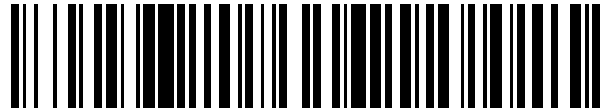


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 316**

51 Int. Cl.:

**H01M 2/16** (2006.01)

**H01M 2/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2001** **E 01304592 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016** **EP 1261045**

54 Título: **Separador de polietileno para una célula de almacenamiento de energía**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.04.2016**

73 Titular/es:

**MP ASSETS CORPORATION (100.0%)**  
**596 Industrial Park Rd**  
**Piney Flats, TN 37686-4450 , US**

72 Inventor/es:

**PAIK, SYNG L.;**  
**WIMBERLY, ROBERT A. y**  
**GILCHRIST, MICHAEL E.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 565 316 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Separador de polietileno para una célula de almacenamiento de energía

5 La presente invención se refiere a separadores de célula de almacenamiento de energía y en particular a separadores microporosos para su uso en células de almacenamiento de energía que exhiben propiedades físicas y electroquímicas mejoradas en aplicaciones de célula de almacenamiento de energía.

10 Las células de almacenamiento de energía recargables se usan en una variedad de aplicaciones incluyendo vehículos a motor que funcionan con gas y vehículos eléctricos. De las aplicaciones, los vehículos eléctricos tales como carritos de golf, carretillas elevadoras, aplicaciones marinas, limpiadores y aspiradoras de suelo, y vehículos recreativos y similares son los más demandados en términos de ciclos de carga/descarga. Las células de almacenamiento de energía para tales vehículos eléctricos se llaman normalmente baterías "de ciclo profundo" que proporcionan una potencia relativamente continua durante periodos extendidos de tiempo entre cargas y que funcionan en un modo de ciclo profundo de severas descargas así como ciclos de recarga diarios. Las células de energía de ciclo profundo se recargan de manera deseable con muy poca a ninguna supervisión. Por consiguiente, las células deben ser capaces de tener múltiples ciclos de carga/descarga sin degradar significativamente las propiedades de salida de potencia de las células. Las células de almacenamiento de energía recargables convencionales tienen propiedades que no se prestan a los coeficientes de utilización rigurosos de las baterías de ciclo profundo.

15 La mayoría de células de almacenamiento de energía de la naturaleza antes descrita contienen placas o rejillas positivas fabricadas de aleaciones de plomo-antimonio que son más fáciles de colar y producir electrodos más fuertes. El antimonio también mejora la resistencia a la corrosión de la placa positiva al ataque con ácido e incrementa la capacidad de la batería para recuperarse de ciclos de descarga profundos. Sin embargo, durante la sobrecarga y otras fuerzas en las células, el antimonio tiende a oxidarse y disolver las placas de aleación de plomo. Una vez disuelto en la solución electrolítica, el compuesto de antimonio viaja a través del separador entre las placas positivas y negativas y se deposita o se coloca en la superficie de la placa negativa. Esta capa de óxido de antimonio tiende a reducir el área superficial activa de la placa negativa y por tanto reduce la capacidad y comportamiento de tensión de la batería. Es más probable que la sobrecarga de la célula de energía ocurra debido a que la tensión de carga de la célula ha disminuido, lo que empeora la deposición de óxido de antimonio y el descenso de tensión de carga, lo que apresura el deterioro de la vida de la célula de energía. El antimonio tiende a provocar un descenso de la sobretensión de hidrógeno que puede conducir a la formación de cantidades no deseables de gas de hidrógeno en la célula de energía. Para inhibir la transferencia de antimonio desde las placas positivas a las negativas, las células de energía de ciclo profundo recargables incluyen preferentemente separadores que exhiben la habilidad de retardar la transferencia de antimonio a las placas negativas y que proporcionan una tensión de carga de buena calidad así como reducir o evitar el crecimiento de dendrita en las células.

25 Existen varios tipos de separadores que se usan en el mercado en células de energía recargables. Los separadores se diferencian mediante la composición de material e incluyen separadores de caucho, separadores poliméricos tales como separadores de polietileno, separadores de cloruro de polivinilo (PVC), separadores de resorcinol fenólico, separadores de fibra de vidrio y separadores de papel celulósico impregnado de resina. Los separadores se clasifican además como separadores microporosos y separadores macroporosos. Los separadores microporosos incluyen separadores fabricados de caucho natural, polietileno, resina fenólica, PVC y membranas poliméricas. Los separadores macroporosos incluyen separadores fabricados de mallas de fibra de vidrio, PVC sinterizado y papeles celulósicos impregnados de resina. De lo anterior, los separadores microporosos de caucho natural exhiben normalmente las mejores características de rendimiento electroquímico con una mejora del rendimiento general de la célula de energía.

30 Debido a las limitaciones inherentes de los separadores de caucho, se han realizado intentos de usar separadores de poliolefina más flexibles. La Patente de Estados Unidos n.º 3.351.495 de Larsen y col. describe un separador de poliolefina microporoso convencional que contiene una lámina microporosa de poliolefina con un peso molecular de al menos 3.000.000 y que contiene de 7 a 92 por ciento de volumen de relleno. Se dice que el relleno se selecciona a partir de negro de carbón, carbonilla, grafito, óxidos e hidróxidos de metal, carbonatos de metal, minerales, zeolitas naturales y sintéticas, cemento portland, silicatos de metal precipitados, geles de sílice de alúmina, harina de madera, fibras de madera, productos de corteza, partículas de vidrio y sales. Se dice que el relleno es preferente sílice precipitado, sintético y finamente dividido.

