

257772

22 ABR 1960

P.- 19.623.-

Folio 31.785



REHECHA I.

257772

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 30 de Abril de 1960, con el núm. 257.772

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHLORIDE BATTERIES LIMITED, entidad británica, establecida en Exide Works, Clifton Junction, Swinton, Lancashire, Inglaterra, por:

"UN METODO DE HACER UNA PLACA NEGATIVA PARA BATERIAS DEL TIPO PLOMO-ACIDO".-

La presente invención se refiere a baterías de acumuladores del tipo de plomo con electrólito ácido, en las cuales las placas positivas y negativas se montan estando completamente cargadas, después del proceso electroquímico de formación y del consiguiente secado. Para el uso, estas baterías "cargadas en seco" sólo necesitan ser llenadas de electrólito, y no necesitan primera carga antes de ser puestas en funcionamiento.

El plomo esponjoso reducido de la placa negativa es muy activo y se halla particularmente sujeto a oxidación, por lo que al secar tales placas para baterías cargadas en seco se acostum-



257772

bra a utilizar hornos de vacío u hornos llenos de un gas inerte. Si las placas negativas cargadas en seco se almacenan luego durante algún tiempo, bien sueltas o en baterías ya montadas, o se almacenan en condiciones adversas como, por ejemplo, en una atmósfera húmeda, a temperaturas de ambiente relativamente elevadas, el contenido de óxido de plomo del material activo negativo aumenta debido a oxidación, la capacidad de las placas decrece y, eventualmente, la batería no dará ya la capacidad de descarga necesaria cuando se ponga en funcionamiento por primera vez.

El objeto de la presente invención consiste en unas placas negativas cargadas en seco, que tienen un alto grado de resistencia a la oxidación atmosférica, de modo tal que sus propiedades de retención de carga quedan considerablemente mejoradas.

El proceso de oxidación es acelerado o catalizado grandemente por la presencia de humedad, y otro objeto de la invención consiste en unas placas negativas que poseen propiedades hidrófugas, y no se mojan con facilidad una vez cargadas en seco.

Conforme a la presente invención, se habilita una placa negativa para una batería cargada en seco, del tipo de plomo con electrólito ácido, placa en la cual las partículas individuales del material activo reducido se recubren de un jabón de plomo, o de una mezola de jabones de plomo.

La invención comprende además una placa negativa para una batería cargada en seco, del tipo de plomo con electrólito ácido, placa en la cual el material activo reducido se encuentra en combinación química con un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos formando jabón o jabones de plomo.

La invención comprende asimismo una placa negativa para una

257772



batería cargada en seco, del tipo de plomo con electrólito ácido, placa en la cual el material activo de la misma ha sido preparado mezclando una cantidad de un ácido graso libre, o de una mezcla de ácidos grasos libres, con óxido de plomo en polvo, agua y ácido sulfúrico hasta formar una pasta, combinándose dicho ácido graso o dichos ácidos grasos con óxido de plomo hasta formar un jabón de plomo, de modo que después de la formación de la placa las partículas individuales del material activo reducido permanecen recubiertas de una capa enteriza o combinada, de jabón de plomo.

Conforme a una particular característica de la invención, una placa negativa cargada en seco, para una batería del tipo de plomo con electrólito ácido, incluye un material activo que comprende plomo esponjoso esencialmente puro, cuyas partículas individuales están recubiertas de una película protectora en forma de capa enteriza o combinada de un jabón de plomo, jabón de plomo que ha sido formado por la adición de un ácido graso libre, o de ácidos grasos libres, durante la mezcla del óxido de plomo en polvo y otros materiales iniciales.

La invención comprende además el método de fabricar una placa negativa cargada en seco, para una batería del tipo de plomo con electrólito ácido, teniendo dicha placa un alto grado de resistencia a la oxidación atmosférica, método que comprende las etapas de: mezclar una cantidad de ácido graso libre, o de una mezcla de ácidos grasos libres, con óxido de plomo en polvo, agua y ácido sulfúrico, formando una pasta de material activo; aplicar la pasta a una rejilla negativa; reducir el material activo a plomo esponjoso, obteniendo con ello una placa cargada ya formada; y caldear la placa en atmósfera no oxidada, hasta eliminar el exceso de humedad dejando las partículas indi-

257,772



viduales del plomo esponjoso recubiertas de una capa protectora, enteriza o combinada, de un jabón de plomo.

