

AÑO _____

Expediente núm. _____



241756
241756

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INTRODUCCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** Introducción por **DIEZ** años, en España

a favor de

THE ELECTRIC STORAGE BATTERY COMPANY, de nacionalidad
Norteamericana domiciliado en 42 South Fifteenth Street,
ciudad de Filadelfia, Pensilvania, EE.UU. **REG.**

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE BATERIAS DE
"ACUMULADORES"

Nº 7703

Agente Sr. ELZABURU

241756

P - 16.977

O.L. A 31004
Bl. Case 2678340/1



241756

4 AGO. 1958

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de THE ELECTRIC STORAGE BATTERY COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 42 South Fifteenth Street, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE BATERIAS DE ACUMULADORES".

Este invento se refiere a perfeccionamientos en los acumuladores del tipo ácido-plomo, y particularmente a la composición de la rejilla de las placas positivas de dichas baterías y de los terminales y tiras conectados a dichas placas positivas, cuya
5 composición tiene la característica, no sólo de aumentar la vida de las placas, sino también de reducir la acción local en las placas negativas.

Un objeto del presente invento es el de crear baterías de acumuladores mejoradas en las cuales las rejillas positivas, sus
10 tiras y sus terminales asociados se hacen menos susceptibles al



241156

ataque electroquímico, aumentando con ello la vida de la batería.

5 Las rejillas de las baterías de acumuladores del tipo usado en las baterías de plomo-ácido se hacen comunmente de aleaciones de plomo y antimonio con 6 a 12,5% de antimonio, con estaño en 0,15% a 0,5% aproximadamente, junto con pequeñas cantidades de otros metales presentes como impurezas. Cuando se cargan estas baterías de acumuladores es práctica común dejarlas "en la línea" durante un período algo mayor que el necesario para ponerlas en estado de carga máxima o completa. Durante la sobrecarga, 10 el material de las rejillas positivas queda expuesto de modo particular al ataque electroquímico. Una parte del antimonio es eliminado de las rejillas positivas y sus tiras y terminales asociados y se deposita sobre las placas negativas. Esta acción ocurre como resultado del ataque electroquímico que da como resultado 15 la oxidación del antimonio y, posiblemente, de otros metales (cobre o níquel) presentes en las rejillas positivas y en la estructura asociada. Los óxidos así formados se disuelven en el electrolito para formar sales algunas de las cuales se descomponen en las placas negativas depositando sobre ellas antimonio 20 metálico en forma particularmente activa.

Tiene lugar una acción local entre los metales así depositados sobre las placas negativas y el material activo de dichas placas, para menoscabo de éstas. La acción local, que también puede llegar hasta las tiras y terminales negativos, es 25 una de las causas del fallo final de las baterías del tipo plomo-ácido, siendo los citados fenómenos particularmente nocivos porque acortan mucho la vida de las baterías construídas y diseñadas para que tengan una vida especialmente larga y adecuadas para su servicio como "baterías de repuesto".

30 Aún cuando se sabe ya con anterioridad que el ataque elec-



241756

troquímico de las rejillas positivas con depósito de antimonio sobre las placas negativas puede ser reducido refinando la estructura de grano de la aleación de la rejilla, queda mucho que hacer en la producción de rejillas de aleaciones que no sean la
5 causa importante, o una causa que contribuya en gran medida, al fallo final de la batería. En el pasado se ha propuesto que la estructura de grano de las aleaciones de rejilla puede ser refinada, es decir, que el tamaño de grano puede ser reducido, por tratamiento físico. Por ejemplo, se ha descrito como útil
10 un enfriamiento brusco de las rejillas coladas en los moldes. Sin embargo, en la colada de rejillas por gravedad, los moldes deben calentarse para que el metal permanezca fluido y llene la cavidad del molde. Por consiguiente, no ha sido práctico el rápido enfriamiento en los moldes. Si tales rejillas son después
15 tratadas al calor y enfriadas bruscamente, resultan más costosas debido a las operaciones adicionales que no son de realización fácil puesto que las aleaciones de plomo-antimonio deben calentarse uniformemente hasta muy cerca del punto de fusión para
20 obtener la recristalización deseada. Si el calentamiento se lleva a cabo en baños de aceite para obtener la uniformidad requerida, debe añadirse la operación adicional de quitar por completo el aceite de la superficie de la rejilla antes de aplicar el material activo, generalmente óxido de plomo.

Con anterioridad al presente invento, se ha sabido que
25 las aleaciones de plomo y antimonio con gran contenido de antimonio tienen una estructura granular más fina que las que poseen poco antimonio. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de antimonio, se depositan sobre las placas negativas mayores cantidades de él. Por consiguiente, la ventaja del tamaño de
30 granos reducido es más que anulada por el mayor depósito de an-



241756

timonio sobre las placas negativas con una acción local incrementada consiguiente.

