



21 DIC 1988

PATENTE DE INVENCION

Ref: Gould 3770.

345463

Memoria Descriptiva

sobre:

"Perfeccionamientos en la construcción de acumuladores de plomo de pila seca activable con agua".

=====

Solicitante: GOULD-NATIONAL BATTERIES INC., entidad norteamericana, residente en E 1201, First National Bank Building, St. Paul, Minnesota, EE.UU. de A.

=====

Este invento se refiere a acumuladores de plomo. De una forma más particular, el invento se refiere a acumuladores de plomo cargados en seco que se activan añadiendo agua.

5. Los acumuladores de plomo son el tipo más usa



do de todos los acumuladores. Estos acumuladores, con ánodos de peróxido de plomo, cátodos de plomo de esponja metálica y, como electrolito, una solución acuosa de ácido sulfúrico, se emplean profusamente para el arranque de automóviles, energía industrial de emergencia, energía submarina y otras aplicaciones similares.

Los acumuladores de plomo se suelen almacenar antes de su instalación y uso y se suelen emplear en estado de "carga húmeda" o de "carga seca". Los acumuladores de carga húmeda son aquellos que tienen el electrolito de ácido sulfúrico en los compartimientos de las células y por ello en contacto con las placas, mientras que los acumuladores de carga seca se dotan, según sugiere el término, de placas secas pero activas y con un recipiente por separado de ácido sulfúrico. En este caso, el usuario activa el acumulador añadiendo ácido sulfúrico.

Aunque ambos tipos de acumuladores de carga seca o de carga húmeda tienen un amplio uso, es bien sabido que ambos tienen limitaciones. Los acumuladores de carga húmeda pierden capacidad con el tiempo hasta un 1 % al día - y, por consiguiente, deben guardarse con una carga continua y lenta o recargarse periódicamente. Además, la pérdida de capacidad y las recargas periódicas que esto llevan consigo van acompañadas de corrosión de la rejilla y sulfatación dentro de la célula y pueden limitar la duración del acumulador cuando éste se ponga en servicio. Por otro lado, a pesar de que los acumuladores de carga sec, o pilas secas, no necesitan ser recargados y no sufren los efectos citados, exigen el inconveniente de almacenar ácido sulfúrico y tener que manejarlo, con la probabilidad consiguiente de

344563



poder deteriorar definitivamente las placas por sobrecalentamiento si se añade el ácido en forma demasiado concentrada o se añade demasiado rápidamente.

5. Lo ideal sería disponer de un acumulador de plomo que se pudiera activar añadiendo agua simplemente. Si se consiguiera, el acumulador dejaría de necesitar la recarga periódica, si su carga fuera en húmedo, y la necesidad de un almacenamiento por separado de ácido, si su carga fuera seca.
10. Con anterioridad a este invento se ha intentado construir acumuladores de plomo, de carga seca, activados por agua. En general este tipo de acumuladores emplea un compuesto sólido de ácido sulfúrico con varias sales y desprende ácido sulfúrico cuando se añade agua. En diversas patentes se hacen muchas otras proposiciones ingeniosas. En cualquiera de los casos y pese a la fuerte y persistente demanda, ninguno de ellos ha resultado práctico desde el punto de vista comercial.
15. Según el invento, se ha descubierto ahora que se consigue un sensible avance encaminado a alcanzar la meta de la obtención de un acumulador de plomo, de carga seca, activado por agua, incluyendo dentro de las células del acumulador y en comunicación con las placas del acumulador cargadas en seco, ciertos compuestos de polielectrolito de resinas orgánicas policatiónicas y polianiónicas, que tienen la propiedad de absorber ácido sulfúrico y liberarlo fácilmente al añadir agua. Así, según el invento, se consigue un acumulador de plomo de carga seca, provisto de placas corrientes cargadas en seco junto con un compuesto de polielectrolito que contiene ácido sulfúrico; pu
- 20.
- 25.
- 30.

diéndose almacenar así el acumulador a falta de agua y sin tenerlo que recargar periódicamente ni tenerlo bajo una alimentación lenta pero continua de corriente y activándose simplemente al añadir agua.

5. Los compuestos de polielectrolito a los que se refiere este invento ya han sido descritos por otros expertos (v.g., Fuoss, R.M., Sadek, H Science 110, 552 (1949); Michaels, Alan S., "Polyelectrolyte Complexes", Ind. and Eng. Chem., 57, nº 10, 32-40 (October 1965)). Estos compuestos de polielectrolito, que se describirán con mayor detalle más adelante, son en esencia redes enlazadas de una forma iónica compuestas por dos resinas orgánicas, de las que una tiene grupos aniónicos (el polianión) y la otra grupos catiónicos (el polication). Cuando se formulan adecuadamente, las resinas individuales reaccionan aparentemente de una forma iónica para formar una red polímera que tiene, entre otras propiedades importantes, la capacidad de absorber grandes cantidades de ácido sulfúrico. De hecho se han preparado mezclas de 49 partes de ácido sulfúrico y una parte de ciertos polielectrolitos. Así, según un aspecto del invento, el polielectrolito se carga con ácido sulfúrico en una concentración en exceso a la deseada para el electrolito y se proporciona suficiente polielectrolito cargado de ácido para disponer de un electrolito con la concentración predeterminada deseada de ácido al añadir una cantidad predeterminada de agua en la célula.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Las ventajas que ofrece el presente invento son sustanciales. Se pueden fabricar acumuladores de plomo de electrolito con ácido sulfúrico que se activan mediante la

