



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 288 780**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99959871 .7**

86 Fecha de presentación : **16.12.1999**

87 Número de publicación de la solicitud: **1170809**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2002**

54 Título: **Separador hermético para batería de plomo ácido.**

30 Prioridad: **15.03.1999 JP 11-68629**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.01.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.01.2008

73 Titular/es: **Nippon Sheet Glass Co., Ltd.**
5-11, Dosho-machi 3-chome
Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-8559, JP

72 Inventor/es: **Asada, Atsushi**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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 hermético para batería de plomo ácido.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula. Mas particularmente, se refiere a un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula que está hecha principalmente de fibras finas de vidrio y que incluye además polvo inorgánico y pulpa natural con objeto de mejorar la propiedad de suprimir los cortocircuitos entre las placas de electrodo positivo y de electrodo negativo de la batería.

Antecedentes de la invención

Un separador convencional para una batería de plomo ácido regulada por válvula tiene forma de lámina y contiene fibras de vidrio como componente principal. Un separador convencional es ocasionalmente traspasado o desgarrado por la presión local ocasionada por un saliente de una placa de electrodo o por un cristal de plomo que haya crecido en el separador durante la carga del mismo, lo cual provoca un cortocircuito entre las placas de electrodo positivo y de electrodo negativo de la batería e interrumpe la carga o descarga eléctrica de la batería. Esto es debido a que el separador convencional no tiene suficiente resistencia mecánica, por lo que es fácilmente traspasado o desgarrado por el saliente de la placa de electrodo, y a que el separador convencional tiene un peso específico relativamente bajo y contiene poros relativamente grandes que permiten fácilmente el crecimiento de cristales. Con un separador convencional delgado, se produce más frecuentemente un cortocircuito porque la disminución del espesor debilita la resistencia mecánica del separador y aproxima las placas de electrodo positivo y de electrodo negativo.

El aumento del peso específico y la disminución del tamaño de los poros y/o el volumen de los poros en un separador pueden evitar el crecimiento de cristales de plomo y evitar también un cortocircuito eléctrico. Un modo posible de aumentar el peso específico y disminuir el tamaño de los poros y/o el volumen de los poros de un separador consiste en incluir entre las fibras de vidrio partículas de un polvo inorgánico tal como polvo de sílice. Sin embargo, cuando el separador incluye el polvo inorgánico, la cantidad relativa de las fibras de vidrio resulta menor y disminuye el entrelazado de las fibras de vidrio. Como consecuencia, la resistencia mecánica del separador disminuye, por lo que resulta más fácil que se produzca un cortocircuito provocado por la presión de un saliente.

El aumento de la resistencia mecánica de un separador puede evitar otra causa de traspaso o desgarro del separador. Las publicaciones de patentes japonesas S54-22531A, S56-99968A y S58-663B describen la mezcla de fibras sintéticas con fibras de vidrio para reforzar el separador. Sin embargo, debido a que la fibra sintética es menos hidrófila que la fibra de vidrio, el separador que incluye las fibras sintéticas tiene el inconveniente de una menor absorberencia de líquidos y retención de líquidos para la solución de ácido sulfúrico.

La publicación de patente japonesa S64-52375A describe un separador que incluye celulosa batida para mejorar su resistencia mecánica sin disminuir su absorberencia de líquidos o retención de líquidos. Sin embargo, la celulosa batida aporta sólo una pequeña variación del peso específico del separador, por lo que no evita los cortocircuitos provocados por el crecimiento de cristales de plomo. El documento JP-A-4 022 061 describe el uso de pulpa de celulosa batida, fibras finas de vidrio y polvo inorgánico. La Patente Estadounidense 5 009 971 describe una lámina flexible y porosa de sílice precipitado y un material polimérico no sinterizado y fibrilado, tal como politetrafluoroetileno. El documento JP 63 224 144 A describe el uso de celulosa fibrilada, y el documento JP 60 221 954 A describe el uso de una fibra de vidrio de silicato complejo alcalino y un polvo compuesto principalmente de polvo de sílice.

Objetivo y resumen de la invención

Es un objetivo de la presente invención resolver los inconvenientes descritos anteriormente y proporcionar un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula que está hecho principalmente de fibras finas de vidrio y que incluye además polvo inorgánico y pulpa natural con el fin de mejorar la propiedad de suprimir los cortocircuitos entre las placas de electrodo positivo y de electrodo negativo de la batería y, adicionalmente, que tiene un peso específico aumentado para que el separador sea más delgado y aplicable a placas de electrodo planas.

