

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 861 975**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2015 PCT/US2015/036141**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15195742**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2015 E 15745271 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2021 EP 3158601**

54 Título: **Esterilla de pegado que reduce la pérdida de agua para baterías de plomo-ácido**

30 Prioridad:

17.06.2014 US 201462013099 P

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

06.10.2021

73 Titular/es:

**OCV INTELLECTUAL CAPITAL, LLC (100.0%)
One Owens Corning Parkway
Toledo, OH 43659, US**

72 Inventor/es:

HUSKEN, ROBERT

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 861 975 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

Esterilla de pegado que reduce la pérdida de agua para baterías de plomo-ácido

5 **Campo**

Los conceptos generales de la invención se refieren a baterías de plomo-ácido y, más concretamente, a la incorporación de química activa para abordar la pérdida de agua en las baterías de plomo-ácido.

10 **Antecedentes**

Las baterías de plomo-ácido se encuentran entre las baterías recargables más utilizadas debido a su capacidad para suministrar altas corrientes, mientras que tienen un coste de producción relativamente bajo. Las baterías de plomo-ácido se utilizan principalmente en el sector de arranque, iluminación e ignición de automóviles (SLI) y en otros sectores industriales debido a su alta capacidad de descarga. Las baterías de plomo-ácido convencionales incluyen un electrodo positivo (placa de PbO_2) y un electrodo negativo (placa esponjosa de Pb) sumergido en un electrolito de ácido sulfúrico. Se puede disponer un separador entre las placas positiva y negativa. Los separadores funcionan no solo para proporcionar una separación mecánica entre las placas positiva y negativa, sino también para evitar cortocircuitos entre los electrodos y permitir la conducción iónica. Hay muchas formas diferentes de electrodos. En algunos casos, los electrodos consisten en placas de plomo o aleación de plomo que tienen una estructura similar a una rejilla. Se utiliza una pasta de material activo que consiste en óxidos de plomo y ácido sulfúrico para rellenar los orificios en la rejilla de la placa positiva. La pasta de material activo es porosa, lo que permite que el ácido reaccione con el plomo dentro de la placa, lo que aumenta el área de superficie de los electrodos. La pasta se seca y los electrodos positivo y negativo se activan mediante un proceso electroquímico.

25 Durante la descarga, el dióxido de plomo y el plomo reaccionan con el electrolito de ácido sulfúrico para crear sulfato de plomo, agua y energía. Cuando la batería está cargada, el ciclo se invierte y el sulfato de plomo y el agua se convierten electroquímicamente en plomo, óxido de plomo y ácido sulfúrico mediante una fuente de carga eléctrica externa. Si se suministra corriente a la batería más rápido de lo que se puede convertir el sulfato de plomo, comienza un fenómeno llamado "gasificación" antes de que se convierta todo el sulfato de plomo, es decir, antes de que la batería esté completamente cargada. La gasificación consiste en una reacción secundaria que disocia el agua en hidrógeno y oxígeno y los libera a la atmósfera. La formación de gases se produce especialmente durante una carga excesiva. Esta formación de gases provoca la pérdida de agua, lo que puede provocar un eventual secado y una disminución de la capacidad. Por lo tanto, las baterías de plomo-ácido convencionales deben reponerse con agua periódicamente.

35 El documento US 2012/121795 A1 describe composiciones que incluyen fibras de vidrio con un alto porcentaje atómico superficial de oxígeno unido al silicio en donde las fibras forman al menos parte de un separador de batería u otro componente de batería.

40 **Compendio**

Varios aspectos de los conceptos generales de la invención se refieren a una esterilla de fibra no tejida para baterías de plomo-ácido. La esterilla incluye una pluralidad de fibras recubiertas con una composición de apresto, una composición aglutinante y uno o más aditivos incluidos en al menos una de la composición de apresto y la composición aglutinante, en donde dichos aditivos reducen la pérdida de agua en baterías de plomo-ácido.

50 En algunas realizaciones ilustrativas, la composición aglutinante es un aglutinante acrílico, un aglutinante de estireno-acrilonitrilo, un aglutinante de caucho de estireno-butadieno, un aglutinante de urea-formaldehído, un aglutinante epoxídico, un aglutinante de poliuretano, un aglutinante fenólico, un aglutinante de poliéster o una mezcla de los mismos.

Los aditivos incluyen uno o más aditivos de caucho, derivados de caucho, aldehído, derivados de aldehído, sales metálicas, productos etoxilados de alcoholes grasos (alcoholes alcoxilados con grupo OH terminal), copolímeros en bloques de óxido de etileno-propileno, ésteres sulfato (alquilsulfatos y alquiletersulfatos), ésteres sulfonato (alquil y olefinosulfonatos), ésteres fosfato, sulfosuccinatos, ácido poli(acrílico), ácido poli(aspártico), ácido perfluoroalquilsulfónico, poli(alcohol vinílico), lignina, derivados de lignina, resina de fenol formaldehído, celulosa y harina de madera.

60 Varios aspectos de los conceptos generales de la invención se refieren a una batería de plomo-ácido que incluye al menos un electrodo positivo y al menos un electrodo negativo, ambos sumergidos dentro de un electrolito, y al menos una esterilla de fibra no tejida cubriendo al menos parcialmente una superficie de al menos uno de los electrodos positivo y negativo. La esterilla de fibra no tejida puede incluir una pluralidad de fibras de vidrio recubiertas con una composición de apresto, una composición aglutinante y uno o más aditivos, en donde dichos aditivos reducen la pérdida de agua en la batería de plomo-ácido.

Otros aspectos adicionales de los conceptos generales de la invención se refieren a un método de formar una esterilla de pegado de fibras no tejidas para su uso en una batería de plomo-ácido. El método incluye dispersar una pluralidad de fibras de vidrio en una lechada acuosa, recubriéndose las fibras con una composición de apresto. A continuación, el aglutinante se puede aplicar sobre la lechada depositada, después de lo cual se calienta la lechada recubierta de aglutinante, curando así dicho aglutinante y formando una esterilla de fibras no tejidas. En algunas realizaciones ilustrativas, la esterilla no tejida incluye uno o más aditivos incluidos en al menos uno de la composición de apresto y el aglutinante.

Las características y ventajas adicionales se expondrán en parte en la descripción que sigue, y en parte pueden resultar evidentes a partir de la descripción, o se pueden aprender mediante la práctica de las realizaciones ilustrativas descritas en la presente memoria. Los objetos y ventajas de las realizaciones ilustrativas descritas en la presente memoria se realizarán y alcanzarán por medio de los elementos y combinaciones señalados concretamente en las reivindicaciones adjuntas. Se debe entender que tanto el resumen anterior como la siguiente descripción detallada son únicamente ilustrativos y explicativos y no son restrictivos de los conceptos generales de la invención que se describen en la presente memoria o se reivindican de otro modo.

Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones ilustrativas de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción más concreta de ciertas realizaciones ilustrativas de la invención que se proporcionan a continuación y como se ilustra en los dibujos adjuntos.

