

276 971



276 971

21 JUN. 1962

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 3 de Mayo de 1962, con el núm. 276.971

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE CHLORIDE ELECTRICAL STORAGE COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en 50, Grosvenor Gardens, Londres, Inglaterra, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE PASTAS ACTIVAS PARA PLACAS DE ACUMULADORES PLOMO-ACIDO".-

Este invento se refiere a acumuladores eléctricos y concierne más específicamente a la aplicación del material activo a las placas de dichos acumuladores. Aunque el invento es aplicable y proporciona varias ventajas en la fabricación de placas empastadas o planas de tipo de Raure para acumuladores de plomo-ácido, proporciona ventajas y mejoras particulares en la fabricación de placas de tipo tubular para los mismos.

El tipo plano de placa se prepara generalmente mezclando óxidos de plomo con ácido sulfúrico y agua para



276971

formar una pasta de material activo de consistencia deseada que se aplica entonces a una rejilla de soporte abierta. El empleo de presión excesiva cuando se aplica la pasta debe ser evitado si no ha de perderse agua de la pasta, puesto que esto puede resultar en un momento de la densidad del material activo, disminuyendo de este modo la capacidad eléctrica de la placa formada y haciendo que se aplique a la rejilla una cantidad innecesariamente excesiva y antieconómica de plomo. Esto necesita cuidado cuando se emplean métodos de empastar a mano y puede presentar un problema particular cuando se emplean máquinas de empastar.

Las placas de tipo tubular para acumuladores de plomo-ácido incluyen barras espaciadas de material activo que rodean a vástagos conductores, estando el material activo retenido dentro de fundas aislantes o tubos de ebonita o de material plástico resistente a ácidos. El método usual para fabricar estas placas es utilizar óxido de plomo en forma de polvo, cuyo polvo se introduce desde una tolva de suministro dentro del espacio anular entre los tubos y vástagos y es compactado por agitación vigorosa. Este método es antieconómico porque se crea y libera mucho polvo residual, mientras que es también difícil de controlar con respecto al aseguramiento de un peso de llenado consistente y uniformidad de llenado. Además, cuando se usan tubos de tejido que son, deseablemente delgados, y pueden tender a estar lacios en su estado normal, estos tubos pueden necesitar ser impregnados con un agente reforzante adecuado, sencillamente para facilitar su llenado por los métodos corrientes que impliquen



276971

agitamiento vigoroso.

Un objeto del presente invento es crear materiales activos en forma adecuada para su uso en placas em-
pastadas o de tipo tubular. Otros objetos son crear ma-
5 teriales activos para placas de tipo tubular y un méto-
do de llenar tales tubos con dichos materiales que evi-
ten las desventajas y superen las dificultades anterior-
mente descritas. Otro objeto adicional es simplificar
y reducir el coste de fabricación de placas empastadas
10 así como el de las de tipo tubular.

Según el invento, se crea una pasta de material
activo para las placas de acumuladores de plomo-ácido
que comprende una mezcla de óxido de plomo en forma de
polvo, con agua, y un agente espesante soluble en agua,
15 incluyéndose dicho agente espesante en cantidad sufi-
ciente para absorber el agua y comunicar una consisten-
cia plástica estable a la pasta.

El óxido de plomo puede comprender "óxido gris",
es decir, el tipo que se emplea generalmente en la in-
20 dustria de acumuladores de plomo-ácido para la prepara-
ción de materiales activos que consisten en una mezcla
de polvo de plomo y litargirio finamente divididos o
puede comprender mezclas de óxido gris u óxido gris mo-
lido con plomo rojo. Dicho óxido de plomo puede compren-
25 der alternativamente óxido gris que haya sido sulfatado
previamente por mezcla con ácido sulfúrico, reteniendo
aún el óxido sulfatado resultante una calidad seca, pul-
verulenta.

El agente espesante soluble en agua está presente
30 en una cantidad de desde 0,05% a 1,0% del peso del óxi-

276971



do de plomo en polvo, seco, y consiste en material que
tiene un alto rendimiento espesante en soluciones diluí
das. Ejemplos de estos materiales que hemos averiguado
que son particularmente adecuados para su empleo en el
5 presente invento son metilcelulosa, etilhidroxicelulosa,
y los polímeros de alto peso molecular de óxido de eti-
leno. El éter polietilen glicol de celulosa y la polivi-
nil pirrolidona exhiben también la propiedad necesaria
pero en menor grado.

