

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 744**

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: **08.03.2016** **E 16159136 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019** **EP 3067964**

54 Título: **Mallas de vidrio resistentes al ácido que incluyen aglutinantes con agentes hidrófilos**

30 Prioridad:

09.03.2015 US 201514641940

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

11.12.2019

73 Titular/es:

**JOHNS MANVILLE (100.0%)
717 Seventeenth Street
Denver, CO 80202, US**

72 Inventor/es:

**DIETZ III, ALBERT G.;
GUO, ZHIHUA;
NANDI, SOUVIK y
SHARMA, GAUTAM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 734 744 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

Mallas de vidrio resistentes al ácido que incluyen aglutinantes con agentes hidrófilos

Antecedentes de la invención

Las baterías de plomo-ácido son un medio de almacenamiento económico, confiable y recargable de energía eléctrica. Su capacidad para proporcionar una corta ráfaga de alta corriente las ha convertido en la batería de elección para poner en marcha el motor de arranque de un automóvil durante más de un siglo. A pesar de una larga historia de desarrollo y comercialización, y muchas deficiencias bien estudiadas, continúa mejorándose la batería de plomo-ácido.

Un área de investigación continua son los materiales usados dentro de la batería. La mayoría de ellos están expuestos al ácido sulfúrico altamente corrosivo que se usa como electrolito en casi todas las baterías de plomo-ácido. Se espera que los materiales usados en los conjuntos de electrodos positivo y negativo de la batería, así como el separador de la batería, mantengan su integridad estructural durante años en este ambiente corrosivo. También deben ser económicos y ligeros para mantener bajos los costos de la batería y aumentar la relación energía-peso.

Las fibras de vidrio se han convertido en una opción popular para el separador y las mallas de refuerzo que se encuentran en las baterías de plomo-ácido; véanse, por ejemplo, los documentos DE-C-947.182, EP-A-0 381.077 y US 2.978.529. Las fibras de vidrio son relativamente inertes al ácido sulfúrico concentrado usado en las baterías, aislando eléctricamente, y cuando se colocan adecuadamente en una malla de fibra de vidrio son lo suficientemente porosas como para permitir la migración eficiente de los iones de sulfato entre los electrodos positivo y negativo. Sin embargo, las fibras de vidrio no se adhieren entre sí de manera natural, y requieren un aglutinante para mantenerlas juntas en la malla. Ese aglutinante debe ser resistente al ambiente ácido al igual que las fibras en sí.

Las composiciones aglutinantes para fibras de vidrio son típicamente compuestos orgánicos que forman una matriz polimérica alrededor de las fibras cuando se curan. Hay clases de compuestos orgánicos que forman polímeros resistentes al ácido, pero un carácter hidrófobo a menudo complementa su resistencia al ácido. Los polímeros resistentes al ácido generalmente no tienen una fuerte afinidad de unión por los constituyentes próticos polares de una solución concentrada de ácido sulfúrico, lo que evita que los polímeros se disuelvan en el ácido. Sin embargo, el carácter hidrófobo de los polímeros también reduce la humectabilidad y la capacidad de absorción de la malla en el ácido de la batería, lo que puede tener varias consecuencias adversas en el rendimiento de la batería. Por ejemplo, un separador de la batería con humectabilidad y capacidad de absorción reducidas dificulta la migración de iones de sulfato entre los electrodos, lo que reduce la eficiencia de carga y descarga de la batería. Esta desventaja se percibe de manera aguda en las baterías de plomo-ácido que se usan en los vehículos híbridos a gas y electricidad que apagan un motor de combustión interna a gasolina con mucha más frecuencia que un vehículo convencional de solo gasolina.

Existe la necesidad de mallas de fibra de vidrio mejoradas en las baterías de plomo-ácido que resuelvan los pros y los contras entre los aglutinantes con buena resistencia al ácido y los aglutinantes que imparten buenas características de humectabilidad y capacidad de absorción a la malla. En la presente solicitud, se abordan estas y otras cuestiones.

Breve compendio de la invención

Las mallas de fibra de vidrio se describen con características de humectabilidad mejoradas que las hacen más adecuadas como separadores y mallas de refuerzo en baterías de plomo-ácido. Dichas mallas de fibra de vidrio se definen en la reivindicación 1 y en las reivindicaciones dependientes 2 a 9. La humectabilidad mejorada se logra mediante la introducción de un agente hidrófilo en la malla, ya sea agregándolo a la composición de aglutinante que mantiene juntas las fibras de vidrio de las mallas, aplicándolas al compuesto curado de fibra y aglutinante, o a ambos.

La humectabilidad mejorada de la malla le permite absorber más rápidamente el agua de los componentes circundantes de la batería. Cuando la malla se usa como una malla de refuerzo (a veces denominada papel) que rodea un electrodo de la batería, esta puede absorber agua más rápidamente de la pasta húmeda que se usa para hacer el electrodo. Esto da como resultado un secado más rápido y uniforme de la pasta de electrodo, lo que da lugar a un electrodo más resistente y más eléctricamente conductor. De manera similar, cuando la malla se usa como separador, esta absorbe el electrolito que contiene iones de sulfato (por ejemplo, ácido sulfúrico acuoso) más rápidamente y con más capacidad de retención de agua. Esto mejora la conductancia de los iones de sulfato entre los electrodos del ánodo y del cátodo, lo que permite que la corriente eléctrica fluya más libremente (es decir, con menor resistencia eléctrica) cuando la batería se carga y se descarga.

El agente hidrófilo también puede mejorar la capacidad de absorción de la malla de fibra de vidrio, así como su humectabilidad. La expresión "capacidad de absorción" se refiere a la capacidad de un material para dispersar el agua, y en las mallas de fibra es típicamente sensible a la acción capilar del agua que se mueve a través de canales formados entre fibras adyacentes. La humectabilidad de la malla influye en su capacidad de absorción al hacer que el agua sea más atraída por la superficie de las fibras recubiertas con aglutinante a medida que se abre camino a través de la malla.

Los ejemplos de mallas de fibra de vidrio para baterías de plomo-ácido incluyen mallas hechas de una pluralidad de fibras de vidrio unidas entre sí por un aglutinante. El aglutinante está hecho de una composición de aglutinante que

incluye (i) un polímero resistente al ácido y (ii) un agente hidrófilo como se define en la reivindicación 1. El agente hidrófilo aumenta la humectabilidad de la malla de fibra de vidrio de manera que la malla de fibra de vidrio forma un ángulo de contacto con el agua o con una solución acuosa de 70° o menos de ácido sulfúrico.

Además, se describen las baterías de plomo-ácido que incluyen las mallas de fibra de vidrio. Las baterías pueden incluir un electrodo positivo, un electrodo negativo y la malla de fibra de vidrio dispuesta adyacente a al menos uno del electrodo positivo y del electrodo negativo. La malla puede ser una malla de fibra de vidrio no tejida que está hecha de una pluralidad de fibras de vidrio y un aglutinante que mantiene juntas las fibras. El aglutinante está hecho de una composición de aglutinante que incluye (i) un polímero resistente al ácido, y (i) un agente hidrófilo como se define en la reivindicación 1. El agente hidrófilo aumenta la humectabilidad de la malla de fibra de vidrio, de manera que la malla de fibra de vidrio forma un ángulo de contacto con el agua o con una solución acuosa de 70° o menos de ácido sulfúrico.

Aún se describen en forma adicional los métodos para elaborar mallas de fibra de vidrio para baterías de plomo-ácido. Los métodos pueden incluir proporcionar una pluralidad de fibras de vidrio y aplicar una composición de aglutinante, como se define en la reivindicación 10, a las fibras de vidrio. La composición de aglutinante incluye un polímero resistente al ácido. La composición de aglutinante se cura para formar la malla de fibra de vidrio. El método también incluye colocar un agente hidrófilo como se define en la reivindicación 10, en la malla de fibra de vidrio. El agente hidrófilo se puede agregar a la composición de aglutinante, aplicar a la malla de fibra de vidrio, o a ambos. El agente hidrófilo aumenta la humectabilidad de la malla de fibra de vidrio, de manera que la malla de fibra de vidrio forma un ángulo de contacto con el agua o con una solución acuosa de 70° o menos de ácido sulfúrico.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describe junto con las figuras adjuntas:

- la Figura 1 ilustra una vista en perspectiva en despiece de un conjunto de celda de batería;
- la Figura 2 ilustra una vista en sección transversal ensamblada del conjunto de celda de batería de la Figura 1;
- las Figuras 3A-3C ilustran vistas en sección transversal de diversas configuraciones de un electrodo o placa y una malla de fibra no tejida;
- la Figura 4 muestra un esquema simplificado de un sistema de fabricación para hacer un conjunto de electrodo;
- la Figura 5 muestra un diagrama de bloques de un método para hacer una malla de fibra no tejida.

En las figuras adjuntas, componentes y/o características similares pueden tener la misma etiqueta de referencia numérica. Además, varios componentes del mismo tipo pueden distinguirse colocando después de la etiqueta de referencia una letra que marca una diferencia entre los componentes y/o características similares. Si solo se usa la primera etiqueta de referencia numérica en la memoria, la descripción es aplicable a uno cualquiera de los componentes y/o características similares que tengan la misma primera etiqueta de referencia numérica independientemente del sufijo de la letra.