344563

- 5 -



- simple adición de agua y, aún así, con características eléctricas comparables a los acumuladores actuales de carga seca o de carga húmeda. Al mismo tiempo, no es preciso recargarlos o tenerlos bajo una alimentación lenta pero
5. continúa de energía durante el tiempo que dure su almacenamiento y no hace falta proveer y tener que manejar un recipiente por separado de ácido sulfúrico. Además las pilas o células poseen una eficacia electroquímica general elevada y mantienen esa eficacia durante muchos ciclos de
10. carga y descarga.
- Los compuestos de polielectrolito en sí pueden construirse con facilidad dándoles las formas comúnmente empleadas en los separadores de placas de acumuladores. Son inertes ante los materiales de las placas anódicas y
15. catódicas y ni los polielectrolitos ni los materiales de las placas se ven afectados perjudicialmente por su presencia. Aparentemente esta estabilidad se conserva en la escala normal de temperaturas de funcionamiento de los acumuladores de plomo.
20. Cuando se emplean como separadores o como componentes de separadores entre las placas del acumulador, los polielectrolitos ofrecen otras ventajas adicionales importantes. Desde el punto de vista eléctrico, poseen una elevada conductividad iónica y minimizan así las pérdidas de
25. I^2R tanto en la carga como en la descarga. De hecho, su conductividad se halla muy próxima a la de la concentración correspondiente del ácido sulfúrico solo. Adicionalmente, el compuesto sirve como excelente separador. Desde el punto de vista de evitar tanto el contacto físico entre
30. placas como de minimizar la formación de cortocircuito por



- la formación de dentrito de plomo, los separadores de polielectrolito parecen ser al menos tan eficaces como los separadores disponibles en comercio. Su resiliencia y flexibilidad supone una ventaja en la amortiguación de las
5. placas contra los choques mecánicos y vibraciones, además de proporcionar un medio comprimible para la retención de peróxido de plomo y sulfato en las placas. Se cree también que los polielectrolitos pueden ayudar a evitar la autodescarga de los acumuladores industriales evitando la emigración de antimonio (v.g., la disolución de antimonio de las rejillas y placas sobre las placas catódicas). Finalmente, los separadores de polielectrolito pueden hacer al acumulador a prueba de salpicaduras al retener prácticamente todo el ácido sulfúrico en el compuesto del polielectrolito.
- 10.
15. MANUFACTURA DE COMPUESTOS DE POLIELECTROLITO
- Según se indicó anteriormente, el ácido sulfúrico que se libera al añadir agua para formar el electrolito efectivo, queda retenido en el llamado polielectrolito. Estos compuestos se forman combinando íntimamente una resina que tenga grupos aniónicos (el polianión) y otra que tenga grupos catiónicos (el policación). Mediante interacción iónica, las dos resinas forman un compuesto inseparable o "polisal" que tiene la tendencia a precipitarse como un compuesto de proporciones casi exáctamente estequiométricas de las resinas poliónicas componentes. Aunque la industria dispone de técnicas para la preparación de los compuestos en cualquier proporción de policación a polianión, la composición de la verdadera polisal es aparentemente independiente de las proporciones relativas en las que se
- 20.
- 25.
30. mezclan los polímeros componentes, o del orden o velocidad



de la adición. **34563**

5. Se han elaborado una amplia variedad de compuestos de polielectrolito aunque los de mayor interés en el caso presente son aquellos formados por reacción entre un poli-anión fuertemente ácido, como los que contienen grupos de sulfonato, y policationes fuertemente básicos, como los que tienen grupos de amonio cuaternario.

10. Según la forma preferente de llevar a la práctica la manufactura de compuestos de polielectrolito, se preparan polímeros de sulfonato de estireno sódico y de cloruro de vinilbenciltrimetilamonio, teniendo cada polímero una estructura polímera orgánica sintética que, sin los grupos iónicos (amonio cuaternario o sulfonato) sería un material que formaría una película insoluble en agua. Por consiguien-
15. te los polímeros o resinas se caracterizan por su peso molecular suficientemente elevado para ser sólidos (normalmente superior a 50.000) al par que tienen suficientes grupos iónicos disociables químicamente enlazados a la estructura polímera, para ser solubles en agua. Es conveniente que ha-
20. ya al menos un grupo iónico por cada seis unidades de monómero (mer) que se repiten, o por cada intervalo de cadena de 12 átomos de carbono por término medio.

Además de los polímeros preferidos de sulfonato de estireno sódico y de cloruro de vinilbenciltrimetilamonio,
25. se pueden emplear polímeros mixtos de estos materiales con otros compuestos de vinilo, así como otros polielectrolitos bien conocidos del mismo tipo general, como es el ácido poli-
30. acrílico, polímeros mixtos hidrolizados de estireno y anhídrico maléico, ácido polivinilsulfónico, polistireno sulfonado, poliviniltolueno sulfonado, sales de metal alcalino



- de los polímeros ácidos anteriores, polietilenimina, polivinilpiridina y metacrilato de polidimetilaminoetilo, polietilenimina cuaternizada, poli(dimetilaminoetil)metacrilato cuaternizado, cloruro de polivinilmetilpiridino y
5. otros. En el caso presente son preferibles los polianiones que contienen grupos de sulfonato y los policationes que contienen grupos de amonio cuaternario.

- Cuando se mezclan entre sí soluciones de polielectrolitos de carga contraria en las condiciones adecuadas de concentración y temperatura, los polianiones opuestamente cargados reaccionan conjuntamente de una forma iónica y se precipitan de la solución. Debido a su elevada densidad de carga, los polielectrolitos tienen una tendencia mucho mayor a asociarse entre sí que sus monómeros correspondientes. La mayoría de los precipitados del polielectrolito pueden disolverse, o evitarse su formación, añadiendo cantidades suficientes de sales iónicas solubles "indiferentes" como son el sulfato de magnesio o el cloruro de sodio. La eliminación o dilución consiguientes de estas sales protectoras dá por resultado la reprecipitación de los complejos de polielectrolito.
- 10.
- 15.
- 20.