Un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula de la presente invención está hecho principalmente de fibras finas de vidrio e incluye polvo inorgánico y pulpa natural batida. El separador comprende entre 5 y 30% en peso de polvo inorgánico y entre 3 y 20% en peso de pulpa natural. El peso específico del separador es igual o superior a 0,165 g/cm³.

Un cortocircuito eléctrico entre placas de electrodo positivo y de electrodo negativo en una batería de plomo ácido regulada por válvula se produce casi siempre debido a las dos causas siguientes:

[1] Cortocircuito mecánico

Un saliente en una placa de electrodo (desigualdad de una rejilla, gránulo de material activo, y similares) aplica una presión local o una fuerza de cortadura sobre un separador. Cuando el separador no es suficientemente fuerte, el saliente traspasa o desgarra el separador y llega hasta la placa opuesta provocando un cortocircuito.

[2] *Cortocircuito electromecánico*

Al final de la descarga eléctrica de la batería, los iones de sulfato del electrolito se han consumido y el electrolito se convierte en agua casi pura, por lo cual el electrolito ve aumentada su solubilidad del ion de plomo. Consecuentemente, una parte del sulfato de plomo formado en el electrodo positivo y en el negativo se disuelve en el electrolito. Cuando a continuación se carga la batería, los iones de plomo del electrolito se reducen sobre la placa negativa y el plomo se deposita sobre la misma y se cristaliza. El cristal de plomo crece y penetra en el separador hasta que alcanza la placa opuesta y provoca un cortocircuito.

En la presente invención, con el fin de suprimir la producción de cortocircuitos debidos a la anterior causa [2], se mezcla polvo de sílice en el separador para disminuir el tamaño de los poros del separador y aumentar el peso específico del separador. Adicionalmente, se mezcla en el separador pulpa natural batida para mejorar la resistencia a la tracción y la durabilidad a la penetración, por lo que se suprimen los cortocircuitos debido a la anterior causa [1]. Debido a que tanto el polvo de sílice como la pulpa natural son altamente hidrófilos, no se reduce el rendimiento del separador.

El separador de la presente invención suprime eficazmente el cortocircuito debido a los dos casos anteriores. El separador puede fabricarse en un solo proceso, reduciéndose así el coste de fabricación.

Adicionalmente, debido a que el separador tiene un peso específico relativamente elevado, puede ser más delgado y ser aplicado con éxito a placas de electrodo planas situadas a una corta distancia de entre 0,3 y 0,7 mm.

En la presente invención, unas fibras de vidrio resistentes al ácido que tengan un diámetro medio de fibra superior a 1 μm son adecuadas como fibras finas de vidrio, y un polvo de sílice que tenga un área superficial específica no inferior a 100 m^2/g es adecuado como polvo de silicio. La pulpa natural que vaya a usarse está preferiblemente batida para que tenga un refinado Canadiense igual o inferior a 250 mL.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

A continuación se describirán con detalle unas realizaciones preferidas de la presente invención.

El separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula de la presente invención está hecho principalmente de fibras finas de vidrio, incluye polvo inorgánico en una cantidad de entre 5 y 30% en peso y pulpa natural batida en una cantidad de entre 3 y 20% en peso, y tiene un peso específico igual o superior a 0,165 g/cm^3 .

Las fibras finas de vidrio son preferiblemente fibras de vidrio resistentes al ácido, más preferiblemente fibras de vidrio con contenido en álcali con una buena resistencia a los ácidos y que tengan un diámetro medio de fibra igual o inferior a 1 μm . El separador incluye las fibras finas de vidrio en un margen de 50 a 92% en peso. Las fibras finas de vidrio con un diámetro medio de fibra superior a 1 μm tienen menor retención de líquidos y menor formabilidad de la lámina. Cuando el separador incluye las fibras finas de vidrio en una cantidad inferior al 50% en peso, el separador no tiene una buena retención de líquidos. Más del 92% en peso de fibras finas de vidrio resulta en unas cantidades relativamente pequeñas de polvo de sílice y pulpa natural, con lo cual el separador no está totalmente protegido frente a los cortocircuitos.

Cuando la cantidad de polvo de sílice es inferior al 5% en peso, la producción de cortocircuitos no se evita con éxito. Más del 30% en peso de polvo de sílice significa unas cantidades relativamente pequeñas de fibra fina de vidrio y de pulpa natural, con lo cual el separador no tiene una resistencia mecánica suficientemente elevada. Por lo tanto, la cantidad de polvo de sílice está preferiblemente en un margen de 5 a 30% en peso.