35 La Patente de Estados Unidos n.º 4.237.083 de Young y col. describe un proceso para realizar una lámina microporosa formando una mezcla de poliolefina, sílice y plastificante no soluble al agua, formando una lámina a partir de la mezcla y contactando la lámina con agua durante un tiempo suficiente para hacer que la lámina sea microporosa. Se dice que el material laminar resultante tiene buenas características de resistencia eléctrica.

40 El documento AT 189.244 describe un procedimiento para realizar placas plásticas porosas para separadores en una batería de almacenamiento. El documento EP 1.261.045 describe un separador de polietileno para una célula de almacenamiento de energía.

Existen dos aspectos funcionales primarios de separadores usados para células de energía, uno es físico y el otro electroquímico. Las características físicas importantes incluyen alta porosidad, un pequeño diámetro medio de poro, resistencia a la oxidación, resistencia a la perforación, estabilidad dimensional térmica y bajos niveles de contaminantes químicos dañinos. Las características electroquímicas de importancia incluyen características de

5

10

A pesar de los avances realizados en la técnica con respecto a los separados mejorados, todavía sigue habiendo una necesidad de separadores de células de almacenamiento de energía que exhiban propiedades físicas y electroquímicas mejoradas sobre los separadores de polietileno convencionales.

15

La presente invención proporciona, en un primer aspecto, un separador de batería de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una matriz de poliolefina porosa que contiene de 0,5 a 30 por ciento en peso seco de relleno particulado poroso, donde dicho relleno contiene caucho curado y donde dicho caucho natural curado tiene una porosidad de al menos aproximadamente el 40 % de volumen vacío.

20

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para realizar un separador de batería para una célula de energía de acuerdo con la reivindicación 7 que comprende:

25

mezclar un material poliolefínico termoplástico, de 40 al 80 por ciento en peso seco de sílice precipitado, de 0,5 a 30 por ciento en peso seco de relleno particulado que contiene caucho natural curado y una cantidad de aceite mineral suficiente para formar una premezcla en polvo;

suministrar la premezcla en polvo a la tolva de suministro de un extrusor de doble husillo;

proporcionar aceite mineral adicional al extrusor corriente abajo de la tolva de suministro para formar una mezcla que pueda extrudirse;

30

extrudir la mezcla a suficiente temperatura para formar una tira sustancialmente homogénea que tenga una matriz de poliolefina; y

extraer al aceite mineral de la tira hasta un contenido de aceite mineral residual desde el 10 al 20 por ciento por peso, por lo que:

35

se proporciona una tira de poliolefina con una porosidad promedia que va desde 0,6 a 2,0 centímetros cúbicos/gramo según se determina mediante un método de intrusión de mercurio.

40

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona una célula de almacenamiento de energía recargable que comprende un depósito de células fabricado de un material resistente a la corrosión, al menos una placa electrolítica positiva y al menos una placa electrolítica negativa dispuestas en el depósito, una solución ácida de electrolitos o gel que llena el depósito y humedece al menos una porción de las placas positivas y negativas formando por tanto una célula electrolítica y un separador microporoso dispuesto entre las placas positiva y negativa, comprendiendo el separador una matriz de poliolefina porosa que contiene de 0,5 a 30 por ciento en peso seco de un relleno particulado poroso, donde dicho caucho natural curado tiene una porosidad de al menos aproximadamente el 40 % de volumen vacío.

45

Con respecto a lo anterior, la invención proporciona un separador para una célula de energía que incluye una matriz de poliolefina porosa que contiene de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 por ciento en peso de relleno particulado basándose en el peso seco de la mezcla. El relleno particulado incluye un material particulado natural y curado.

50

Preferentemente, la invención proporciona un método para realizar un separador para una célula de energía que incluye mezclar un material de poliolefina termoplástico, de 40 al 80 por ciento en peso seco de sílice precipitado, de 0,5 a 30 por ciento en peso seco de relleno particulado que contiene caucho natural curado y una cantidad de aceite mineral suficiente para formar una premezcla en polvo. La premezcla en polvo se suministra a la tolva de extrusión a través del uso de una pérdida en el alimentador de peso. Una cantidad adicional de aceite mineral se suministra al extrusor corriente abajo de la tolva para formar una mezcla que pueda extrudirse. La mezcla se extrude a una temperatura suficiente para formar una tira suficientemente homogénea con una matriz de poliolefina. Una vez que se forma la tira, desde aproximadamente 80 a aproximadamente 90 por ciento por peso del aceite mineral se extrae de la tira para proporcionar un contenido de aceite mineral residual que va preferentemente desde aproximadamente

60

10 a aproximadamente 20 % en peso. Preferentemente, la presente invención proporciona una célula de almacenamiento de energía básicamente libre de mantenimiento que incluye un depósito de células fabricado de un material resistente a la corrosión, al menos una placa electrolítica positiva y al menos una placa electrolítica negativa dispuestas en el depósito, una solución ácida de electrolitos o gel que rellena el depósito y humedece al menos una porción de las placas positiva y negativa formando por tanto una célula electrolítica y un separador microporoso dispuesto entre la placa positiva y la placa

65

negativa, incluyendo el separador una matriz de poliolefina porosa que contiene de 0,5 a 30 por ciento por peso seco de relleno particulado que contiene caucho natural curado. Los separadores de acuerdo con la invención exhiben propiedades electroquímicas mejoradas en comparación con los separadores de poliolefina convencionales. Los separadores de acuerdo con la invención también exhiben propiedades eléctricas mejoradas en comparación con los separadores de cloruro de polivinilo (PVC), los separadores de resina fenólica/sílice, los separadores de papel celulósico impregnado con resina y los separadores de fibra de vidrio. Aunque el caucho tiende a reducir la porosidad de un separador de polietileno, el componente de caucho natural curado que se incorpora a la matriz de poliolefina del separador de acuerdo con la invención exhibe una mejora en las propiedades de recarga de la célula de energía y se espera que prolongue la vida de la célula de energía. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el efecto de vida prolongada se debe a la capacidad del componente de caucho natural curado de transmitir efectos electroquímicos similares a los de los separadores convencionales basados en caucho natural.