10 Según una característica particular del invento,
se crea un método de fabricar una placa de tipo tubular
para acumuladores de plomo-ácido que incluye las opera-
ciones de mezclar óxido de plomo en forma de polvo con
agua y un agente espesante soluble en agua para formar
15 una pasta estable de consistencia plástica, y extruir
esta pasta bajo presión a los tubos de la placa.

Se ha averiguado que las pastas de material acti-
vo que contienen agentes espesantes como se ha menciona-
do en lo anterior pueden ser sometidas a fuerzas consi-
20 derables de compresión y cizallamiento sin ninguna pér-
dida de agua. Esto se debe a las propiedades absorbentes
de agua muy altas que poseen, las cuales aseguran la re-
tención del agua en la mezcla de la pasta aunque se some-
ta a presión considerable.

25 Nuestras pastas mejoradas de material activo son
muy adecuadas para su empleo con rejillas de mallas abier-
tas para las placas empastadas de tipo de Faure de acumu-
ladores de plomo-ácido, se aplique la pasta manualmente
o por medio de una máquina de empastar, puesto que las
30 técnicas de empastar empleadas con dichas rejillas no ne-

276 971



cesitan ya ser reguladas tan cuidadosamente como era necesario hasta ahora. Una ventaja adicional es que después de la operación de empastado estas placas tienen que pasar por procedimientos mucho más sencillos de endurecimiento y envejecimiento que los que han sido necesarios anteriormente, es decir cuando se empleaban pastas hechas con ácido sulfúrico diluido antes de ser secadas y sometidas al procedimiento usual de formación electroquímica.

Una mezcla de pasta que es adecuada para su uso en la fabricación de placas de tipo de Paure, empastadas, se describe en el siguiente ejemplo:

EJEMPLO 1

15	Oxido gris molido	80%
	Plomo rojo	20%
	Oxido de polietileno	0,5% en peso del óxido seco total.
	Agua	158 cc/kg de óxido seco total.

La mezcla de los constituyentes de la pasta se lleva a cabo en un tipo normal de mezcladora de pasta o mezcladora de muelas colocadas de canto, como se usan corrientemente en la industria del acumulador para mezclar pastas de material activo.

Las pastas de material activo según el invento son también particularmente adecuadas y ventajosas en la fabricación de placas de tipo tubular para baterías de plomo-ácido, sustituyendo los óxidos de plomo en forma de polvo, secos, usados hasta ahora. Así, hacen posible el llenado de los tubos de dichas placas por métodos que implican la extrusión bajo presión, evitando de este modo los pro-

276971 -1



blemas y desventajas correspondientes a los métodos de llenado corrientemente empleados para óxidos en forma de polvo, secos.

5 Dos métodos de llenar dichas placas con nuestras pastas de material activo por extrusión se describirán ahora a modo de ejemplo con referencia a los dibujos adjuntos en los cuales:

10 La figura 1 es una vista en alzado y la figura 2 es una vista en sección por la línea 2-2 de la figura 1, que muestran los medios para suministrar pasta de material activo a placas de tipo tubular.

15 La figura 3 muestra una placa tubular en curso de ser obligada a salir de los tubos a través de los cuales se entrega pasta activa dentro de los tubos de la placa tubular.

La figura 4 es una vista similar a la figura 1 y la figura 5 una vista similar a la figura 2, pero que muestra una disposición modificada.

20 La cabeza de extrusión 1 de una máquina de extrusión de tipo de hélice o émbolo consiste en varios tubos metálicos 2 sobre los cuales están colocadas las longitudes totales de los tubos 3 de la placa de la batería. Dichos tubos de la placa pueden ya estar montados sobre la barra superior 4 y los vástagos conductores 5 de la placa de modo que los vástagos pasen dentro de los tubos de extrusión 2, y la pasta se introduce en 7 a través de los extremos abiertos de los tubos de extrusión 2 hacia los extremos superiores de la placa 3. Según se empuja la pasta dentro de la placa desde el aparato de extrusión, los
25
30 tubos de la placa 3 y los vástagos son retirados gradual-

276971



mente desde los tubos de extrusión 2 de modo que los tubos de la placa 3 son llenados progresivamente y uniformemente desde arriba abajo. Alternativamente, puede confiarse en que la presión de la pasta, según está siendo
5 extruída, obligue a los tubos y vástagos de la placa a salir de los tubos de extrusión. El conjunto de la placa puede completarse colocando una barra inferior adecuada en la que encajan los extremos abiertos de los tubos 3.