De acuerdo con el presente invento, se ha encontrado que el ataque electroquímico de las rejillas positivas, incluyendo su estructura asociada, formada de aleación de plomo y antimonio, puede ser reducido en gran medida añadiendo a la aleación en proporción adecuada el material arsénico como ingrediente de aleación. Las aleaciones de plomo-arsénico-antimonio del presente invento son menos susceptibles al ataque anódico que lo que puede explicarse sobre la base de la simple reducción en el tamaño del grano. Aún cuando la adición, arsénico, refina la estructura de grano, parece que también comunica una inhibición o inmunidad adicionales al ataque anódico cualquiera que sea el tamaño de grano, es decir, que las estructuras anódicas de las aleaciones del presente invento son mucho más resistentes al ataque anódico que las aleaciones de plomo y antimonio de tamaño de grano comparable usadas hasta ahora.

Además, de acuerdo con el presente invento, la estructura anódica puede producirse sin tratamiento físico especial, lográndose las características mejoradas por el uso de arsénico en proporción adecuada como ingrediente de aleación con el plomo y el antimonio.

También de acuerdo con el presente invento, se ha encontrado que si están presentes el arsénico y la plata, junto con plomo y antimonio, como componentes de aleación del metal del cual se hacen las rejillas positivas y negativas, terminales y tiras de la batería, la vida de ésta se aumenta o prolonga más allá de aquélla que podría predecirse debido a la suma de los efectos contribuyentes del arsénico solo o de la plata sola. Todavía de acuerdo con el presente invento, se ha encontrado



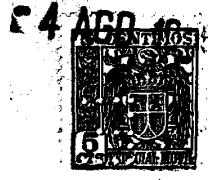
241756

que los factores que prolongan la duración y que resultan respectivamente del arsénico añadido y de la plata añadida se expresan por curvas parabólicas que exhiben máximos a ciertos porcentajes en peso de sus valores en las aleaciones. Así, de acuerdo con el presente invento, se consigue una vida muy mejorada de la batería incluso con porcentajes relativamente bajos de arsénico y plata añadidos concurrentemente.

Aún cuando es común que el arsénico esté presente como impureza en las aleaciones de plomo y antimonio, ha sido considerado como impureza indeseable. Por ejemplo, Vinal dice: "El arsénico es la impureza principal asociada con el antimonio y perjudicial para las baterías de acumuladores". (Vinal, "Storage Batteries", III edición, 1.940, pág. 14, publicada por John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, EE.UU.). Por tanto, ha sido práctica común especificar que el contenido de arsénico de las aleaciones para baterías debe conservarse en un mínimo, menos de 0,10% y en general en 0,05% como máximo.

Para una descripción más detallada del invento y para ver ulteriores objetos y ventajas del mismo, se hará referencia a la descripción siguiente tomada conjuntamente con el dibujo adjunto en el cual se ha mostrado en la fig. 1 una vista fraccionada en sección de una batería típica de plomo y ácido a la cual se ha aplicado el invento, se ha ilustrado en la fig. 2 un diagrama que representa composiciones preferidas de la aleación del presente invento, y se ha representado en la fig. 3 un gráfico que ilustra unidades arbitrarias de duración como ordenadas, y arsénico en porcentaje en peso, como abscisas y diversos valores de plata correspondiendo respectivamente a cada una de las curvas ilustradas.

Con referencia al dibujo, se ha ilustrado una fracción



24 17 5 6

de una batería de acumulador 10 que comprende el usual vaso aislante 11 con una serie de placas negativas 12 reunidas por una tira 12a desde la cual se extiende a través de la cubierta del vaso 11 un terminal 12b. Una serie de placas positivas 13 alternan con las placas negativas 12, estando interpuestos respectivamente separadores 14 entre cada placa positiva y negativa adyacentes. La estructura anódica que comprende las placas positivas 13, su tira 13a y el terminal asociado 13b está, por supuesto, sumergida en grado importante dentro del electrolito, en general ácido sulfúrico, siendo el nivel óptimo del electrolito justo el que queda por encima de los bordes superiores de los separadores 14. Se verá así que en aplicaciones móviles las tiras y los terminales de cada celda de la batería estarán sometidos al ataque electroquímico anódico antes descrito con el resultante depósito de antimonio sobre las placas negativas a menos que se utilicen aleaciones hechas de acuerdo con las enseñanzas del presente invento.

Las tiras y los terminales de las baterías estacionarias estarán también expuesto al ataque debido a gotitas de electrolito que van a parar a ellos como resultado del desarrollo de gas dentro del elemento y/o del trepamiento del electrolito sobre partes de la estructura anódica expuestas al mismo.

De acuerdo con el presente invento, hemos descubierto que haciendo la estructura anódica en conjunto, particularmente las rejillas y otras partes expuestas al electrolito, con una aleación de plomo-arsénico-antimonio, existe una resistencia mucho mayor al ataque anódico, dando como resultado la mejora de esta propiedad una vida considerablemente mayor de la batería.