Las realizaciones preferentes de la presente invención se describirán ahora a modo de ejemplo solo en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es una vista en sección transversal, que no está a escala, de un separador de acuerdo con la presente invención;

La Figura 2 es una vista en planta, que no está a escala, de un separador de acuerdo con la presente invención;

La Figura 3 es un diagrama simplificado de una célula de análisis de supresión de antimonio; y

La Figura 4 es un diagrama de un gráfico típico de eficacia de carga/descarga.

En referencia a las Figuras 1 y 2, la invención proporciona un separador 10 para su uso en una célula de energía recargable tal como una batería de plomo-ácido que puede estar sellada o sin sellar, de alimentación escasa o inundada, para separar una placa positiva de una placa negativa. El separador 10 se fabrica preferentemente de un material de poliolefina, preferentemente un material de poliolefina de alto peso molecular, más preferentemente un material de poliolefina de peso molecular ultra alto seleccionado a partir de polietileno, polipropileno, polibuteno, copolímeros de etileno y propileno y copolímeros de etileno y buteno. La poliolefina tiene preferentemente un peso molecular promedio que va desde aproximadamente 3.000.000 a aproximadamente 6.000.000 g/mol y un índice de fusión de aproximadamente 0. Las poliolefinas particularmente preferentes son polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) disponible gracias a Ticona de League City, Texas bajo el nombre comercial HOSTALEN GUR 4120, 4130 y 4150.

La poliolefina se forma como un separador extrudiendo una mezcla de poliolefina y rellenos a través de un extrusor. Un componente importante del relleno usado en la mezcla que se va a extrudir es un material particulado poroso que contiene caucho curado. El término "curado" significa que el caucho está reticulado mediante medios convencionales tales como agentes de curado químicos o se cura mediante técnicas de curado de haz de electrones o ultravioleta. Los agentes de curado químicos pueden seleccionarse a partir de azufre o peróxido de dibenzoilo o pueden seleccionarse a partir de aceleradores de curación que incluyen, pero no se limitan a, peróxido de dicumilo, p-quinona dioxime, 1,3-difenilguanidina, etilentiourea (2-imidazolidintona), disulfuro de tetrametiltiuram, monosulfuro de tetrametiltiuram, trinitrobenceno, resinas clorani fenólicas, 4,4'-ditiobismorfolina, ditiósfatos tales como cinc O,O-di-n-butilfosforoditioato y benzotiazoles tales como 2-mercaptobenzotiazol, bis(2,2-benzotiazolil) disulfuro, N-tert-butil-2-benzotiazolsulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, 2-(4-morfoliniltiobenzotiazol) y 2-(4-morfolinildito) benzotiazol. Diversos retardantes, antioxidantes y estabilizadores también pueden usarse para controlar el ritmo de curado y las propiedades finales resultantes del caucho. La cantidad de agente de curado químico añadida al caucho puede variar desde aproximadamente 20 a aproximadamente 45 por ciento en peso basándose en el peso de elastómero en la mezcla.

El caucho es un caucho natural. El caucho natural puede seleccionarse a partir de grados de látex tal como lámina ahumada estriada, crepés blancos y pálidos, crepés de manta pura, crepés de raíz de color marrón, mezcla de crepés, crepés marrones finos o reabatanados, crepés marrones gruesos o ámbar y crepés de corteza lisa. Los grados comerciales de caucho natural *Hevea* contienen normalmente aproximadamente 93-95 % en peso de cis-1,4-poliisopreno. Otros tipos de caucho *Hevea* incluyen caucho natural de procesamiento superior, clasificado técnicamente, de lámina secada al aire, tratado, y desproteinizado, caucho natural de aceite extendido, heveapolus MG y caucho natural epoxidizado. De los cauchos naturales, el más preferente es la lámina ahumada estriada.

Una fuente particularmente preferente de caucho curado es el separador de tira porosa que contiene caucho de látex natural curado y relleno de sílice precipitado disponible gracias a Microporous Products, L.P. de Piney Flats, Tennessee bajo los nombres comerciales ACE-SIL o FLEX-SIL. El separador ACE-SIL se fabrica mezclando caucho natural, sílice precipitado rehidratado y azufre entre sí en un mezclador interno y después extrudiendo y laminando la tira para producir una tira estriada del espesor deseado. Los procedimientos de composición, mezcla y laminación y la composición de los separadores FLEX-SIL son similares a los separadores ACE-SIL excepto que el caucho se cura mediante un procesador de haz de electrones en lugar de vulcanizando el caucho con azufre. Las principales diferencias entre los separadores ACE-SIL y los separadores FLEX-SIL es el diámetro de los poros y la flexibilidad de los separadores FLEX-SIL.