La Figura 1 ilustra un gráfico de voltamograma producido a partir de un electrolito ácido puro y un electrodo de trabajo de Pb puro.

La Figura 2 ilustra un voltamograma del desplazamiento de potencial que se produce cuando se extraen los aditivos de una esterilla no tejida a través del electrolito ácido.

La Figura 3 ilustra gráficamente la resistencia eléctrica normalizada por encima de un espesor de 0,10 mm para esterillas de fibras no tejidas ilustrativas preparadas de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada

A continuación, se describirán con más detalle varias realizaciones ilustrativas, con referencia ocasional a los dibujos adjuntos. Sin embargo, estas realizaciones ilustrativas pueden realizarse de diferentes formas y no se debe interpretar que se limitan a las descripciones expuestas en la presente memoria. Más bien, estas realizaciones ilustrativas se proporcionan para que esta descripción sea minuciosa y completa, y transmita los conceptos generales de la invención a los expertos en la técnica.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la presente memoria tienen el mismo significado que el que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenecen estas realizaciones ilustrativas. La terminología utilizada en la descripción de la presente memoria tiene el propósito de describir únicamente realizaciones ilustrativas concretas y no se pretende que sea una limitación de las realizaciones ilustrativas.

Como se emplea en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, se pretende que las formas singulares "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyan las formas plurales también, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

A menos que se indique lo contrario, se debe entender que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc. utilizados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se buscan obtener mediante las presentes realizaciones ilustrativas. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse a la luz del número de dígitos significativos y los métodos de redondeo ordinarios.

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de las realizaciones ilustrativas son aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos son referidos con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación típica encontrada en sus respectivas mediciones de prueba. Cada intervalo numérico proporcionado a lo largo de esta memoria descriptiva y de las reivindicaciones incluirá cada intervalo numérico más estrecho que se encuentre dentro de un intervalo numérico más amplio, como si tales intervalos numéricos más estrechos estuvieran todos expresamente escritos en la presente memoria.

Los conceptos generales de la invención se refieren a una esterilla de fibra no tejida, tal como una esterilla de pegado o una esterilla de retención para baterías de plomo-ácido u otras baterías. La esterilla de fibras no tejidas comprende una pluralidad de fibras de refuerzo combinadas en forma de una lámina. En algunas realizaciones ilustrativas, las fibras de refuerzo se elaboran a partir de vidrio. Sin embargo, las fibras de refuerzo también pueden incluir fibras sintéticas o una combinación de fibras de vidrio y fibras sintéticas. Se pretende que el término fibra sintética, como se emplea en la presente memoria, incluya cualquier fibra sintética que tenga características de refuerzo adecuadas, incluidas fibras preparadas a partir de polímeros adecuados tales como, por ejemplo, poliésteres, poliolefinas, nailon, aramidas, poli (sulfuro de fenileno) y cerámicas no vítreas adecuadas tales como, por ejemplo, carburo de silicio (SiC) y nitruro de boro.

Las fibras de vidrio se pueden formar a partir de cualquier tipo de vidrio adecuado para una aplicación particular y/o especificaciones de producto deseadas, incluidos los vidrios convencionales. Los ejemplos no exclusivos de fibras de vidrio incluyen fibras de vidrio de tipo A, fibras de vidrio de tipo C, fibras de vidrio de tipo G, fibras de vidrio de tipo E, fibras de vidrio de tipo S, fibras de vidrio de tipo E-CR (p. Ej., fibras de vidrio Advantex® comercialmente disponibles de Owens Corning), fibras de vidrio de tipo R, fibras de lana vidrio, fibras de vidrio biosolubles y combinaciones de las mismas, que se pueden utilizar como fibras de refuerzo. En algunas realizaciones ilustrativas, las fibras de vidrio son duraderas en un entorno ácido.

La esterilla de fibra no tejida puede comprender una sola esterilla, o más de una esterilla, por ejemplo, dos, tres, cuatro o cinco esterillas, que se pueden emplear en una sola batería de plomo-ácido. Cada esterilla de fibra no tejida puede comprender una sola capa o puede estar compuesta por más de una capa, p. ej., dos, tres, cuatro o cinco capas. En algunas realizaciones ilustrativas, la esterilla de fibra no tejida comprende una esterilla de pegado de fibra de vidrio no tejida. En algunas realizaciones ilustrativas, la esterilla de fibra no tejida comprende una esterilla de retención de fibra de vidrio no tejida.

En algunas realizaciones ilustrativas, las fibras de vidrio tienen un diámetro que es de al menos 0,2 micrómetros, tal como de aproximadamente 0,2 micrómetros a aproximadamente 30 micrómetros. En algunas realizaciones ilustrativas, las fibras de vidrio tienen un diámetro de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 25 micrómetros, o de aproximadamente 6 micrómetros a aproximadamente 23 micrómetros.

Las fibras de vidrio se pueden formar estirando vidrio fundido en filamentos a través de un casquillo o placa de orificios y aplicando una composición de apresto a los filamentos. La composición de apresto proporciona protección a las fibras contra la abrasión entre filamentos y promueve la compatibilidad entre las fibras de vidrio y la matriz en la que se van a utilizar las fibras de vidrio. Después de que se aplica la composición de pegado, las fibras se pueden juntar en una o más hebras y enrollar en un paquete o, alternativamente, las fibras se pueden cortar mientras están húmedas y recolectar. Las hebras cortadas recolectadas se pueden secar a continuación y, opcionalmente, curar para formar fibras cortadas secas o se pueden empaquetar en su estado húmedo en forma de fibras cortadas húmedas.

En algunas realizaciones ilustrativas, las composiciones de apresto utilizadas para revestir fibras de vidrio son composiciones de base acuosa, tales como suspensiones o emulsiones. La suspensión o la emulsión tienen un contenido de sólidos que puede estar compuesto por uno o más de un formador de película, un agente de acoplamiento, un lubricante y un tensioactivo. Un formador de película puede funcionar para mantener juntos los filamentos individuales para formar fibras y proteger los filamentos del daño causado por la abrasión. Los formadores de película aceptables incluyen, por ejemplo, poli(acetatos de vinilo), poliuretanos, poliolefinas modificadas, poliésteres, epóxidos y mezclas de los mismos. Se puede incluir un agente de acoplamiento en una composición de apresto para mejorar la adherencia de las composiciones de apresto al material de matriz cuando se forma un material compuesto, para mejorar las propiedades del material compuesto. En algunas realizaciones ilustrativas, el agente de acoplamiento es un silano organofuncional.

Se pueden incluir aditivos adicionales en las composiciones de apresto, dependiendo de la aplicación pretendida. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, antiestáticos, agentes humectantes, antioxidantes y modificadores del pH.