De acuerdo con el presente invento, la estructura anódica que incluye las rejillas y sus tiras y terminales asociados pue-

241756

4A



de comprender aleaciones que están dentro de la gama siguiente:

	<u>Antimonio.</u>	<u>Arsénico</u>	<u>Plomo.</u>
5	Desde 4,5% a 12,5" aproximadamente (Con preferencia en proporciones tales que 54 veces el porcentaje en peso del arsénico sean al menos iguales a 3,9 veces el porcentaje en peso del antimonio).	Desde 0,2% a 2,5" aproximadamente	El resto, salvo una pequeña cantidad de metales añadidos, usados hasta ahora tal como estaño (0,15% a 0,5% aproximadamente) e impurezas secundarias.
10	El arsénico añadido, en la gama citada, afina la estructura de grano en notable medida pero esta afinación solo explica en parte la mayor resistencia al ataque anódico, las aleaciones que contiene un antimonio en las partes superiores de la gama citada, pero que contienen arsénico por debajo de la gama especificada tienen una estructura de grano fino o pequeño pero son mucho más susceptibles al ataque anódico. Por otra parte, las aleaciones que contienen antimonio en la parte inferior de dicha gama y arsénico en cualquier proporción de la gama, tienen una estructura de grano algo más grueso que las aleaciones ricas en antimonio. No obstante, son más resistentes al ataque anódico. Las nuevas características que resultan del uso del arsénico dentro de la gama mencionada se obtienen sin tratamiento físico especial tal como tratamiento térmico y enfriamiento brusco y sin la adición de ingredientes de aleación que no sean una pequeña cantidad de estaño (0,15% a 0,5% aproximadamente), añadidos para favorecer la fluidez en la colada. Sin embargo, el presente invento no ha de limitarse a aleaciones en las cuales no se realice tratamiento físico ni a aleaciones en las cuales no estén presentes otros ingredientes, ya que las propiedades beneficiosas comunicadas por el arsénico a la aleación ternaria que aquí		
15			
20			
25			
30			



24 17 56

describimos no se pierden necesariamente por dicho tratamiento físico o por la adición de dichos otros materiales. Se recalca de nuevo que el presente invento incluye aleaciones ternarias que contengan las impurezas usuales que se encuentran en el plomo comercial y en las aleaciones comerciales de plomo, y también incluye aleaciones dentro de la gama descrita que contengan pequeñas cantidades de otros materiales del tipo añadido hasta ahora a aleaciones para baterías por razones bien conocidas.

10 Como resultado de una serie de ensayos de aleaciones de plomo-arsénico-antimonio en las cuales el antimonio se varió sobre una amplia gama y en las cuales el arsénico se varió sobre una amplia gama, se han establecido como característicos del presente invento los límites expuestos en la Tabla anterior. Se

15 encontró que a medida que el contenido de arsénico de la aleación ternaria se reduce para cualquier porcentaje dado de antimonio dentro de la citada gama, aumenta rápidamente el ataque electroquímico de la estructura anódica. A medida que aumenta el contenido de arsénico de la aleación ternaria, por ejemplo

20 desde 0,25 % aproximadamente hasta 1,25% aproximadamente con 6% de antimonio, el ataque anódico o la susceptibilidad a la corrosión disminuyen rápidamente en función de la vida aumentada de la batería en las condiciones de los ensayos. Por consiguiente, por los ensayos con las aleaciones con 6% de antimonio y con

25 las aleaciones con 12% de antimonio, y por resultados similares con otras proporciones, el presente invento abarca la gama de arsénico con antimonio hasta un máximo de arsénico que corresponde al punto eutéctico de arsénico en plomo, o sea, 2,5% aproximadamente.

30 Las aleaciones ternarias dentro del alcance del invento



24 17 56

que contienen aproximadamente 6% de antimonio son de uso relativamente difícil en la producción comercial de placas positivas con maquinaria automática. Las dificultades aumentan a medida que disminuye el antimonio. Actualmente, no parece práctico producir comercialmente con maquinaria automática placas positivas y sus estructuras asociadas con antimonio en un porcentaje tan bajo como de 4% aproximadamente por la razón de que incluso con 6% de antimonio la proporción de desechos, es decir, las rejillas positivas no aptas para su empleo en baterías, llega a veces a tanto como el 50%. Técnicas de colada mejoradas han hecho posible la producción mecánica de rejillas de aleación pobre en antimonio (6%) y relativamente ricas en arsénico y plomo, en escala comercial, incluso aunque el porcentaje de desechos es todavía de un orden indeseablemente alto (como el 20%) a causa de la vida prolongada de las baterías debida a las mejoradas características de la aleación en lo que se refiere a la liberación de antimonio y a su depósito sobre el material activo de las placas negativas, la ventaja comercial así asegurada compensa de sobra los gastos de producción debidos al gran porcentaje de desechos.

Para aleaciones ternarias con 6% de antimonio aproximadamente, se prefiere que el arsénico esté presente en cantidades que oscilan desde 0,45% a 1,25% aproximadamente.

A continuación se dan ejemplos específicos que ilustran la mejora en la vida de la batería provocada por el uso de placas positivas hechas de acuerdo con el presente invento.

Ejemplo.

El primer ejemplo indica la comparación de la vida o duración entre dos baterías, una con composición de la estructura anódica que cae fuera del alcance del invento y la otra dentro



241756

del alcance del invento. Estas baterías eran del tipo flotante de larga vida que en su uso no están sometidas a ciclos alternados de carga y descarga. Los contenidos de antimonio y de arsénico de las aleaciones de las rejillas positivas fueron como sigue:

5

PORCENTAJE EN PESO DE ANTIMONIO. PORCENTAJE EN PESO DE ARSENICO.

