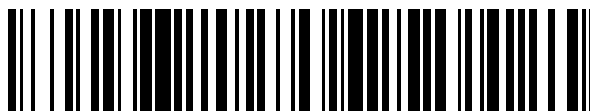


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 564**

51 Int. Cl.:

H01M 8/14 (2006.01)

C01B 33/142 (2006.01)

H01M 10/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2004 PCT/SE2004/001635**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2005 WO05050770**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2004 E 04800298 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 1685619**

54 Título: **Composición**

30 Prioridad:

21.11.2003 EP 03445134

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

10.11.2017

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL N.V. (100.0%)
P.O. BOX 9300
6800 SB, ARNHEM, NL**

72 Inventor/es:

**GREENWOOD, PETER;
LAGNEMO, HANS y
REED, MATTHEW**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 641 564 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

Composición

La presente invención se refiere a una composición adecuada para su uso como electrolito de batería, gel de decapado o aglutinante de material de desecho, y un método para proporcionar la composición.

5 **Antecedentes de la invención**

Se conoce en la técnica proporcionar electrolitos de batería mezclando un agente gelificante con ácido sulfúrico. El electrolito está en forma de un gel tixotrópico que como constituyentes esenciales incluye ácido sulfúrico y un agente formador de gel que puede ser p.ej. un sol de sílice como se propone en el documento US 5.663.321. Este tipo de electrolito gelificado implica varias ventajas sobre los electrolitos líquidos no gelificados, tales como la posibilidad de posicionamiento independiente mientras está sustancialmente libre de fugas y mantenimiento. Sin embargo, el electrolito descrito en el documento US 5.663.321 carece de suficiente resistencia de gel y el tiempo de gelificación es a menudo demasiado largo. Un documento titulado "Avances en la tecnología de electrolitos gelificados para baterías de plomo-ácido reguladas por válvulas" en el Journal of Power sources, 107, (2002), pp. 173-179 enseña soles de sílice como un agente gelificante para ácido sulfúrico en la producción de baterías VRLA de electrolito gelificado.

La presente invención pretende proporcionar una composición gelificada que solucione los problemas anteriores en baterías, y que también se pueda usar para otras aplicaciones.

La invención

La presente invención se refiere a un método para preparar una composición de acuerdo con la reivindicación 1 y la composición así preparada.

Se ha encontrado que la composición de esta invención cuando se aplica como un electrolito gelificado en, p. ej., las baterías de plomo-ácido dan como resultado una vida útil más larga, un tiempo de gelificación más corto y una resistencia mejorada del gel. Cuando el sol de sílice y el ácido mineral han sido mezclados, se producirá la gelificación. Esto es debido al hecho de que las partículas de sílice coloidal presentes en el sol de sílice formarán puentes de siloxano entre sí en presencia del ácido mineral que conduce a su agregación y gelificación.

De acuerdo con una realización preferida, el sol de sílice tiene un valor S de aproximadamente 8 a aproximadamente 47, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 45, incluso más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 45, incluso más preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 43, y lo más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 40%.

Se ha encontrado que un valor S dentro de estos intervalos puede optimizar las ventajas mencionadas. El valor S caracteriza el grado de agregación de partículas de sílice coloidal, es decir, el grado de formación de agregado o microgel. El valor S se ha medido y calculado de acuerdo con las fórmulas dadas "Grado de hidratación de las partículas de sílice coloidal en solución acuosa", J. Phys. Chem. 60 (1956), 955 - 957 de Iler, R.K. & Dalton, R.L.

El valor S depende del contenido de sílice, de la viscosidad y de la densidad de las partículas de sílice coloidal. El valor S representa la cantidad de SiO₂ en porcentaje en peso presente en la fase dispersa del sol de sílice. El valor S se puede controlar durante el proceso de producción como se describe adicionalmente en, por ejemplo, el documento US 5368833.