En el método, como se ilustra en las figuras 4 y 5,
10 solamente los extremos 3a de los tubos 3 de la placa de la batería, están colocados cada uno en un tubo metálico corto 2¹ unido a la cabeza de extrusión 1 y la pasta es empujada a lo largo de toda la longitud de los tubos de la placa que permanecen estacionarios. Los extremos 3a
15 de los tubos de la placa, 3, están agarrados firmemente a los tubos cortos de extrusión 2¹ por un agarre acanalado 6. En esta disposición, se comprenderá que es necesaria una mayor presión de extrusión, y se hace deseable evitar la posibilidad de que la pasta sea empujada a tra-
20 vés de los tubos de la placa, permeable o porosa. Puede conseguirse ésto obturando dichos tubos con un relleno soluble en agua tal como silicato sódico, incluyendo un ferro temporal delgado sobre la superficie interior de cada tubo o encerrando a los tubos en una plantilla que encaje apretadamente.
25

Mezclas típicas de pasta que han demostrado ser adecuadas para llenar placas de tipo tubular por los métodos anteriormente descritos se exponen en los siguientes ejemplos:



276271

EJEMPLO 2

- Oxido gris molido 80%
- Plomo rojo 20%
- Oxido de polietileno 0'5% en peso de óxido seco total
- 5 Agua 187 cc/kg en peso total seco

La mezcla de los constituyentes de la pasta se lleva a cabo como en el ejemplo 1 anterior:

EJEMPLO 3

- 10 Oxido gris molido 50%
- Plomo rojo 50%
- Oxido de polietileno 0'5% en peso de óxido seco total
- Agua 176 cc/kg de óxido seco total

15 El método de mezcla es el mismo que el del ejemplo 1 anterior.

EJEMPLO 4

- 20 Agua 176 cc/kg de óxido seco total
- Oxido gris previamente sulfatado 100%
- Oxido de polietileno 0'5% de peso de óxido seco total

25 En este caso el polvo de óxido gris se mezcla primero con ácido sulfúrico de peso específico 1.4, estando la cantidad de ácido en la gama de 44 cc/kg a 110 cc/kg del óxido seco. El ácido se añade al óxido lentamente durante un período de mezcla de varios minutos. Al final de esta operación el óxido sulfatado retiene una calidad pulveru-

30 lenta seca, y el óxido de polietileno y el agua se añaden

276971



entonces para mezclado adicional.

Las placas tubulares que han sido llenadas con nues-
tras pastas de material activo por los métodos de extru-
sión anteriormente descritos pueden si se desea, ser sul-
5 fatados por inmersión en ácido sulfúrico fuerte y secadas
en estufa de la manera usual, antes de ser sometidas a
formación electroquímica.

Tales placas pueden ser alternativamente sometidas
a formación electroquímica inmediatamente después de ser
10 llenadas, es decir sin etapas de sulfatación y secado,
llevándose a cabo dicha formación en ácido sulfúrico de
peso específico de 1.060.

En cualquier caso, la inmersión de las placas en
ácido sulfúrico para los fines de sulfatación o deforma-
15 ción hace que el óxido de polietileno todavía presente
en el material activo sea sacado por lixiviación del mis-
mo.

Alternativamente el óxido de polietileno puede ser
sacado por lixiviación empapando las placas llenadas con
20 agua inmediatamente después del llenado y antes de ser
formadas electroquímicamente.

Se apreciará de la descripción anterior que el lle-
nado de placas tubulares por el método de extrusión, co-
mo se hace posible por el uso de las pastas de material
25 activo del presente invento, representa una mejora nota-
ble sobre los métodos usados anteriormente con polvos de
óxido seco. Además, las placas que incorporan tubos he-
chos a partir de tejidos pueden ser llenadas por los mé-
todos anteriormente descritos sin que el tejido tenga que
30 ser sometido a ningún tratamiento reforzante previo.

276971



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 5 de Mayo de 1961, bajo el número 16435/61, provisional, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

12. - Mejoras introducidas en la fabricación de pastas activas para placas de acumuladores plomo-ácido, según las cuales dichas pastas comprenden una mezcla de óxido de plomo en forma de polvo con agua y un agente espesante soluble en agua, estando incluido dicho agente espesante en una cantidad suficiente para absorber el agua o impartir una consistencia plástica estable a la pasta.

