellectuelle à Luxembourg le 30 septembre 1996

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie,

p.d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68089

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DÉPOSÉ: (1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal" ou la demande de brevet principal No ... du ... "ou" Demande d'engagement de la procédure nationale de délivrance d'un brevet luxembourgeois sur le fondement de la demande internationale déposée le ... (No ...) et publiée le ... (No ...); (2) inscrire le nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire le nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle ou avocat, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par ... agissant en qualité de mandataire"; (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication" (voir) désignation séparée (suiuiva)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile réel ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

H01 M 2/18
H01 M 2/16

REVENDEICATION DE LA PRIORITE
de la demande de brevet

Aux

Du

No.

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : AMER-SIL S.A.
Zone Industrielle
L-8287 KEHLEN (LU)

pour : "Séparateur absorbant pour accumulateurs électriques au plomb-acide
régulés par une vanne"

SEPARATEUR ABSORBANT POUR ACCUMULATEURS ELECTRIQUES AU PLOMB-ACIDE REGULES PAR UNE VANNE

La présente invention concerne des séparateurs absorbants pour des batteries au plomb-acide régulées par une vanne.

5 Les accumulateurs électriques au plomb-acide sont utilisés pour emmagasiner l'énergie électrique sous forme chimique.

Ce type d'accumulateur peut être chargé et déchargé plusieurs fois, certains accumulateurs peuvent livrer plusieurs centaines ou même milliers de cycles de charge - décharge avant que la quantité d'énergie électrique fournie
10 lors de la décharge soit trop basse. Normalement ce seuil de performance électrique se situe à 80% de la capacité nominale de l'accumulateur.

L'entretien d'un accumulateur électrique au plomb-acide classique consiste à remplacer l'eau qui est perdue par électrolyse et évaporation notamment pendant le cycle de recharge.

15 Pour éliminer cet entretien, on a développé l'accumulateur régulé par une vanne qui est aussi connu sous le nom d'accumulateur à recombinaison des gaz. Ce type d'accumulateur réussit à réduire considérablement les pertes d'eau et ceci grâce à la recombinaison de l'oxygène qui se fait dans l'accumulateur vers la fin du cycle de recharge.

20 L'oxygène est formé par électrolyse de l'eau vers la fin de la recharge sur les plaques positives. Ce gaz remplit l'accumulateur et migre vers les plaques négatives. L'oxygène est réduit sur la surface de celles-ci et est ensuite incorporé dans l'électrolyte par une série de réactions électrochimiques.

La réduction de l'oxygène est possible parce que l'accumulateur est muni
25 d'une vanne qui empêche l'oxygène de s'échapper de l'accumulateur et qui maintient une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique à l'intérieur de l'accumulateur. Cette surpression à l'intérieur de l'accumulateur empêche les gaz atmosphériques d'entrer dans l'accumulateur .

Les accumulateurs régulés par une vanne comprennent des séparateurs flexibles et poreux qui sont placés entre des plaques de polarité opposée. Les séparateurs absorbent et retiennent l'électrolyte liquide acide afin que substantiellement tout l'électrolyte soit absorbé dans les pores des séparateurs et que seulement un film très mince d'électrolyte soit présent sur les plaques des accumulateurs. Les séparateurs retiennent l'électrolyte à proximité des plaques indépendamment de la position de l'accumulateur.

Le taux de saturation des pores du séparateur absorbant par l'électrolyte ne doit pas excéder 95% puisqu'il faut des espaces libres pour que l'oxygène puisse traverser le séparateur en allant des plaques positives vers les plaques négatives.

Les séparateurs absorbants jouent un rôle très important dans le recyclage d'oxygène puisqu'en immobilisant l'électrolyte dans leurs pores, ils permettent l'accès de l'oxygène aux surfaces des plaques négatives où ce gaz est réduit par des réactions électrochimiques.

Traditionnellement, le séparateur absorbant est mince et flexible, résistant aux électrolytes et constitué essentiellement d'un non-tissé en fibres ayant une certaine capacité pour retenir l'électrolyte. Ces fibres sont mouillables rapidement et complètement avec un électrolyte acide aqueux.