El sol de sílice tiene preferiblemente un contenido de sílice de aproximadamente 5 a aproximadamente 60, más preferiblemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 45 y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso. El sol de sílice comprende partículas de sílice que tienen adecuadamente una superficie específica de aproximadamente 400 a aproximadamente 1200, preferiblemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 1000, y lo más preferiblemente de aproximadamente 600 a aproximadamente 900 m²/g. Las partículas de sílice tienen adecuadamente un tamaño de partículas de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 7, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 y lo más preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 5 nm. Convenientemente, el sol de sílice y el ácido mineral se mezclan en una relación en peso de sílice a ácido mineral (contado como ácido mineral diluido) de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 25:100, preferiblemente de aproximadamente 2:100 a aproximadamente 11:100, más preferiblemente de aproximadamente 2,5:100 a aproximadamente 8:100, y lo más preferiblemente de aproximadamente 3:100 a aproximadamente 6:100. Preferentemente, los componentes se mezclan homogéneamente para distribuir uniformemente las partículas de sílice del sol de sílice en el electrolito.

Los soles de sílice comprenden partículas de sílice coloidal que pueden derivarse de, p. ej., sílice precipitada, sílice microsílíce (humo de sílice), sílice pirógena (sílice de combustión) o geles de sílice con suficiente pureza, y mezclas de los mismos.

Las partículas de sílice coloidal y los soles de sílice de acuerdo con la invención pueden ser modificados en función

de la aplicación de la composición y pueden contener otros elementos tales como aminas, aluminio y/o boro, que pueden estar presentes en las partículas y/o en la fase continua. Los soles de sílice modificados con boro se describen p. ej., en el documento US 2.630.410. Las partículas de sílice modificadas con aluminio tienen adecuadamente un contenido de Al_2O_3 de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso. El procedimiento de preparación de un sol de sílice modificado con aluminio se describe adicionalmente en, p. ej., "Chemistry of Silica", de Iler, K. Ralph, páginas 407-409, John Wiley & Sons (1979) y en el documento US 5368833.

Las partículas de sílice coloidal tienen preferiblemente una distribución estrecha de tamaño de partículas, es decir, una desviación estándar relativa baja del tamaño de partículas. La desviación estándar relativa de la distribución del tamaño de partículas es la relación de la desviación estándar de la distribución del tamaño de partículas al tamaño medio de partículas en número. La desviación estándar relativa de la distribución de tamaños de partículas es preferiblemente menor que aproximadamente 60% en número, más preferiblemente menor que aproximadamente 30% en número y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 15% en número.

Las partículas de sílice coloidal se dispersan adecuadamente en un disolvente acuoso, adecuadamente en presencia de cationes estabilizantes, preferiblemente K^+ , Na^+ , Li^+ para aplicaciones de electrolito de batería, pero también para otras aplicaciones, p. ej., NH_3 , cationes orgánicos, aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias, o mezclas de los mismos para formar un sol de sílice acuoso. Sin embargo, también las dispersiones que comprenden disolventes orgánicos, p. ej., alcoholes inferiores, acetona o mezclas de los mismos, se pueden usar para aplicaciones distintas de electrolitos de batería, adecuadamente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 por ciento en volumen del volumen total del disolvente. Sin embargo, se utilizan preferiblemente soles de sílice acuosos sin ningún otro disolvente. El pH del sol de sílice es adecuadamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 13, preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 y lo más preferiblemente de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 11. Sin embargo, para soles de sílice modificados con aluminio, el pH es adecuadamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, preferiblemente de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 11. Preferiblemente, el sol de sílice tiene un contenido de hierro inferior a aproximadamente 100 ppm en peso, puesto que el hierro puede provocar la descarga de baterías en las que se puede usar la composición de esta invención y puede acortar los tiempos de duración de la batería. Más preferiblemente, el contenido de hierro es inferior a aproximadamente 50, y lo más preferiblemente inferior a aproximadamente 30 ppm en peso. Preferiblemente, el contenido de cloruro en el sol de sílice es inferior a aproximadamente 50, más preferiblemente inferior a aproximadamente 30 y lo más preferiblemente inferior a aproximadamente 10 ppm en peso. El bajo contenido de cloruro es esencial en la composición formada (en aplicaciones de batería) puesto que la corrosión de la rejilla, es decir, la corrosión de la rejilla de plomo en la batería, se puede reducir. Otras impurezas presentes en la composición que pueden ser perjudiciales y sus niveles aceptables no deben exceder los límites prescritos.