- Al formar los polielectrolitos, se forma una mezcla solvatada íntima de los polielectrolitos de cargas eléctricas opuestas que se han de usar (junto con cualesquiera otros materiales de relleno adicionales, agentes plastificantes, etc.) en un disolvente apropiado (normalmente acuoso) o mezcla de disolvente añadiendo suficientes sales iónicas, ácidos y/o bases para evitar la reacción iónica entre los poliones. La mezcla se puede calentar y/o añadirse una cantidad apropiada de un líquido miscible de baja pola-
- 25.
- 30.

344563 - 9 -



5. ridad para reducir la cantidad de material iónico necesaria para evitar la reacción entre polímeros. En general, la concentración de cada polión deberá ser, al menos, del 0,5 % en peso, preferiblemente superior al 1,0 % del peso de la mezcla con el fin de obtener sólidos continuos en la elaboración ulterior.
10. Las sales, ácidos y/o bases deberán hallarse presentes en la solución en una cantidad de, por lo menos, el 10 % en peso del total de la solución preferiblemente, al menos, un 20 % en peso. Aunque se pueden emplear cantidades de hasta el 50 % o más, en peso, del total de la solución, es innecesario y con frecuencia inconveniente emplear más del mínimo necesario para evitar la precipitación de poliones. Entre las sales, ácidos y bases que se pueden emplear se hallan aquellas solubles en agua hasta un punto de un 10 % en peso, por lo menos, a temperatura ambiente, que se hallan altamente ionizados en solución acuosa (pK menos de 2,0) y que no contienen iones que reaccionen con el polielectrolito para precipitarlos. Dichas sales comprenden las sales de metal alcalino y metal alcalinotérrico, las sales de tetrametilamonio y las sales de alquilpiridinio en las que el grupo alquilo tenga de 1 a 3 átomos de carbono; la parte aniónica puede comprender cloruros, bromuros, nitratos y sulfatos. Como ácidos útiles se pueden citar el clorhídrico, bromhídrico, nítrico, sulfúrico, fluorbórico, crómico, perclórico, perbromico, periódico, mono-, di- y tricloroacético, trifluoroacético, alquilsulfónico (que contenga hasta 20 átomos de carbono en el grupo alquilo) y alquibencenosulfónico con similar número de átomos de carbono). Las bases que se pueden emplear
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- comprenden hidróxidos de metales alcalinos, bario, tetrametilamonio, alquilpiridinio, etc. El líquido de baja polaridad es preferentemente un disolvente orgánico con una volatilidad aproximadamente tan grande como la del agua o aún mayor. Los líquidos disolventes apropiados comprenden acetona, dioxano, metanol, etanol, isopropanol, alcohol de *t*-butilo, piridina, morfolina, tetrahidrofurano, *N*-metilpirrolidona y 2-metoxietanol. El disolvente, cuando se halle presente, se puede emplear en cantidades de hasta el 40 % en peso del total de la solución. En varios de los ejemplos que se describirán más adelante el disolvente era etanol, aunque ahora se cree que sería preferible el empleo de metanol por ser menos propenso a formar ácido acético, que se sabe, produce un efecto destructivo en el plomo metálico.
5. La solución así preparada es una mezcla íntima de los dos poliiones y se puede gelificar para formar un compuesto de polielectrolito que tenga una proporción conveniente de policación a polianión. Así, aunque se han empleado proporciones estequiométricas principalmente, se puede emplear una preponderancia del policación o del polianión, v.g., una proporción de aproximadamente 10:1 a 1:10 o mejor aún de 1,5:1 a 1:1,5, si así se desea para fines particulares. Por ejemplo, un exceso de un polianión proporciona un polielectrolito con la capacidad de intercambio iónico correspondiente y, de esa forma, puede ser útil en ciertas circunstancias para inhibir un ión indeseable como es el antimonio.
10. Entonces se hace gelificar la solución de ambos poliiones cambiando las condiciones para dejar que ocurra la reacción entre electrolitos. Se pueden emplear los métodos
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

344563¹¹ -



DIC. 1968

siguientes para producir la gelificación inicial:

5. (a) Reduciendo la concentración de las especies iónicas protectoras. Esto se puede conseguir diluyendo la solución, por evaporación de un electrolito volátil, o poniendo en contacto la solución con un disolvente para extraer los microiones. La gelación superficial rápida evita la pérdida de polímero en la solución de extracción pero permite la eliminación de las impurezas solubles en agua como son las sales, etc.
10. (b) Enfriando una mezcla que contenga solamente suficientes sales, ácido y/o base para evitar la reacción interpolímera a temperaturas elevadas.
15. (c) Por evaporación de un componente líquido de una mezcla a la que se haya añadido un líquido volátil de baja polaridad (v.g., acetona) para reducir la cantidad de sal necesaria para proteger el polión.
20. (d) Por neutralización de ácidos o bases protectores.
25. Los polielectrolitos cuyas funciones iónicas son grupos carboxílicos o aminos, se suelen proteger más fácilmente mediante ácidos fuertes o bases que mediante las sales ordinarias. Elevando el pH en un sistema protegido por ácido, o bajando el pH en un sistema protegido por bases, se producirá la gelificación en el supuesto que la cantidad de sal producida en la reacción de neutralización sea insuficiente para evitar la reacción polímera.
30. Los polielectrolitos usados en los Ejemplos se prepararon a partir de poli (sulfonato de estireno sódico), "NaSS" un polielectrolito aniónico con un peso molecular medio de aproximadamente 760.000 en los Ejemplos 1-5 y de



344563

- 12 -

24 DIC. 1968

- aproximadamente 3.000.000 en los Ejemplos 6 y 7; y poli (cloruro de vinilbenciltrimetilamonio), "VBTAC" un polielectrolito catiónico con un peso medio molecular de aproximadamente 300.000. Inicialmente, cada poliión se purifica primero, si se desea, mediante tratamiento de una solución acuosa que contenga de un 3 a un 5 % en peso del poliión respectivo con una mezcla de una resina apropiada de intercambio catiónico, protones y con una resina de intercambio aniónico, hidroxilos, agitando la mezcla por espacio de unas 12 horas, filtrándose después las soluciones respectivas. Después se pasa la solución de poliión aniónico sobre una resina de intercambio catiónico, en forma de sodio, mientras que la otra se pasa sobre una resina de intercambio aniónico, en la forma de cloruro, para asegurarse de que haya presentes los contraiones deseados. Entonces se desecan las soluciones.
- 5.
- 10.
- 15.