20 22. - Mejoras según el punto 1, según las cuales, el polvo de óxido de plomo comprende óxido gris o mezclas de dicho óxido gris con plomo rojo.

25 32.- Mejoras según el punto 1, según las cuales el óxido de plomo comprende óxido gris que ha sido presulfatado mezclándolo con ácido sulfúrico para formar un óxido sulfatado en polvo.

30 42. - Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, según las cuales el agente espesante soluble en agua está presente en una cantidad de desde 0,05% hasta 1,0% del peso del óxido en polvo seco.

276971



27 JUN

52. - Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, según las cuales el agente espesante, soluble en agua, es metil celulosa, etil hidroxicelulosa o polímeros de alto peso molecular de óxido de etileno.

5 62. - Mejoras introducidas en la fabricación de placas tubulares para acumuladores plomo-ácido, según las cuales los tubos de las placas son de un material permeable a o que permite el paso a su través del electrolito ácido, utilizándose una pasta de material activo según
10 cualquiera de los puntos anteriores, e incluyendo las operaciones de llenado de los tubos de dichas placas por extrusión de dicha pasta a presión dentro de dichos tubos.

15 72.- Mejoras según el punto 6, según las cuales los tubos de placa son primeramente montados sobre la barra superior y vástagos de conducción de la placa y son ajustados después sobre una pluralidad de tubos de extrusión, con lo cual todos los tubos de la placa se llenan con la pasta simultáneamente.

20 82. - Mejoras según el punto 7, según las cuales los tubos de extrusión se hacen pasar inicialmente a lo largo de sustancialmente toda la longitud de los tubos de placa con dichos vástagos, pasando al interior de los tubos de extrusión, retirando dichos tubos y vástagos progresivamente de los tubos de extrusión, a medida que avanza el
25 llenado.

30 92. - Mejoras según el punto 7, según las cuales los extremos abiertos de los tubos de placa distantes de la barra superior de las placas son únicamente ajustados sobre los tubos de extrusión, siendo mantenidos dichos tubos de placa y vástagos, firmemente en una posición estacionaria,

276971-1



a medida que avanza el llenado.

102. - Mejoras según el punto 9, según las cuales
las paredes de dichos tubos de placa son hechas herméticas
o cerradas temporalmente para prevenir que la pasta
5 de material activo sea forzada a través de dichas paredes
bajo la presión de extrusión durante dicho llenado.

112. - Mejoras introducidas en la fabricación de
pastas activas para placas de acumuladores plomo-ácidos.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 51 JUN. 1962

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

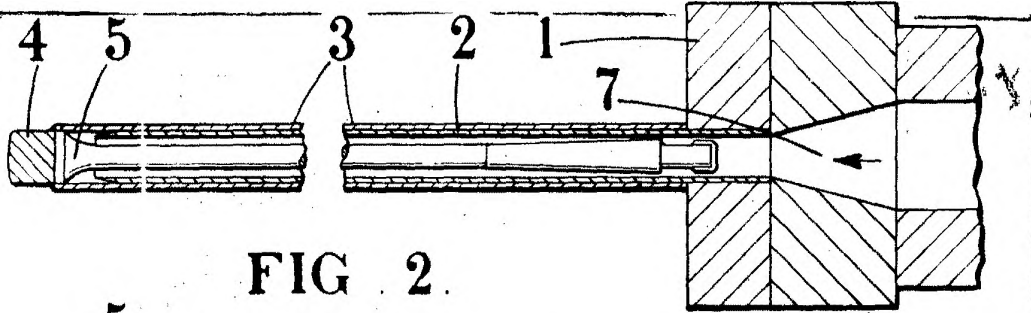


FIG. 2.

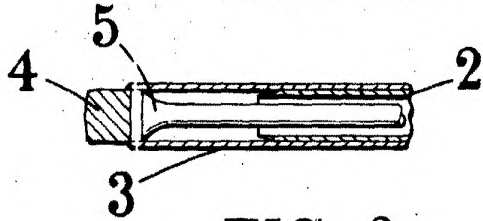


FIG. 3.