Batería A	12	0,03
Batería B	9	0,2

10 La batería A mostró una duración de solo 7 años. La batería B, con rejillas positivas de acuerdo con el presente invento, tuvo una vida de 17 años.

Pueden sacarse ciertas conclusiones como resultado de otra serie extensa de ensayos de sobrecarga a los cuales ya se ha hecho referencia. Estos ensayos se llevaron a cabo en las condiciones siguientes:

15

Carga a 8,3 amperios durante 98 horas. Reposo en circuito abierto durante 65,5 horas. Descarga a 15,2 amperios durante un mínimo de 3,5 horas hasta un voltaje final de 5,1 voltios.

20

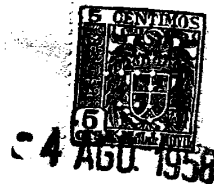
Reposo en circuito abierto durante una hora y repetición del ciclo.

25

Cuando una batería falló, bien por dejar de suministrar una corriente de descarga de 15,2 amperios durante todo el período de 3,5 horas o porque al final del período de 3,5 horas el voltaje final era menor de 5,1 voltios, se supo que la batería había alcanzado el final de su vida útil. La inspección subsiguiente de dichas baterías confirmó los criterios de los ensayos. La corrosión de la estructura anódica, particularmente de las rejillas, había progresado hasta tal punto que se encontró material activo de las rejillas positivas en el fon-

30

24 17 56



cesarias para la producción comercial de rejillas de batería. Dicho de otro modo, se obtiene una vida de batería más larga que la conseguida hasta ahora con arsénico presente por encima de 0,2% en peso aproximadamente dentro de los porcentajes inferiores de antimonio, tales como de 4,5% a 6,5% aproximadamente. El efecto inhibitor de la corrosión del arsénico es proporcionalmente mayor para la gama inferior de aleaciones de antimonio.

Como el factor arsénico positivo tiene un valor inesperadamente alto, totalmente desproporcionado con el factor porcentual que representa en la aleación, pequeños cambios en la cantidad de arsénico presente en una aleación dada de plomo y antimonio aumentan mucho la vida de la batería.

La fórmula o ecuación anterior representa una correlación y una evaluación de los datos sobre los cuales está basada hasta dentro de un error normal de estimación de más o menos 15 ciclos. Al revisar los cálculos a partir de los cuales se ha derivado la anterior ecuación, se encontró un error aritmético que no fué revelado en el mecanismo de comprobación porque se compensaba por sí mismo. En vista de la exactitud de la propia ecuación, el error aritmético pudo considerarse como despreciable. Sin embargo, preferimos usar la ecuación corregida que es como sigue:

$$\text{Ciclos de vida} = 118 - 3,8 \text{ veces el porcentaje de antimonio en peso} + 56,8 \text{ veces el porcentaje de arsénico en peso} \quad (2)$$

El error normal de estimación para la ecuación anterior es más o menos 14 ciclos el cual, en vista de los datos experimentales registrados en múltiples de 5, puede tomarse como de 15 ciclos.

Existen siempre variables incontrolables presentes al acu-

1

24 17 56



mular una masa de datos de ensayo experimentales. En la prueba de baterías, las variaciones en la calidad de los separadores, su porosidad y espesor, la naturaleza del material activo y la cantidad del mismo, junto con la precisión de la medición de todos los factores, representan variables en los datos de ensayo que constituyen la base de la ecuación 2.

El error normal de estimación representa una medición de la magnitud a la cual los datos experimentales caen dentro de sus límites. Un coeficiente de correlación proporciona una medida del grado en el cual puede utilizarse la ecuación derivada como relativa al comportamiento de una variable dependiente al cambiar los valores de variables independientes. Ese coeficiente se considera elevado: para la ecuación 2 es igual a 0,88 desde un posible 1,00, representando este último una perfecta correlación.

Se recalca de nuevo que la fig. 2 del dibujo ilustra la gama de arsénico, antimonio y plomo en rejillas de baterías de acumuladores hechas de acuerdo con el presente invento, oscilando el arsénico desde 0,2% aproximadamente a 2,5% aproximadamente en peso y oscilando el antimonio desde 4,5 aproximadamente hasta 12,5% aproximadamente, siendo el resto plomo. La fórmula o ecuación indica como pueden seleccionarse valores preferidos del arsénico para un porcentaje dado de antimonio.

Se presentarán ahora unos cuantos ejemplos basados en las ecuaciones y seguidos por datos típicos de ensayo seleccionados sobre los cuales está basada la fórmula.



241756

Ejemplos basados en la fórmula.