- Después se disuelven cantidades apropiadas de cada poliión en un disolvente consistente en agua, bromuro sódico (u otra sal o ácido) y un material orgánico como es la acetona o dioxano para proporcionar aproximadamente de un 5 a un 10 % en peso de cada poliión. Esta solución se extruye en un gran volumen de agua, por lo que el efecto diluyente del agua reduce la concentración del bromuro sódico protector y acetona y hace que se precipite el polielectrolito en hebras de color claro compuestas por aproximadamente un 94 % en peso de agua. Estas hebras se filtran, se lavan con agua para eliminar las sales adherentes y se desecan.
- 20.
- 25.

- En una forma de preparación, las hebras desecadas se muelen en polvo fino y se vuelven a disolver en una
- 30.

344563

21 D



- solución acuosa de ácido sulfúrico etanólico; según se indicó anteriormente, se cree actualmente que es preferible el empleo de metanol. (En otra modalidad de realización se omite el etanol y en su lugar la resina se agita simplemente con cantidades apropiadas de ácido, v.g., 1 a 10 partes en peso de ácido sulfúrico al 50-100 % por partes de resina).
- 5.

- Se ha de procurar que el ácido sulfúrico concentrado se encuentre presente en una cantidad predeterminada suficiente para proporcionar la proporción deseada de ácido sulfúrico a resina de polielectrolito; la proporción puede ser de tan solo una parte en peso de ácido por una de resina (o menos) o de hasta 10 partes por parte (o más), pero es preferible una proporción comprendida entre 3:1 a 8:1.
- 10.
- 15.
- Al agitar la mezcla, se produce la formación de una masa viscosa ambarina, a la que se dá forma laminar y se deseca al vacío a 80°C por espacio de tres horas para eliminar el agua y el etanol. Las membranas secas cargadas de ácido son flexibles y autoestables y se pueden colocar entre láminas de tereftalato de polietileno y almacenarse en bolsas de polietileno herméticamente cerradas para protegerlas físicamente y de la humedad.
- 20.

- Cuando se emplea la resina de polielectrolito como material impregnado en un molde poroso e inerte (con respecto a la resina, ácido y a los materiales de las placas), la solución o dispersión de polielectrolito, metanol o etanol acuosos y ácido sulfúrico se lamina mecánicamente en el material poroso y el material impregnado se deseca ulteriormente al vacío a 80°C por espacio de tres horas.
- 25.

30. Tales materiales porosos inertes tales como el fiel

344563



tro de cloruro de polivinilo sin tejer, fieltro de lana, polietileno o polipropileno son apropiados como materiales foraminosos que actúan como moldes de sustentación para el electrolito que contiene ácido sulfúrico. La proporción re

5. lativa de polielectrolitos a material poroso puede variar dentro de unos límites muy amplios, pero normalmente es del orden de aproximadamente 1:4 a 4:1 en seco.

El polielectrolito y el ácido con él asociado, jun

10. to con cualquier material poroso, puede usarse si se desea como separador para un acumulador de plomo de carga seca activado por agua. Según se explicará, en ciertas circuns

15. tancias, particularmente cuando se supone que se ha de almacenar por largo tiempo, puede ser conveniente el evitar el contacto directo entre los compuestos de polielectroli

to y ácido y el material de la placa de la célula. En este caso, se evita que el separador de ácido-polielectrolito se ponga en contacto con las placas interponiendo un sepa

20. rador auxiliar foraminoso entre el separador principal y las placas positivas o negativas, o entre ambas. El sepa

rador auxiliar habrá de ser resistente al ácido sulfúrico e inerte a los materiales de las placas. Puede tener la

25. forma de una lámina o tela no tejida o una serie de cordo

nes o nervaduras espaciados aplicados en uno u otro o en ambos lados del polielectrolito para separarlo de las pla

cas.

MANUFACTURA DE LAS PLACAS

Las placas anódicas y catódicas cargadas en seco para uso con este invento se pueden fabricar mediante cual

quiera de las técnicas empleadas comúnmente hasta ahora

30. para acumuladores cargados en seco y activados por ácido

21 DIC 1938



344563

sulfúrico. En cualquier caso, las placas se componen de una rejilla porosa conductora de la electricidad con sus intersticios rellenos de material activo-peróxido de plomo en las placas anódicas y plomo de esponja en las placas catódicas.

5.

Supone una ventaja fundir en molde las rejillas para ambas placas anódica y catódica con aleación de plomo que contenga aproximadamente un 7 % de antimonio, 0,25 % de estaño y 0,1 % de arsénico. Las dimensiones de la rejilla dependen del tamaño del acumulador y del uso que se espere dar al mismo; en acumuladores o baterías para automóviles el grosor de la rejilla puede variar de 0,12 mm para acumuladores de elevada capacidad hasta aproximadamente 6,35 mm para acumuladores de larga vida. Puesto que normalmente hay una placa catódica más que anódica por célula, las rejillas catódicas son normalmente más delgadas que las anódicas, pero el peso total del material activo catódico es aproximadamente igual al peso total del material activo anódico.

10.

15.

20.

25.