270971

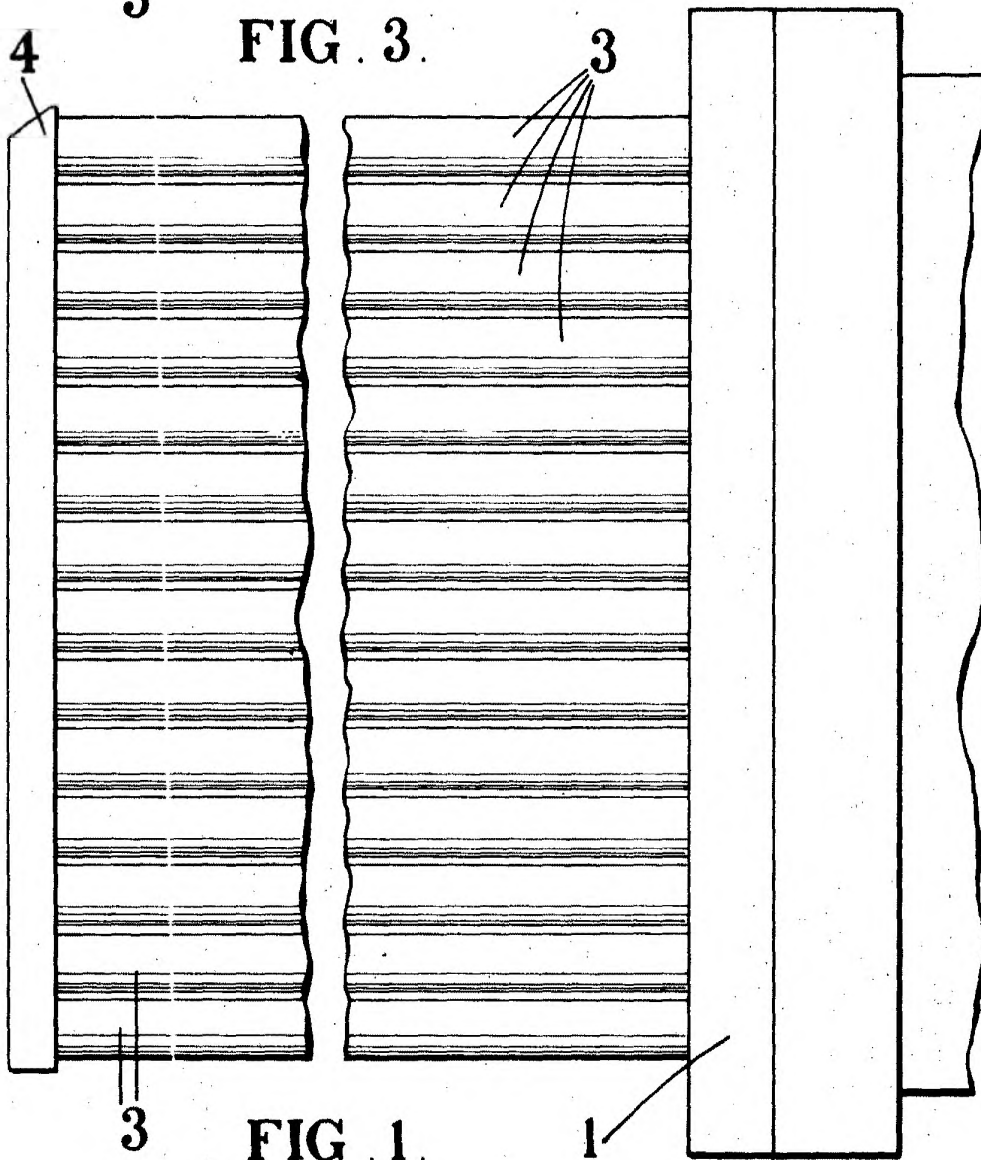


FIG. 1.

Handwritten signature
J. H. ...

270971

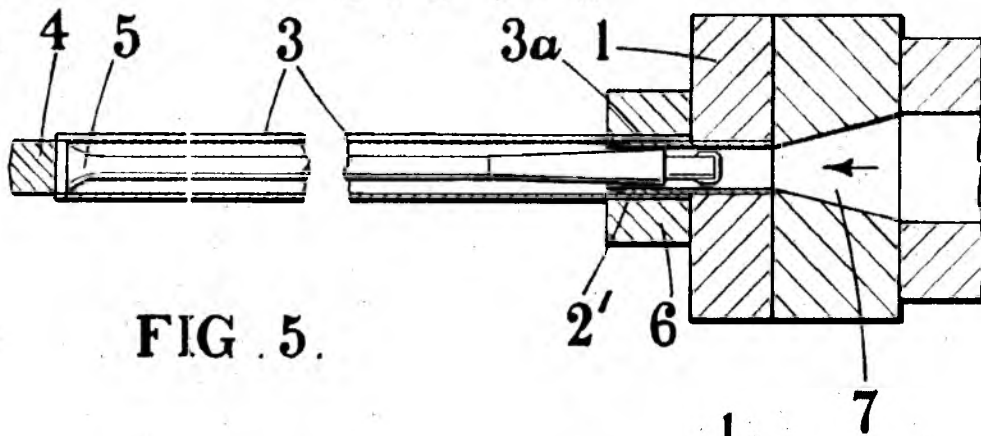


FIG. 5.