Descripción detallada de la invención

Ahora se describirán ejemplos de baterías de plomo-ácido que incluyen las presentes mallas de fibra de vidrio. También se describen los métodos para hacer las mallas. Como se señaló anteriormente, las mallas de fibra de vidrio incluyen un agente hidrófilo que mejora la humectabilidad de la malla en el ambiente ácido acuoso de la batería de plomo-ácido. El agente se elige entre un gel hidrófilo y un compuesto hidrófilo que contiene carboxilo como se define en la reivindicación 1.

Las mallas de fibra de vidrio se pueden usar para una variedad de componentes tanto en baterías de ácido de plomo inundadas como en baterías de plomo-ácido reguladas por válvula (VRLA, por sus siglas en inglés) que incluyen baterías de plomo-ácido con malla de fibra de vidrio absorbente (AGM, por sus siglas en inglés). Por ejemplo, en baterías de plomo-ácido inundadas, las mallas de fibra de vidrio se pueden usar como papel autoadhesivo en los conjuntos de electrodos, así como las mallas de soporte del separador para el separador de la batería. En las baterías VRLA, las mallas de fibra de vidrio se pueden usar como papeles autoadhesivos para conjuntos de electrodos y como separador o soporte de separador.

Con referencia ahora a las Figuras 1 y 2, se muestra una vista en despiece de una celda de batería de plomo-ácido 200 y una vista de conjunto 200 en sección transversal. La celda de batería de plomo-ácido 200 puede representar una celda usada en baterías de plomo-ácido inundadas o en baterías de malla de fibra de vidrio absorbente (AGM). Cada celda 200 puede proporcionar una fuerza electromotriz (FEM) de aproximadamente 2,1 voltios y una batería de plomo-ácido puede incluir tres de tales celdas 200 conectadas en serie para proporcionar una FEM de aproximadamente 6,3 voltios o puede incluir seis de tales celdas 200 conectadas en serie para proporcionar una FEM de aproximadamente 12,6 voltios, y similares. La celda 200 puede incluir un conjunto de electrodos de placa positiva

202 y un conjunto de electrodo negativo 212 separados por un separador 220 de la batería para aislar eléctricamente los conjuntos de electrodos 202 y 212. El conjunto de electrodo positivo 202 puede incluir una rejilla o conductor 206 de material de aleación de plomo. Un material activo positivo 204, tal como el dióxido de plomo, generalmente puede recubrirse o pegarse en la rejilla 206. La rejilla 206 también puede estar acoplada eléctricamente con un terminal positivo 208. La rejilla 206 puede proporcionar soporte estructural para el material activo positivo 204 junto con la conductividad eléctrica al terminal 208.

Del mismo modo, el conjunto de electrodo negativo 212 puede incluir una rejilla o un conductor 216 de material de aleación de plomo que está recubierto o pegado con un material activo negativo 214, tal como el plomo. La rejilla 216 puede estar acoplada eléctricamente con un terminal negativo 218. Al igual que la rejilla 206, la rejilla 216 puede soportar estructuralmente el material activo negativo 214 junto con el suministro de conductancia eléctrica al terminal 218. En baterías de plomo-ácido de tipo inundadas, los conjuntos de electrodos 202 y 212 pueden sumergirse en un electrolito (que no se muestra) que puede incluir una solución de ácido sulfúrico y agua. En las baterías de plomo-ácido de tipo AGM, el electrolito puede absorberse y mantenerse dentro del separador 220 de la batería. El separador 220 de la batería puede colocarse entre los conjuntos de electrodos positivo y negativo 202 y 212 para separar físicamente los dos conjuntos al tiempo que se permite el transporte iónico, completando así un circuito y permitiendo que fluya una corriente electrónica entre el terminal positivo 208 y el terminal negativo 218.

El separador 220 puede estar hecho de las mallas de fibra de vidrio de la presente memoria. El grosor de la malla es adecuado para evitar que los conjuntos de electrodos positivo y negativo 202 y 212 hagan contacto eléctrico, lo que produciría un cortocircuito en la celda 200. El grosor de la malla de ejemplo varía entre 0,1 mm y 1,0 mm cuando se la comprime bajo una presión de 10 kPa. El peso del área de la malla de vidrio en el separador 220 generalmente varía entre 100 y 400 g/m² (por ejemplo, 150 y 300 g/m²).

La malla de vidrio usada en el separador 220 debe ser lo suficientemente aislante desde el punto de vista eléctrico como para evitar una conductancia electrónica significativa entre los conjuntos de electrodos positivo y negativo 202 y 212. La resistividad eléctrica del orden de aproximadamente 1 MΩ por cuadrado o más suele ser suficiente. Mientras que el separador 220 es eléctricamente aislante, también debe ser conductor de los iones en el electrolito (por ejemplo, iones de SO₄²⁻) que forman la corriente iónica complementaria a la corriente eléctrica que viaja entre los conjuntos de electrodos positivo y negativo 202 y 212. La malla de vidrio usada en el separador 220 es porosa para permitir esta migración iónica, y puede tener una porosidad del 50 % al 90 %. En los separadores 220 de ejemplo, el diámetro medio de poro de los canales iónicos formados en el separador 220 puede oscilar entre 5 μm y 5 mm.

Las fibras de vidrio no tejidas usadas en el separador 220 pueden incluir uno o más de estos: vidrio T, vidrio 253 y vidrio C, entre otros tipos de fibras de vidrio. Las fibras de vidrio usadas en el separador 220 pueden agruparse en dos o más categorías de diámetros de fibra. Por ejemplo, las fibras de vidrio se pueden dividir en (i) fibras de vidrio gruesas que tienen una primera categoría de diámetros nominales en sección transversal de más de 5 μm, y (ii) microfibras de vidrio que tienen una segunda categoría de diámetros nominales en sección transversal de 0,1 a 5 μm. Las relaciones en peso de ejemplo de las fibras de vidrio gruesas y las microfibras de vidrio tienen fibras de vidrio gruesas que constituyen entre 50 % en peso y 90 % en peso del peso total de la pluralidad de fibras de vidrio, y las microfibras de vidrio que constituyen entre 10 % en peso y 50 % en peso de un peso total de la pluralidad de fibras de vidrio.

Las fibras de vidrio gruesas de ejemplo pueden tener longitudes que van de 0,76 cm a 3,81 cm (de 0,3 in a 1,5 in). Por ejemplo, las fibras de vidrio gruesas pueden tener una longitud promedio de 3,18 cm (1,25 in), mientras que en otros ejemplos, se usan fibras de vidrio gruesas más cortas que tienen longitudes de 1,27 cm a 1,91 cm (de 0,5 in a 0,75 in) en la malla de vidrio. Las microfibras de vidrio pueden tener las mismas longitudes o longitudes diferentes de las fibras de vidrio gruesas. En algunos ejemplos, las fibras de vidrio gruesas pueden encolarse con una composición de encolado para reducir la fricción entre las fibras y/o aumentar la afinidad de unión entre las fibras y la composición de aglutinante.

La relación en peso entre las fibras de vidrio gruesas y las microfibras de vidrio, así como las dimensiones físicas de las fibras (por ejemplo, el diámetro promedio de la fibra, la longitud de la fibra, etc.) desempeñan una función en la determinación de la resistencia a la tracción general de la malla de fibra de vidrio usada en el separador 220. La resistencia a la tracción total del separador 220 puede variar a partir de 2,98 kg/cm (50 lbs/3 in) o más (por ejemplo, 3,57 kg/cm (60 lbs/3 in) o más). La resistencia a la tracción del separador 220 en la dirección de la máquina de 1,79 kg/cm (30 lbs/3 in) o más y una resistencia a la tracción en la dirección transversal de la máquina de 0,89 kg/cm (15 lbs/3 in) o más.

Las fibras de vidrio gruesas y las microfibras de vidrio se pueden dispersar homogéneamente en toda la malla de fibra de vidrio usada en el separador 220. La dispersión homogénea de las fibras de diferentes tamaños es una alternativa a una construcción en capas en donde la malla de fibra de vidrio está hecha de dos o más capas (por ejemplo, una construcción de doble capa) que tiene fibras de tamaño uniforme que solo difieren en tamaño entre las capas. Hacer la malla de fibra de vidrio como una capa homogénea de fibras de diferentes tamaños requiere ajustar los parámetros de fabricación usados para hacer la malla en comparación con los parámetros usados para hacer una malla de fibras de tamaño uniforme. En muchos casos, la complejidad adicional de fabricación para hacer una malla de fibras de diferentes tamaños y dispersas de forma homogénea produce una malla de fibra de vidrio con características de rendimiento mejoradas, tal como una resistencia eléctrica más uniforme en toda la malla, así como un uso más

uniforme de los materiales activos en la malla. Se debe tener en cuenta que las mallas de fibra de vidrio hechas con microfibras de vidrio y fibras de vidrio gruesas dispersas de manera homogénea pueden usarse en cualquiera de los componentes de la batería descritos que usan mallas de fibra de vidrio, y no se limitan al separador 220.