Preferiblemente, el ácido mineral, que sirve como electrolito, es ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico y mezclas de los mismos, más preferiblemente ácido sulfúrico, particularmente para cualquier aplicación de baterías. La concentración del ácido mineral, especialmente ácido sulfúrico, es adecuadamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 99, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80, y lo más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 60% en peso. Una concentración demasiado baja dará un mal electrolito (con baja conductividad) y un largo tiempo de gelificación. Convenientemente, el pH del ácido mineral es de aproximadamente -2 a aproximadamente 2, preferiblemente de aproximadamente -1,5 a aproximadamente 1, más preferiblemente de aproximadamente -1 a aproximadamente 0,5, y lo más preferiblemente de aproximadamente -0,5 a aproximadamente 0. Puede conseguirse una concentración adecuada del ácido mineral diluyendo un ácido mineral concentrado con agua. Convenientemente, el ácido sulfúrico (como ácido mineral usado) tiene una densidad de aproximadamente 1,04 a aproximadamente 1,8, preferiblemente de aproximadamente 1,15 a aproximadamente 1,75, más preferiblemente de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,5 y lo más preferiblemente de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,4 kg/dm^3 .

Preferiblemente, la mezcla del sol de sílice y el ácido mineral se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 95°C, preferiblemente de aproximadamente 5°C a aproximadamente 50°C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 10°C a aproximadamente 35°C. La dilución del ácido sulfúrico y otros ácidos minerales a menudo conduce a un aumento de la temperatura debido a la reacción exotérmica que tiene lugar. Por lo tanto, el ácido diluido usado preferiblemente es preenfriado a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente. El tiempo de mezclado del sol de sílice y del ácido mineral es convenientemente de aproximadamente 100 milisegundos a aproximadamente 30 minutos, preferiblemente de aproximadamente 100 milisegundos a aproximadamente 10 minutos y lo más preferiblemente de aproximadamente 100 milisegundos a aproximadamente 1 minuto. El sol de sílice y el ácido mineral se mezclan preferiblemente en un mezclador en línea, p. ej., un mezclador estático, justo antes de cargarlo en una celda de batería u otro uso. Un tiempo de mezclado demasiado largo es perjudicial para la resistencia del gel mientras que un tiempo de mezclado demasiado corto puede conducir a una mezcla insuficiente.

Otros componentes que se pueden añadir para formar la composición de la presente invención incluyen ácido

ortofosfórico, adecuadamente en una concentración de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5% en peso con respecto al peso total de la composición de formación (gel) con el fin de aumentar la conductividad, así como el ciclo y la resistencia de descarga de una batería.

También se puede añadir sulfato sódico en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 25, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 g de sulfato sódico/l de composición (electrolito) con el fin de disminuir la solubilidad del sulfato de plomo en una celda de batería. También se puede añadir hidróxido de aluminio, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5% en peso basado en óxido de aluminio. Otros aditivos adecuados que se pueden añadir incluyen los mencionados en la patente de EE.UU. 6218052 para mejorar el rendimiento de la batería. Estos componentes pueden añadirse directamente a la mezcla de sol de sílice y ácido mineral, o bien al ácido mineral o al sol de sílice directamente antes de mezclarlos.

La invención también se refiere a una composición que puede obtenerse por el método como se define en la presente memoria.