	% en peso de antimonio	% en peso de arsénico	Vida en ciclos	
			Ecuación No.1	Ecuación 2
5	5	0,75	140	142
	6	0,9	144	146
	7	1,25	159	162
Antimonio constante				
10	6	0,75	136	138
	6	0,9	144	146
	6	1,25	163	166
Arsénico constante				
15	5	0,9	148	150
	6	0,9	144	146
	7	0,9	140	143

Los datos típicos de ensayos sobre los cuales está basada la fórmula son como sigue

	Antimonio	Arsénico	Vida en ciclos.		
			Real	Fórmula	
				No. 1	No. 2.
20	6	0,9	145	144	146
	6	1,25	157,5	163	166
	9	0,75	120	125	126,4
	12	1,25	137,5	140	143,4

Si el factor arsénico de las fórmulas anteriores (por lo menos 54 veces de arsénico en porcentaje en peso) es igual al factor de antimonio (unas 3,9 veces de antimonio en porcentaje en peso), los ciclos de vida que pueden esperarse en las condiciones de los ensayos de sobrecarga serán 119, con una exactitud dentro de un error normal de estimación de más o menos 15 ciclos. Si se toma una desviación de 15 ciclos en la dirección de vida disminuida

24 17 5 6

4 AGO



(119-15), indicará una vida de 104 ciclos. Esta disminución es equivalente a una reducción en el contenido de arsénico de 0,25% aproximadamente. Dicho de otro modo, la fórmula anterior se aplica a dentro del error normal de estimación de más o menos 15 ciclos de vida. Así, la fórmula se aplica si en su uso se añade al porcentaje en peso de arsénico 0,25% para tener en cuenta la desviación experimental en los resultados, cuando el factor arsénico es entonces igual por lo menos al factor de antimonio. En los ensayos se obtuvieron ciclos de vida tan elevados como 159, mostrándose en la tabla una batería con 157,5 ciclos de vida. En general, se prefiere que el arsénico se incluya en la aleación en una cantidad tal que el factor arsénico exceda al factor antimonio en 20 aproximadamente. En un número sustancial de los ensayos, el factor arsénico excedió al factor antimonio en tanto como 40.

La gama para los componentes de la aleación para rejillas de baterías, dentro del alcance del presente invento se muestra por la zona característica A de la fig. 2.

Los datos obtenidos como resultado de los ensayos de sobrecarga han confirmado las conclusiones derivadas de las investigaciones anteriores y no son incompatibles con la vida muy prolongada, de 17 años, lograda por la batería B en el ejemplo anterior. La gran mejora representada por la batería B sobre la batería A se atribuye al aumento en arsénico desde 0,03% en peso a 0,2% en peso. Sin embargo, los datos de los ensayos de sobrecarga indican que una aleación con un contenido de arsénico mayor de 0,2% será preferible para baterías usadas en condiciones en que ocurra sobrecarga, en contraste con condiciones constantes.

De acuerdo con el presente invento, la estructura anódica



que incluye las rejillas y sus tiras y terminales asociados puede comprender aleaciones dentro de la gama siguiente:

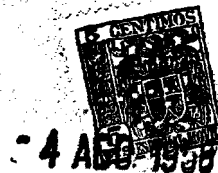
	<u>Antimonio</u>	<u>Arsénico</u>	<u>Plata</u>	<u>Plomo</u>
5	Desde 4% aproximadamente hasta 8% aproximadamente	Hacia arriba desde 0,15% y con preferencia por debajo de 2,5% aproximadamente	Hacia arriba desde 0,04% aproximadamente y con preferencia por debajo de 0,6% aproximadamente	El resto, salvo una pequeña cantidad de metales añadidos usados hasta ahora, tales como estaño e impurezas secundarias.
10				

Pueden derivarse ciertas conclusiones como resultado de una serie de ensayos de sobrecarga, cuyos resultados se resumen en la fig. 3. Los ensayos se realizaron con baterías del tipo de automóvil que tenían 17 placas y una capacidad nominal de 110 amperios hora en las condiciones siguientes:

Carga a 8,3 amperios durante 98 horas. Reposo en circuito abierto durante 63,5 horas. Descarga a 15,2 amperios durante un mínimo de 3,5 horas hasta una voltaje final de 5,1 voltios. Reposo en circuito abierto durante una hora y luego repetición del ciclo.

Si, durante un periodo de dos semanas, una batería dejaba de suministrar una corriente de descarga de 15,2 amperios durante todo el periodo de 3,5 horas o si al final del periodo de 3,5 horas el voltaje final era menor de 5,1 voltios, se sabía que la batería había llegado al final de su vida útil. La inspección subsiguiente de tales baterías confirmó los criterios de los ensayos. La corrosión de la estructura anódica, particularmente de las rejillas, había progresado hasta un punto en que el material activo de las rejillas positivas se encontró en el fondo del vaso

24 17 5 6



de la batería. Algunos de los nervios de las rejillas estaban rotos con el resultante aumento en la resistencia interna de la batería debido a la menor conductividad de las rejillas. Las placas negativas de las baterías usadas en los ensayos, estaban, en general, en estado razonablemente bueno, no habiendo alcanzado el término de su vida útil.

Los resultados del ensayo (para un valor constante seleccionado de antimonio de 6 %) pueden expresarse por la fórmula siguiente:

$$\text{Semanas} = 7,2 + 58,9 \times (\% \text{ de arsénico}) - 53 \times (\% \text{ de arsénico})^2 + 75,1 \times (\% \text{ de plata}) - 86,6 \times (\% \text{ de plata})^2 \quad (3)$$

La fórmula es un modo matemático de expresar los resultados de los ensayos realizados. Al usar la fórmula es necesario tener en cuenta muchas variables tales como las que se originan necesariamente en los métodos de ensayo en laboratorio y variables sobre las cuales no puede ejercerse un control perfecto. Que la fórmula puede considerarse bastante exacta en vista de la naturaleza de los ensayos, resulta evidente del hecho de que el standard bien conocido de error de estimación para la anterior fórmula (3) es del orden de unas 2,2 semanas.