En algunos ejemplos, las mallas de fibra de vidrio se pueden combinar con fibras no de vidrio, tales como fibras hechas de polímeros orgánicos y fibras hechas de grafito, entre otras. Las fibras poliméricas orgánicas de ejemplo pueden incluir fibras de poliolefina y fibras de poliéster, entre otras. Los ejemplos específicos incluyen fibras de poli(tereftalato de etileno) (PET), fibras de poli(tereftalato de butileno) (PBT), fibras de polietileno (PE), fibras de polipropileno (PP) y fibras de poli(sulfuro de p-fenileno) (PPS), entre otras. Las fibras hechas de estos materiales tienen una conductividad eléctrica comparable a la de las fibras de vidrio. Típicamente, se agregan fibras que no son de vidrio además de la pluralidad de fibras de vidrio, más típicamente se agregan hasta el 90 % en peso en base al peso total de la pluralidad de fibras de vidrio.

Como se indicó anteriormente, el separador 220 aísla eléctricamente los conjuntos de electrodos positivo y negativo 202 y 212. Sin embargo, en algunos casos, puede ser apropiado disminuir la resistividad eléctrica mezclando uno o más tipos de fibras eléctricamente conductoras en el separador 220. Las fibras de grafito, por ejemplo, normalmente tienen una conductividad eléctrica más alta (menor resistencia eléctrica) que las fibras de polímero orgánico y de vidrio más aislantes. Por lo tanto, la adición de fibras de grafito a la malla de fibra de vidrio hace que el separador 220 sea más conductor desde el punto de vista de eléctrico. Además (o en lugar) de la fibra de grafito, se pueden agregar otras fibras con mayor conductividad eléctrica a la malla de fibra de vidrio. Estas fibras conductoras pueden incluir polímeros orgánicos conductores (por ejemplo, polianilinas), grafeno, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono y nanoestructuras de carbono (CNS, por sus siglas en inglés), entre otros. Las fibras hechas de grafeno y/o CNS son relativamente poco reactivas con ácido sulfúrico, y por lo tanto pueden aumentar la vida útil del separador 220 en el ambiente ácido de la celda de la batería de plomo-ácido 200.

El aglutinante que mantiene unidas las fibras de vidrio es un aglutinante resistente al ácido, preferiblemente un polímero resistente al ácido. Los aglutinantes resistentes al ácido de ejemplo pueden incluir un ácido de acrílico sustituido o no sustituido o un éster de acrílico sustituido o no sustituido. Por ejemplo, el éster de acrílico sustituido o no sustituido puede incluir uno o más de metacrilato de metilo y acrilato de etilo, entre otros alquilacrilatos de alquilo y acrilatos de alquilo (por ejemplo, una combinación de metacrilato de metilo y acrilato de etilo). La composición de aglutinante puede incluir, además, compuestos de acrilamida tales como metilacrilamida. Los ejemplos del éster de acrílico sustituido o no sustituido incluyen, además, al menos dos ésteres de acrílico sustituidos o no sustituidos, en los que los ésteres forman un copolímero de éster y acrílico. Algunas de estas composiciones de aglutinante se venden comercialmente con el nombre comercial de Rhoplex® por Dow Chemical Company (por ejemplo, Rhoplex® HA-16), y Hycar® por Lubrizol Corporation (por ejemplo, Hycar® 26-0688). Preferiblemente, las mallas de fibra de vidrio pueden incluir de 5 % en peso a 30 % en peso de aglutinante resistente al ácido, preferiblemente polímero resistente al ácido, y de 70 % en peso a 95 % en peso de fibras de vidrio, de modo que la suma del aglutinante resistente al ácido y las fibras, en particular la fibra de vidrio, asciende a 100 % en peso. El agente hidrófilo se incluye típicamente en la composición de aglutinante resistente y forma hasta el 50 % en peso, preferiblemente hasta el 20 % en peso, de la composición de aglutinante. El agente hidrófilo aumenta la humectabilidad de la malla y se incluye típicamente la composición de aglutinante resistente en una cantidad mínima de al menos 0,5 % en peso, preferiblemente al menos 1 % en peso. Todo el porcentaje en peso de la composición de aglutinante se refiere al contenido sólido de la composición de aglutinante.

El separador 220 también incluye al menos un agente hidrófilo que puede ser (i) mezclado en la composición de aglutinante antes del curado, (ii) aplicado a la malla de fibra de vidrio no curada o curada, o a ambos. Por ejemplo, el agente hidrófilo se puede agregar al 1-5 % en peso de la composición de aglutinante total que se aplica a las fibras de vidrio y se cura para formar la malla de vidrio. Como alternativa (o en forma adicional), la composición de aglutinante se puede aplicar primero a las fibras de vidrio y curarse para formar la malla de vidrio, y luego se aplica el agente hidrófilo a la superficie de la malla.

Los agentes hidrófilos incluyen (i) un gel hidrófilo y/o (ii) un compuesto que contiene carboxilo hidrófilo como se define en la reivindicación 1. El gel hidrófilo está hecho de un polímero hidrófilo que es un producto de polimerización de N,N'-metilenobis-acrilamida (que puede actuar como agente de reticulación) y acrilamida (que es un monómero). La formulación para el polímero hidrófilo también puede incluir un catalizador de polimerización tal como persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈).

Además (o en lugar) de los geles hidrófilos, el agente hidrófilo incluye un compuesto que contiene carboxilo hidrófilo, dichos compuestos incluyen un éster de glicol hidrófilo, que comprende éster de polietilenglicol. Tiene un peso molecular de menos de 1.000 Da. Los ésteres de polietilenglicol de ejemplo están disponibles en el mercado con el nombre comercial TegMeR® 812 por HallStar Company. Preferiblemente, las mallas de fibra de vidrio pueden incluir de 5 % en peso a 30 % en peso de aglutinante resistente al ácido, preferiblemente polímero resistente al ácido, y de 70 % en peso a 95 % en peso de fibras de vidrio, de modo que la suma del aglutinante resistente al ácido y las fibras, en particular la fibra de vidrio, asciende a 100 % en peso. El agente hidrófilo se incluye típicamente en la composición de aglutinante resistente y forma hasta el 50 % en peso, preferiblemente hasta el 20 % en peso, de la composición de aglutinante. El agente hidrófilo aumenta la humectabilidad de la malla y se incluye típicamente la composición de aglutinante resistente en una cantidad mínima de al menos 0,5 % en peso, preferiblemente al menos 1 % en peso.

Todo el porcentaje en peso de la composición de aglutinante se refiere al contenido sólido de la composición de aglutinante.

Aún más ejemplos de agentes hidrófilos usados en las presentes mallas de fibra de vidrio pueden incluir tensioactivos iónicos y no iónicos. Los tensioactivos iónicos de ejemplo pueden incluir tensioactivos catiónicos que contienen nitrógeno, tales como compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, sales que incluyen aniones de halógeno acoplados con un catión de amonio cuaternario). Un ejemplo de un compuesto de amonio cuaternario que puede actuar como un agente hidrófilo es el cloruro de estearil dimetil bencil amonio, que es un componente de una formulación de tensioactivo comercial denominada Carsoquat® SDQ-25 comercializada por Lonza, Inc. Los tensioactivos no iónicos de ejemplo incluyen etoxilatos de alcohol. Un ejemplo de etoxilatos de alcohol son los etoxilatos de alcohol tridecílico, que se venden comercialmente con el nombre comercial Surfonic® TDA (por ejemplo, Surfonic® TDA-8) por Huntsman Corp.

La Figura 2 también muestra mallas de soporte 250 del separador opcionales colocadas en lados opuestos del separador 220. Las mallas de soporte 250 del separador de ejemplo pueden incluir una malla polimérica de fibra fina. La malla polimérica puede incluir huecos de tamaño micrométrico que permiten el transporte iónico (es decir, el transporte de portadores de carga iónica) a través del separador 220. En algunos ejemplos, la malla polimérica puede tener un grosor de 50 micrómetros o menos, incluso 25 micrómetros o menos, puede tener una porosidad de aproximadamente 50 % o 40 % o menos, y puede tener un tamaño de poro promedio de 5 micrómetros o menos, incluso 1 µm o menos. La malla polimérica puede estar hecha de uno o más tipos de polímeros orgánicos tales como PET, PBT, PP, PE, PPS, entre otros polímeros orgánicos. La malla polimérica puede fabricarse usando métodos de fabricación tales como fundido y soplado, hilado por fusión, hilado en solución, tejido no hilado y no tejido hidroligado, entre otros.

Las mallas de soporte 250 del separador de ejemplo también pueden incluir mallas de fibra de vidrio. Las mallas de soporte 250 del separador de fibra de vidrio pueden estar hechas de una sola categoría de fibras de vidrio, o pueden estar hechas de dos o más categorías de fibras de vidrio (por ejemplo, fibras de vidrio gruesas y microfibras de vidrio). Ejemplos adicionales de mallas de soporte 250 del separador incluyen mezclas de fibras de vidrio y fibras de polímero, tales como las fibras de polímero orgánico descritas anteriormente para la malla de polímero.