La esterilla de fibra de vidrio no tejida se puede producir utilizando hebras de fibra continua o cortada, o una combinación de hebras de fibra continua y cortada. Las hebras de fibra cortada tienen longitudes que pueden variar dependiendo del proceso y/o aplicación en particular. En algunas realizaciones ilustrativas, las fibras cortadas tienen una longitud de aproximadamente 3 a aproximadamente 60 mm.

Las esterillas de fibra de vidrio no tejidas se pueden formar de acuerdo con cualquiera de los métodos conocidos para producir esterillas de fibra de vidrio, tales como, por ejemplo, procesamiento de tendido en seco y procesamiento de tendido en húmedo. En un proceso de tendido en seco, las fibras se cortan y se soplan con aire sobre un transportador y a continuación, se aplica un aglutinante y se seca y/o cura para formar una esterilla. Los procesos de tendido en seco pueden ser concretamente adecuados para la producción de esterillas muy porosas que tienen haces de fibras de vidrio. En un proceso de tendido en húmedo, se proporciona una lechada acuosa

"agua blanca" en la que se dispersan las fibras de vidrio. El agua blanca puede contener dispersantes, modificadores de la viscosidad, agentes antiespumantes u otros agentes químicos. A continuación, la lechada que contiene las fibras de vidrio se deposita sobre un tamiz móvil y de allí se elimina una cantidad sustancial de agua. A continuación, se puede aplicar un aglutinante a las fibras depositadas, después de lo cual se aplica calor para eliminar el agua restante y curar el aglutinante formando así una esterilla de fibra de vidrio no tejida.

El aglutinante puede ser cualquier tipo de composición aglutinante, tal como un aglutinante acrílico, un aglutinante de estireno-acrilonitrilo, un aglutinante de caucho de estireno-butadieno, un aglutinante de urea-formaldehído, un aglutinante epoxídico, un aglutinante de poliuretano, un aglutinante fenólico, un aglutinante de poliéster o una mezcla de los mismos. Los aglutinantes acrílicos ilustrativos pueden incluir, por ejemplo, ácido poli(acrílico), acrilato de etilo, metacrilato, metacrilato de metilo, acrilato de estireno y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones ilustrativas, el aglutinante es un aglutinante acrílico termoendurecible formado por ácido poli(acrílico) y al menos un poliol, tal como, por ejemplo, trietanolamina o glicerina. El aglutinante puede contener opcionalmente uno o más componentes adicionales para mejorar la procesabilidad y/o el rendimiento del producto, tales como tintes, aceites, cargas, colorantes, estabilizadores UV, agentes de acoplamiento (p. ej., aminosilanos), lubricantes, agentes humectantes, tensioactivos y/o agentes antiestáticos.

En algunas realizaciones ilustrativas, el aglutinante comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 por ciento en peso del peso seco total de la esterilla de fibra de vidrio. En otras realizaciones ilustrativas, el aglutinante comprende de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 por ciento en peso del peso seco total de la esterilla de fibra de vidrio. En algunas realizaciones ilustrativas, el aglutinante comprende aproximadamente de 5 a 25 por ciento en peso del peso seco total de la esterilla de fibra de vidrio.

Las baterías recargables tienen un voltaje de descomposición teórico y un voltaje de descomposición efectivo en cuyo punto comienza la descomposición del agua. El voltaje de descomposición efectivo suele ser más alto que el voltaje de descomposición teórico y depende del material de electrodo utilizado. La diferencia entre los voltajes de descomposición teórico y efectivo se conoce como sobrepotencial de la batería. El plomo es conocido por su alto sobrepotencial de hidrógeno, de modo que las reacciones, incluida la transformación del sulfato de plomo en plomo, ocurren más fácilmente que la descomposición del agua. Sin embargo, las rejillas a menudo se elaboran a partir de aleaciones de plomo que consisten en mezclas de metales nobles tales como calcio, antimonio, plata, estaño, etc., que tienen un sobrepotencial muy bajo, de modo que se puede desprender un alto nivel de gas hidrógeno con la misma diferencia de potencial.

En algunas realizaciones ilustrativas, las esterillas de fibra de vidrio no tejidas se tratan con uno o más aditivos que son capaces de desplazar el sobrepotencial de hidrógeno para la gasificación en la placa negativa de las reacciones con los metales nobles y, por tanto, suprimir el desprendimiento de hidrógeno. El aditivo puede incluirse como un aditivo para la composición de apresto, un aditivo para la composición aglutinante o como un aditivo para las composiciones de apresto y aglutinante. En algunas realizaciones ilustrativas, la esterilla no tejida es una esterilla de pegado, de modo que al incluir los aditivos en la esterilla de pegado, a través de la composición de apresto y/o aglutinante, los aditivos se pueden administrar directamente a la superficie de los electrodos, concretamente del electrodo negativo, donde los aditivos pueden influir directamente en las reacciones de la superficie del electrodo, desplazando así el potencial de formación de gases de hidrógeno del electrodo negativo y reduciendo las reacciones secundarias que provocan la gasificación.

Los aditivos incluyen uno o más compuestos orgánicos, tales como aditivos de caucho, derivados de caucho, aldehídos, derivados de aldehídos, sales metálicas, productos etoxilados de alcoholes grasos (alcoholes alcoxilados con grupo OH terminal), copolímeros en bloque de óxido de etileno-propileno, ésteres sulfato (alquilsulfatos y alquiléter sulfatos), ésteres sulfonato (alquil y olefina sulfonatos), ésteres fosfato, sulfosuccinatos, ácido poli(acrílico), ácido poli(aspártico), ácido perfluoroalquilsulfónico, poli(alcohol vinílico), lignina, derivados de lignina, resina de fenol formaldehído, celulosa y harina de madera.

En algunas realizaciones ilustrativas, los aditivos comprenden aproximadamente de 0,1 a aproximadamente 30 por ciento en peso de la esterilla de fibra no tejida. En otras realizaciones ilustrativas, los aditivos comprenden aproximadamente de 3,0 al 25 por ciento en peso de la esterilla de fibra no tejida.

En algunas realizaciones ilustrativas, el propio aglutinante puede actuar como un aditivo capaz de influir en la superficie de los electrodos. Por ejemplo, un aglutinante de ácido poli(acrílico) también puede ser capaz de desplazar el sobrepotencial de hidrógeno para la gasificación en la placa negativa al reaccionar con los metales nobles y suprimir el desprendimiento de hidrógeno. Por consiguiente, en algunas realizaciones ilustrativas, los "aditivos" pueden comprender toda o sustancialmente toda la composición aglutinante.

Al incorporar los aditivos directamente en la composición de apresto y/o en la composición aglutinante, los aditivos se exponen directamente a la superficie de las rejillas de aleación de plomo. Los aditivos tienen una solubilidad limitada en el electrolito ácido y se liberan lentamente durante el uso una vez que la esterilla de fibra no tejida está

en el electrolito ácido y las placas se vuelven activas. La utilización de la esterilla de fibra no tejida como una esterilla de pegado que permite la liberación lenta de los compuestos activos desde la esterilla de pegado proporciona a los aditivos un contacto directo con la superficie del electrodo. La solubilidad de los aditivos puede verse afectada por la temperatura y se alcanzan temperaturas bastante altas en la formación de la batería. Las altas temperaturas pueden iniciar la lixiviación de la esterilla de pegado a la superficie del electrodo negativo.