Différents mélanges de fibres ont été utilisés dans le passé comme p.ex. des mélanges de fibres de verre grossières et de fibres de verre fines avec ou sans fibres organiques. Les fibres sont utilisées en de telles proportions qu'elles retiennent une quantité suffisante d'électrolytes. Ainsi, le brevet US 4,465,748 décrit des séparateurs en fibres de verre comprenant entre 5 et 35 % en poids de fibres de verre de moins de 1 micron de diamètre, le restant des fibres ayant des diamètres supérieurs.

Le but de la présente invention est de proposer un séparateur pour batteries présentant des pores plus fines.

A cet effet, l'invention propose un séparateur absorbant pour accumulateurs au plomb-acide régulés par une vanne, caractérisé en ce qu'il

comprend deux couches distinctes superposées, une première couche comprenant essentiellement des fibres d'un diamètre moyen inférieur à 1 micron et une deuxième couche comprenant essentiellement des fibres d'un diamètre moyen supérieur à 1 micron.

5 Un des avantages d'un tel séparateur pour accumulateurs est qu'il présente des pores plus fines que les séparateurs traditionnels monocouches comprenant des proportions de fibres fines et grossières comparables.

Un autre avantage d'un tel séparateur dont la taille des pores est plus petite que dans les séparateurs traditionnels monocouches, est la hauteur
10 d'absorption de l'électrolyte. Celui-ci monte beaucoup plus haut dans les séparateurs comprenant deux couches que dans les séparateurs monocouches traditionnels.

De plus, la taille réduite des pores empêche plus efficacement la formation de dendrites qui conduisent à des courts-circuits entre les plaques
15 positives et négatives de l'accumulateur.

Un autre avantage d'un tel séparateur absorbant est qu'il présente une résistance aux forces de traction plus élevée que celle des séparateurs monocouches traditionnels en fibres de verre avec le même taux de fibres fines et grossières.

20 Les séparateurs comprennent des fibres non tissées qui sont inertes vis-à-vis de l'électrolyte aqueux utilisé dans l'accumulateur au plomb-acide. Les deux couches superposées du séparateur sont reliées entre elles uniquement à cause de l'enchevêtrement des fibres des différentes couches.

Selon un premier mode de réalisation avantageux, la première couche du
25 séparateur comprend plus de 50% de fibres de verre d'un diamètre moyen inférieur à 1 micron. De manière préférée, la première couche du séparateur comprend plus de 90% de fibres de verre d'un diamètre moyen inférieur à 1 micron.

Les fibres de la première couche ont, de préférence, un diamètre moyen supérieur à 0,4 microns.

Avantageusement, l'épaisseur de la première couche est comprise entre 20 et 50% de l'épaisseur totale du séparateur. Le rapport pondéral entre les fibres fines et les fibres grossières peut varier entre 20 et 50% du poids total du séparateur.

La deuxième couche comprend, de préférence, plus de 50% de fibres de verre d'un diamètre moyen supérieur à 1 micron. De manière préférée, la deuxième couche du séparateur comprend plus de 90% de fibres de verre d'un diamètre moyen supérieur à 1 micron.

Dans une réalisation préférée de l'invention, ladite deuxième couche comprend en outre des fibres de verre ayant un diamètre moyen de > 5 microns.

Dans une autre exécution avantageuse, une des deux couches comprend des fibres organiques. Ces fibres organiques sont, de préférence, des fibres en résine de polyester enrobées de polyéthylène .

Selon un autre aspect de la présente invention , on propose également un procédé de fabrication d'un séparateur absorbant pour accumulateurs au plomb-acide régulés par une vanne dans lequel on dépose une première couche comprenant essentiellement des fibres d'un diamètre moyen inférieur à 1 micron sur un support et ensuite une deuxième couche comprenant essentiellement des fibres d'un diamètre moyen supérieur à 1 micron sur ladite première couche et en ce que l'on comprime les couches de façon à ce qu'elles restent liées l'une à l'autre.