Las mallas de soporte 250 del separador hechas de fibras de vidrio y/o fibras de polímero con baja conductividad eléctrica pueden incluir un material y/o capa conductora para permitir el flujo de electrones en una superficie y/o a través de la malla de soporte 250 del separador al terminal positivo 208 y/o al terminal negativo 218. Por ejemplo, la o las mallas de fibra de la malla de soporte 250 del separador pueden incluir un material y/o capa conductora, tal como dentro del aglutinante de las mallas, como una película, malla o capa de fibras conductoras, y/o de acuerdo con cualquier ejemplo descrito en la presente memoria. En tales ejemplos, los electrones pueden fluir a lo largo de la malla de refuerzo 230, la rejilla/conductor 216, la malla de refuerzo 240, la rejilla/conductor 206, el separador 220 y/o la malla de soporte 250 del separador dependiendo de qué trayectoria conductora proporciona la menor resistencia eléctrica. Por ejemplo, los electrones próximos a la rejilla/conductor 216 pueden fluir a lo largo de la rejilla/conductor 216 y/o la malla de refuerzo 230 al terminal 218, mientras que los electrones próximos al separador 220 fluyen a lo largo de una trayectoria eléctrica del separador 220 al terminal 218. De manera similar, los electrones próximos a la rejilla/conductor 206 pueden fluir a lo largo de la rejilla/conductor 206 y/o la malla de refuerzo 240 al terminal 208, mientras que los electrones próximos al separador 220 fluyen a lo largo de una trayectoria eléctrica del separador 220 al terminal 208. En tales ejemplos, las trayectorias electrónicas disponibles o posibles pueden incrementarse considerablemente. En ejemplos en los que el separador incluye materiales conductores, puede haber una capa no conductora y/u otra malla no conductora no tejida colocada contra la parte conductora del separador. En los ejemplos que no usan otra malla no conductora no tejida, el material conductor en el separador puede colocarse sobre o cerca de una superficie del separador de manera que al menos una capa no conductora se extienda a través de un centro del separador.

La malla de soporte 250 del separador también puede incluir opcionalmente un agente hidrófilo y/o algún otro tipo de componente humectante. Por ejemplo, la malla de soporte 250 del separador puede incluir 10-40 % en peso de fibras de algodón, tales como microfibras de algodón que tienen diámetros de entre aproximadamente 0,5 y 3,0 µm. En ejemplos adicionales, la malla de refuerzo puede incluir un agente hidrófilo en el aglutinante y/o en la malla como los descritos anteriormente para el separador 220. El componente humectante puede aumentar la humectabilidad/capacidad de absorción de la malla de soporte 250 del separador, de manera que la malla de soporte 250 del separador tenga o exhiba una altura promedio de absorción de agua y/o una altura de absorción de la solución de agua/ácido de al menos 1,0 cm después de la exposición a la solución respectiva durante 10 minutos de acuerdo con una prueba realizada de acuerdo con el método ISO8787.

La Figura 2 muestra, además, mallas de refuerzo adicionales que pueden incorporarse opcionalmente en la celda 200. Por ejemplo, la malla de refuerzo 230 se coloca cerca de una superficie del conjunto de electrodo negativo 212, y la malla de refuerzo 240 se coloca cerca de la superficie del conjunto de electrodo positivo 202. La malla de refuerzo 230 puede ser una malla de fibra no tejida dispuesta parcial o totalmente sobre la superficie del conjunto de electrodo negativo 212 para cubrir parcial o totalmente la superficie. La malla de refuerzo 230 puede estar dispuesta en ambas superficies del conjunto de electrodo negativo 212, o puede envolver o rodear completamente el electrodo. Del mismo modo, aunque la malla de refuerzo 230 se muestra en la superficie exterior del conjunto de electrodos 212, en algunos ejemplos, la malla de refuerzo 230 se puede colocar en la superficie interior del conjunto de electrodos 212 (es decir,

adyacente al separador 220). La malla de refuerzo 230 puede reforzar el conjunto de electrodo negativo 212 al proporcionar soporte adicional para el material activo negativo 214. El soporte adicional provisto por la malla de refuerzo 230 puede ayudar a reducir los efectos negativos de desprendimiento de las partículas de material activo negativo a medida que la capa de material activo se ablanda debido a los ciclos repetidos de carga y descarga. Esto puede reducir la degradación comúnmente experimentada por el uso repetido de baterías de plomo-ácido.

La malla de refuerzo 230 a menudo puede estar impregnada o saturada con el material activo negativo 214, de modo que la malla de refuerzo 230 está parcial o totalmente dispuesta dentro de la capa de material activo 214. La impregnación o saturación del material activo dentro de la malla de refuerzo significa que el material activo penetra al menos parcialmente en la malla. Por ejemplo, la malla de refuerzo 230 puede estar totalmente impregnada con el material activo negativo 214, de modo que la malla de refuerzo 230 está completamente enterrada en el material activo negativo 214 (es decir, completamente enterrada en la pasta de plomo). Enterrar completamente la malla de refuerzo 230 dentro del material activo negativo 214 significa que la malla está completamente dispuesta dentro del material activo negativo 214. En ciertos ejemplos, la malla de refuerzo 230 puede estar dispuesta dentro del material activo negativo 214 hasta aproximadamente una profundidad "X" de aproximadamente 0,51 mm (20 mil (es decir, 0,020 in)) desde una superficie exterior del electrodo 212. En otros ejemplos, la malla de refuerzo 230 puede descansar sobre el material activo negativo 214, de modo que la malla está impregnada con muy poco material activo. A menudo, la malla de refuerzo 230 puede estar impregnada con el material activo negativo 214, de modo que la superficie exterior de la malla forma o es sustancialmente adyacente a la superficie exterior del conjunto de electrodos 212. En otras palabras, el material activo puede penetrar completamente a través de la malla de refuerzo 230, de modo que la superficie exterior del conjunto de electrodos 212 es una mezcla o malla de material activo y fibras de la malla de refuerzo.

De manera similar, la malla de refuerzo 240 se muestra ubicada cerca de la superficie del conjunto de electrodo positivo 202 que puede estar dispuesta y/o acoplada con el conjunto positivo 202 similar a la disposición y al acoplamiento de la malla de refuerzo 230 con respecto al conjunto de electrodo negativo 212. Por ejemplo, la malla de refuerzo 240 puede estar dispuesta parcial o totalmente sobre la superficie del conjunto de electrodo positivo 202 para cubrir parcial o totalmente la superficie, se puede colocar en una superficie interior del conjunto de electrodos 202 (es decir, el separador 220 adyacente) en vez de la configuración de la superficie exterior mostrada, y/o puede estar impregnada o saturada con el material activo positivo 204, de modo que la malla de refuerzo 240 esté parcial o totalmente dispuesta dentro de la capa de material activo 204. Al igual que la malla de refuerzo 230, la malla de refuerzo 240 puede proporcionar un soporte adicional para ayudar a reducir los efectos negativos del desprendimiento de las partículas de material activo positivo debido a los ciclos repetidos de carga y descarga.

Las mallas de refuerzo 230 y 240 pueden ser mallas de fibra de vidrio no tejidas cuyo grosor es una función del peso de la malla, el contenido de aglutinante (pérdida por calcinación [PPC]) y el diámetro de la fibra, entre otros parámetros, similar a las otras mallas de fibra de vidrio descritas. El tipo de aglutinante usado y la longitud de las fibras pueden ser factores más débiles para determinar el grosor de la malla de vidrio. Sin embargo, un mayor contenido de aglutinante, generalmente puede reducir el grosor de la malla de vidrio, aunque el uso excesivo de aglutinante puede plantear varios desafíos de procesamiento durante la producción de la malla y con posterioridad. Un peso más bajo de la malla también puede reducir el grosor de la malla. Sin embargo, el peso de la malla también puede estar limitado porque la malla proporciona resistencia a la tracción durante los procedimientos de enrollado y corriente abajo.

Como se describe en la presente memoria, las mallas de refuerzo 230 y 240 pueden incluir una pluralidad de fibras de vidrio y un aglutinante resistente al ácido que acopla la pluralidad de fibras de vidrio entre sí para formar la malla de refuerzo. Las mallas de refuerzo 230 y 240 pueden tener un peso de área de entre aproximadamente 10 y 100 g/m², incluso entre aproximadamente 20 y 60 g/m². Las mallas de refuerzo 230 y 240 pueden incluir una mezcla de fibras de vidrio que pueden incluir una combinación de microfibras de vidrio que tienen un diámetro nominal en sección transversal que oscila entre 0,1 a 5 µm y fibras de vidrio gruesas que tienen un diámetro superior a 5 µm. En algunos ejemplos, las fibras de vidrio pueden representar aproximadamente entre 70 % y 95 % del peso de las mallas de refuerzo 230 y 240. En ejemplos adicionales, las mallas de refuerzo 230 y 240 también pueden incluir 5-30 % en peso de fibras conductoras. Por ejemplo, las fibras conductoras que tienen diámetros de aproximadamente 6 µm y superiores y que tienen longitudes entre aproximadamente 8 y 10 mm pueden incluirse en las mallas.

Las mallas de refuerzo 230 y 240 también incluyen un aglutinante resistente al ácido que une la pluralidad de fibras de vidrio entre sí. Las mallas de refuerzo 230 y 240 pueden incluir, además, un componente humectante que se aplica a las mallas de refuerzo y/o a la composición de aglutinante resistente al ácido para aumentar la humectabilidad/capacidad de absorción de las mallas de refuerzo 230 y 240. La humectabilidad/capacidad de absorción de las mallas de refuerzo 230 y 240 puede incrementarse de modo que las mallas de refuerzo tengan o muestren una altura promedio de absorción de agua y/o la altura de absorción de la solución de agua/ácido de al menos 1,0 cm después de la exposición a la solución respectiva durante 10 minutos de acuerdo con una prueba realizada de acuerdo con el método ISO8787.