Los aditivos orgánicos son propensos a la oxidación, lo cual no es deseable ya que puede destruir su capacidad para reaccionar con los metales nobles y sus productos de oxidación pueden ser dañinos para la batería. La oxidación tiene lugar principalmente en la placa positiva ya que el dióxido de plomo (PbO_2) es un oxidante muy fuerte, especialmente combinado con ácido sulfúrico. Al aplicar los aditivos orgánicos a la placa negativa a través de la esterilla de pegado no tejido, la distancia a la placa positiva se maximiza y los compuestos activos orgánicos tienen un menor riesgo de oxidación en la placa positiva en comparación con las aplicaciones que introducen sustancias químicas directamente al electrolito.

Los aditivos se liberan lentamente durante el uso una vez que la esterilla de fibra no tejida está en el ácido de electrolito y las placas se activan. En algunas realizaciones ilustrativas, los aditivos lixivian fuera de la esterilla de fibra no tejida y son capaces de reaccionar con los metales nobles en la rejilla de aleación de plomo de la placa negativa, lo que asegura que las moléculas no estén disponibles para reacciones secundarias que conducen a la formación de gases. Las reacciones desplazan el potencial de gasificación de hidrógeno a un sobrepotencial mayor. En algunas realizaciones ilustrativas, el uso de aditivos en la composición de apresto y/o de aglutinante desplaza el potencial de gasificación de hidrógeno de la placa negativa en al menos -30 mV, o al menos -50 mV, o al menos -80 mV. En algunas realizaciones ilustrativas, la inclusión de los aditivos desplaza el potencial de gasificación de hidrógeno en al menos -100 mV. Al aumentar el sobrepotencial de la celda de la batería, la cantidad de corriente que se consume al perpetuar las reacciones de descomposición del agua se reduce significativamente. Por lo tanto, una batería puede beneficiarse del uso de una carga completa, lo que mejora aún más la vida útil de la batería.

En algunas realizaciones ilustrativas, el tratamiento de la superficie del electrodo con aditivos reductores de la pérdida de agua mediante la incorporación de los aditivos en la composición de apresto y/o la composición aglutinante de una esterilla de pegado demuestra una mejora en el ciclo de vida de al menos aproximadamente 10%, o al menos aproximadamente 25%, sobre celdas de batería de plomo-ácido similares que no tienen esterilla de pegado o incluyen una esterilla de pegado a base de celulosa.

El procedimiento de preparación de una batería de plomo-ácido comprende la formación de una o más celdas de batería, cada una de las cuales incluye un electrodo de placa positivo que tiene una primera cara y una segunda cara, opuesta a la primera cara, un electrodo de placa negativa que tiene una primera cara y una segunda cara, opuesta a la primera cara, y un separador dispuesto entre ellas. El electrodo positivo incluye una rejilla que contiene material de aleación de plomo. Un material activo positivo, tal como el dióxido de plomo, se aplica como recubrimiento sobre la rejilla del electrodo positivo. El electrodo de placa negativa también incluye una rejilla de material de aleación de plomo que está recubierta con un material activo negativo, tal como el plomo. Los electrodos de placa positivo y negativo se sumergen en un electrolito que puede incluir ácido sulfúrico y agua. El separador se puede colocar entre los electrodos de placa positivo y negativo para separar físicamente los dos electrodos al tiempo que permite el transporte iónico.

La esterilla de fibra no tejida descrita en la presente memoria se puede colocarse para cubrir parcial o totalmente al menos una superficie del electrodo de placa negativa. En algunas realizaciones ilustrativas, las esterillas se colocan a cada lado del electrodo de placa negativa. En algunas realizaciones ilustrativas, el uso de fibras de vidrio en la esterilla no tejida proporciona una estabilidad dimensional adicional a las placas negativas durante la carga y descarga. Durante la descarga, las placas negativas generalmente aumentan de volumen y a continuación se contraen significativamente durante un ciclo de carga, debido a los diferentes cristales formados. La estabilidad dimensional mejorada proporcionada por la esterilla de fibra de vidrio reduce la expansión y/o contracción, lo que a su vez conduce a una mayor duración de la batería al evitar que la masa activa se desprenda de la red y mantener un buen contacto entre el material activo y la red para garantizar la aceptación de carga y el flujo de corriente. En algunas realizaciones ilustrativas, se coloca una esterilla de fibra no tejida para cubrir parcial o totalmente al menos una superficie de la placa positiva, para que funcione como un retenedor al mantener el material activo en su lugar sobre la placa positiva mientras que también proporciona una estabilidad dimensional mejorada. En algunas realizaciones ilustrativas, las esterillas se colocan a cada lado del electrodo de placa positivo. En algunas realizaciones ilustrativas, las esterillas de fibras no tejidas se colocan a ambos lados de cada una de las placas positivas y negativas.

En otras realizaciones ilustrativas, la esterilla de fibra no tejida funciona como una esterilla de retención y se coloca en contacto con al menos un lado del separador.

En algunas realizaciones ilustrativas, la incorporación de aditivos en la composición de apresto y/o aglutinante como se describe en la presente memoria mejora la resistencia eléctrica de la esterilla. La resistencia eléctrica es la resistencia iónica que genera una esterilla cuando se coloca en una cierta densidad de ácido sulfúrico.

5 Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren mejor la presente invención, pero no se pretende que limiten los conceptos generales de la invención de ninguna manera.

Ejemplos

10 **Ejemplo 1**

Los Ejemplos Comparativos 1-4 incluyen esterillas de pegado convencionales preparadas sin el uso de los aditivos reductores de la pérdida de agua descritos en la presente memoria. La esterilla del Ejemplo Comparativo 1 se formó utilizando fibras de celulosa. La esterilla del Ejemplo Comparativo 2 se formó utilizando microvidrio. La esterilla del
 15 Ejemplo Comparativo 3 se formó como una esterilla de vidrio no tejida, que comprendía fibras cortadas con un diámetro mayor que el microvidrio. El diámetro de la fibra de vidrio puede estar en el intervalo de 6 µm a 16 µm y las fibras se unen con un aglutinante de base acrílica resistente a los ácidos. La esterilla del Ejemplo Comparativo 4 se formó utilizando fibras de poliéster preparadas mediante un proceso de tendido en húmedo o un procedimiento de hilado.

20 Los Ejemplos 1 a 6 comprenden encolar esterillas formadas de acuerdo con realizaciones de la presente invención. La esterilla del Ejemplo 1 se formó utilizando una mezcla 50:50 de fibras de vidrio de 6,5 µm-6 mm y 11 µm-12 mm unidas con látex de estireno-butadieno carboxilado. El peso final de la esterilla fue de 27 g/m² y comprendía aproximadamente 18 por ciento en peso de aglutinante.