5 Los ácidos grasos utilizados contienen de preferencia un grupo alifático de cadena larga, dotado al menos de diez átomos de carbono, y pueden ser saturados o no saturados. Como ejemplos de ácidos saturados adecuados se citan el ácido esteárico y el ácido palmítico, mientras en el caso de los ácidos no saturados se prefieren aquellos que tienen no más de un enlace olefínico como, por ejemplo, el ácido oleico.

10 También pueden utilizarse ácidos grasos de sustitución como, por ejemplo, el ácido hidroxisteárico (saturado) y el ácido ricinoléico (no saturado).

15 La cantidad de ácido o ácidos grasos incorporada a la mezcla pastosa de material activo se encuentra comprendida, de preferencia, entre los límites de 0,02% y 0,25% del peso del material inicial de óxido de plomo en polvo seco.

20 A continuación se describe, a título de ejemplo, un método de fabricación de una placa negativa cargada en seco, conforme al presente invento, método que, según se ha visto, es conveniente y satisfactorio.

25 Para el material activo negativo se utilizan los materiales iniciales usuales, a saber, agua, óxido de plomo en polvo y otros aditamentos como, por ejemplo, dilatadores, que puedan normalmente incluirse en la fabricación de una placa negativa para baterías del tipo de plomo con electrólito ácido.

30 Después de mezclados entre sí estos materiales, se agrega ácido esteárico e inmediatamente a continuación se agrega ácido sulfúrico, después de lo cual se continúa la mezcla de los materiales. La cantidad y concentración del ácido sulfúrico agregado son las mismas que se utilizarían en los métodos usuales de

257772



fabricación de pasta de material activo negativo, con arreglo a la densidad y a la plasticidad deseadas que se necesiten para la consiguiente formación de pasta. Después de agregado el ácido sulfúrico, la temperatura de la mezcla de pasta sube a un máximo, alcanzando un valor del orden de los 71°C, que sobrepasa justamente el punto de fusión del ácido esteárico, asegurándose de ese modo la uniformidad de dispersión de este último por toda la pasta durante la continuación de la operación de mezcla de la misma.

10 El ácido esteárico se agrega en cantidades comprendidas entre los límites de 0,02 y 0,25% del peso del material inicial de óxido de plomo en polvo, dependiendo la cantidad precisa del tipo de placa a fabricar y de la aplicación a que se destina la batería finalmente montada. Se ha descubierto que las cantidades
15 comprendidas dentro de los límites arriba especificados proporcionan los resultados más satisfactorios. Por ejemplo, en la fabricación de placas para baterías de arranque de automóviles se utiliza un 0,05% de ácido esteárico. Para tipos de placa más delgados, destinados a baterías de alta calidad y gran rendimiento,
20 se utilizan cantidades más próximas al límite inferior del margen especificado; y para tipos de placa más gruesos, destinados a trabajos más ordinarios se emplean cantidades más próximas al límite superior. Las cantidades de ácido graso que excedan del límite superior del margen especificado, si bien incrementan de
25 hecho la resistencia de la placa cargada y seca a la oxidación, producen al mismo tiempo unas películas protectoras o revestimientos de tal espesor que las características eléctricas consi-
30 guientes de la batería resultan afectadas de modo adverso durante los primeros ciclos de la vida útil de la batería. Las razones para esto se explican con mayor detalle más adelante.

257772



Después de completada la operación de mezcla de la pasta, tal como normalmente se realiza, la pasta se aplica a las rejillas negativas de batería, por ejemplo, por procedimientos usuales de empaste. Terminada esta preparación, las rejillas negativas empastadas se someten luego a formación electroquímica en un baño de ácido sulfúrico diluido (de concentración no mayor del 10%) de manera usual, con lo cual el óxido de plomo del material activo es reducido a plomo esponjoso esencialmente puro, y las rejillas empastadas se convierten en placas completamente cargadas. Finalmente, las placas se lavan en agua y se secan en una estufa de vacío, en una estufa llena de un gas inerte, o de cualquier otra manera ideada para impedir que el plomo esponjoso, altamente activo, llegue a oxidarse.

Después del secado, las placas negativas completamente cargadas se montan en las baterías, con placas positivas completamente cargadas. Alternativamente, las placas negativas y positivas pueden ensamblarse o montarse formando elementos, completamente cargados, y pueden secarse al mismo tiempo antes de terminar el montaje de la batería.

Las placas negativas cargadas secas, que tienen un material activo en el cual, a la mezcla de pasta, se ha agregado un ácido graso libre o ácidos grasos libres, conforme a la presente invención, poseen un elevadísimo grado de resistencia a la oxidación así como unas propiedades de retención de carga grandemente mejoradas, por el hecho de ser retenida su carga aun cuando las placas mismas, o una batería que las contenga, puedan quedar almacenadas durante muchos meses, sin electrólito y con las placas completamente expuestas a la atmósfera en condiciones muy adversas de temperatura y humedad.