Un polvo de sílice que tenga un área superficial específica igual o superior a 100 m^2/g es el más adecuado debido a sus altas propiedades hidrófilas y su bajo costo. Un polvo de sílice que tenga un área superficial específica igual o superior a 100 m^2/g tiene suficientes poros dentro y sobre las superficies del mismo como para dar al separador una retención de líquidos suficiente. En los separadores según se reivindica en la Reivindicación 1 se usan polvos que tienen un área superficial específica igual o superior a unos 200 m^2/g .

Cuando el separador incluye menos del 3% en peso de pulpa natural batida, el separador no tiene una resistencia mecánica suficientemente elevada, ya que el separador incluye el polvo de sílice que reduce la resistencia mecánica del separador, con lo cual el separador no está totalmente protegido de los cortocircuitos. Mientras que, cuando la cantidad de pulpa natural batida excede del 20% en peso, el separador resulta demasiado duro para mantener la adhesión con las placas de electrodo. Por lo tanto, la pulpa natural batida se incluye en el separador preferiblemente en una cantidad de 3 a 20% en peso.

Entre la pulpa natural, es adecuado usar pulpa de madera blanda batida por una batidora o similar. La pulpa de madera blanda tiene la fibra larga y homogénea, por lo que es muy efectiva para reforzar el separador. La pulpa de madera blanda se bate preferiblemente hasta un grado igual o inferior a 250 mL de refinado Canadiense (refinado según el estándar Canadiense), más preferiblemente igual o inferior a 150 mL, a una concentración de 0,3% en peso. (Por referencia, el refinado de la pulpa natural sin batir es igual o superior a 600 mL. La pulpa natural batida hasta un grado tal de refino tiene un área superficial específica y un volumen de poros muy grandes, varias veces superiores a los que

tiene la pulpa ordinaria. Y son buenas la reactividad, las propiedades hidrófilas, la retención de líquidos y la resistencia a los ácidos, y además funciona muy eficazmente como refuerzo. Consecuentemente, incluso una pequeña cantidad de esta pulpa natural batida es suficiente para mejorar suficientemente la resistencia y la dureza de un separador, y esa pequeña cantidad de pulpa no puede perjudicar la retención de líquidos ni la absorbencia de líquidos del separador.

En la presente invención, una parte de pulpa natural puede substituirse por celulosa fibrilada, que es pulpa natural finamente dividida a tamaño microfibrilar y efectiva para mejorar la resistencia mecánica del separador. Cuando la cantidad de celulosa fibrilada que substituye a la pulpa natural es superior al 5% en peso, el separador resulta demasiado duro y por ello pierde su calidad adhesiva con las placas de electrodo. Por lo tanto, la cantidad de celulosa fibrilada no deberá ser superior al 5% en peso y la cantidad total de celulosa fibrilada y pulpa natural batida no deberá ser superior al 20% en peso.

El separador de la presente invención se fabrica mezclando las composiciones anteriores en una relación que haga que el peso específico del separador sea igual o superior a $0,165 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente en un margen de $0,165\text{-}0,250 \text{ g/cm}^3$, y después haciendo una lámina con la mezcla.

En la presente invención, cuando el peso específico del separador es inferior a $0,165 \text{ g/cm}^3$, el separador incluye muchos poros. Esto significa que un separador tal que tenga un peso específico inferior a $0,165 \text{ g/cm}^3$, cuando es delgado para que pueda adaptarse a las placas de electrodo planas, no puede suprimir suficientemente los cortocircuitos. Mientras que, cuando el separador tiene el peso específico superior a $0,165 \text{ g/cm}^3$, disminuye la retención de líquidos del separador. Por lo tanto, el separador tiene el peso específico preferiblemente en un margen de $0,165$ a $0,250 \text{ g/cm}^3$.

El separador de la presente invención tiene un alto peso específico que evita eficazmente los cortocircuitos de la batería, incluso cuando el espesor del mismo es tan pequeño como $0,4$ a $0,8 \text{ mm}$, cuyo espesor se determina mediante el procedimiento de medida que se describe posteriormente con respecto a los ejemplos.

El separador de la presente invención es muy útil para placas de electrodo planas.

A continuación se describirá con detalle la presente invención con referencia a unos ejemplos y unos ejemplos comparativos. Debe entenderse que la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

A continuación se indican los materiales utilizados en los ejemplos y ejemplos comparativos.