On dépose de préférence successivement les fibres mélangées à de l'eau sur un tapis perméable à l'eau. Après avoir déposé la deuxième couche de fibres, le séparateur est comprimé de façon à lier les couches superposées, et il est ensuite séché.

D'autres caractéristiques de l'invention sont décrites, à titre non limitatif, dans les exemples et en relation avec les figures dans lesquelles :

la Fig. 1 montre un graphique sur lequel la taille des pores est reprise en fonction du contenu en fibres fines d'un séparateur en deux couches (courbes 5 A1, A2, A3) et d'un séparateur monocouche traditionnel (courbes B1, B2, B3),

la Fig. 2 montre sur un graphique une comparaison de la résistance à la rupture en fonction du contenu en fibres fines d'un séparateur en deux couches (courbe A) et d'un séparateur monocouche traditionnel (courbe B),

la Fig. 3 est un graphique qui représente la hauteur d'ascension d'acide 10 sulfurique dans différents séparateurs absorbants.

Une étude a été réalisée pour déterminer l'influence du rapport pondéral entre les microfibrilles et les macrofibrilles dans des séparateurs mono- et bicouches. Dans les séparateurs monocouches traditionnels, les micro- et macrofibrilles sont mélangées avant d'être transformées en séparateurs 15 monocouches, tandis que les séparateurs comportant deux couches superposées comprennent une première couche composée essentiellement de fibres fines non tissées et une seconde couche qui ne comporte que des fibres plus grossières non tissées. Les deux couches sont maintenues ensemble par les forces de frottement des fibres les unes sur les autres.

20 A épaisseur et à poids par unité de surface comparables, les séparateurs comportant deux couches présentent une résistance à la rupture par traction nettement supérieure à celle des séparateurs simples. Le fait de ne pas mélanger les fibres fines aux fibres grossières est à l'origine de la résistance plus élevée à la traction.

25 La taille - mesurée à l'aide d'un poromètre Coulter- des pores des séparateurs comprenant deux couches est nettement inférieure à celle des séparateurs ne comprenant qu'une seule couche. Le poromètre Coulter est employé dans l'industrie du papier et des filtres et mesure les pores d'une feuille poreuse en passant un courant d'air à une vitesse déterminée à travers 30 l'échantillon.

Les séparateurs utilisés dans cette étude comparative ont été fabriqués avec le même type de fibres de verre, à savoir E608 de Evanite Fiber Corp. en tant que fibres fines et E 610 du même producteur en tant que fibres grossières.

- 5 Tableau 1: Comparaison entre séparateurs absorbants comprenant une couche, respectivement deux couches.

Rapport entre fibres fines et fibres grossières (%)	Poids (g/m ²)	Épaisseur à 10 kPa (mm)	Résistance à la rupture par traction (N/cm ²)	Taille des pores (µm)		
				Max.	Moy.	Min.
Feuilles en couche simple						
17/83	287	2.29	8.91	15.01	6.92	3.80
25/75	284	2.25	11.52	12.73	5.81	3.12
33/67	291	2.29	13.12	10.03	4.77	2.39
42/58	286	2.20	13.93	9.0	4.19	2.10
50/50	294	2.40	15.39	8.19	3.99	2.30
100% fines	298	2.78	12.21	1.40	5.09	2.57
100% grossières	285	2.25	5.33	22.70	10.44	5.53
Feuilles en double couche						
17/83	284	2.23	11.21	6.80	3.55	2.26
25/75	285	2.12	15.84	5.97	3.24	2.26
33/67	281	2.08	17.54	5.63	2.96	1.84
42/58	271	1.97	18.33	5.21	2.77	1.89
50/50	282	1.99	19.10	5.00	2.53	1.76

L'influence de la taille des pores sur la hauteur d'ascension capillaire a été testée et les résultats sont repris dans le tableau 2 et la Fig. 3.

- 10 Les séparateurs absorbants monocouches et bicouches ont des comportements très différents en relation avec l'ascension capillaire de l'acide.