En el dibujo adjunto se muestra una gráfica que represen-

257772

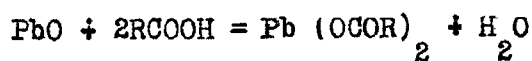


ta los resultados de ensayos ilustrativos de los perfeccionamientos que proporciona la presente invención. Las curvas indican las velocidades relativas de oxidación de diversas placas negativas cargadas en seco, del tipo utilizado en baterías de arranque para automóviles, siendo las placas idénticas entre sí por lo que concierne a dimensiones, cantidades de material activo y capacidad inicial.

La curva (a) representa el aumento, durante un almacenamiento de algunos meses, del contenido de óxido de plomo en el material activo negativo de unas placas cargadas secas que no contienen material protector alguno ni han tenido ningún tratamiento de protección. La curva (b) indica de qué modo el contenido de óxido de plomo se reduce notablemente cuando se agrega a la mezcla de pasta un 0,05% de ácido esteárico; y la curva (c) indica la reducción aún mayor que se consigue agregando un 0,25% de ácido esteárico. Los ensayos se efectuaron en condiciones extremadamente severas, a una temperatura de 66°C y con una humedad relativa de 95%, por lo que se verá que, incluso después de períodos de almacenamiento de hasta cinco meses, el contenido de óxido de plomo es tal que las placas fabricadas conforme a la invención poseerán todavía la mayor parte de su carga original, en tanto que las placas no tratadas habrán perdido sensiblemente toda su carga eficaz al cabo de un período mucho más breve. Las placas que contienen de un 0,05% a un 0,25% de ácido esteárico, según se ha visto, funcionan inmediatamente a plena satisfacción cuando se agrega el electrólito a una batería en la cual se utilizan.

Según se cree, el ácido graso se combina con el óxido de plomo en la mezcla de la pasta, formando un jabón de plomo, con arreglo a la ecuación siguiente:

257772



en la cual R representa un grupo alifático de cadena larga. Durante la formación electroquímica, el jabón de plomo, según se cree, es descompuesto por el ácido sulfúrico diluido, en tanto que el óxido de plomo es reducido a plomo esponjoso, como es bien sabido. Ahora bien, el ácido graso permanece disperso por todo el material activo, y durante la etapa de secado se produce una recombinación, y en la placa negativa completamente formada y seca las partículas individuales de plomo esponjoso quedan cubiertas por una capa combinada o enteriza del jabón de plomo. Esta capa de jabón de plomo es esencialmente de espesor molecular, con los grupos alifáticos de cadena larga químicamente combinados, mediante enlaces carboxílicos, a las partículas de plomo esponjoso. Los grupos alifáticos que poseen al menos diez átomos de carbono son por naturaleza hidrófugos. Su particular orientación en forma de pantalla o película externa por alrededor de las partículas de plomo, así inducida por el modo de combinación química, no sólo protege las partículas individuales de plomo esponjoso, sino que la existencia misma de la película hace también que las placas rechacen el agua.

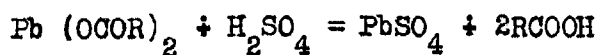
Esta última propiedad constituye una muy deseable característica de la invención, ya que, como se ha explicado, la presencia de humedad acelera grandemente la oxidación del plomo esponjoso. Esta característica puede ilustrarse muy fácilmente en la práctica por el hecho de que resulta difícilísimo, cuando no imposible, mojar con agua las placas fabricadas conforme a la presente invención.

Para preparar la batería cargada seca, dejándola dispuesta para su empleo, no hace falta más que llenarla de electrólito. El electrólito, ácido sulfúrico de aproximadamente un 35% de con-

257772



centración, destruye fácil y completamente el jabón de plomo de las placas negativas por hidrólisis, conforme a la siguiente ecuación:



5 La placa negativa queda casi instantáneamente mojada por el ácido del electrólito, con una completa penetración en todos los poros del material activo de plomo esponjoso, y la batería responde inmediatamente a cualquier régimen de descarga.

10 Como se ve por la ecuación que antecede, la hidrólisis da lugar asimismo a la formación de sulfato de plomo, pero las cantidades resultantes son tan pequeñas que no tienen efecto alguno sobre la descarga subsiguiente. Debido a la acción del electrólito ácido, el ácido graso queda completamente liberado y flota hasta la superficie del electrólito, donde no afecta al funcionamiento de la batería durante la descarga ni durante la carga sucesiva.