Se cree que se ha hecho suficiente trabajo experimental para justificar la aplicación de la fórmula anterior a las aleaciones de arsénico-plata-plomo, con antimonio presente en la gama de 4% a 8% en peso aproximadamente, entendiéndose que los coeficientes A, B, C y D, que representan antimonio presente en cantidad distinta de 5% aproximadamente, diferirán numéricamente de sus valores correspondientes en la anterior ecuación (3); a saber, 58,9, 53, 75,1 y 86,6, siendo dichos valores constantes para cualquier porcentaje de antimonio dado.

Por la propia fórmula (3), se verá que la vida de la ba-

241756



tería es determinada por la suma de dos variables parabólicas, una para el arsénico y una para la plata. La parábola de la cual puede determinarse la vida prolongada debido a la adición de arsénico (siempre en presencia de plata) indica un aumento gradual en la vida al añadir arsénico hasta un valor máximo, seguido por una disminución gradual en la vida de la batería al añadir arsénico por encima de 0,5% aproximadamente. Por otra parte, la parábola que representa el aumento en la vida de la batería al añadir plata (siempre en presencia de arsénico añadido) muestra un aumento más rápido en la vida cuando se añade plata hasta un valor máximo de 0,4% aproximadamente, seguido por una disminución en la vida al añadir plata en mayor cantidad.

La presencia en la fórmula de los dos factores que determinan las parábolas anteriores ha de contrastarse con factores que expresan la vida añadida cuando se utiliza plata en ausencia de arsénico o arsénico en ausencia de plata. En estos últimos casos, el aumento en la vida de la batería puede expresarse por relaciones lineales como es evidente por el gráfico 20; y el aumento en la vida que resulta de añadir plata en ausencia de arsénico o de añadir arsénico en ausencia de plata es de un orden mucho menor que el que se obtiene de acuerdo con el presente invento.

Con referencia a la fig. 3, el gráfico 20 ilustra, para una aleación con 6% de antimonio, el cambio en la vida al variar el arsénico desde 0,05% a 0,9% aproximadamente, sin añadir plata (la expresión "sin añadir plata" significa que la plata puede estar presente como impureza pero en cantidad generalmente menor de 0,03% en peso). Las razones del aumento de la vida al añadir arsénico se han explicado por completo en la solicitud de Patente de EE.UU. núm. 197.128 y en los párrafos que anteceden en esta

24 17 56



misma Memoria y los resultados mejorados que allí se exponen se cree que representan un avance en esta técnica.

El gráfico 21 ilustra el aumento de vida al cambiar el arsénico cuando la aleación incluye plata en cantidad igual a 0,1% en peso aproximadamente. Se verá que a medida que aumenta el contenido de arsénico hay un rápido incremento en la vida de la batería, ocurriendo un máximo para el valor de arsénico igual a 0,5% en peso más allá del cual disminuye la vida de la batería. Sin embargo, cada punto del gráfico 21 es superior al del gráfico 20, indicando con ello una mejora en toda la gama ilustrada. Para una aleación que incluya plata en 0,25%, gráfico 22, el aumento en la vida de la batería es muy pronunciado, ocurriendo de nuevo el valor máximo a 0,5% de arsénico. El máximo aumento de vida, como ilustra el gráfico 23, ocurre con una aleación que incluye plata presente en cantidad de 0,4% en peso.

Con la plata presente en una cantidad tan alta como 0,6% en peso, la batería exhibió de nuevo, gráfico 24, el máximo a 0,5% de arsénico, pero su vida fué algo menor que para la aleación que incluía menos plata, es decir, 0,4% en peso.

Desde un aspecto del invento y en función de la vida incrementada de la batería para aleaciones con 6% de antimonio, una gama preferida está entre 0,2% aproximadamente de arsénico y 0,7% de arsénico aunque, por supuesto, se elegiría un 0,5% de arsénico para la vida máxima de la batería con plata presente en la gama de 0,04 a 0,6% aproximadamente, con preferencia como un 0,4%. Para aleaciones con cantidades crecientes de antimonio, superiores a 6% pero siempre menores de 8%, los máximos correspondientes a los respectivos máximos de los gráficos 21-24 podrían desplazarse con relación a los ilustrados para las aleaciones con 6% de antimonio. Por ejemplo, cada máximo podría muy bien



ocurrir con valores de arsénico algo menores. Similarmente, para aleaciones con menores cantidades de antimonio que 6%, el máximo puede ocurrir a valores de arsénico algo mayores. Para valores de antimonio algo mayores del 6%, los máximos obtenidos para estos porcentajes del arsénico y de la plata ocurrirán probablemente con valores de arsénico algo por debajo de los de la fig. 2. Aún cuando los máximos pueden desplazarse a la derecha o a la izquierda, dependiendo de la cantidad del antimonio, caerán en cualquier caso dentro de la gama preferida indicada más arriba. Para cualquier porcentaje de antimonio, el valor relativo del arsénico y de la plata cambiará, probablemente, muy poco.