Quatre bandes de séparateurs absorbants de 1200 mm de long ont été découpées à une largeur de 50 mm. Les bandes présentent une épaisseur de 1,6 mm qui a été déterminée sous une pression de 10 kPa.

- 15 Les bandes ont été suspendues au dessus d'un bac contenant de l'acide sulfurique ayant une densité de 1,280 kg/l. Deux des bandes ont été comprimées entre deux feuilles pleines de plexiglas avec une force de 10 kPa.

Le comportement de la capillarité du séparateur absorbant bicouche est indiqué par les courbes A1 (séparateur non comprimé) et A2, (séparateur comprimé à 10 kPa).

La situation du séparateur monocouche est montrée par les courbes B1 et B2, respectivement non comprimée et comprimée.

Pour le même taux de fibres fines (1/3 fines et 2/3 grossières) le séparateur bicouche permet une hauteur de l'ascension de l'acide nettement plus importante, une augmentation de plus de 50% quoique le volume total d'acide absorbé reste essentiellement le même.

La capillarité accrue du séparateur bicouche représente un avantage potentiel pour le rendement de la batterie.

Tableau 2: Comparaison de la hauteur d'absorption d'acide sulfurique entre séparateurs absorbants comprenant une couche, respectivement deux couches.

Hauteur de l'ascension capillaire de l'acide (mm)	Poids de l'acide retenu dans le séparateur bicouche Aucune compression (g) A1	Poids de l'acide retenu dans le séparateur monocouche Aucune compression (g) B1	Poids de l'acide retenu dans le séparateur bicouche Compression à 10 kPa (g) A2	Poids de l'acide retenu dans le séparateur monocouche Compression à 10 kPa (g) B2
0	0	0	0	0
5	3.42	3.28	4.84	5.0
10	6.22	6.15	9.55	9.35
15	8.77	8.87	14.17	13.75
20	11.11	11.47	18.60	18.04
25	13.05	13.75	21.95	22.21
30	14.13	15.97	24.80	26.27
35	15.01	17.84	26.45	30.19
40	15.82	19.52	28.99	33.86
45	16.63	20.80	30.50	36.52
50	17.40	21.69	31.97	38.53
55	18.15	22.26	33.41	40.23
60	18.90	22.45	34.84	41.35
65	19.57		36.28	41.67

70	20.14		37.57	41.68
75	20.60		38.83	
80	20.87		40.05	
85	21.04		41.02	
90	21.15		41.68	
95	21.24		42.00	
100	21.26		42.19	
105			42.42	
110				
115				
120				
Poids total	21.26 g	22.45 g	42.45 g	41.68 g

REVENDICATIONS

1. Séparateur absorbant pour accumulateurs au plomb-acide régulés par une vanne, caractérisé en ce qu'il comprend deux couches distinctes superposées, une première couche comprenant essentiellement des fibres d'un diamètre moyen inférieur à 1 micron et une deuxième couche comprenant essentiellement des fibres d'un diamètre moyen supérieur à 1 micron.
5
2. Séparateur selon la revendication 1 caractérisé en ce que la première couche comprend plus de 50% de fibres de verre d'un diamètre moyen inférieur à 1 micron.
10
3. Séparateur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les fibres de verre de la première couche ont un diamètre moyen supérieur à 0,4 microns.
4. Séparateur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'épaisseur de la première couche est comprise entre 20 et 50% de l'épaisseur totale du séparateur.
15
5. Séparateur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la deuxième couche comprend plus de 50% des fibres de verre d'un diamètre moyen supérieur à 1 micron.
6. Séparateur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite deuxième couche comprend en outre des fibres de verre ayant un diamètre moyen de > 5 microns.
20
7. Séparateur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'une des deux couches comprend des fibres organiques.
25
8. Séparateur selon la revendication 4 caractérisé en ce que les fibres organiques sont des fibres en polyester enrobées de polyéthylène.
9. Procédé de fabrication d'un séparateur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on dépose une

première couche comprenant essentiellement des fibres d'un diamètre moyen inférieur à 1 micron sur un support et que l'on dépose ensuite une deuxième couche comprenant essentiellement des fibres d'un diamètre moyen supérieur à 1 micron sur ladite première couche et en ce que l'on comprime les couches de façon à ce qu'elles restent liées l'une à l'autre.