Las mallas de refuerzo 230 y 240, así como el separador 220, pueden tener una resistencia a la tracción total de, por ejemplo, 178,58 g/cm (1 lbf/in) o más, 892,90 g/cm (5 lbf/in) o más, 1,786 kg/cm (10 lbf/in) o más, 2,677 kg/cm (15 lbf/in) o más, 3,571 kg/cm (20 lbf/in) o más, o 4,465 kg/cm (25 lbf/in) o más, entre otros intervalos de resistencias a la tracción totales. Los intervalos de resistencia a la tracción total de ejemplo adicionales pueden ser de 178,35 g/cm a 8,929 kg/cm (de 1 lbf/in a 50 lbf/in). Las resistencias a la tracción de las presentes mallas de fibra de vidrio pueden

ser varias veces mayores que las de las mallas de fibras no tejidas convencionales. Por ejemplo, los papeles autoadhesivos convencionales para baterías AGM generalmente tienen un peso base de 326,6 g/sq (0,72 lb/sq) y una resistencia a la tracción de 3,5 N/cm (2,0 lbf/in) (es decir, 10,5 N/cm (6,0 lbf/3 in)). Por el contrario, una muestra de 2,54 cm (1 in) de ancho de las presentes mallas de fibra de vidrio usadas en las mallas de refuerzo y los separadores, puede tener una resistencia a la tracción total de ejemplo normalizada por un peso mayor de 0,39 sq/cm (1,0 sq/in) o más, 0,78 sq/cm (2,0 sq/in) o más, 2,76 sq/cm (7,0 sq/in) o más, 5,51 sq/cm (14,0 sq/in) o más, 8,27 sq/cm (21,0 sq/in) o más, u 11,02 sq/cm (28,0 sq/in) o más, entre otros intervalos de resistencia a la tracción total. Una muestra de 7,62 cm (3 in) de ancho de las presentes mallas de fibra de vidrio puede tener una resistencia a la tracción total de ejemplo normalizada por un peso de 6,56 sq/cm (50 sq/3 in) o más, 7,87 sq/cm (60 sq/3 in) o más, 10,5 sq/cm (80 sq/3 in) o más, 13,12 sq/cm (100 sq/3 in) o más, entre otros intervalos de resistencias a la tracción totales. Preferiblemente, los intervalos de resistencia a la tracción total normalizados pueden ser de 6,56 sq/cm (50 sq/3 in) a 19,69 sq/cm (150 sq/3 in).

Con referencia ahora a las Figuras 3A-3C, se ilustran varias configuraciones de papel autoadhesivo de electrodos. Debe observarse que las expresiones "papel autoadhesivo" y "malla de refuerzo" se usan indistintamente en la técnica, y los papeles autoadhesivos 302 y 304 que se describen a continuación también pueden denominarse mallas de refuerzo. A la inversa, las mallas de refuerzo 230 y 240 descritas en la Figura 2 también pueden denominarse papel autoadhesivo. La Figura 3A ilustra una configuración en la que un electrodo 300 tiene un único papel autoadhesivo 302 de malla de vidrio dispuesto sobre o cerca de una superficie exterior. El papel autoadhesivo 302 puede incluir un material y/o una capa conductora para permitir el flujo de electrones sobre una superficie y/o a través del papel autoadhesivo 302 a un terminal de batería. El papel autoadhesivo 302 también puede incluir un componente humectante (por ejemplo, un agente hidrófilo), como se describió anteriormente, para proporcionarle al papel autoadhesivo 302 características de humectabilidad mejoradas. El papel autoadhesivo 302 puede cubrir parcial o totalmente la superficie exterior del electrodo 300.

La configuración de la Figura 3B es similar a la de la Figura 3A, excepto que puede colocarse un papel autoadhesivo 304 adicional sobre o cerca de una superficie opuesta del electrodo 300, de modo que el electrodo 300 se puede colocar en sándwich entre los dos papeles autoadhesivos 302 y 304. Cualquiera o ambos papeles autoadhesivos 302 y 304, pueden incluir un material y/o una capa conductora para permitir el flujo de electrones a un terminal de la batería, así como un componente humectante. Como tal, el electrodo 300 puede colocarse en sándwich entre dos papeles autoadhesivos 302 y 304 conductores.

La Figura 3C ilustra una configuración en la que un papel autoadhesivo 306 puede envolver o rodear el electrodo 300. Aunque la Figura 3C ilustra el papel autoadhesivo 306 que envuelve completamente el electrodo 300, en muchos ejemplos está abierto un lado superior o parte del papel autoadhesivo 306, o una porción del mismo. El papel autoadhesivo 306 puede incluir un material conductor y/o una capa, como se describió anteriormente, de manera de permitir el flujo de electrones, así como un componente humectante.

La Figura 4 muestra un esquema simplificado de un sistema de fabricación 400 para hacer un conjunto de electrodos con las mallas de fibra de vidrio de la presente memoria como papel autoadhesivo. El sistema 400 incluye una cinta transportadora para transportar una rejilla 410 de aleación de plomo hacia un aplicador de material activo 430 (por ejemplo, un aplicador de pasta de plomo u óxido de plomo). El aplicador 430 aplica o pega el material activo 430 a la rejilla 410. Se puede colocar un primer rollo de papel autoadhesivo 420 debajo de la rejilla 410 de modo que se aplique una primera capa de papel autoadhesivo a una superficie inferior de la rejilla 410. El papel autoadhesivo puede incluir una pluralidad de fibras de vidrio, un aglutinante y al menos un agente hidrófilo como se describió en la presente memoria. Se puede colocar un segundo rollo de papel autoadhesivo 440 por encima de la rejilla 410 de modo que se aplique un segundo papel autoadhesivo a una superficie superior de la rejilla 410. El segundo papel autoadhesivo puede incluir una pluralidad de fibras de vidrio, un aglutinante y al menos un agente hidrófilo como se describió en la presente memoria (similar o diferente al primer papel autoadhesivo formado por el primer rollo de papel autoadhesivo 420).

El conjunto de electrodos 450 resultante puede cortarse posteriormente a lo largo con un cortador de placas (que no se muestra). Como se describió en la presente memoria, se puede aplicar el material activo 430 a la rejilla 410 y/o a la parte superior e inferior de los papeles autoadhesivos formados a partir de los rollos 440 y 420, de modo que el material activo impregne o sature los papeles autoadhesivos en un grado deseado. El conjunto de electrodos 450 puede entonces secarse con un secador (que no se muestra) u otro componente del sistema 400. Como se describió en la presente memoria, los papeles autoadhesivos formados a partir de los rollos 440 y 420 pueden ayudar a secar el conjunto de electrodos 450 al absorber el agua y/o la solución de agua/ácido del conjunto 450 para permitir que el agua y/o la solución de agua/ácido se evapore.

Las operaciones de mezcla, adición y secado realizadas por el sistema de fabricación 400 pueden ser procedimientos continuos en lugar de procedimientos discontinuos o semi-discontinuos. Cuando se lo ejecuta como procedimientos continuos, el sistema de fabricación 400 puede ejecutarse continuamente, para un rendimiento más rápido y una operación más rentable.

Con referencia ahora a la Figura 5, se muestra un diagrama de flujo que destaca las etapas seleccionadas en un método 500 para hacer una malla de fibra de vidrio para una batería de plomo-ácido. El método 500 puede incluir

proporcionar una pluralidad de fibras de vidrio 502. La pluralidad de fibras puede incluir un solo tipo de fibra de vidrio, o como alternativa, puede incluir dos o más tipos de fibras de vidrio. Por ejemplo, la pluralidad de fibras de vidrio puede incluir un primer tipo de fibras de vidrio gruesas que tienen diámetros nominales en sección transversal mayores que 5 µm, y un segundo tipo de microfibras de vidrio que tienen diámetros nominales en sección transversal que van de 0,1 a 5 µm. Los dos tipos de fibras pueden mezclarse en varias relaciones en peso. Por ejemplo, las microfibras de vidrio pueden constituir de 10 % en peso a 50 % en peso del peso total de la pluralidad de fibras de vidrio. De manera similar, las fibras de vidrio gruesas pueden constituir de 50 % en peso a 90 % en peso del peso total de la pluralidad de fibras de vidrio.

En algunos ejemplos, las fibras de vidrio pueden pegarse. Por ejemplo, las fibras pueden ponerse en contacto con una solución de agua blanca que incluye una composición de encolado que se aplica a las superficies expuestas de las fibras. Las composiciones de encolado pueden aplicarse a menos de todos los tipos de fibras incluidas en la pluralidad de fibras. Por ejemplo, en una mezcla de fibras de vidrio gruesas y microfibras de vidrio, la composición de encolado solo se puede aplicar a las fibras de vidrio gruesas.

En algunos ejemplos, la pluralidad de fibras de vidrio también puede incluir un relleno en polvo. El relleno en polvo puede aumentar la capacidad de absorción, lo que puede ser útil en formulaciones de malla que usan un bajo porcentaje en peso (% en peso) de microfibras de vidrio en relación con las fibras de vidrio gruesas. El relleno en polvo puede estar entre aproximadamente 0,1 % y aproximadamente 20 % en peso de la malla de fibra no tejida. Las fibras de vidrio gruesas y las microfibras juntas pueden ayudar a mantener el relleno en polvo en la mezcla o suspensión o la malla de fibra no tejida terminada.