Según es bien sabido, los acumuladores de plomo producen electricidad por la reducción electroquímica del peróxido de plomo a sulfato de plomo en la placa anódica y oxidación del plomo metálico a sulfato de plomo en la placa catódica. Durante la recarga, el sulfato de plomo a convertirse en peróxido de plomo en la placa anódica y en plomo metálico en la catódica.

30.

Para proporcionar peróxido de plomo activo en la placa anódica y plomo metálico esponjoso en la catódica, se disponen pastas de óxido de plomo mezcladas con ácido sulfúrico acuoso en las placas anódicas y catódicas y se

344563

21 DIC, 1969



someten las placas a "formación", o carga eléctrica, para producir peróxido de plomo por oxidación en la placa anódica y plomo metálico por reducción en la catódica.

- De preferencia, el óxido de plomo empleado en la
5. preparación de ambas placas es predominantemente la forma tetragonal roja del litargirio (PbO), aunque las placas pueden prepararse del litargirio ortorómbico amarillo o de plomo rojo (Pb_3O_4), o de cualquier combinación de los mismos. Los procedimientos para preparar óxidos de plomo
 10. son bien conocidos y comprenden el procedimiento de Barton (oxidación por aire de plomo fundido pulverizado para producir predominantemente el litargirio rojo), el procedimiento de molino de bolas (tamboreando piezas o bolas de plomo puro en atmósfera de aire para obtener una mezcla de aproximadamente un 70 % de litargirio rojo y un
 15. 30 % de plomo finamente dividido sin oxidar) y el procedimiento del horno de reverbero (calentando un óxido del tipo de Barton en presencia de aire a $454,4-537,7^{\circ}C$ para obtener plomo rojo o a $537,5-676,6^{\circ}C$ para obtener litargirio amarillo).
 - 20.

- Cualquiera que sea el modo en que se haga, se dá forma de pasta al óxido de plomo mezclándolo con ácido sulfúrico acuoso diluido para producir una pasta de sulfato de plomo. En la práctica, se añade óxido de plomo en
25. una mezcladora, se añade después agua y se combina la mezcla para formar una pasta bastante rígida y se introduce lentamente ácido sulfúrico diluido, con agitación constante y enfriamiento hasta alcanzar la consistencia y densidad deseadas en la pasta. Normalmente, la pasta anódica
 30. se prepara mezclando 50 ml de agua por cada 453 gms de óxi

344563

do por espacio de varios minutos; después se añaden 40 ml de ácido sulfúrico con una densidad relativa de 1.400, por espacio de unos 10 minutos y se continúa mezclando añadiendo más agua hasta reducir la temperatura a 48,9°C o menos.

5. Las pastas catódicas se formulan de una manera similar, a excepción de que se añade una materia inerte para que no se contraiga la placa catódica durante su vida y para activar las placas a bajas temperaturas y a grandes velocidades de descarga. Una mezcla inerte de este tipo, que puede servir de ejemplo, se compone por cada 453 gms de óxido de un 0,2 % de ácido ligninsulfónico, 0,3 % de sulfato de bario precipitado, 0,2 % de negro de humo, 50 ml de agua y 40 ml de ácido sulfúrico de una densidad relativa de 1.400.

15. La densidad de la pasta anódica final es del orden de unos 64-66 gramos por cada 16.3871 cm³ y la de la pasta catódica de unos 70 gramos por cada 16.3871 cm³.

20. Las pastas se fuerzan en las rejillas respectivas, se desecan al horno, y se dejan permanecer en contacto entre sí durante varios días. Entonces se hallarán dispuestas para la carga eléctrica.

25. La formación o carga eléctrica de las placas convierte la pasta de sulfato-óxido de plomo inactiva en los materiales activos del electrodo. Las placas sin formar se colocan en un baño de ácido sulfúrico acuoso diluido (densidad entre 1,050 y 1,100) y se conectan las placas anódicas al polo positivo de un generador de corriente continua y la placa catódica al polo negativo. Las células se sumergen por espacio de unos treinta minutos antes de poner en marcha el generador. A una densidad de corriente de unos 0,00465 amperios/cm², la formación necesita unas 24 horas.

344563

21 DIC 1968



Durante la formación es conveniente mantener la temperatura por debajo de $51,6^{\circ}\text{C}$ enfriando el electrolito.

5. Después de haberse formado las placas, se sacan del electrolito se lavan de ácido y se secan bien rápidamente o en atmósfera inerte para evitar la oxidación de las placas catódicas de plomo esponjoso altamente reactivo.

10. Entonces se ensamblan las células y pilas entrecruzando las placas anódicas y catódicas e insertando entre ellas los separadores. Cuando se han ensamblado las células de esta forma, se cierra la parte superior de los acumuladores herméticamente y se deja un respiradero, normalmente en la parte superior para poder añadir electrolito y/o agua, tapándose dicho respiradero herméticamente para
15. evitar la entrada de humedad atmósfera y oxígeno, los cuales afectarían perjudicialmente al plomo esponjoso y producirían la desactivación prematura de la batería o acumulador.

CONSTRUCCION DE LA CELULA Y PILA

20. Las células y pilas que incorporan los principios del presente invento pueden diseñarse y construirse de forma que se consigan de ellas cualquiera de las ventajas, o todas las ventajas, que se obtienen de las resinas de polielectrolito cargado de ácido. Así, en una forma de
25. realización de mayor preferencia, se emplea la resina como separador de placa, en cuyo caso contribuye a proporcionar las excelentes características de funcionamiento del acumulador activado así como la ventaja que supone el permitir la activación por medio de agua.
30. Alternativamente, o además de usar la resina carga

- 19 -
344563²¹



- da de ácido como medio separador, se puede colocar polielectrolito cargado de ácido en alguna otra parte del interior de la célula o, de otro modo, en comunicación de fluido con dicho interior de forma que su contenido en ácido pueda lixivarse para que sirva como electrolito cuando se añada agua a la célula. Esta modalidad supone una ventaja en particular cuando se necesite almacenar los acumuladores durante un período excepcional de tiempo, puesto que en ese caso, se reduce la posibilidad de que se ponga en contacto inadvertida o prematuramente ácido sulfúrico con la placa y la descargue.
- 5.
- 10.