El separador de tira porosa usado como una fuente de caucho natural curado se muele para proporcionar un relleno particular para el separador de poliolefina que contiene caucho natural curado y sílice. El tamaño de partícula de la tira del separador molido varía preferentemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 100 micrómetros y las partículas molidas pueden tener formas regulares o irregulares dependiendo de la técnica de molienda usada. La molienda puede lograrse mediante el uso de un molino de bolas u otras técnicas de molienda, desmenuzado o pulverización convencionales incluyendo molinos de rodillos de anillo, molinos de martillo y molinos de disco. Las partículas de tira molidas que contienen caucho curado exhiben preferentemente un diámetro medio de poro que varía desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0 micrómetros y exhiben una porosidad de al menos aproximadamente el 40 % de volumen vacío.

Es preferente incluir partículas de sílice además de la poliolefina y el relleno particulado. Las partículas de sílice se usan preferentemente en una cantidad que varía desde aproximadamente 45 a aproximadamente 80 por ciento por peso de la mezcla suministrada en la tolva de extrusor. Una fuente particularmente preferente de partículas de sílice es sílice precipitado, disponible gracias a PPG Industries, Inc. de Pittsburgh, Pensilvania bajo los nombres comerciales HI-SIL SBG, HI-SIL WB-10 y HI-SIL WB-15.

Otro componente de la mezcla a extrudir es un aceite mineral. El aceite mineral y los componentes de sílice son los materiales primarios usados para formar la estructura de poros en el separador de poliolefinas. El aceite mineral también reduce la limpieza en la tolva de suministro. Durante el proceso de fabricación para la tira de poliolefina, una porción del aceite mineral se premezcla con los sedimentos o gránulos de poliolefina y el material de relleno particulado para formar una mezcla en polvo que se suministra en la tolva de un extrusor. Una segunda porción de aceite mineral se suministra en el extrusor una vez que la mezcla en polvo se ha calentado y fundido suficientemente. La cantidad de componente de aceite mineral en la tira de poliolefina extrudida varía preferentemente desde aproximadamente 40 a aproximadamente 80 por ciento en peso basándose en el peso total de la mezcla de poliolefina, relleno particulado y aceite. La porción de aceite mineral usada para formar la mezcla en polvo es preferentemente 80 a aproximadamente 90 % por peso del aceite mineral total usado en la formulación. Un aceite mineral particularmente preferente está disponible gracias a Shell Chemical Company de Houston, Texas bajo el nombre comercial SHELLFLEX 3681.

La mezcla a extrudir también puede contener ingredientes convencionales que incluyen, pero no se limitan a, agentes de coloración, antioxidantes, ayudas de procesamiento y similares. Un agente de coloración adecuado es un pigmento de negro de carbón neutral disponible gracias a Engineering Carbons de Port Neches, Texas bajo el nombre comercial NEOTEX N-326. Un antioxidante preferente está disponible gracias a Ciba-Geigy Corporation de Tarrytown, Nueva York bajo el nombre comercial IRGANOX B215. Un aceite de procesamiento preferente está disponible gracias a Ferro Corporation de Walton Hills, Ohio bajo el nombre comercial PETRAC CZ-81. Los ingredientes convencionales comprenden preferentemente un total menor de aproximadamente 1 % por peso de la mezcla.

El extrusor es preferentemente un extrusor de tornillos calentado, más preferentemente un extrusor de doble husillo calentado tal como un extrusor disponible gracias a Werner Pfliederer bajo el nombre comercial ZSK. El extrusor tiene preferentemente dos tornillos de corrotación de 8,9 cm (3,5 pulgadas) que giran a aproximadamente 300 rpm. El tambor del extrusor se calienta preferentemente y la temperatura se controla desde 5 a 7 zonas de calentamiento individuales a lo largo de la longitud del extrusor en temperaturas de extrusión de polietileno convencionales con una temperatura de zona de extrusión final de aproximadamente 230 °C. Una tira alargada sustancialmente homogénea de poliolefina, relleno particulado y aceite mineral se extrude a través del troquel extrusor. La tira extrudida tiene preferentemente un espesor T después del laminado desde aproximadamente 0,13 milímetros a aproximadamente 0,80 milímetros y preferentemente contiene una pluralidad de resaltes 14 verticales, longitudinales y sustancialmente paralelos que tienen una altura de resalte de aproximadamente 0,25 milímetros a aproximadamente 6 milímetros. Una separación S entre los resaltes puede variar desde 2 a aproximadamente 5 milímetros o más.

Una vez que se extrude la tira, esta se enfría en un entorno a temperatura ambiente a medida que la tira se transporta al proceso de extracción donde una porción del aceite mineral se extrae de la tira contactando la tira extrudida con un disolvente que es compatible con el aceite mineral. La cantidad de aceite mineral que permanece en la tira tras la etapa de extracción varía preferentemente desde 10 a aproximadamente 20 por ciento en peso de la tira terminada. Los disolventes útiles para la extracción del aceite mineral pueden seleccionarse a partir de disolvente de hidrocarburo clorinado tal como tricloroetileno, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, tetracloroetano, y similares, disolventes de hidrocarburo tales como hexano, benceno, éter de petróleo, tolueno, ciclohexano, gasolina y similares.

Para extraer la porción de aceite mineral de la tira, la tira se pulveriza o se empapa o contacta de otra manera con, preferentemente se sumerge en, empapa en o extrae a través de un recipiente que contiene el disolvente durante un tiempo suficiente para extraer la cantidad deseada de aceite mineral de la tira dejando preferentemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento en peso del aceite mineral en la tira. La tira se seca entonces durante un periodo de tiempo suficiente para retirar sustancialmente todo el disolvente de la tira y secar la tira. Una vez secada, la tira puede enrollarse sobre un carrete y/o cortarse al tamaño deseado para los separadores.