Materiales

Fibra de vidrio: fibra de vidrio conteniendo álcali con un diámetro medio de fibra de $0,8 \mu\text{m}$.

Polvo: polvo de sílice con un área superficial específica de unos $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

Pulpa natural batida: pulpa de madera blanda batida hasta un grado aproximado de 150 mL de refinado Canadiense.

Fibra orgánica termoplástica: fibra de poliéster con un diámetro medio de fibra de unos $20 \mu\text{m}$ y una longitud de fibra de unos 5 m .

Ejemplos 1 y 2, y Ejemplos Comparativos 1-4

Se prepararon muestras de separadores para baterías de plomo ácido reguladas por válvula con las composiciones dadas en la Tabla 1.

i) *Espesor [mm] y Peso específico [g/cm^3]*

Se midió el espesor T de cada muestra bajo una presión de $0,2 \text{ kgf/cm}^2$ (20 kPa) aplicada a través del espesor de la misma según SBA4501. Se calculó el peso específico de cada muestra por la fórmula $W/(\text{TxS})$, en donde T es un espesor medido según lo anterior, W es una masa medida por una balanza electrónica, y S es un área.

ii) *Resistencia a la tracción [$\text{gf}/10 \text{ mm}^2$ ($\text{N}/10 \text{ mm}^2$)]*

Se midió la resistencia a la tracción de cada muestra según SBA4501.

iii) *Resistencia a la penetración*

Se estimó la resistencia a la penetración por el siguiente procedimiento: presionar una aguja de 1 mm de diámetro y punta esférica verticalmente contra la muestra fija a una velocidad de 120 mm/min ; y se midió la carga máxima aplicada sobre la aguja en el momento en que la aguja se clavaba en la muestra. Debido a que la carga máxima se veía fácilmente afectada por pequeñas diferencias en la forma de la punta de las agujas, la carga máxima medida fue comparada relativamente con la carga máxima de la carga estándar (Ejemplo Comparativo 1), que se estableció como 100.

ES 2 288 780 T3

iv) Absorbencia de líquidos [mm/min]

Se midió la absorbencia de líquidos de cada muestra de la manera siguiente: sumergir el fondo de una muestra verticalmente en una solución diluida de ácido sulfúrico de densidad 1,30; medir un aumento de impregnación de la muestra por la solución un minuto después de haber sido sumergida.

v) Tiempo de cortocircuito electroquímico

Se colocó un separador de 0,5 mm de espesor entre dos placas de electrodo planas de 7 mm² de área, y se sumergieron en una solución saturada de sulfato de plomo. Luego se aplicó una tensión constante de 10 V sobre la muestra bajo una presión de 0,3 kgf/cm² (3 Pa). Cuando el plomo metálico que creció en la placa negativa alcanzó la placa positiva, la resistencia eléctrica entre las placas de electrodo disminuyó apreciablemente. Se midió el tiempo transcurrido desde la aplicación de la tensión hasta la disminución apreciable de la resistencia. Se dividió el tiempo medido por el espesor del separador para obtener un tiempo medido de cortocircuito electroquímico. Se comparó el tiempo medido de cortocircuito electroquímico de cada muestra con el resultado de la muestra estándar (Ejemplo Comparativo 1), que se había establecido en 100.

Entre las anteriores características, la resistencia frente a la penetración es un barómetro de la producción de cortocircuitos mecánicos. Cuanto más fuerte sea un separador frente a la penetración, más duradero será frente a los cortocircuitos mecánicos. El separador es mejor en la prevención de cortocircuitos electromecánicos si tiene un mayor tiempo de cortocircuito electroquímico.

TABLA 1

			Ejemplos		Ejemplos Comparativos			
			1	2	1	2	3	4
Composición (% en peso)	Fibra de vidrio		80	75	100	80	75	90
	Polvo de sílice		10	20	-	-	20	-
	Pulpa batida		10	5	-	-	-	10
	Fibra orgánica termoplástica		-	-	-	20	5	-
Características	Espesor (mm)		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Peso específico (g/cm ³)		0,18	0,20	0,14	0,15	0,20	1,15
	Resistencia a la tracción	(gf/10mm ²)	480	360	440	660	300	720
		(N/10mm ²)	4,7	3,5	4,3	6,5	2,9	7,1
	Resistencia a la penetración*		190	120	100	270	70	200
	Absorbencia de líquidos (mm/min)		50	50	50	40	45	50
	Tiempo de cortocircuito electroquímico*		4500	6000	100	250	1600	300

* Valores relativos al fijar los resultados del Ejemplo Comparativo de 1 a 100.