- Según se indicó anteriormente, se puede mitigar la posibilidad de una descarga inadvertida o prematura aún cuando el polielectrolito cargado de ácido constituya las placas separadoras. Separando físicamente el separador de polielectrolito de las placas, mediante el uso de nervaduras foraminosas resistentes al ácido por ejemplo, o telas tejidas o fieltros o materiales similares, se puede mantener el ácido sin hacer contacto con las placas hasta el momento de añadir agua a la célula.
- 15.
- 20.

MONTAJE Y ALMACENAMIENTO DE CELULAS Y PILAS

- Las células y pilas se montan de la forma que es tradicional en los acumuladores de plomo de pilas secas, con una excepción.
- 25.
- A causa de la naturaleza delicuescente del polielectrolito cargado de ácido, es necesario evitar la absorción de humedad indebida por el polielectrolito cargado durante el montaje y almacenamiento de los acumuladores. A este fin, es conveniente que el polielectrolito se almacene, maneje y ensamble en una atmósfera de bajo contenido en
- 30.



humedad. Además, es también necesario que la célula se halle herméticamente cerrada después de su montaje y durante su almacenamiento y manejo para evitar la absorción de humedad. De otro modo, el acumulador se vería sujeto a una desactivación prematura por la acción de la humedad.

5.

PROCEDIMIENTO DE PRUEBAS

Se realizó una serie de pruebas para evaluar las células de pequeño tamaño empleadas en los ejemplos siguientes. Estas pruebas (excepto si se indica lo contrario) se realizaron de la forma siguiente:

10.

Retención de carga seca.- Se almacenó un acumulador armado, con placas anódicas y catódicas de carga seca y un separador de polielectrolito cargado de ácido, en estado seco en un desecador a temperatura ambiente por un período de tiempo

15.

predeterminado. En la mayoría de las pruebas que se indicarán a continuación el tiempo fué de 19 horas, pero en otros casos se prolongó hasta 3 o 30 días. Al activar el acumulador añadiendo una cantidad predeterminada de agua destilada, se descargó el acumulador a través de una resistencia

20.

provisto de voltímetro de registro a una velocidad teóricamente capaz de completar la descarga del acumulador en cinco horas (0,09 amperios con las placas que se emplearon en los primeros ejemplos). Durante la descarga el voltaje del acumulador descendió precipitadamente y después

25.

se niveló a un voltaje aceptablemente constante hasta que se consumió la energía acumulada, en cuyo momento una rápida caída de voltaje indicó el final de la prueba. Con el fin de obtener resultados que se pudieran reproducir, se eligió un voltaje final de 1,75 voltios como representación

30.

del final de una prueba.



344563 21 DIC. 1968

5. El tiempo necesario para alcanzar 1,75 voltios dividido por cinco horas (v.g., el tiempo necesario en teoría para que se descargara el acumulador totalmente) representa por tanto la capacidad inicial de una pila seca después de haber estado almacenada durante un tiempo pre-determinado.

10. En algunas de las pruebas descritas a continuación se descargaron las pilas inicialmente a un régimen de dos horas a través de una lámpara de linterna. En otros aspectos, el procedimiento descrito anteriormente se realizó de la forma siguiente:

15. Prueba de duración.- En esta prueba se descargó la célula hasta 1,75 voltios y se volvió a cargar durante la noche, repitiéndose el ciclo hasta que falló la célula. Las células empleadas en los ejemplos no se hallaban provistas de pozos de sedimentación, al contrario que sucede con los acumuladores comerciales y, por consiguiente, el fallo se produjo generalmente por excoiación del material de las placas, acumulándose en el fondo de la pila o célula, formando finalmente cortocircuito en las placas.

20. Descarga a gran velocidad.- Una de las veces, durante la prueba de duración, se descargó cada célula a una velocidad de 154 segundos, o sea, con una corriente de 3 amperios en contraste con la corriente de 0,09 amperios para la velocidad de descarga de cinco horas. Se determinó el tiempo necesario para la descarga completa (a 1,75 voltios) y se calculó la capacidad correspondiente de la célula dividiendo el tiempo medido en segundos por 154.

CELULA DE CONTRASTACION

30. Con el fin de comparar el comportamiento de las células

344563

21



lulas según el invento con los acumuladores tradicionales de pilas secas activadas por ácido sulfúrico se montó una célula de contrastación con materiales disponibles en mercado pero con las dimensiones de las células de prueba empleadas en los ejemplos siguientes.

5. Las placas anódicas y catódicas eran las empleadas en células comerciales de plomo Army Signal Corps tipo BB236/U y se fabricaron de la manera descrita anteriormente. La placa anódica tenía un grosor de 1,77 mm mientras que la negativa era de 1,27 mm; ambas tenían 34,92 mm de ancho y 30,16 de alto. El separador era papel impregnado de resina de fenol-formaldehído (Darak) de 38,10 mm de ancho por 34,92 mm de alto y 1,32 mm de grueso, con nervaduras empotradas de 0,50 mm (recubiertas de PVC) en el ánodo.

15. La célula se montó con una placa anódica y otra catódica y un separador, y el conjunto se colocó dentro de un recipiente de metacrilato de polimetilo transparente de 38,10 mm de ancho por 6,35 mm de grueso por 44,45 mm de profundidad. Las placas y el separador descansaban en el fondo de la célula, sin pozo de sedimento para recoger los materiales desprendidos de la placa.