La tira de poliolefina fabricada de acuerdo con el anterior procedimiento es preferentemente porosa. La porosidad de la tira puede determinarse mediante el método de intrusión de mercurio descrito por Ritter, H. L., y Drake, L. C, en *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, Volumen 17, página 787 (1945). De acuerdo con el método, se obliga al mercurio a pasar dentro de poros de diferente tamaño variando la presión ejercida sobre el mercurio, es decir, usando una baja presión para llenar poros de gran tamaño y usando mayores presiones para llenar poros de pequeño tamaño. El volumen total de los poros se determina entonces y se calcula la distribución de volumen de poros a partir de una medición del mercurio en los poros de diversos tamaños y de la presión ejercida. Es preferente que la tira tenga una porosidad que varíe de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 2,0 centímetros cúbicos por gramo mediante el método de intrusión de mercurio.

Los separadores 10 de batería individuales que pueden cortarse a partir de la tira alargada tienen preferentemente una longitud que varía de aproximadamente 30 a aproximadamente 1200 milímetros, una anchura que varía de aproximadamente 30 a aproximadamente 650 milímetros y un espesor que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 milímetros. La longitud y la anchura de la tira 10 no son críticas para la invención y de esta manera pueden variar dentro de límites amplios dependiendo del tamaño de la célula de energía en la que se usa el separador 10. El material del separador también puede proporcionarse en una forma de rollo continuo para un corte a medida en diversos tamaños de separador individual.

Para evaluar la mejora en las propiedades eléctricas exhibidas por parte de los separadores mejorados de acuerdo con la invención, se usó un método de análisis de supresión de antimonio para indicar la capacidad del separador para negar el efecto de contaminación de antimonio de los electrodos de plomo de una célula de almacenamiento de energía. De acuerdo con el método, múltiples varillas de plomo puro sufrieron un ciclo de carga/descarga en ácido sulfúrico de gravedad específica 1,265 durante un periodo de 72 horas aplicando exploraciones potenciales, cíclicas y repetitivas a los electrodos de varilla de plomo entre los potenciales de -820 mV y -1140 mV a una ritmo de exploración de 1 mV/s para incrementar el área superficial de las varillas de plomo.

Un boceto simplificado de un dispositivo adecuado para análisis de supresión de antimonio se muestra en la Figura 3. El dispositivo 16 incluye un depósito 18 para contener una solución 20 de lixiviado. Un electrodo 22 de referencia del tipo de sulfato de mercurio-mercurioso, un alambre de plomo puro usado como un electrodo 24 contrario y un electrodo 26 de funcionamiento de plomo puro se sumergen en la solución 20 de lixiviado. Cada uno de los electrodos 22, 24 y 26 se conectan eléctricamente por medio de conductos eléctricos 32, 34 y 36 a un potencióstato-galvanostato 38 que se usa para imponer tensiones y corrientes variantes en los electrodos tal como se describe en más detalle a continuación. Un trazador de gráficos u ordenador 40 de registro puede conectarse al potencióstato-galvanostato 38 para registrar la tensión aplicada y las corrientes y culombios de carga/descarga.

Las muestras individuales de las tiras del separador (10 gramos cada corte de las tiras a ensayar) se refluieron o calentaron a 160 °F (71 °C) en 800 mL de ácido sulfúrico de gravedad específica 1,265 durante un periodo de siete días. La solución de lixiviado se recogió y se prepararon un 30 % por solución de volumen de la solución de lixiviado y un ácido sulfúrico puro de gravedad específica 1,265.

Una célula 16 de análisis de supresión de antimonio se ensambló tal como se ha descrito anteriormente en referencia a la Figura 3 colocando una de las varillas de plomo de ciclo como un electrodo de funcionamiento a lo largo de un electrodo de referencia de sulfato de mercurio-mercurioso y un electrodo contrario de alambre de plomo puro en la solución de lixiviado de 30 % por volumen. El electrodo de funcionamiento se sometió a un ciclo entre -820 mV y -1140 mV a un ritmo de exploración potencial lineal de 1 mV/s y se observaron y registraron el máximo de reacción de carga en aproximadamente -990 mV y el máximo de descarga en aproximadamente -910 mV. El electrodo se sometió a un ciclo durante aproximadamente 12 horas en el anterior ritmo de exploración y después el ritmo de exploración se redujo a 0,5 mV/s. Los culombios de carga y culombios de descarga se midieron y registraron. La eficacia de la carga de culombio se determinó dividiendo el valor de culombio de descarga por el valor de culombio de carga que se expresó en eficacia de carga porcentual.

Usando el mismo conjunto 16 de célula, la solución de electrolitos se drogó o contaminó añadiendo 5 ppm de antimonio a partir de 1000 ppm de estándar de antimonio usado normalmente para realizar curvas de calibración para análisis de absorción atómica. La célula 16 se sometió entonces a un ciclo en los ritmos de 1 mV/s y 0,5 mV/s antes descritos y se determinaron las eficacias de carga culombica de los electrolitos contaminados. El mismo procedimiento se repitió para unas 5 ppm adicionales de antimonio para un total de 10 ppm de antimonio, para 10 ppm adicionales de antimonio para un total de 20 ppm de antimonio. Las eficacias de carga culombica frente al nivel de contaminante de antimonio para cada uno de los materiales separadores se registró y se comparó para la serie completa de niveles de antimonio de 1 a 20 ppm.