25 La esterilla del Ejemplo 2 se formó utilizando fibras de vidrio de 13 µm-18 mm unidas con un polímero acrílico autoentrecruzable no iónico. Se añadió al aglutinante un copolímero en bloque de polipropilenglicol y polietilenglicol (aproximadamente 0,04 g/m²). El peso final de la esterilla fue de 31 g/m².

30 La esterilla del Ejemplo 3 se formó utilizando fibras de vidrio de 11 µm-13 mm unidas con un polímero acrílico autoentrecruzable. El peso final de la esterilla fue de 28 g/m² y comprendía aproximadamente un 20 por ciento en peso de aglutinante. Se añadió al aglutinante un aldehído, en particular vainillina, alrededor de 1 g/m².

35 La esterilla del Ejemplo 4 se formó utilizando una mezcla 50:50 de fibras de vidrio de 6,5 µm-6 mm y 11 µm-12 mm unidas con un polímero acrílico para formar una esterilla base con un peso de 26 g/m². Esta esterilla base se trató a continuación con una solución de ácido poli(acrílico) hasta un peso final de 34 g/m².

40 La esterilla del Ejemplo 5 se formó utilizando una mezcla 50:50 de fibras de vidrio de 6,5 µm-6 mm y 11 µm-12 mm unidas con un polímero acrílico para formar una esterilla base con un peso de 26 g/m². Esta esterilla de base se trató a continuación con una solución de ácido poli(aspártico) hasta un peso final de 31 g/m².

45 La esterilla del Ejemplo 6 se formó utilizando fibras de vidrio de 11 µm - 30 mm unidas con un aglutinante de polímero acrílico autoentrecruzable. La esterilla de pegado final tenía un peso de 27 g/m² y comprendía aproximadamente 20 por ciento en peso de aglutinante. Se añadió un lignosulfonato al aglutinante, alrededor de 2 g/m².

50 Cada una de las esterillas de pegado descritas anteriormente se sometió a un procedimiento de extracción con ácido (24 horas, 70°C y densidad de ácido de 1,21 g/cm³). El ácido de extracción se utilizó a continuación para registrar el voltamograma cíclico y el cambio de potencial de hidrógeno. Los resultados se enumeran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Esterillas de pegado ilustrativas.

	Esterilla de pegado	Aditivo	Peso (g/m ²)	Porcentaje en peso de aglutinante	Espesor (mm)	Resistencia a la tracción (N/50 mm)	Potencial de desplazamiento de hidrógeno (mv)
Ejemplo Comparativo 1	Celulosa	----	13	---	0,05	30	-50
Ejemplo Comparativo 2	Microvidrio	----	25	30	0,16	16	13
Ejemplo	Vidrio	----	22	35	0,17	70	-12

	Esterilla de pegado	Aditivo	Peso (g/m ²)	Porcentaje en peso de aglutinante	Espesor (mm)	Resistencia a la tracción (N/50 mm)	Potencial de desplazamiento de hidrógeno (mv)
Comparativo 3							
Ejemplo Comparativo 4	poliéster	-----	25	100	0,05	35	-5
Ejemplo 1	Vidrio	----	27	18	0,22	87	-33
Ejemplo 2	Vidrio	Copolímero en bloque de polipropilenglicol y polietilenglicol	31	19	0,23	62	-107
Ejemplo 3	Vidrio	Aldehído (vainillina)	28	20	0,23	65	-108
Ejemplo 4	Vidrio	Ácido poli(acrílico)	34	19	0,2	80	-118
Ejemplo 5	Vidrio	Ácido poli(aspártico)	32	18	0,2	72	-92
Ejemplo 6	Vidrio	lignosulfonato	27	20	0,21	70	-30

Los resultados de la Tabla 1 ilustran el cambio de potencial de hidrógeno que se produce cuando los aditivos reductores de la pérdida de agua descritos en la presente memoria se incluyen en la composición de apresto y/o aglutinante de las esterillas de pegado de fibras no tejidas.

5

Ejemplo 2

La evolución de gas hidrógeno se probó examinando cómo los diferentes tipos de esterillas de pegado afectan al potencial de hidrógeno mediante voltamperometría cíclica. Durante la voltamperometría cíclica, el potencial de un electrodo de trabajo aumenta linealmente en función del tiempo. Cuando el electrodo de trabajo alcanza un potencial establecido, la rampa de potencial del electrodo se invierte. La corriente en el electrodo de trabajo se traza a continuación frente al voltaje aplicado para proporcionar la traza del voltamograma cíclico.

10

Esterillas de pegado ilustrativas se sometieron a un procedimiento de extracción con ácido para asegurar la lixiviación de los ingredientes activos. Las mediciones se realizaron en un recipiente de vidrio con una disposición de tres electrodos (es decir, un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo). La temperatura se mantuvo a 23°C. El electrodo de referencia fue un electrodo de Hg/HgSO₄ y todos los potenciales referidos lo fueron con respecto a este electrodo. El electrolito utilizado en cada ejemplo fue ácido sulfúrico con una densidad de 1,21 g/cm³.

15

20

La Figura 1 ilustra un gráfico de voltamograma típico producido a partir de un electrolito de ácido puro y un electrodo de trabajo de Pb puro. El voltamograma ilustra las diferentes reacciones de los electrodos que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito. El pico anódico a -0,88 mV y el pico catódico a alrededor de -0,98 mV son característicos de la oxidación del plomo y la reducción del sulfato de plomo, respectivamente. El aumento de la corriente catódica a potenciales más negativos a partir de -1.400 mV se atribuye a la evolución de hidrógeno.

25

La Figura 2 ilustra un voltamograma del cambio de potencial que se produce cuando los aditivos se extraen de una esterilla de pegado a través del electrolito ácido. Como se ilustra en la Figura 2, los aditivos de la esterilla de pegado de la invención (etiquetada Life Mat y que contenía aditivos de productos etoxilados de alcohol graso) desplazan el potencial de hidrógeno alrededor de -80 mV en comparación con una esterilla de pegado comparable que no incluye aditivos como los descritos en la presente memoria.

30

Ejemplo 3

Se preparó una variedad de esterillas de pegado fibras no tejidas para tener varios tipos, pesos y espesores de fibras. La Tabla 2 siguiente ilustra las propiedades de estas esterillas.

35

Tabla 2: Propiedades de las esterillas de fibra.