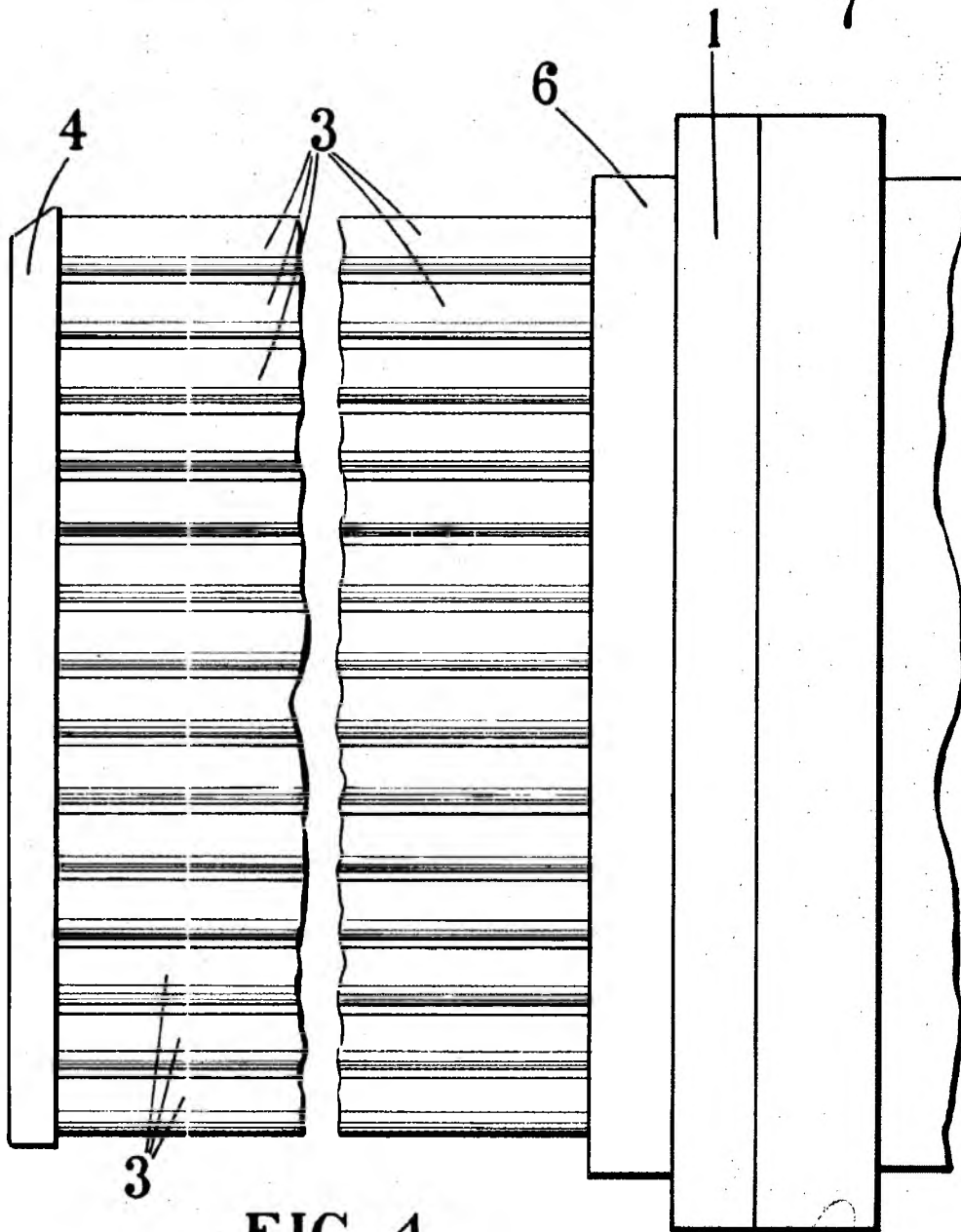


FIG. 4.

Alfredo de Elzabuz