Los gráficos típicos de eficacia de carga/descarga para la célula 16 de ensayo que contiene lixiviado a partir de un separador de acuerdo con la invención se muestran en la Figura 4. Los máximos A representan las corrientes de descarga tras los ciclos y los máximos B representan las corrientes de carga tras los ciclos. Los máximos A demuestran la pérdida en culombios de descarga a medida que la célula se contamina con antimonio en el intervalo de 20 ppm en comparación con una solución vacía que contiene 0 ppm de antimonio mientras que los picos B demuestran el incremento en culombios de carga que son el resultado de la evolución del gas hidrógeno en la

superficie del electrodo de funcionamiento. Estos efectos representan el mismo fenómeno de base que ocurre en el electrodo negativo en una batería típica de plomo y ácido y pueden ser útiles por tanto al predecir la influencia del separador sobre estas propiedades.

- 5 El siguiente ejemplo se proporciona con el fin de ilustrar diversos aspectos de la invención y no pretende limitar la invención de ninguna manera.

Ejemplo

- 10 Un separador de polietileno se usó para suministrar una mezcla que contenía 100 partes por peso de polietileno de peso molecular ultra alto (GUR 4120), 320 partes por peso de sílice precipitado (HI-SIL SBG), 150 partes por peso de ACE-SIL en polvo con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 100 micrómetros, 5 partes por peso de negro de carbón (NEOTEX N-326), 1,4 partes por peso de antioxidante (IRGANOX B215), 1,4 partes por peso de ayuda de procesamiento (PETRAC CZ-81) y 750 partes por peso de aceite mineral (SHELLFLEX 3681) a la tolva de suministro de sólidos de un extrusor de doble husillo calentado (extrusor ZSK) con dos tornillos de corrotación de 8,9 cm (3,5 pulgadas) girando a 300 rpm y con cinco zonas de calentamiento, mantenida cada una a temperaturas de extrusión convencionales de polietileno, con una temperatura de zona de extrusión final de 230 °C. El aceite mineral adicional, de 150 partes por peso, se suministró al extrusor corriente abajo de la tolva de suministro de sólidos. Una vez que se extruyó la tira, esta se enfrió a temperatura ambiente a medida que se transportó al proceso de extracción donde una porción del aceite mineral se extrajo de la tira contactando la tira extrudida con tricloroetileno (TCE). Tras el secado, la tira resultante contenía 14,7 por ciento en peso seco de polietileno, 47,1 por ciento en peso seco de sílice precipitado, 22,1 por ciento en peso seco de polvo de ACE-SIL, 15 por ciento en peso seco de aceite mineral, 0,7 por ciento en peso seco de negro de carbón, 0,2 por ciento en peso seco de antioxidante y 0,2 por ciento en peso seco de ayuda de procesamiento. Las propiedades de una tira realizada de acuerdo con el anterior procedimiento aparecen en la siguiente tabla bajo el título "Separador de acuerdo con la invención".

La siguiente tabla enumera las propiedades de un separador de la invención realizado de acuerdo con el anterior ejemplo y un separador convencional de polietileno disponible en el mercado gracias a JUNGFER Gesellschaft m.b.H. y Co. KG de Feistritz, Austria.

30

Tabla

Características del Separador	Separador de acuerdo con la invención	Separador convencional PE
Espesor general (mm)	2,0	2,0
Espesor de tira trasera (mm)	0,5 a 0,6	0,5 a 0,6
Resistencia Eléctrica (mOhm/dm <sup>2</sup> )	2,0	1,9
Resistencia a la tracción (N/mm <sup>2</sup> )		
Dirección de la máquina (MD)	5,6	5,5
Dirección Transversal de la Máquina (CMD)	4,9	5,9
Elongación (%)		
Dirección de la máquina (MD)	668	578
Dirección Transversal de la máquina (CMD)	403	321
Perforación (fuerza en kg)	0,55	0,68
Pérdida de Peso de Ácido (%)	3,4	3,6
Pérdida de Peso de Oxidación de Ácido Crómico (%)	4,4	4,6
Encogimiento (%)	<1	<1
Porosidad del Volumen (%)	50 a 60	55 a 65
Porosimetría de Intrusión de Mercurio		
Porosidad Total (cc/g)	>0,80	>1,00
Tamaño Medio de los Poros (m)	0,120	0,100
Ensayo de Compatibilidad Electroquímica	aprobado	aprobado

## ES 2 565 316 T3

Características del Separador	Separador de acuerdo con la invención	Separador convencional PE
Contenido de Aceite (% en Peso)	15 a 20	15 a 20
Eficacia de Carga (%)		
0 ppm de antimonio		
5 ppm de antimonio	91,5	92,0
10 ppm de antimonio	70,0	38,0
20 ppm de antimonio	37,5	29,5
	12,5	5,0
Tensión de Placa Negativa frente a Ciclos		
20 ciclos	1,314	1,292
30 ciclos	1,320	1,291
40 ciclos	1,318	1,286
50 ciclos	1,315	1,287
70 ciclos	1,295	1,250
100 ciclos	1,310	1,110
Aceptación Actual de TOC frente a Ciclos		
20 ciclos	3,4	4,2
30 ciclos	3,6	7,0
40 ciclos	3,2	4,1
50 ciclos	3,8	4,8
70 ciclos	6,0	22,0
100 ciclos	6,5	25,0

5 Tal como se muestra en la tabla anterior, un separador de polietileno que contiene partículas de caucho natural curado exhibe sustancialmente una mayor eficacia de carga, es decir, mejor supresión de antimonio, que un separador de polietileno comparable que no contiene partículas de caucho curado sobre el intervalo de contaminante de antimonio que va desde aproximadamente 5 a aproximadamente 20 ppm. Por consiguiente, se esperaba que el separador de acuerdo con la invención tenga un rendimiento sustancialmente mejor que un separador de polietileno convencional para su aplicación prevista.