Muestra	Tipo de fibra	Peso (gramos/m ²)	Espesor (mm)	permeabilidad al aire (l/m ² s)	LOI medido (%)	Resistencia eléctrica (mΩ/cm ²)	RE (mQ/cm ² por 0,1 mm de espesor)
1	vidrio	25,1	0,19	7420	12,0	11,7	6,17
2	vidrio	22,9	0,205	6780	21,1	13,7	6,66
3	vidrio	24,6	0,22	8330	16,5	16,3	7,43
4	vidrio	24,2	0,165	5190	18,9	14,1	8,53
5	vidrio	131,5	0,9	2400	14,1	37,8	4,20
6	vidrio	105,3	0,95	4420	15,7	27,1	2,85
7	vidrio	117,3	0,84	2400	14,7	36,7	4,36
8	vidrio	23,8	0,19	6930	23,0	13,8	7,24
9	vidrio	23,5	0,2	7650	11,9	12,0	6,02
10	vidrio	84,5	0,61	3130	15,9	26,0	4,26
11	vidrio	53,8	0,42	4020	17,8	30,1	7,16
12	vidrio	39,7	0,33	5130	18,9	23,1	7,01
12	vidrio	69,1	0,38	1790	18,2	26,0	6,85
13	vidrio	48,2	0,42	4246	11,6	19,6	4,66
14	vidrio	41,8	0,4	4488	18,8	15,4	3,84
15	vidrio	47,5	0,42	4114	27,9	24,3	5,78
16	vidrio	51	0,42	3982	33,5	46,2	11,01
17	vidrio	40,3	0,41	5104	16,9	14,2	3,46
18	vidrio	43,7	0,41	4378	19,4	14,0	3,41
19	vidrio	43,6	0,41	3740	20,1	22,0	5,37
20	vidrio	50,1	0,41	1606	19,8	21,8	5,33
21	vidrio	39,6	0,4	5786	15,4	7,7	1,94
Ejemplo comparativo 1	poliéster	25	0,06	1570	100,0	26,9	44,77
Ejemplo comparativo 2	poliéster	18,5	0,08	2850	100,0	19,7	24,59
Ejemplo comparativo 3	vidrio	19,5	0,17	5540	38,0	26,1	15,37

5 Como se ilustra en la Tabla 2, la resistencia eléctrica de las esterillas de fibra no tejida fue más baja para las esterillas de fibra de vidrio preparadas de acuerdo con la presente invención. La resistencia eléctrica, cuando se normaliza por encima de 0,10 mm de espesor, es más baja para las esterillas de fibra de vidrio no tejidas preparadas de acuerdo con la presente invención. Cada una de las muestras 1-21 demuestra una resistencia eléctrica, normalizada por encima de 0,1 mm, inferior a 15 mΩ/cm² por 0,1 mm de espesor. En algunas realizaciones ilustrativas, las fibras de vidrio pueden tener una resistencia eléctrica de menos de 10 mΩ/cm² por 0,1 mm de espesor. Las resistencias eléctricas normalizadas de los ejemplos ilustrados en la Tabla 2 se comparan adicionalmente en la Figura 3, que muestra que cada una de las esterillas de fibra de vidrio no tejidas formadas de acuerdo con la presente invención (OC1-13 y ejemplos de laboratorio) demuestra una resistencia eléctrica normalizada por encima de 0,1 mm que es muy inferior a 15 mQ/cm².

10

REIVINDICACIONES

1. Una esterilla de fibra no tejida que comprende:
- 5 una pluralidad de fibras recubiertas con una composición de apresto; una composición aglutinante; y uno o más aditivos reductores de la pérdida de agua incluidos en al menos una de la composición de apresto y la composición aglutinante y elegidos entre uno o más de aditivos de caucho, derivados de caucho, aldehído, derivados de aldehído, sales metálicas, productos etoxilados de alcoholes grasos (alcoholes alcoxilados con grupo OH terminal), copolímeros en bloque de óxido de etileno-propileno, ésteres sulfato (alquilsulfatos y alquiletersulfatos), ésteres sulfonato (alquil y olefino sulfonatos), ésteres fosfato, sulfosuccinatos, ácido poli(acrílico), ácido poli(aspártico), ácido perfluoroalquilsulfónico, poli(alcohol)vinílico, lignina, derivados de lignina, resina de fenol formaldehído, celulosa y harina de madera.
- 10
- 15 2. La esterilla de la reivindicación 1, en donde dichas fibras comprenden una o más de fibras de vidrio, fibras de poliéster, fibras de poliolefina, fibras de nailon, fibras de aramida, fibras de poli(sulfuro de fenileno), fibras de carbono, fibras de carburo de silicio (SiC), fibras de nitruro de boro, y combinaciones de los mismos.
- 20 3. La esterilla de la reivindicación 2, en donde dichas fibras comprenden fibras de vidrio.
4. La esterilla de la reivindicación 3, en donde dichas fibras de vidrio son fibras cortadas.
5. La esterilla de la reivindicación 1, en donde dicha composición aglutinante se selecciona del grupo que consiste en un aglutinante acrílico, un aglutinante de estireno-acrilonitrilo, un aglutinante de caucho de estireno-butadieno, un aglutinante de urea-formaldehído, un aglutinante epoxídico, un aglutinante de poliuretano, un aglutinante fenólico, un aglutinante de poliéster y mezclas de los mismos.
- 25
6. La esterilla de la reivindicación 1, en donde dichos uno o más aditivos comprenden de 0,1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso de la esterilla.
- 30 7. La esterilla de la reivindicación 1, en donde dichos aditivos incluyen uno o más copolímeros en bloques de óxido de etileno-propileno, aldehídos, ácido poli(acrílico) y ácido poli(aspártico).
8. La esterilla de la reivindicación 1, que tiene una resistencia eléctrica de menos de $15 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ por 0,1 mm de espesor.
- 35 9. La esterilla de la reivindicación 1, que tiene una resistencia eléctrica de menos de $10 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ por 0,1 mm de espesor.
- 40 10. Una batería de plomo-ácido que comprende:
- un electrodo positivo que tiene una primera cara y una segunda cara opuesta a dicha primera cara y un electrodo negativo que tiene una primera cara y una segunda cara opuesta a dicha primera cara, en donde cada uno de dichos electrodos positivo y negativo está sumergido dentro de un electrolito;
- 45 una esterilla de fibra no tejida que cubre al menos parcialmente al menos una de dichas primera y segunda caras de al menos uno de dichos electrodos positivo y negativo, siendo dicha esterilla de fibra no tejida como se define en la reivindicación 1.
11. La batería de plomo-ácido de la reivindicación 10, en donde dichas fibras comprenden una o más fibras de vidrio, fibras de poliéster, fibras de poliolefina, fibras de nailon, fibras de aramida, fibras de poli(sulfuro de fenileno), fibras de carbono, fibras de carburo de silicio (SiC) y fibras de nitruro de boro.
- 50 12. La batería de plomo-ácido de la reivindicación 11, en donde dichas fibras comprenden fibras de vidrio.
- 55 13. La batería de plomo-ácido de la reivindicación 10, en donde el aditivo de la esterilla de fibra no tejida comprende de 0,1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso de dicha esterilla de fibra.
14. La batería de plomo-ácido de la reivindicación 10, en donde dicha esterilla de fibra no tejida tiene una resistencia eléctrica de menos de $15 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ por 0,1 mm de espesor.
- 60 15. La batería de plomo-ácido de la reivindicación 10, en donde una esterilla de fibra cubre al menos parcialmente cada una de dichas primera y segunda caras de dicho electrodo positivo.