Las consideraciones del coste indicarán una elección de un porcentaje de plata relativamente bajo. Incluso aunque se elija tan pequeño como 0,1% en peso, gráfico 21, el aumento de vida, no obstante, es muy chocante, en comparación con la aleación ternaria del gráfico 20, en que no se ha añadido plata alguna. Una mejora inesperada se conseguirá si se añade plata por encima de su valor usual como impureza de 0,03% aproximadamente.

La tabla siguiente está basada en el trabajo experimental y los datos presentados ilustran el inesperado aumento de vida más allá del que podría producirse razonablemente por la adición de plata o arsénico a una aleación de plomo y antimonio al 6%.

Porcen- taje As	Porcen- taje Ag	Tiempo semanas	Ganancia de semanas F por Ag.	Ganancia de semanas G por As.	Vida pre- decible 14,5+F+G.	Vida real, sem.	Incremento in- esperado	
							Semanas	%
0,05 ^(a)	0,03 ^(a)	14,5	---	---	---	---	---	---
0,05 ^(a)	0,25	18,5	4	---	---	---	---	---
0,05 ^(a)	0,40	21	6,5	---	---	---	---	---
0,30	0,03 ^(a)	20,5	---	6	---	---	---	---
0,50	0,03 ^(a)	23	---	8,5	---	---	---	---
0,30	0,25	---	---	---	24,5	30,5	6	24,5
0,50	0,40	---	---	---	29,5	40	10,5	35,5

(a) Impureza, máximo.

24 17 5 6

4 ABC



Un exámen de la tabla anterior demuestra que, aún cuando la adición de plata sola o de arsénico solo aumenta la vida de la batería, cuando los dos metales se añaden juntos a la aleación, el incremento resultante en la vida de la batería no es el que podría anticiparse sino que puede exceder el aumento predecible en tanto como 35,5%. Estando presente el antimonio en cantidad algo menor del 6% en peso, el porcentaje de aumento inesperado de la vida tenderá a ser todavía mayor.

No solamente la combinación del arsénico y la plata aumenta efectivamente la vida de las baterías sino que la presencia de la plata reduce el desarrollo de estilbina y de arsina de las baterías, gases que son particularmente indeseables cuando las baterías deben usarse sin ventilación adecuada.

En las reivindicaciones pretendemos que las expresiones "rejillas positivas" y "estructura anódica", se refieran al armazón reticular que lleva el material activo de las placas y también, en el sentido genérico, que incluya la patilla, la tira de conexión y la parte del terminal expuesta al electrolito. Por lo menos las rejillas y, preferiblemente, la estructura anódica en conjunto, se harán de las aleaciones especificadas en las reivindicaciones siguientes.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

241756



12. - Mejoras introducidas en la fabricación de baterías de
acumuladores del tipo de plomo y ácido que tienen placas posi-
vas y negativas rodeadas por electrolito, caracterizadas por
una estructura anódica que comprende una aleación de plomo-arsé-
nico-antimonio, incluyendo dicha aleación antimonio desde aproxi-
madamente 4,5% a aproximadamente 12,5% en peso, arsénico desde
aproximadamente 0,2% hasta aproximadamente 2,5% en peso, repre-
sentando la presencia del arsénico en la aleación un efecto in-
hibidor de la corrosión y representando la presencia del antimo-
nio en la aleación dentro de dicha gama, susceptibilidad a la
corrosión, disminuyéndose dicha susceptibilidad a la corrosión
por el porcentaje en peso del arsénico dentro de su gama citada.

22. - Mejoras introducidas en la fabricación de baterías
de acumuladores del tipo de plomo y ácido que tienen placas po-
sitivas y negativas rodeadas por electrolito, caracterizadas por
una estructura anódica que comprende una aleación de plomo-arsé-
nico-antimonio, incluyendo dicha aleación antimonio desde apro-
ximadamente 4,5% a aproximadamente 6,5% en peso, arsénico desde
aproximadamente 0,45% a aproximadamente 1,25% en peso, represen-
tando la presencia de arsénico en la aleación un efecto inhibi-
dor de la corrosión y representando la presencia de antimonio en
la aleación dentro de su gama citada, susceptibilidad a la co-
rrosión, anulándose dicha susceptibilidad a la corrosión por el
porcentaje en peso del arsénico dentro de su gama citada.

32. - Mejoras introducidas en la fabricación de baterías
de acumuladores del tipo de plomo y ácido que tienen placas posi-
tivas y negativas rodeadas por electrolitos, caracterizadas por
una estructura anódica que comprende una aleación de plomo-arsé-
nico-antimonio, incluyendo dicha aleación antimonio en aproxima-
damente 6% en peso, arsénico desde aproximadamente 0,45% a apro-

241756



ximadamente 1,25% en peso, representando la presencia de arsénico en la aleación un efecto inhibitor de la corrosión y representando susceptibilidad a la corrosión la presencia de antimonio en la aleación en dicho porcentaje, teniendo el porcentaje en peso de arsénico dentro de su gama citada un valor tal que su efecto inhibitor de la corrosión anula con creces dicha susceptibilidad a la corrosión.