10 Habiendo descrito diversos aspectos y realizaciones de la invención y varias ventajas de la misma, los expertos en la materia reconocerán que la invención es susceptible a diversas modificaciones, sustituciones y revisiones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.



**REIVINDICACIONES**

1. Un separador de batería que comprende una matriz de poliolefina porosa que contiene de 0,5 a 30 por ciento en peso seco de relleno particulado poroso, **caracterizado por que** dicho relleno contiene caucho natural curado y donde dicho caucho natural curado tiene una porosidad de al menos aproximadamente 40 % de volumen vacío.
2. Un separador de batería de acuerdo con la reivindicación 1 donde el caucho natural curado comprende caucho natural vulcanizado.
3. Un separador de batería de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 donde el caucho natural curado tiene un diámetro promedio de poro que va desde 0,05 a 1,0 micrómetros.
4. Un separador de batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el relleno particulado comprende una mezcla particulada porosa de caucho natural curado y sílice.
5. Un separador de batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde el relleno particulado comprende caucho natural curado y sílice poroso particulado.
6. Un separador de batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la poliolefina comprende polietileno de peso molecular ultra alto.
7. Un método para realizar un separador de batería para una célula de energía que comprende:
  - mezclar un material poliolefínico termoplástico, de 40 a 80 por ciento en peso seco de sílice precipitado, de 0,5 a 30 por ciento en peso seco de relleno particulado que contiene caucho natural curado y una cantidad de aceite mineral suficiente para formar una premezcla en polvo;
  - suministrar la premezcla en polvo a una tolva de suministro de un extrusor de doble husillo;
  - proporcionar aceite mineral adicional al extrusor corriente abajo de la tolva de suministro para formar una mezcla que se puede extrudir;
  - extrudir la mezcla a suficiente temperatura para formar una tira sustancialmente homogénea que tiene una matriz de poliolefina; y
  - extraer aceite mineral de la tira hasta un contenido de aceite mineral residual desde el 10 al 20 por ciento por peso; por lo que,
  - se proporciona una tira de poliolefina con una porosidad promedia que va desde 0,6 a 2,0 centímetros cúbicos/gramo tal como se determina mediante un método de intrusión de mercurio.
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7 donde el caucho natural curado comprende caucho natural vulcanizado.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8 donde el relleno particulado que contiene caucho natural curado comprende particulado poroso.
10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 donde el caucho natural curado tiene un diámetro promedio de poro que va desde 0,05 a 1,0 micrómetros.
11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 donde el caucho natural curado tiene una porosidad de al menos aproximadamente el 40 % de volumen vacío.
12. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 donde el relleno particulado comprende una mezcla particulada porosa de caucho natural curado y sílice.
13. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 donde el relleno particulado comprende una mezcla de caucho natural vulcanizado y sílice poroso.
14. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13 donde la poliolefina comprende polietileno de peso molecular ultra alto.
15. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14 que comprende además moler una tira porosa que contiene caucho natural curado y sílice hasta un tamaño de partícula que va desde 10 a 100 micrómetros para proporcionar el relleno particulado.
16. Una célula de almacenamiento de energía recargable que comprende un depósito de células fabricado de un material resistente a la corrosión, al menos una placa electrolítica positiva y al menos una placa electrolítica negativa dispuestas en el depósito, una solución ácida de electrolitos o gel que rellena el depósito y humedece al menos una porción de las placas positiva y negativa formando por tanto una célula electrolítica y un separador microporoso dispuesto entre las placas positiva y negativa, comprendiendo el separador una matriz de poliolefina porosa que

## ES 2 565 316 T3

contiene de 0,5 a 30 por ciento en peso seco de relleno particulado poroso, donde dicho relleno particulado contiene caucho natural curado y donde dicho caucho natural curado tiene una porosidad de al menos aproximadamente el 40 % de volumen vacío.

- 5 17. Una célula de almacenamiento de acuerdo con la reivindicación 16 donde el caucho natural curado comprende particulado de caucho natural vulcanizado.
18. Una célula de almacenamiento de acuerdo con la reivindicación 16 o la reivindicación 17 donde el caucho natural curado tiene un diámetro promedio de poro que va desde 0,05 a 1,0 micrómetros.
- 10 19. Una célula de almacenamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18 donde el relleno particulado comprende una mezcla particulada porosa de caucho natural curado y sílice.
- 15 20. Una célula de almacenamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19 donde el relleno particulado comprende además sílice poroso particulado.
21. Una célula de almacenamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20 donde la poliolefina comprende un polietileno de peso molecular ultra alto.