El método 500 también incluye aplicar una composición de aglutinante a las fibras de vidrio 504. Como se indicó anteriormente, la composición de aglutinante puede ser un ácido de acrílico sustituido o no sustituido o un éster de acrílico sustituido o no sustituido. Por ejemplo, el éster de acrílico sustituido o no sustituido puede incluir uno o más de metacrilato de metilo y acrilato de etilo, entre otros alquilacrilatos de alquilo y acrilatos de alquilo (por ejemplo, una combinación de metacrilato de metilo y acrilato de etilo). La composición de aglutinante puede incluir, además, compuestos de acrilamida tales como metilacrilamida. Los ejemplos del éster de acrílico sustituido o no sustituido incluyen, además, al menos dos ésteres de acrílico sustituidos o no sustituidos, en los que los ésteres forman un copolímero de éster y acrílico. Algunas de estas composiciones de aglutinante se venden comercialmente con el nombre comercial de Rhoplex® por Dow Chemical Company (por ejemplo, Rhoplex® HA-16), y Hycar® por Lubrizol Corporation (por ejemplo, Hycar® 26-0688). Las mallas de fibra de vidrio de ejemplo pueden incluir de 5 % en peso a 30 % en peso de aglutinante y de 70 % en peso a 95 % en peso de fibras de vidrio.

El método 500 también puede incluir un agente hidrófilo en la malla de fibra de vidrio 506. El agente hidrófilo se puede agregar a la composición de aglutinante, aplicar a la malla de fibra de vidrio, o a ambos. Por ejemplo, el agente hidrófilo se puede mezclar con los otros componentes de la composición de aglutinante (por ejemplo, el ácido de acrílico sustituido o no sustituido o el éster de acrílico sustituido o no sustituido) para formar la formulación final de la composición de aglutinante. Como alternativa, se puede aplicar el agente hidrófilo sobre la combinación de las fibras y la composición de aglutinante antes y/o después de que la amalgama de fibra y aglutinante se haya curado. Los métodos de ejemplo para aplicar el agente hidrófilo incluyen el recubrimiento por inmersión, el recubrimiento por pulverización y el recubrimiento por cortina, entre otras técnicas de aplicación. El método 500 puede incluir, además, curar la composición de aglutinante para formar la malla de fibra de vidrio 508. El curado puede implicar la exposición de la amalgama de fibra y aglutinante a un ambiente de temperatura elevada, como un horno de curado, un secador u otro tipo de unidad de calentamiento. A medida que el horno eleva la temperatura de la amalgama de fibra y aglutinante a una temperatura de curado, la composición de aglutinante se polimeriza en una matriz de aglutinante que mantiene unida la pluralidad de fibras en la malla de fibra de vidrio. Como se indicó anteriormente, en algunos ejemplos se puede aplicar un agente hidrófilo a la malla de fibra de vidrio durante y/o después del curado del aglutinante. Como alternativa (o en forma adicional), el agente hidrófilo ya puede estar presente en la composición de aglutinante de curado y permanecer activo en la malla de fibra de vidrio curada. Las mallas de fibra de vidrio producidas por el método 500 encuentran uso como separadores de baterías de plomo-ácido y mallas de refuerzo. El agente hidrófilo otorga a las mallas propiedades hidrófilas mejoradas, tales como el aumento de la humectabilidad y/o la capacidad de absorción de la malla. Por ejemplo, las mallas de fibra de vidrio producidas por el método 500 pueden tener mejor humectabilidad según lo medido por el ángulo de contacto entre la malla y el agua o una solución acuosa de ácido sulfúrico. El ángulo de contacto puede ser de 70° o menos, de 50° o menos, o incluso ángulos umbrales más pequeños. Las mallas de fibra de vidrio también pueden mostrar una mayor capacidad de absorción, según lo medido por el método de Klemm (ISO8787, excepto que se usa ácido sulfúrico con una gravedad específica de 1,28 en lugar de agua), por lo que las mallas de la presente memoria pueden tener una altura promedio de absorción de ácido sulfúrico de entre 1 cm y 5 cm, preferiblemente de 2 cm a 4 cm, más preferiblemente de 3 cm a 4 cm, después de la exposición al ácido sulfúrico (con una gravedad específica de 1,28 a 25 °C) durante 10 minutos, según lo medido por el método de Klemm. La gravedad específica mencionada anteriormente de 1,28 a 25 °C corresponde a aproximadamente el 38 % en peso a 25 °C).

Métodos generales

Para la resistencia al ácido, el procedimiento de prueba se describe en BCIS-03B (Capítulo 23) Revisión de marzo de 2010 del Manual Técnico de Baterías BCI publicado por Battery Council International. Se usa ácido sulfúrico (con una

gravedad específica de 1,280 +/- 0,002 a 25 °C); remojado en este ácido hirviendo durante 3 horas. La resistencia al ácido significa que el 5 % en peso o menos del aglutinante desaparece o se disuelve en dicha prueba.

El ángulo de contacto se determina de acuerdo con la norma ASTM D7334-08 (2013). La concentración de la solución acuosa de ácido sulfúrico es del 33 % en peso de ácido sulfúrico (a 25 °C). El ángulo de contacto fue medido por un aparato DSA 100 de Krüss.

La altura de absorción (capacidad de absorción) determinada de acuerdo con la norma ISO 8787:1986 ("Papel y cartón - Determinación de la ascensión capilar - Método de Klemm" (1986-08-28)). En la norma ISO 8787:1986, solo se usa agua y en la medición de la presente memoria se usa ácido sulfúrico (con una gravedad específica de 1,280 +/- 0,002 a 25 °C) en lugar de agua. Después de 10 minutos de exposición, se determina la altura de absorción.

La humectabilidad se determinó de acuerdo con la norma ISO 8787:1986 ("Papel y cartón - Determinación de la ascensión capilar - Método de Klemm" (1986-08-28)). En la norma ISO 8787:1986, solo se usa agua y en la medición de la presente memoria se usa ácido sulfúrico (con una gravedad específica de 1,280 +/- 0,002 a 25 °C) en lugar de agua. La humectabilidad significa formar un ángulo de contacto de menos de 90°.

La permeabilidad al aire se midió mediante la prueba de Frazier, que se describe mediante el método de la norma ASTM D737. Esta prueba generalmente se llevó a cabo a una presión diferencial de aproximadamente 1,27 cm (0,5 in) de agua (125 Pa) con el aparato TEXTTEST™ FX 3300. Norma ASTM D737-04 (2012), Método de prueba normalizado para la permeabilidad al aire de tejidos textiles, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org.

El espesor se midió usando el método BCI. El espesor de la malla se mide con un micrómetro bajo presión específica. El procedimiento de prueba se describe en BCIS-03A (Capítulo 10) Revisión de septiembre de 2009 del Manual Técnico de Baterías de BCI publicado por Battery Council International. Se usa una presión de 10 KPa. También se pueden usar diferentes presiones (por ejemplo, de 2 KPa, 20 KPa).

La resistencia a la tracción de una muestra de 2,54 cm (1 in) de ancho o una muestra de 7,62 cm (3 in) de ancho se midió usando un "Método de prueba normalizado de resistencia a la rotura y alargamiento de tejidos textiles (método de despegado)" según la norma ASTM D5035 - 11 (última aprobación de 2015). La resistencia a la tracción se midió en la dirección de la máquina (DM) y en la dirección transversal de la máquina (DTM). La medición se realizó con una máquina Instron, por ejemplo Modelo "33R4444" para las muestras de 2,54 cm (1 in).

El procedimiento de prueba para determinar la porosidad, es decir, la porosidad del volumen se describe en BCIS-03A (Capítulo 11) Revisión de septiembre de 2009 del Manual Técnico de Baterías BCI publicado por Battery Council International.

La fuerza electromotriz (FEM), como el potencial/voltaje de la batería en la presente solicitud, se mide con un medidor de voltaje.

Resistividad eléctrica: Norma ASTM D 257-99. Métodos de prueba normalizados para resistencia en CC o conductancia de materiales aislantes, 1999. En el presente caso, es la resistividad superficial.

Diámetro medio de los poros: El procedimiento de prueba se describe en BCIS-03A (Capítulo 6) Revisión de septiembre de 2009 del Manual Técnico de Baterías de BCI publicado por Battery Council International.

El peso molecular en Dalton se refiere a Mw.

La PPC (pérdida por calcinación) se determina de acuerdo con la norma ASTM D7348 - 13. Métodos de prueba normalizados para la pérdida por calcinación (PPC) de residuos sólidos de combustión, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org.