16. La batería de plomo-ácido de la reivindicación 10, en donde una esterilla de fibra cubre al menos parcialmente cada una de dichas primera y segunda caras de dicho electrodo negativo.

17. La batería de plomo-ácido de la reivindicación 10, que comprende adicionalmente:

un separador, que tiene una primera cara y una segunda cara opuesta a las misma, dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, en donde el separador está sumergido dentro del electrolito; una esterilla de fibra no tejida como se define en la reivindicación 1 que cubre al menos parcialmente al menos una de dichas primera y segunda caras de dicho separador.

18. Un método para formar una esterilla de fibra no tejida para su uso en una batería de plomo-ácido, comprendiendo dicho método:

dispersar una pluralidad de fibras en una suspensión acuosa, recubriéndose dichas fibras con una composición de apresto; depositar dicha suspensión sobre un tamiz móvil; aplicar un aglutinante sobre la lechada depositada; y calentar dicha suspensión recubierta de aglutinante, para eliminar el exceso de agua y curar dicho aglutinante, formando así una esterilla de fibra no tejida, en donde dicha esterilla de fibra no tejida incluye uno o más aditivos incluidos en al menos una de dicha composición de apresto y dicho aglutinante, incluyendo dichos aditivos uno o más aditivos de caucho, derivados de caucho, aldehído, derivados de aldehído, sales metálicas, productos etoxilados de alcoholes grasos (alcoholes alcoxilados con grupo OH terminal), copolímeros en bloque de óxido de etileno-propileno, ésteres sulfato (alquilsulfatos y alquiletersulfatos), ésteres sulfonato (alquil y olefino sulfonatos), ésteres fosfato, sulfosuccinatos, ácido poli(acrílico), ácido poli(aspártico), ácido perfluoroalquilsulfónico, poli(alcohol vinílico), lignina, derivados de lignina, resina de fenol formaldehído, celulosa y harina de madera.