15 Los ácidos grasos se agregan a la mezcla de pasta solamente en aquellas cantidades necesarias para proporcionar una efectiva resistencia a la ulterior oxidación del plomo esponjoso. Según el tipo de placa, las cantidades que se aproximen, y en particular las que sobrepasen, al límite superior del margen anteriormente especificado (esto es, al 0,25%), pueden dar lugar a la formación de películas de jabón de plomo sensiblemente más gruesas de lo necesario para obtener una protección adecuada. Las 25 placas cargadas secas padecen entonces del inconveniente de que, al agregarse el electrólito a la batería, las películas de jabón de plomo se hidrolizan más lentamente, como consecuencia, el funcionamiento eléctrico de la batería se perjudica ligeramente a lo largo de los ciclos iniciales de su vida útil, hasta que el

257772



jabón de plomo se descompone por completo y queda así eliminado del material activo.

En el caso de placas para baterías de arranque de automóviles, como se ilustra en la gráfica adjunta, se ha visto que una cantidad del 0,05% proporciona una protección adecuada, permitiendo al propio tiempo un inmediato funcionamiento satisfactorio.

Como se apreciará, esta desventaja puede tropezarse siempre en el caso de placas cargadas y secas obtenidas por procedimientos propuestos con anterioridad a esta invención, según los cuales el plomo esponjoso se protege, por ejemplo, por medio de una película oleosa y de manera física. Una tal película permanece en estado invariable aún después de haber sido agregado el electrolito, y puede afectar adversamente al funcionamiento eléctrico de la batería en la parte inicial de su vida útil de servicio y posiblemente aún por más tiempo.

En la puesta en práctica de la invención pueden emplearse también ácidos grasos que tengan puntos de fusión superiores a la temperatura máxima alcanzada por la mezcla de pasta. Ahora bien, tales ácidos deben añadirse en estado de fina dispersión, por ejemplo, en forma de emulsión acuosa. A este fin, y para emulsionar los ácidos grasos, resulta adecuado el empleo de un agente activo de superficie, del tipo de un alcohol graso sulfatado.

Por la descripción que antecede se verá que las placas negativas cargadas y secas, dotadas de las propiedades perfeccionadas que proporciona la presente invención, pueden fabricarse de manera sencilla y económica sin que ello traiga consigo modificaciones importantes de los métodos normales de fabricación de placas usuales cargadas y secas, y sin que para ello se necesiten instalación ni equipo alguno adicionales.

257772



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 1 de Mayo de 1959, bajo el número 14.901/59 (prov.), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1ª. - Un método de hacer una placa negativa para baterías del tipo plomo-ácido, cargada en seco, teniendo dicha placa un orden elevado de resistencia a la oxidación atmosférica, que comprende las operaciones de mezclar una cantidad de un ácido graso
15 libre, o de una mezcla de ácidos grasos libres con óxido de plomo en polvo, agua y ácido sulfúrico para formar una pasta de material activo, aplicar la pasta a una rejilla negativa, reducir el material activo a plomo esponjoso, produciendo con ello una
20 placa cargada formada, y calentar la placa en atmósfera no oxidante para expulsar la humedad excesiva, dejando las partículas individuales del plomo esponjoso recubiertas con una capa protectora, combinada o integral de un jabón de plomo.

2ª. - Un método según el punto 1, en el cual dicho ácido o ácidos grasos se añaden en una cantidad dentro de la gama de
25 0,02 a 0,25% del peso de dicho óxido de plomo en polvo.

3ª. - Un método según los puntos 1 o 2, en el cual el óxido de plomo en polvo se mezcla primero con materiales de adición, tales como dilatadores, y el ácido o ácidos grasos se añaden entonces justamente antes de añadir el ácido sulfúrico, subiendo
30 la temperatura de la mezcla de la pasta hasta un máximo después

257772



de que se añade el ácido sulfúrico.

49. - Un método según el punto 3, en el cual el ácido o ácidos grasos usados tienen puntos de fusión por debajo de la temperatura máxima alcanzada durante la mezcla de la pasta.

5 59. - Un método según el punto 3, en el cual el ácido o ácidos grasos usados tienen puntos de fusión por encima de la temperatura máxima alcanzada durante la mezcla de la pasta, emulsificándose el ácido o ácidos grasos antes de añadirse al óxido de plomo en polvo y otros materiales de partida.

10 69. - Un método según cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual el material activo de la rejilla negativa empastada es reducido en un baño formador que contiene ácido sulfúrico de una concentración no mayor de 10%.