La invención se refiere también a una composición que comprende una red de partículas de sílice, en la que el tamaño de las partículas de sílice (primarias) que constituyen la red, es decir, el tamaño de partícula de una partícula de sílice como partícula de sílice individual, es de aproximadamente 2 a aproximadamente 7, más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 y lo más preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 5 nm. La composición comprende además un ácido mineral como se describe en la presente memoria. El tamaño de la partícula de sílice primaria puede determinarse por la superficie específica medida por valoración según Sears (Journal of Analytical Chemistry, volumen 28, n° 12, diciembre de 1956). Sin embargo, la superficie específica medida por la técnica descrita en Sears será calculada ligeramente inferior, ya que una porción de la superficie de la partícula de sílice está ocupada por enlaces puentes con partículas de sílice vecinas en la red. La corrección entre la superficie específica de una partícula primaria y la superficie específica medida del gel se discute adicionalmente en Chemistry of Silica (1979), pág. 482 a pág. 487, de Ralph K. Iler. Las partículas de sílice comprendidas en la composición tienen adecuadamente una superficie específica de aproximadamente 200 a aproximadamente 1100, preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 1000, más preferiblemente de aproximadamente 400 a aproximadamente 900, y lo más preferiblemente de aproximadamente 500 a 800 m²/g. La relación en peso de sílice a ácido mineral (contado como ácido mineral diluido), en la red de sílice, es adecuadamente de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 25:100, preferiblemente de aproximadamente 2:100 a aproximadamente 11:100, más preferiblemente de aproximadamente 2,5:100 a aproximadamente 8:100, y lo más preferiblemente de aproximadamente 3:100 a aproximadamente 6:100. El contenido de sílice de la composición es adecuadamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, más preferiblemente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 7,5 y lo más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6% en peso. Un bajo contenido de sílice en el gel dará lugar a una menor resistencia interna, y por lo tanto una mayor capacidad como p. ej. un electrolito gelificado en una batería. Preferiblemente, el diámetro medio de poro de las partículas de sílice en la composición formada es de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 100 nm, más preferiblemente de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 50 nm y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 30 nm. Preferiblemente, el volumen de poro de las partículas de sílice en la composición es de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 55, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 35 y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 cm³/g de sílice.

La invención también se refiere al uso de la composición como se describe en la presente memoria como un electrolito gelificado en baterías de tracción, p. ej. en submarinos, sillas de ruedas, camiones industriales y vehículos de transporte en campos de golf; baterías de reserva, p. ej. en plantas de energía solar y antenas de telecomunicaciones; y baterías para automóviles, p. ej. baterías de arranque y baterías para la electrónica del automóvil. Estos tres grupos de aplicaciones difieren en sus necesidades de capacidad de la batería. En general, se puede decir que las baterías de tracción necesitan una alta capacidad durante un período de tiempo bastante largo, las baterías para automóviles necesitan una capacidad muy alta durante un corto período de tiempo y las baterías de reserva necesitan una capacidad bastante baja durante un largo período de tiempo.

La composición también se puede usar como un gel de decapado, un aglutinante de material de desecho, como un gel de limpieza de ácido para superficies y cavidades y cualquier otra aplicación en la que sea deseable una composición gelificada.

La invención así descrita, será obvio que la misma puede variarse de muchas maneras. Dichas variaciones no deben considerarse como una desviación de lo esencial y el alcance de la presente invención, y todas las modificaciones que serían obvias para un experto en la técnica se pretende que estén incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones. Aunque los ejemplos que se dan a continuación proporcionan detalles más específicos de las reacciones, se pueden describir aquí los siguientes principios generales. Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente cómo se puede realizar la invención descrita sin limitar el alcance de la misma.

Todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentaje en peso, si no se indica de otra manera.

Ejemplos

Los soles de sílice usados en los ejemplos se enumeran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Sol de sílice	1 (invención)	2 (referencia)	3 (referencia)
Superficie específica (m ² /g)	769	361	295
pH	10,5	10	10,5
Densidad (kg/dm ³) 20°C	1,1	1,21	1,21
Contenido de sílice (% en peso)	14,9	30,3	30,1
Viscosidad (cP)	8,2	7,0	8,6
Valor-S, Iler-Dalton (%)	33	96	52

5 Las composiciones de la tabla 2 se prepararon mediante el uso de los soles de sílice de la tabla 1: El procedimiento para obtener la composición de la invención y las referencias fue el siguiente (que también se puede encontrar en la tabla 2):

a) El ácido sulfúrico concentrado se diluyó con agua en un vaso de precipitados de 250 ml y se enfrió a temperatura ambiente.