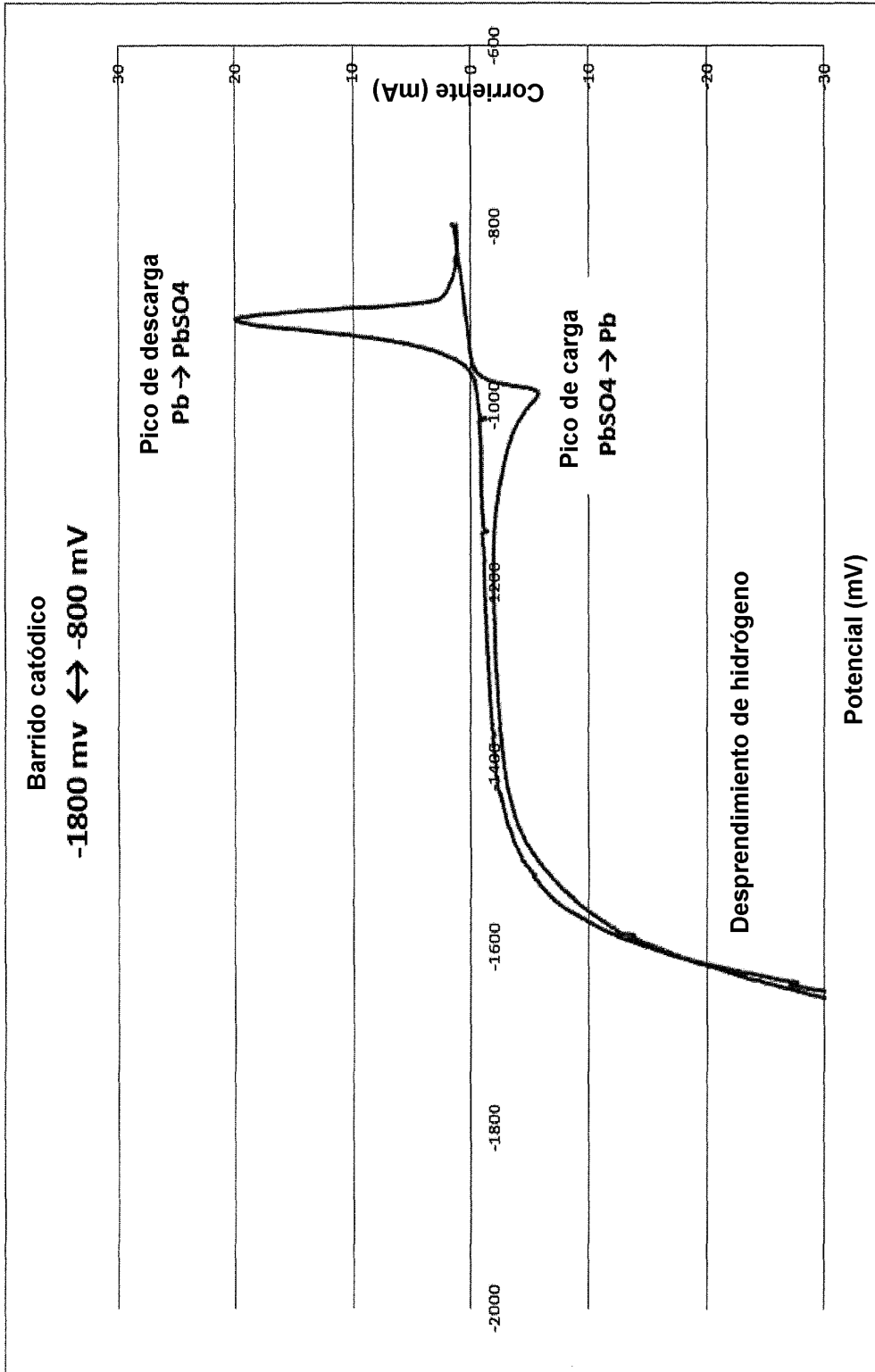


Figura 1

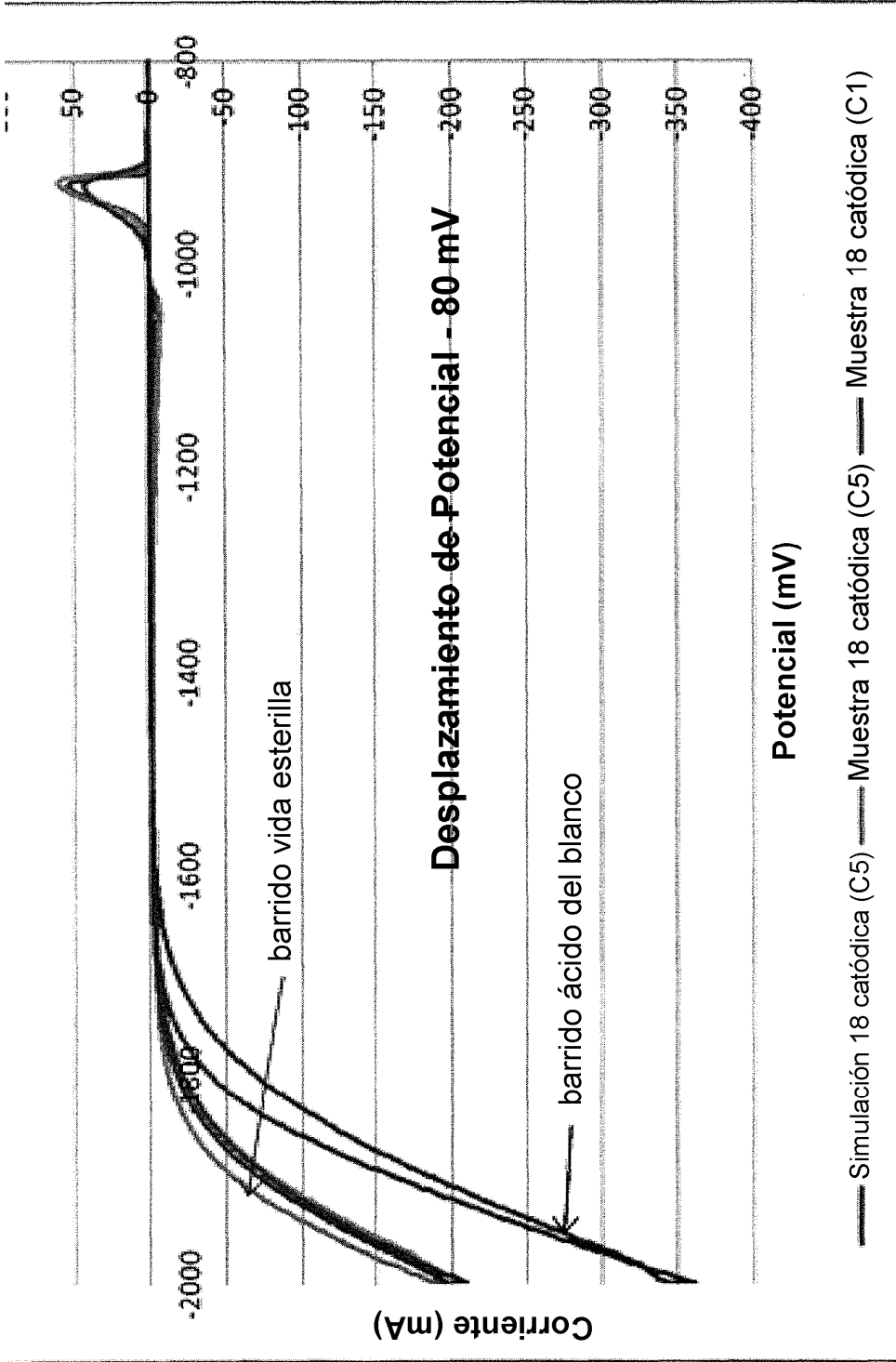


Figura 2

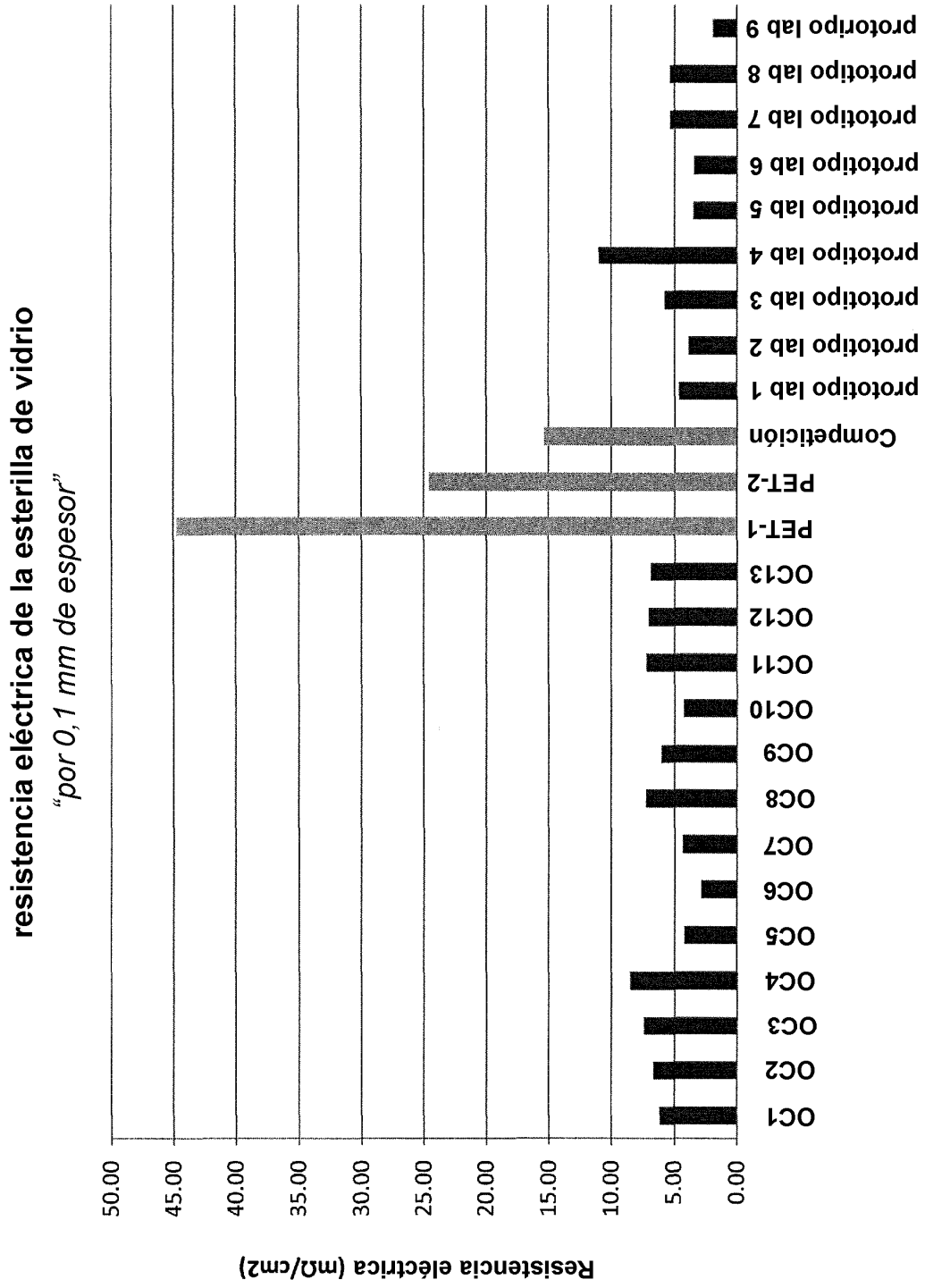


Figura 3