20. La célula se activó añadiendo 6,1 cc. de ácido sulfúrico de 1,285 de densidad relativa (v.g., aproximadamente 38 % en peso). La célula se descargó al régimen de 5 horas a 4 horas, lo cual correspondía al 83,3 % de su capacidad teórica de acumulación. Entonces se volvió a cargar la célula por espacio de 18 horas. La densidad relativa del electrolito después de una plena carga era de 1,315. Se volvió a descargar la célula al régimen de 5 horas. La célula

25. 30.

344563 21 DIC. 1968

tardó 5,265 horas correspondientes a un 105,3 % de su capacidad teórica.

5. Entonces se descargó la célula cíclicamente según se ha descrito anteriormente. Después de 25 ciclos la célula descargaba un 105 % de su capacidad teórica; después de 50 ciclos un 102 % y después de 75 ciclos un 60 %. Finalmente la célula falló en el ciclo 98° cuando el material de la placa que se había acumulado en el fondo de la célula formó puente en la placa. En el ciclo 66° se descargó la célula a régimen elevado para determinar su capacidad de descarga a velocidad elevada. A 3 amperios la célula se descargó en 135 segundos, v.g., rindió un 88 % de su capacidad.

10. Los resultados de esta prueba son los de la prueba de "contrastación" de la Tabla I expuesta más adelante.

EJEMPLO 1 -

20. En este ejemplo, se hicieron varias células y se sometieron a prueba empleando un separador de cloruro de polivinilo poroso impregnado de un compuesto de plielectrolito y ácido sulfúrico.

25. Los separadores se hicieron forzando polielectrolito que contenía ácido (NaSS-VBTAC) en los poros de una lámina de cloruro de polivinilo no tejido, comercial, (Porvic). El análisis indicó que el separador final contenía un 64,2 % en peso de ácido sulfúrico, correspondiendo a 1,62 gramos de ácido sulfúrico por cada 6,4516 cm² de área de separador. El separador se cortó a aproximadamente 34,92 mm por 38,10 mm y tenía un grosor de aproximadamente 1,27 mm.

30. La célula se montó con una placa anódica, un separador y una placa catódica. Después se colocó la célula en



344563

21 DIC. 1953

un desecador por espacio de 19 horas antes de su activación. Para activar la célula se añadieron 5,1 cc. de agua.

- Se montaron cinco de tales células, identificadas como "A" a "E" respectivamente. La célula "A" se descargó
5. al régimen de 5 horas (0,09 amperios) en 2,13 horas, correspondientes a un 42,7 % de su capacidad; después de cargarla totalmente la célula se descargó en 4,2 horas rindiendo un 84 % de su capacidad. Al continuar los ciclos aumentó gradualmente la capacidad, llegando al 91 % al
10. cabo de 25 ciclos y al 99 % al cabo de 75 ciclos.

- Las células "B" y "C" se descargaron inicialmente a 0,3 amperios correspondientes aproximadamente al régimen de una hora, a través de una lámpara de linterna PR6, calculada a 2,5V y 0,30 amperios. En una prueba normal, la
15. lámpara lució con plena luminosidad transcurridos diez segundos después de haberse activado el acumulador y permaneció encendida por espacio de 71 minutos; su luz fué brillante por espacio de unos 60 minutos. Después de cargarla totalmente la célula "B" dió un 106,3 % de capacidad al régimen de descarga de 5 horas y la célula "C" dió un 103,6 %
20. al mismo régimen de descarga.

- Los resultados de las células "A" a "E" se exponen como células "A" a "E" del Ejemplo 1 en la Tabla I. La carga inicial se calculó en cada caso basándose en una
25. carga inicial de 0,3 amperios, correspondiente al régimen de descarga de una hora.

EJEMPLO 2 -

- Este ejemplo ilustra las pruebas realizadas con una célula en las que el polielectrolito cargado con ácido se
30. impregnó en un fieltro poroso de lana.

344563 21 DE



5. La célula se construyó del mismo modo que las células del Ejemplo 1, a excepción de que los separadores de placa tenían un grosor de 1,016 mm de fieltro de lana (manufacturado por la American Felt Company), impregnado con resinas de polielectrolito cargadas con ácido. El separador se impregnó con un 60-70 % en peso, aproximadamente, de ácido sulfúrico para proporcionar una relación de ácido sulfúrico (sobre una base del 100 %) a resina de polielectrolito de 5:1 aproximadamente.

10. Después de su montaje se almacenó la célula en un desecador por espacio de 19 horas y después se activó añadiendo 5,1 cc de agua.

15. Al cabo de treinta minutos de la activación la célula se descargó al régimen de 5 horas. La capacidad fue de 2,75 horas correspondientes al 55 %. Después de recargada, la célula tenía un rendimiento de 4,846 horas o el 96,9 % de su capacidad teórica y la densidad relativa del ácido era de 1,283.

20. En la Tabla I se dan otros resultados de las pruebas.

EJEMPLO 3 -

25. Este ejemplo ilustra el montaje y prueba de una célula seca activada con agua empleando resina de polielectrolito cargada de ácido como fuente de ácido sulfúrico y como separador de placa. El compuesto se hallaba en contacto directo con las placas catódica y anódica; actualmente no se considera óptima esta construcción de célula.

30. La célula se montó de la forma empleada en los ejemplos anteriores, a excepción de que el separador consistía en siete capas de compuesto de polielectrolito cargadas de

344563

ácido. El separador armado tenía 34,92 mm por 30,16 mm y 1,24 mm de grosor. El ácido sulfúrico tenía una concentración de aproximadamente el 60 % en peso y se hallaba presente en una cantidad correspondiente a unas 5 partes en peso de ácido sulfúrico con parte de resina.

5.

La célula armada se guardó durante 3 días en un desecador. Se activó añadiendo 5,1 cc. de agua.