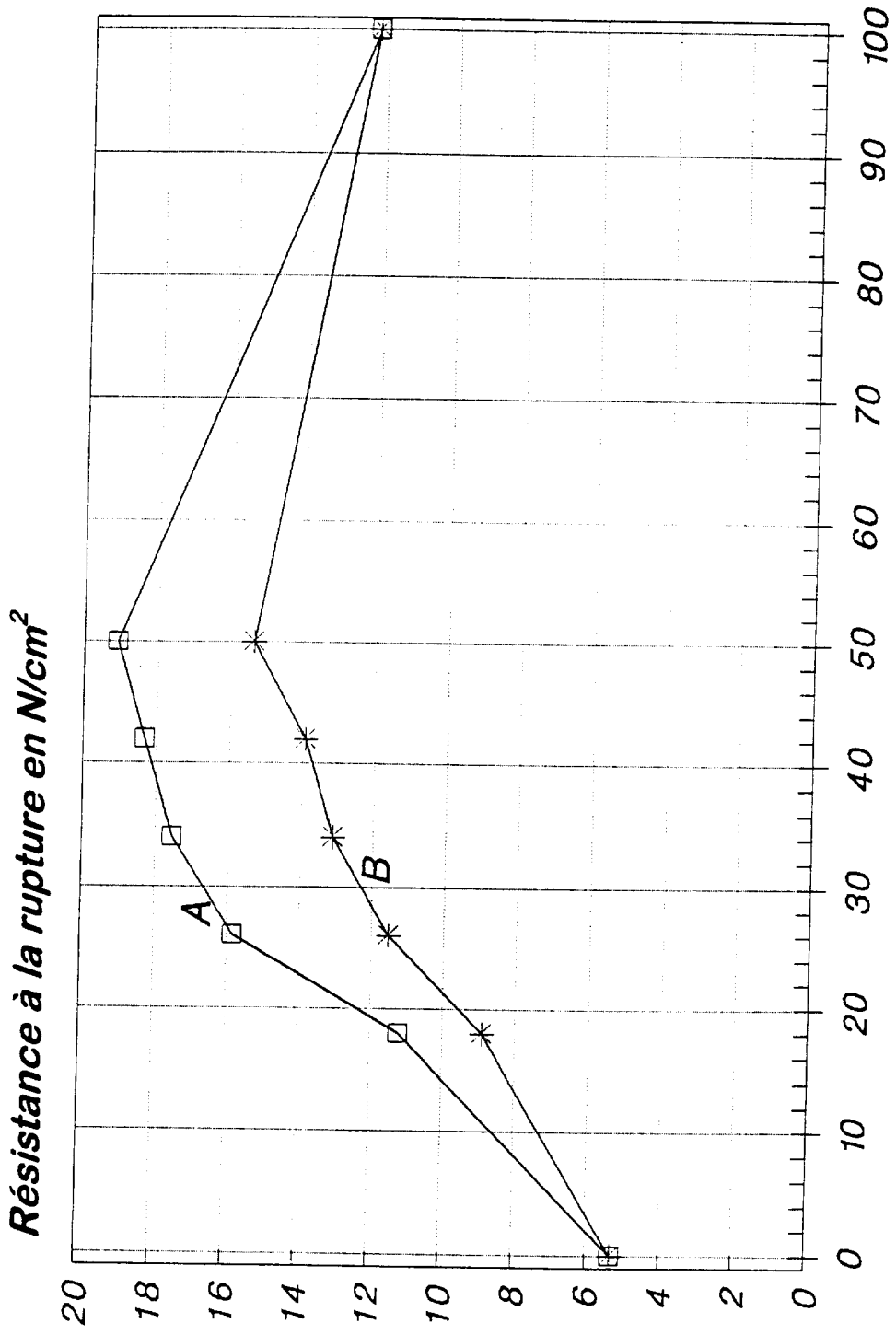


Fig. 1 *CONTENU EN FIBRES FINES (%)*