Según se muestra en la Tabla 1, la muestra del Ejemplo Comparativo 1 compuesta únicamente de fibras de vidrio no es resistente a la penetración y tiene un tiempo de cortocircuito electroquímico corto. La muestra del Ejemplo Comparativo 2 compuesta de fibras de vidrio y fibras orgánicas es relativamente resistente a la penetración, pero tiene un tiempo de cortocircuito electroquímico relativamente corto y mala absorbencia de líquidos. La muestra del Ejemplo Comparativo 3 compuesta de fibras de vidrio, polvo de sílice y fibras orgánicas tiene un tiempo de cortocircuito electroquímico largo, pero es muy débil ante la penetración. La muestra del Ejemplo Comparativo 4 compuesta de fibras de vidrio y pulpa batida es muy resistente a la penetración y tiene buena absorbencia de líquidos, pero tiene un tiempo de cortocircuito electroquímico relativamente corto.

Por otro lado, cada muestra de los Ejemplos 1 y 2 compuesta de fibras de vidrio, polvo de sílice y pulpa batida en la relación de aparece en la Tabla 1 es muy resistente a la penetración y tiene un tiempo de cortocircuito electroquímico largo sin que la absorbencia de líquidos disminuya. Por consiguiente, estos separadores son muy buenos para evitar cortocircuitos.

Aplicabilidad industrial

Según se ha detallado anteriormente, según la presente invención, se dota al separador con las siguientes ventajas (1) a (4), por lo que el separador suprime suficientemente la producción de cortocircuitos entre placas de electrodo positivo y de electrodo negativo y tiene excelentes cualidades como separador, tales como absorber líquidos y bajo coste de fabricación. El separador de la presente invención es extraordinariamente útil cuando se fabrica delgado para utilizarlo como separador entre placas de electrodo planas.

(1) El separador tiene un peso específico elevado debido al polvo de sílice retenido entre las fibras de vidrio. El polvo de sílice en el poro del separador impide el crecimiento de cristales de plomo metálico. El microfilamento de pulpa natural batida funciona del mismo modo que el polvo de sílice. Como consecuencia, se suprime el cortocircuito eléctrico provocado por la aparición de cristales de plomo metálico.

(2) La pulpa natural batida introduce una mejora en la resistencia mecánica de un separador, especialmente en la resistencia a la penetración. Por consiguiente, el separador no puede ser traspasado ni desgarrado fácilmente por la presión local provocada por los salientes de las placas de electrodo.

(3) Debido a que el separador consiste únicamente en materiales hidrófilos, tiene unas propiedades hidrófilas y una retención de líquido excelentes, por lo que la batería tiene unas prestaciones excelentes.

(4) El separador puede ser producido fácilmente mediante un proceso de mezcla y fabricación de lámina para permitir un bajo costo de producción.

REIVINDICACIONES

1. Un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula,

(a) que está hecho principalmente de fibras finas de vidrio y

(b) también incluye polvo inorgánico y

(c) pulpa natural batida,

(d) en el cual la cantidad de dicho polvo orgánico es de 5 a 30% en peso, y

(e) la cantidad de dicha pulpa natural es de 3 a 20% en peso, y

(f) el peso específico del separador es igual o superior a 0,165 g/cm³, y

(g) en el cual dicho polvo orgánico es polvo de sílice con un área superficial específica e igual o superior a aprox. 200 m²/g.

2. Un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula según se reivindica en la reivindicación 1, en el cual dichas fibras finas de vidrio son fibras de vidrio resistentes a los ácidos que tienen un diámetro medio de fibra igual o inferior a 1 μm.

3. Un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el cual dicha pulpa natural es batida hasta un grado de refinado Canadiense igual o inferior a 250 mL.

4. Un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la cantidad de dichas fibras finas de vidrio es de 50 a 92% en peso.

5. Un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual dicha pulpa natural es pulpa de madera blanda batida por un dispositivo batidor que incluye un batidor.

6. Un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual una parte de dicha pulpa natural es celulosa fibrilada.

7. Un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula según se reivindica en la reivindicación 6, en el cual la cantidad de celulosa fibrilada es igual o inferior al 5% en peso, y la cantidad total de celulosa fibrilada y pulpa natural batida es igual o inferior al 20% en peso.

8. Un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el peso específico del separador es de 0,165 a 0,250 g/cm³.

9. Un separador para una batería de plomo ácido regulada por válvula según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual el espesor del separador es de 0,5 a 0,8 mm.