Ejemplos

Se midieron los efectos de los tensioactivos sobre la capacidad de absorción de las mallas de fibra de vidrio no tejidas. Las mallas de vidrio no tejidas se hicieron con una máquina colocada en húmedo que une entre sí la composición de aglutinante con las fibras de vidrio. Las muestras de mallas de vidrio no tejidas usaron una combinación de fibras de vidrio gruesas hechas de vidrio K249T (comercializado por Johns Manville, Denver, CO, EE. UU.) y con un diámetro nominal de fibra de 13 µm y una longitud de 1,91 cm (0,75 in), y microfibras de vidrio hechas de vidrio 206-253 (comercializado por Johns Manville, Denver, CO, EE. UU.) y que tienen un diámetro nominal de fibra de aproximadamente 0,765 µm. La relación en peso entre las fibras de vidrio gruesas y las microfibras de vidrio fue de 70:30 para todas las muestras medidas. Las fibras de vidrio se pusieron en contacto con una variedad de composiciones de aglutinante enumeradas en la Tabla 1 a continuación. Todas las composiciones de aglutinante incluían Rhoplex® HA-16 y/o un tensioactivo como Carsoquat® SDQ-25 o TegMeR® 812.

Tabla 1. Permeabilidad al aire y capacidad de absorción de las mallas de fibra de vidrio con varias composiciones de aglutinante

PPC (%)	Peso base g/sq (lb/sq)	Aglutinante	Perm. al aire m ³ /m (pie cúbico por minuto)	Longitud de absorción en 10 min (cm)
20,3	498,95 (1,11)	Rhoplex® HA-16	2,18 (77)	1,1
16,6	439,98 (0,97)	Rhoplex® HA-16 con Carsoquat® SDQ-25 agregado (10 % a los sólidos de aglutinante)	3,00 (106)	2,6
22,6	535,24 (1,18)	Rhoplex® HA-16 con Tegmer 812 agregado (20 % a los sólidos de aglutinante)	1,81 (64)	1,3

5 Las mediciones de la capacidad de absorción en la Tabla 1 muestran que la adición de agentes hidrófilos como Carsoquat® SDQ-25 aumenta significativamente la capacidad de absorción de las mallas de fibra de vidrio no tejidas sometidas a prueba.

10 La descripción anterior proporciona ejemplos ilustrativos, y no pretende limitar el alcance, la aplicabilidad ni la configuración de la descripción. Más bien, la descripción anterior les proporciona a los expertos en la técnica una descripción que les permite implementar uno o más de estos ejemplos, así como otros ejemplos que no se describen en la presente memoria. Se entiende que pueden realizarse diversos cambios en la función y en la disposición de los elementos sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

15 Los detalles específicos se proporcionan en la descripción anterior para aportar una comprensión completa de los ejemplos de la invención. Sin embargo, un experto en la técnica entenderá que los ejemplos pueden llevarse a la práctica sin estos detalles específicos. Por ejemplo, los procedimientos y otros elementos de la invención pueden mostrarse como componentes en forma de diagrama de bloques para no complicar los ejemplos con detalles innecesarios. En otros casos, pueden mostrarse procedimientos, estructuras y técnicas bien conocidos sin detalles innecesarios para evitar complicar los ejemplos.

20 Además, se observa que las realizaciones individuales pueden describirse como un procedimiento que se representa como un diagrama de flujo, un ordinograma, un diagrama de flujo de datos, un diagrama de estructura o un diagrama de bloques. Aunque un diagrama de flujo puede describir las operaciones como un procedimiento secuencial, muchas de las operaciones pueden realizarse en paralelo o en forma conjunta. Además, puede reorganizarse el orden de las operaciones. Un procedimiento puede terminarse cuando se completan sus operaciones, pero podría tener pasos adicionales que no se trataron ni incluyeron en una figura. Además, no todas las operaciones de algún procedimiento particularmente descrito pueden ocurrir en todas las realizaciones. Un procedimiento puede corresponder a un método, 25 una función, un procedimiento, una subrutina, un subprograma, etc. Cuando un procedimiento corresponde a una función, su terminación corresponde a un retorno de la función a la función de llamada o la función principal.

30 Cuando se proporciona un intervalo de valores, se entiende que también describe específicamente cada valor intermedio, hasta la décima parte de la unidad del límite inferior, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, entre los límites superior e inferior de ese intervalo. Se incluye cada intervalo menor entre cualquier valor establecido o valor intermedio en un intervalo establecido y cualquier otro valor establecido o intermedio en ese intervalo establecido. Los límites superior e inferior de estos intervalos más pequeños pueden incluirse o excluirse independientemente en el intervalo, y también se incluye en la presente memoria cada intervalo donde cualquiera de los dos límites incluidos o ambos están incluidos en los intervalos más pequeños, sujeto a cualquier límite específicamente excluido en el intervalo establecido. Donde el intervalo indicado incluye uno o ambos límites, también 35 se incluyen los intervalos que excluyen cualquiera o ambos de esos límites incluidos.

Como se emplea en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "un procedimiento" incluye una pluralidad de tales procedimientos y la referencia a "el dispositivo" incluye una referencia a uno o más dispositivos y equivalentes de los mismos conocidos por los expertos en la técnica, etc.

40 Además, las expresiones "comprender", "que comprende", "incluir", "que incluye" e "incluye" cuando se usan en la presente memoria y en las siguientes reivindicaciones, tienen la intención de especificar la presencia de características, números enteros, componentes o etapas indicados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, enteros, componentes, etapas, actos o grupos.

REIVINDICACIONES

1. Una malla de fibra de vidrio para una batería de plomo-ácido, que comprende:

- una pluralidad de fibras de vidrio; y

5 - un aglutinante que mantiene unida la pluralidad de fibras de vidrio en la malla,

en donde el aglutinante está hecho de una composición de aglutinante que comprende:

- un polímero resistente al ácido; y

10 - un agente hidrófilo;

en donde el agente hidrófilo aumenta la humectabilidad de la malla de fibra de vidrio de tal manera que la malla de fibra de vidrio forma un ángulo de contacto de 70° o menos con agua o una solución acuosa de ácido sulfúrico y en donde el agente hidrófilo se elige entre un gel hidrófilo y un compuesto que contiene carboxilo hidrófilo, dicho compuesto que contiene carboxilo hidrófilo comprende un éster de glicol hidrófilo que comprende un éster de polietilenglicol que tiene un peso molecular inferior a 1.000 Da y dicho gel hidrófilo se forma a partir de un polímero hidrófilo, que es un producto de polimerización de N,N'-metilenobis(acrilamida) y acrilamida.

15

2. La malla de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero hidrófilo está reticulado con N,N'-metilenobis(acrilamida).

20

3. La malla de fibra de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la pluralidad de fibras de vidrio comprende fibras de vidrio gruesas que tienen primeros diámetros nominales en sección transversal superiores a 5 µm, y microfibras de vidrio que tienen segundos diámetros nominales en sección transversal de 0,1 a 5 µm, preferiblemente, las microfibras de vidrio comprenden de 10 % en peso a 50 % en peso de un peso total de la pluralidad de fibras de vidrio.

25

4. La malla de fibra de vidrio de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el agente hidrófilo aumenta la humectabilidad de la malla de fibra de vidrio de modo que la malla de fibra de vidrio forma un ángulo de contacto de 50° o menos con el agua o con una solución acuosa de ácido sulfúrico.

5. La malla de fibra de vidrio de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el agente hidrófilo aumenta la capacidad de absorción de la malla de fibra de vidrio de modo que la malla de fibra de vidrio tiene una altura media de absorción de ácido sulfúrico de entre 1 cm y 5 cm.

30

6. La malla de fibra de vidrio de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la malla de fibra de vidrio comprende una malla de refuerzo o un separador para la batería de plomo-ácido.

7. Una batería de plomo-ácido que comprende:

- un electrodo positivo;

35

- un electrodo negativo; y

- una malla de fibra de vidrio no tejida dispuesta adyacente a al menos uno del electrodo positivo y del electrodo negativo, en donde la malla de fibra de vidrio no tejida se define en una o más de las reivindicaciones 1 a 6.

40

8. La batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la malla de fibra de vidrio no tejida comprende una malla de refuerzo o un separador para la batería de plomo-ácido.

9. La batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la batería de plomo-ácido es una batería de malla de fibra de vidrio absorbente (AGM) o una batería de plomo-ácido inundada.

10. Un método para hacer una malla de fibra de vidrio para una batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el método:

45

(i) proporcionar una pluralidad de fibras de vidrio;

(ii) aplicar una composición de aglutinante a las fibras de vidrio; y

(iii) curar la composición de aglutinante para formar la malla de fibra de vidrio,

50

en donde en el paso (ii),

(A) se aplica una composición de aglutinante que comprende un polímero resistente al ácido y que incluye un agente hidrófilo o

(B)

(B) un agente hidrófilo y una composición de aglutinante que comprenden un polímero resistente al ácido se aplican individualmente con posterioridad o se aplican individualmente en forma simultánea,

y el agente hidrófilo aumenta la humectabilidad de la malla de fibra de vidrio de tal manera que la malla de fibra de vidrio forma un ángulo de contacto de 70° o menos con agua o solución acuosa de ácido sulfúrico y en donde el agente hidrófilo se elige entre un gel hidrófilo y un compuesto que contiene carboxilo hidrófilo, dicho compuesto que contiene carboxilo hidrófilo comprende un éster de glicol hidrófilo que comprende un éster de polietilenglicol que tiene un peso molecular inferior a 1.000 Da y dicho gel hidrófilo se forma a partir de un polímero hidrófilo, que es un producto de polimerización de N,N'-metilenobis(acrilamida) y acrilamida.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el agente hidrófilo se pulveriza sobre la malla de fibra de vidrio antes del curado de la composición de aglutinante.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el agente hidrófilo se define adicionalmente en las reivindicaciones 2, 4 y/o 5.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la pluralidad de fibras de vidrio se define adicionalmente en la reivindicación 3.