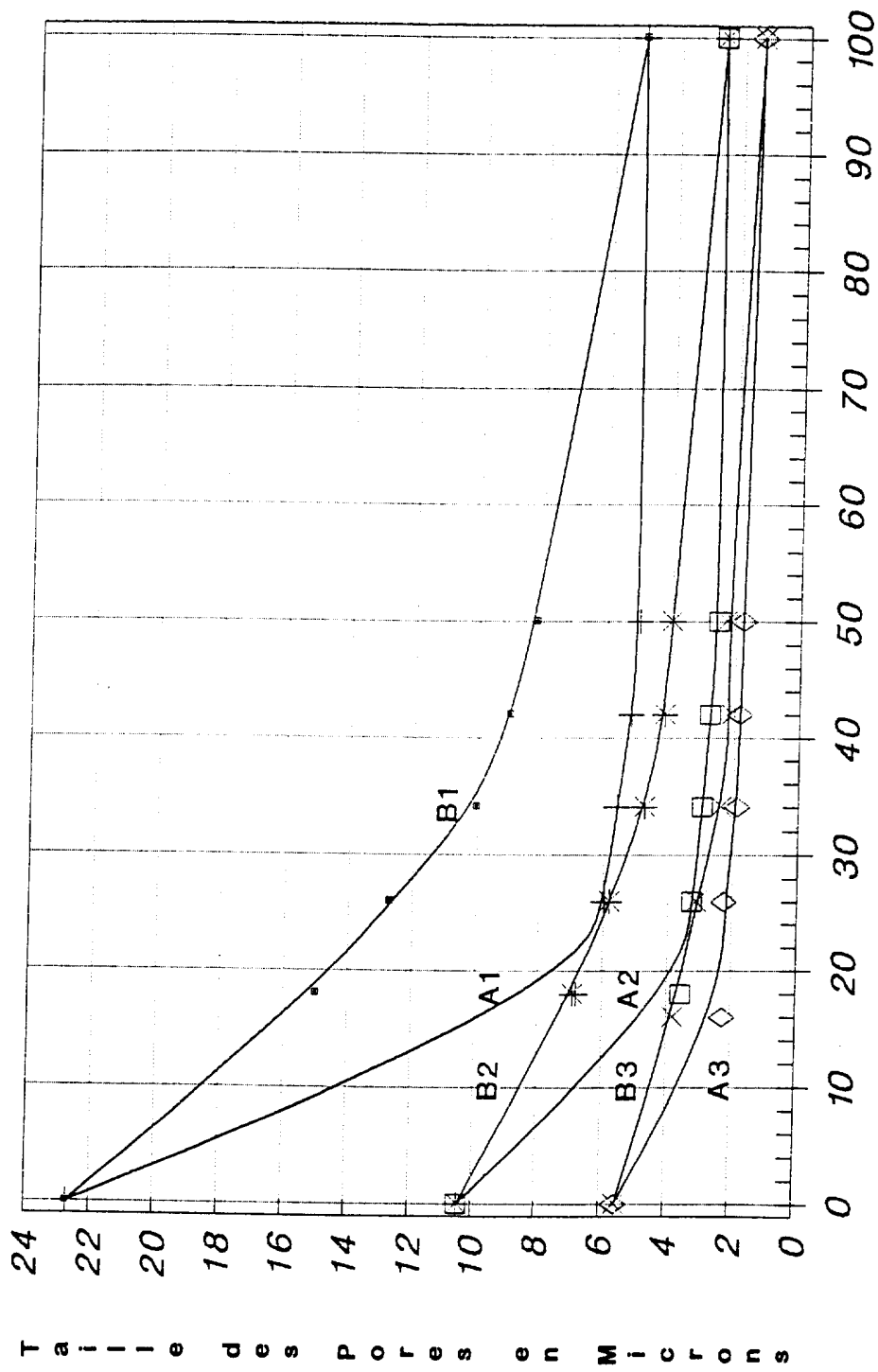


Fig. 2 *CONTENU EN FIBRES FINES (%)*