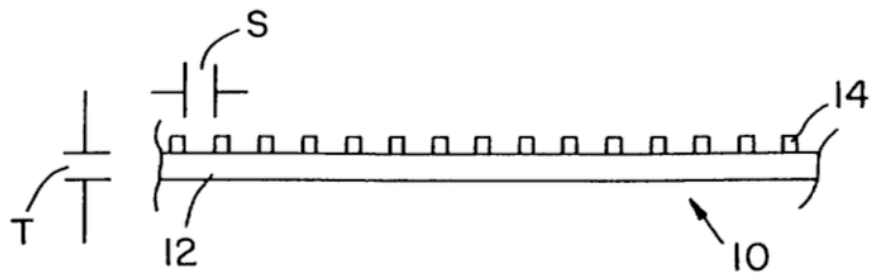


FIG. 1

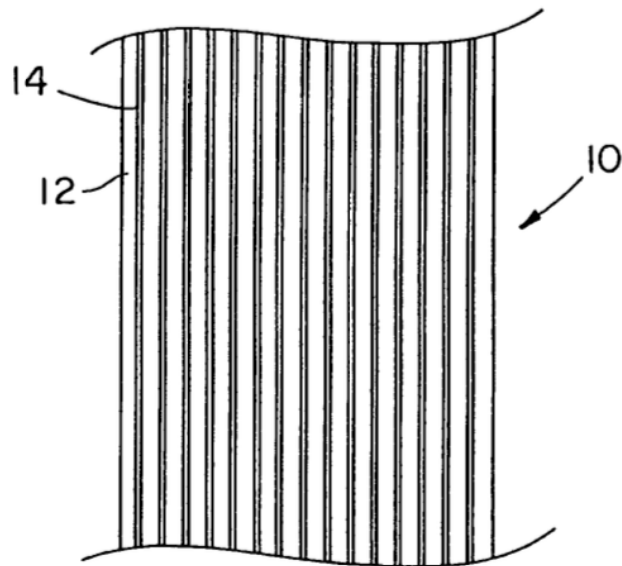


FIG. 2

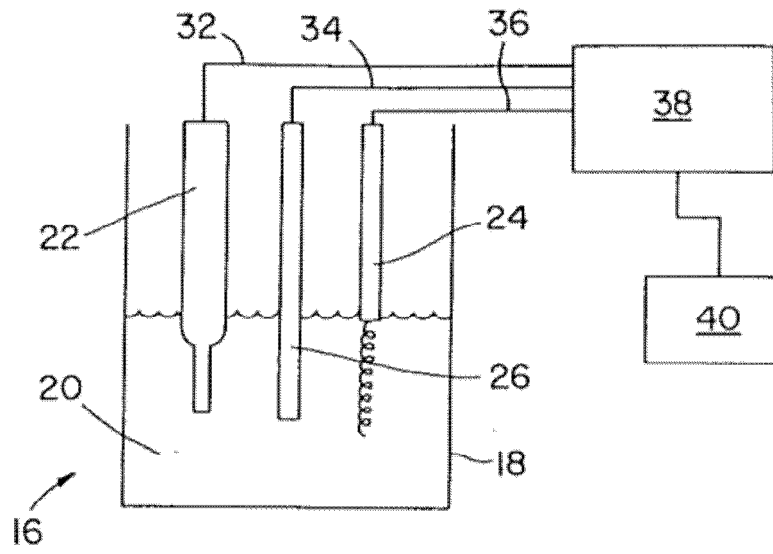


FIG. 3

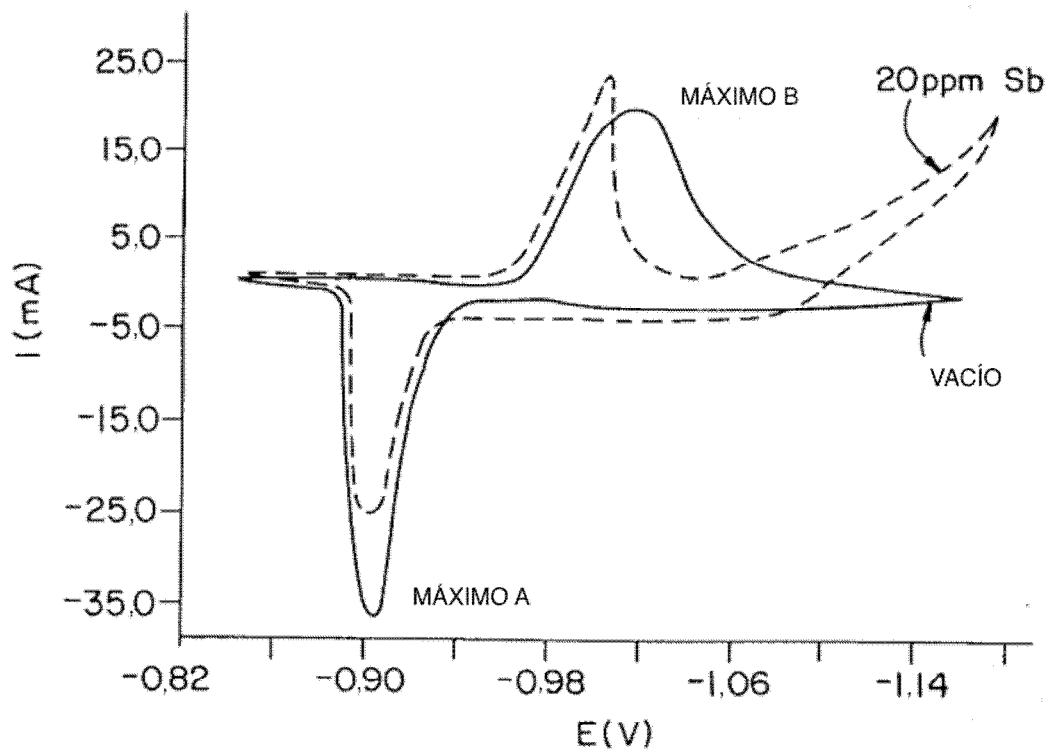


FIG. 4