10 b) Los soles de sílice se mezclaron con el ácido sulfúrico diluido.

c) La temperatura se midió en la mezcla de sílice sol-ácido sulfúrico por medio de un termómetro de vidrio.

d) El tiempo de gelificación, es decir, el periodo de tiempo desde el punto de partida de mezclar el sol de sílice y el ácido mineral hasta que se obtiene un gel sólido que no fluye cuando el vaso de precipitados está inclinado 90°.

Tabla 2

Compo- sición Nº	Ácido sulfúrico conc.	H ₂ O	Sol de Sílice Nº	Sol de sílice añadido (g)	% en peso de SiO ₂	Tiempo de gel (min)	Temperatura (reacción exotérmica (°C))	Tiempo de gel (reacción isotérmica 20°C) (min)	Superficie específica total de partículas de sílice en m ² /g de composición
1	100 g	112 g	2	53	6	62	27	101	21,6
2	100 g	94,3 g	2	70,7	8	32	29	60	28,8
3	100 g	112 g	3	53	6	48	27	78	17,7
4	100 g	94,3 g	3	70,7	8	17	30	34	23,6
5	100 g	112 g	1	53	3	17	28	30	22,5
6	100 g	94,3 g	1	70,7	4	8	30	16	30

15 El tiempo de gelificación a 20°C es una normalización del tiempo de gelificación a una temperatura T en la que tuvo lugar la gelificación. El tiempo de gelificación a 20° C se puede calcular a partir de la fórmula:

Tiempo de gel (T = 20°C) = Tiempo de gel (a T°C) * 2^{(T-20)/10}, donde T es la temperatura en °C. Como puede verse en la tabla 2, el tiempo de gelificación es mucho más corto para las muestras 5 y 6 de acuerdo con la presente

invención que las muestras de referencia 1-4, tanto a reacción a la temperatura real como a la temperatura calculada de 20°C.

- 5 La resistencia del gel se midió 24 horas después de la formación del electrolito gelificado. La resistencia del gel se probó dejando caer una bala de plomo con un peso de 0,5 g, un diámetro de 4,4 mm, desde una altura de 23 cm. El impacto se muestra en la tabla 3 como la profundidad de penetración en mm en el gel que es una buena medida de la resistencia del gel.

Tabla 3

Composición nº	Profundidad (mm)
1	8
2	1
3	8
4	1
5	1
6	0 (rebota)

- 10 Puede verse claramente que las composiciones de la invención, es decir, nº 5 y 6, muestran una resistencia al gel aumentada en comparación con las referencias 1-4. Debe observarse que las composiciones 5 y 6 comprenden una cantidad menor de sílice que las composiciones 1-4. De este modo, la composición de acuerdo con la invención puede mejorar los efectos mencionados incluso a una dosis menor de sol de sílice que las referencias.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una composición que comprende mezclar un sol de sílice con un valor S de 30 a 40% y un ácido mineral de ácido sulfúrico, en el que

- una relación en peso de sílice a ácido mineral es de 1:100 a 25:100,

5 - el sol de sílice comprende partículas de sílice con una superficie específica de 600 a 900 m²/g; y

- un contenido de sílice de la composición es de 3 a 6% en peso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido mineral comprende además ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y mezclas de los mismos.

10 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2, en el que además se añade ácido ortofosfórico y/o sulfato sódico.

4. Procedimiento para producir una batería que comprende proporcionar una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3.

5. Composición que puede obtenerse mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3.

6. Uso de la composición según la reivindicación 5 como un electrolito gelificado en una batería.

15