Poids de l'acide en grammes

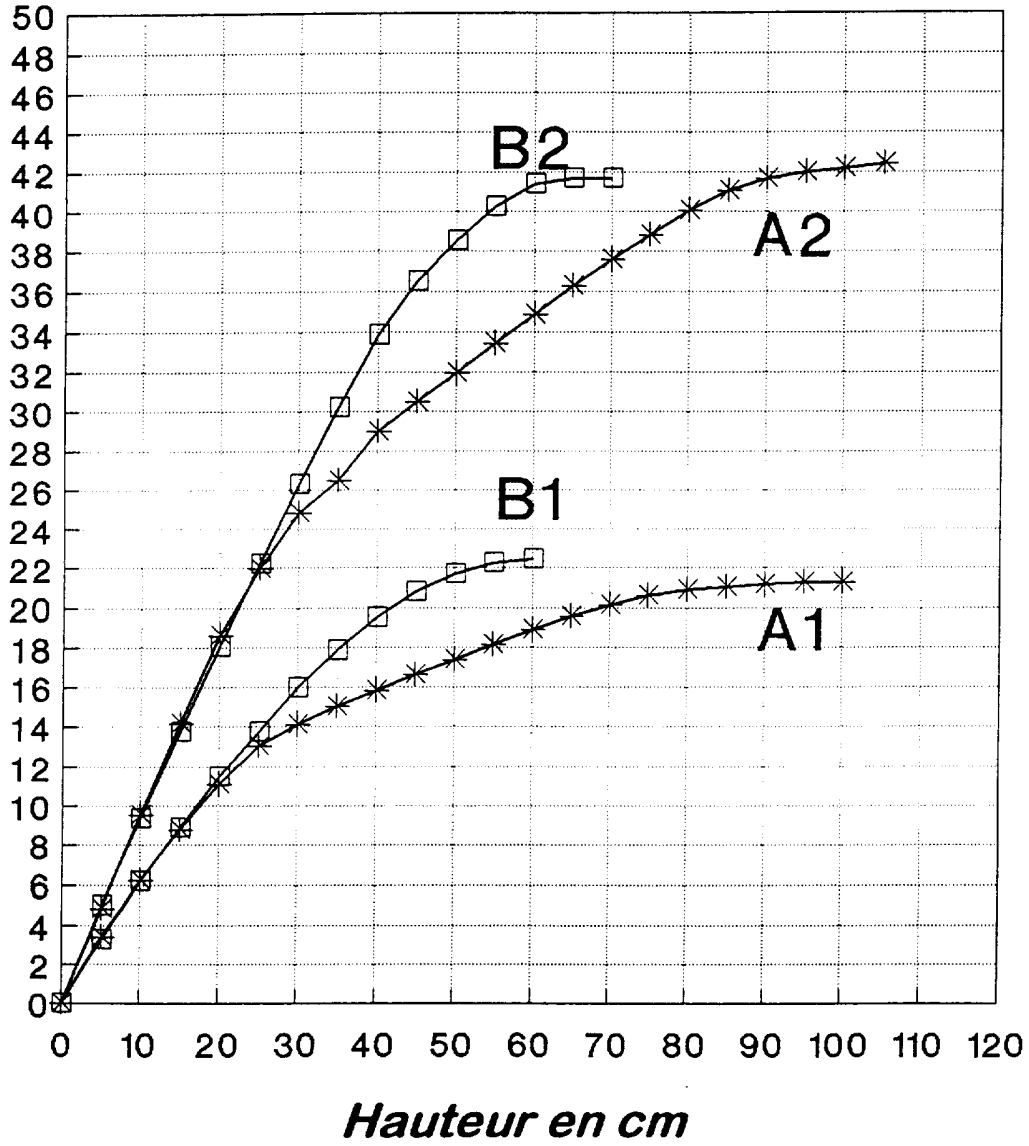


Fig. 3