4^a. - Mejoras introducidas en la fabricación de baterías de acumuladores del tipo de plomo y ácido que tienen placas positivas y negativas rodeadas por electrolito, caracterizadas por una estructura de rejilla que comprende una aleación de plomo-antimonio-arsénico-plata en la cual el antimonio está dentro de una gama de aproximadamente 4% a aproximadamente 8% en peso, el arsénico entre aproximadamente 0,15% y aproximadamente 1%, la plata entre aproximadamente 0,04% y 0,6%, siendo el resto plomo.

5^a. - Mejoras introducidas en la fabricación de baterías de acumuladores del tipo de plomo y ácido que tienen placas positivas y negativas rodeadas por electrolito, caracterizadas por una estructura de rejilla que comprende una aleación de plomo-antimonio-arsénico-plata en la cual el antimonio está dentro de una gama de aproximadamente 4% a aproximadamente 6% en peso, el arsénico entre aproximadamente 0,4% y aproximadamente 0,7%, la plata entre aproximadamente 0,1% y 0,6%, siendo el resto plomo.

6^a. - Mejoras introducidas en la fabricación de baterías de acumuladores del tipo de plomo y ácido que tienen placas positivas y negativas rodeadas por electrolito, caracterizadas por una estructura anódica que comprende una aleación de plomo-antimonio-arsénico-plata en la cual el antimonio está dentro de una gama de 4% aproximadamente a 6% aproximadamente en peso, el ar-

241756



sénico entre aproximadamente 0,3% y aproximadamente 0,7%, la plata entre aproximadamente 0,4% y 0,6%, siendo el resto plomo.

7º. - Mejoras introducidas en la fabricación de baterías de acumuladores.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas por una sola cara.

4 AGO. 1958

Madrid,

P. A.

Alberto de Elburo

1958

24 17 5 6

- 4 A



Fig. 1

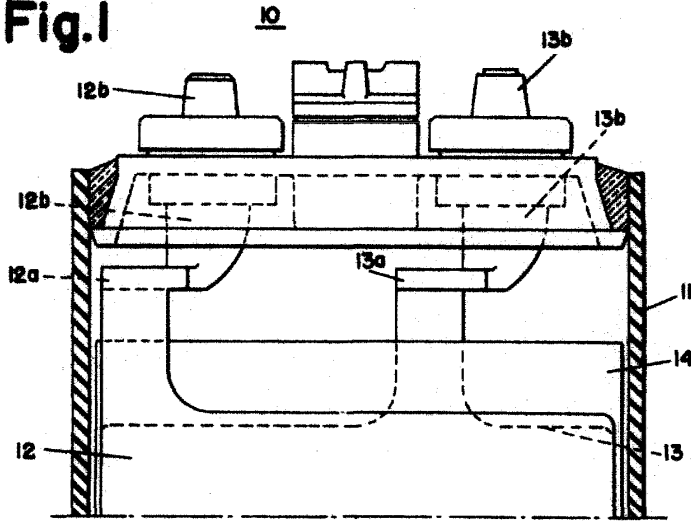


Fig. 2

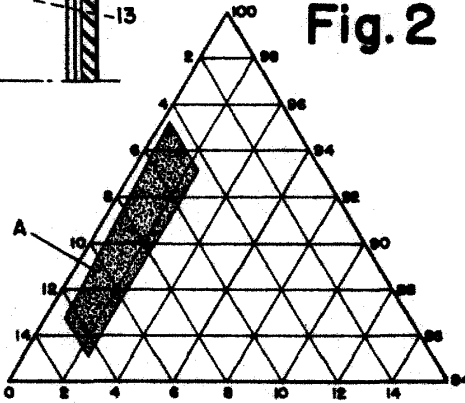
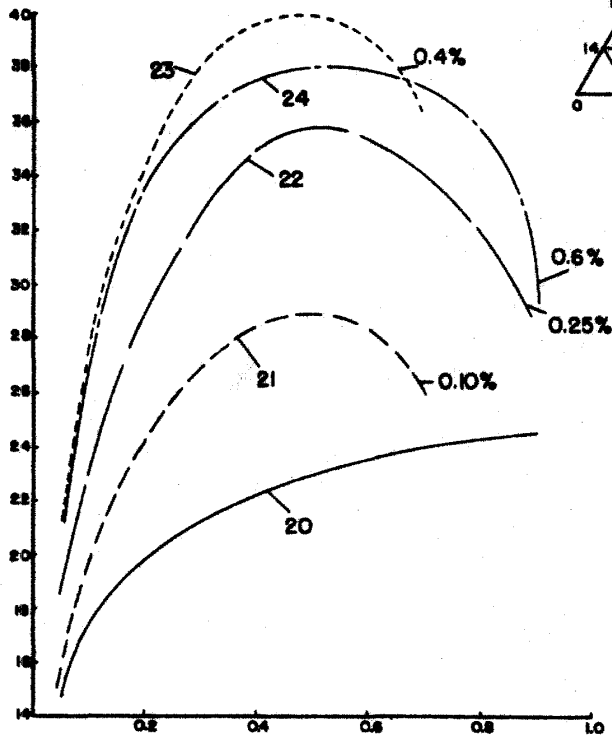


Fig. 3



Alberto de la Cruz
 Alberto de la Cruz
 Ingeniero Electricista