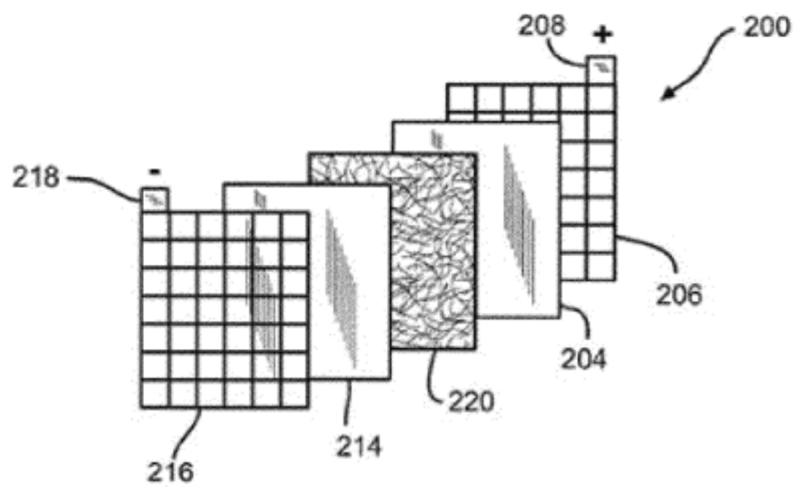


FIG. 1

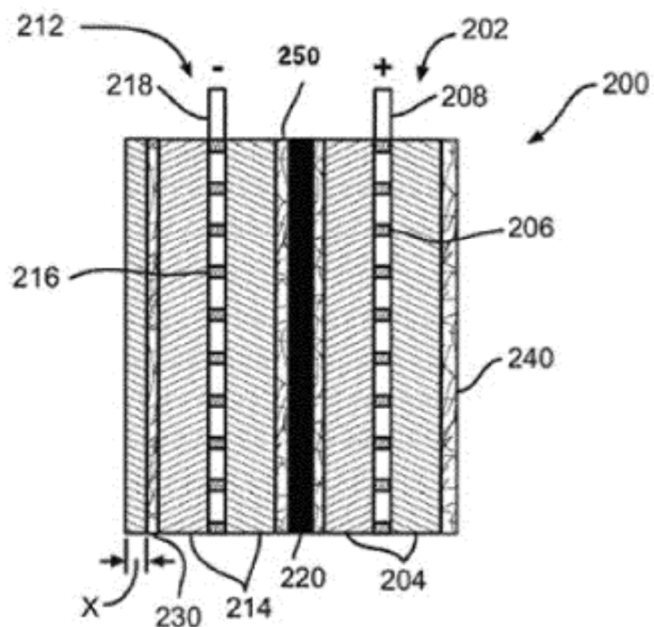
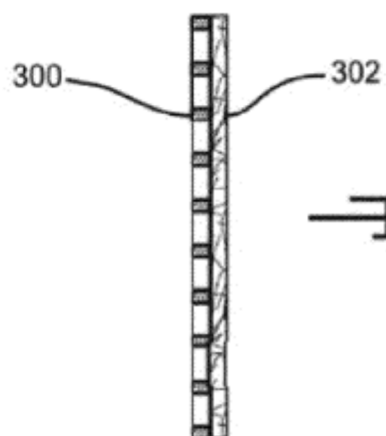
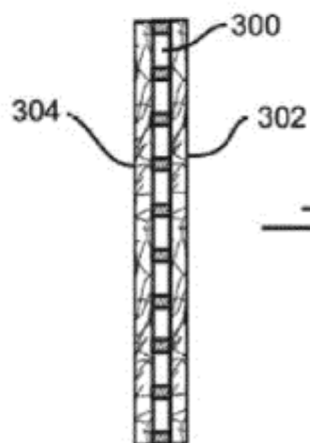


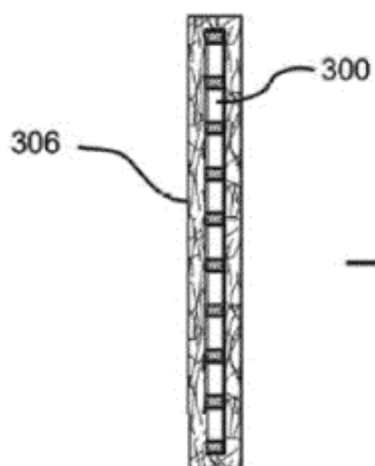
FIG. 2



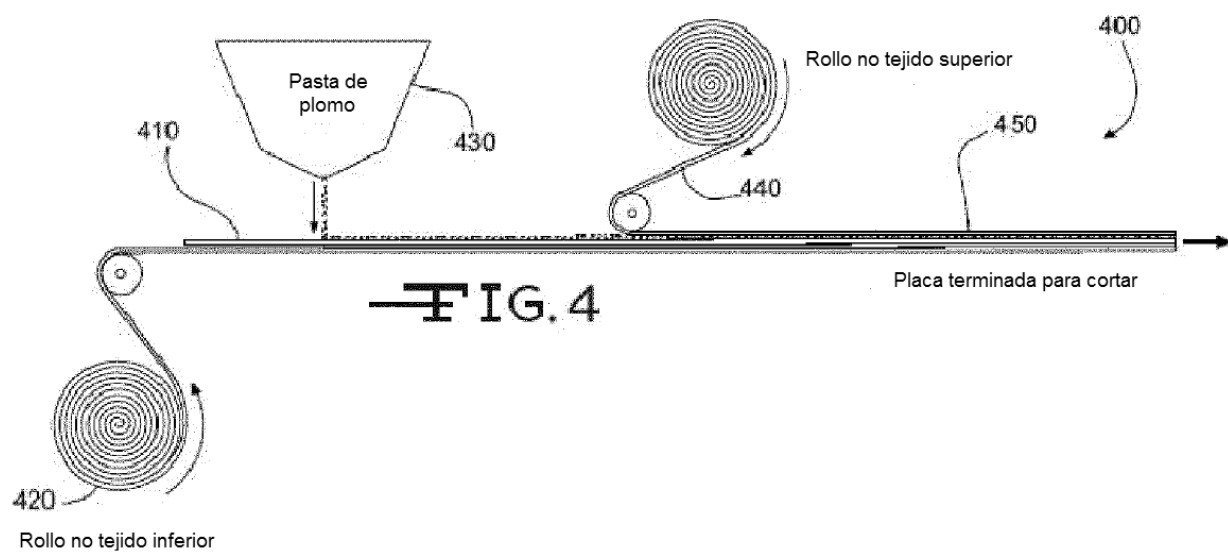
—FIG. 3A



—FIG. 3B



—FIG. 3C



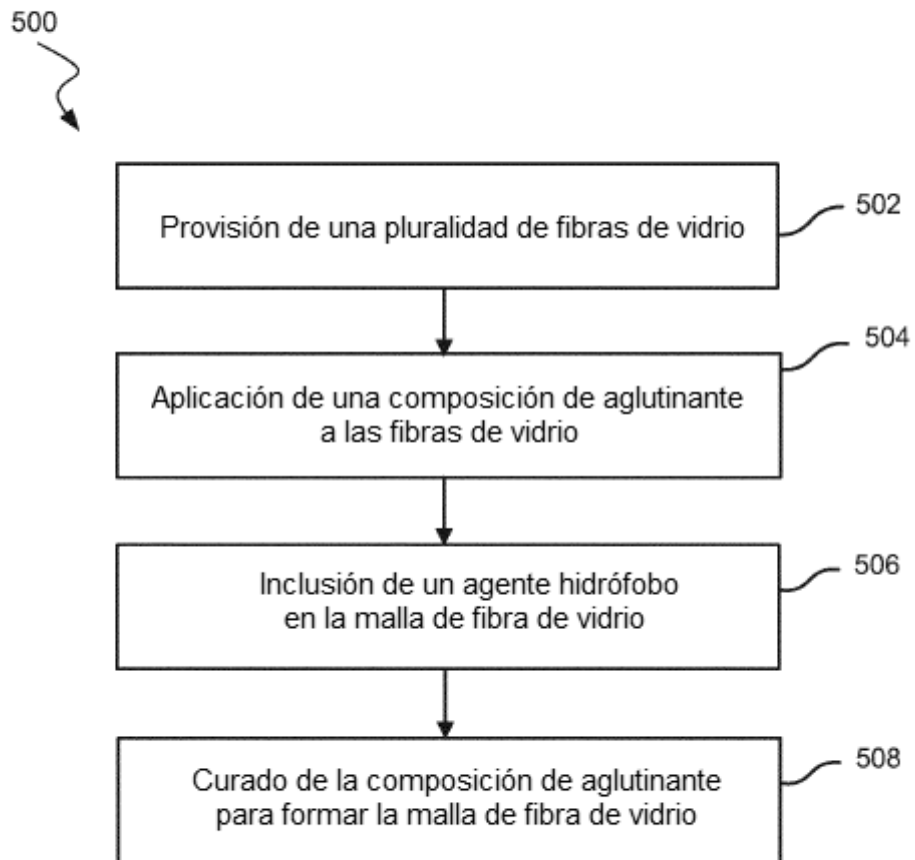


FIG. 5