15 79. - Un método según cualquiera de los puntos 1 a 6, en el cual el ácido o ácidos grasos contienen agrupamientos alifáticos de cadena larga saturados o insaturados que tienen por lo menos 10 átomos de carbono.

20 89. - Un método según el punto 7, en el cual se usan ácidos grasos insaturados que no contienen más de un enlace olefínico.

99. - Un método según cualquiera de los puntos 1 a 8, en el cual los ácidos grasos son ácidos grasos sustituidos.

109. - Un método de hacer una placa negativa para baterías del tipo plomo-ácido.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

257772



Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

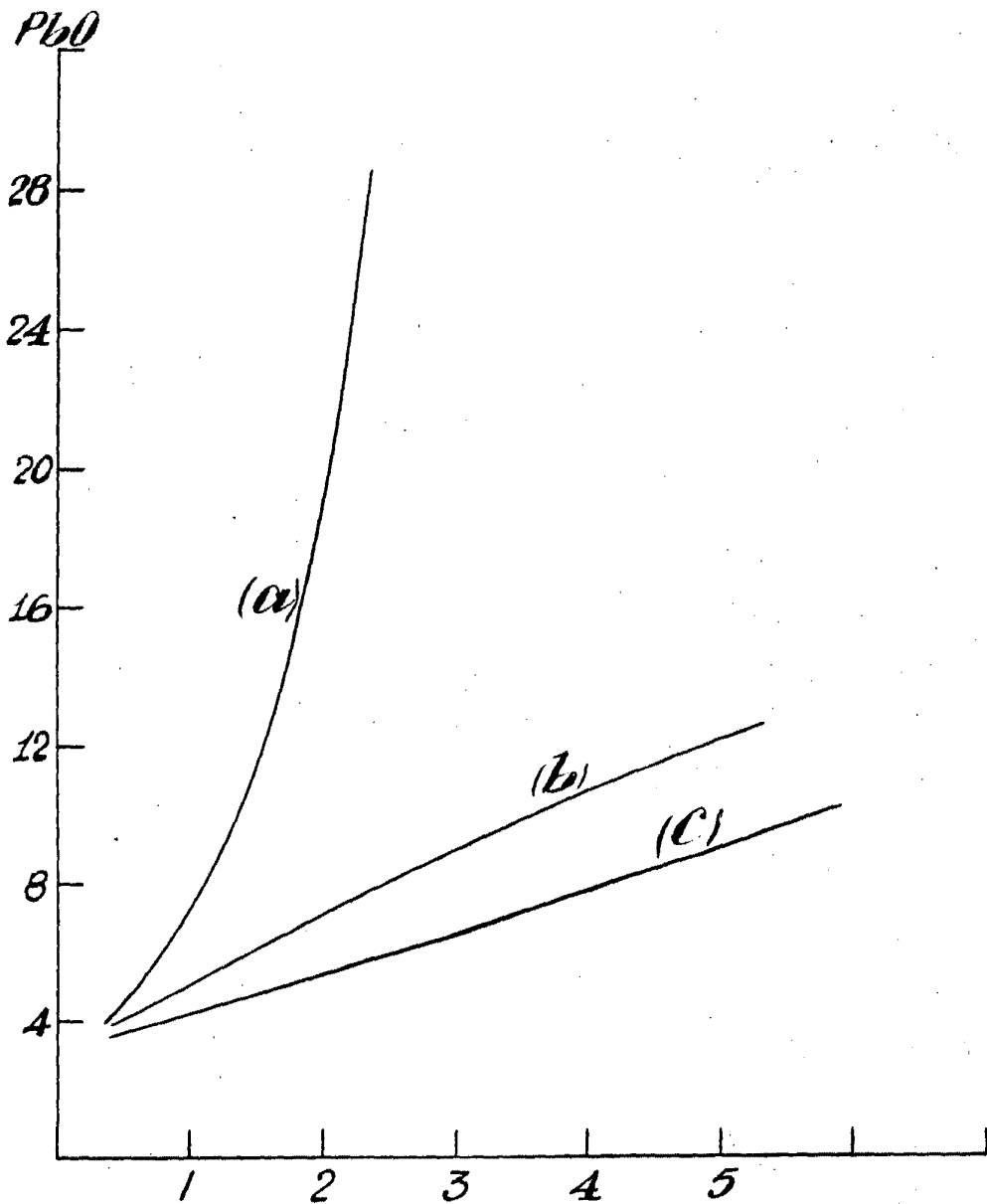
1950
P.A.

Alberto de Echeburu
[Handwritten signature]

MCR *[Handwritten signature]*



257772



Handwritten signature