La capacidad inicial al régimen de descarga de 5 horas fué de 81 minutos (27 %) y después de recargada fué de 3,13 horas (62,5 %). El electrolito líquido tenía una densidad relativa, después de recargada la pila pero antes de descargarse, de 1,184 y después del segundo ciclo se añadió más ácido sulfúrico para elevar la densidad relativa a 1,283. En el quinto ciclo la célula tenía una capacidad de 4,55 horas (91 %).

10.

15.

En la Tabla I se indican otros datos de la prueba.

EJEMPLO 4 -

Este ejemplo ilustra el montaje y pruebas de tres células, cada una de ellas compuesta por dos placas anódicas y tres placas catódicas, separadas por cuatro separadores compuestos de complejo de polielectrolito impregnado de ácido sulfúrico. Los separadores se hallaban en contacto directo con las placas respectivas.

20.

Cada separador era un laminado de ocho láminas de resina de polielectrolito impregnado de ácido sulfúrico, cada una de las cuales tenía un grosor de 0,25 mm. La relación en peso del ácido sulfúrico al polielectrolito era de 2:1.

25.

Las placas anódicas y catódicas fueron iguales a las empleadas en ejemplos anteriores.

30.

344563²¹ DTC. 1900



- Las células "A" y "B" se activaron con 12 cc de agua e inmediatamente se descargaron en principio a un régimen de dos horas a través de una lámpara de linterna. La capacidad calculada fué del 50 % aproximadamente. La célula "C" se descargó al régimen de cinco horas y dió un 74 % de capacidad en la descarga inicial.

El resto de los resultados se expone en la Tabla I.

EJEMPLO 5 -

- Este ejemplo demuestra la aptitud que tiene una célula seca de activación por agua para ser almacenada y después activada añadiendo ácido sulfúrico en lugar de agua.

- La célula se montó de la misma forma que en el Ejemplo 3, a excepción de que el separador consistía en nueve capas en lugar de siete de compuesto de polielectrolito. El separador ensamblado tenía 1,60 mm de grosor y el contenido en ácido sulfúrico era de aproximadamente un 60 a un 70 % de concentración y se empleó en una cantidad correspondiente a aproximadamente 5 partes en peso de ácido sulfúrico (100 %) por parte de resina.

- La célula ensamblada se almacenó en seco en un desecador por espacio de 30 días. Después de esto, se activó añadiendo 5,1 cc. de ácido sulfúrico con una densidad relativa de 1,285. Treinta minutos más tarde la célula se descargó al régimen de descarga de 5 horas y produjo corriente por espacio de 20 minutos, correspondiendo al 7 % de su capacidad teórica. Parecía ser que la placa anódica imponía limitaciones de capacidad.

- Después de recargarla de la noche a la mañana, la capacidad a un régimen de descarga de 5 horas fué de 5,75 horas a un 115 % de su capacidad teórica. La densidad relativa del electrolito de la célula recargada era de 1,380.

344563

T A B L A I.

CAPACIDAD DE CELULAS CON SEPARADORES DE POLIELECTRICO

Ejemplo	Célula	Separador cargado con ácido	Densidad relativa inicial	Capacidad a un % nominal Inicial
1	A	Polielectrolito en PVC	1,234	43 84
	B	Polielectrolito en PVC	1,287	ca 100 ⁶ 106
	C	Polielectrolito en PVC	1,284	ca 100 ⁶ 104
	D	Polielectrolito en PVC	1,202	ca 100 ⁶ 94
	E	Polielectrolito en PVC	1,210	ca 100 ⁶ 92
2		Polielectrolito en electrolito de lana	1,282	55 97
3		Polielectrolito	1,184	27 63
4	A	Polielectrolito	1,162	ca 50 62 ¹²
	B	Polielectrolito	1,159	ca 50 15 ¹²
	C	Polielectrolito	1,170	74 82 ¹²
5		Polielectrolito	1,285	7 115

- 4 - La placa anódica corroída; se reemplazó
- 5 - La densidad de todas las células se igualó
- 6 - Descargada a 0,3 A inicialmente, que surgió
- 7 - La pila tenía escape a los 55 ciclos y se reemplazó; se volvió a ajustar la densidad.
- 8 - La pila tenía escape a los 28 ciclos y se reemplazó; se volvió a ajustar la densidad.
- 9 - Se tomó un corto en el fondo de la célula
- 10 - Por la fórmula de Deubert, $I,36t = C \cdot 34$
- 11 - La célula sin cargar a tope.
- 12 - El material anódico se desescarilló en el
- 13 -

LITO EN CICLO DE LABORATORIO

régimen de descarga de 5 horas contra el número de ciclos.		Régimen de descarga de 5 horas contra el número de ciclos.		Régimen de descarga de 5 horas contra el número de ciclos.	
5	10	25	50	75	101
115	115	105	102	60 ⁹	55 a 98 cic ⁹
92	97	91	99	70	37 a 94 cic ⁹
110	100	71	83	67 ⁹	65
107	94	74	85 ⁸	59 ⁹	62 a 97 cic ⁹
94	99	79	81	53 ⁹	65
97	82	93	91.6	51 a 68 cic ⁹	36
117	113	91	95	83	58 a 98 cic ⁹
91	80	72	64	105 ⁷	61 ⁹
74 ¹²	65 ¹²	119 ¹²	109 a 43 cic	---	---
52 ¹²	13	---	---	---	---
127	115 ⁴	120	---	---	---
103	85	88	87	85	55 ⁹

- a 1,260 después del segundo ciclo.
- irradidamente corresponde al régimen de descarga de una hora.
- reemplazó; se volvió a ajustar la densidad.
- reemplazó; se volvió a ajustar la densidad.
- es el régimen de 154 segundos para una célula de dos placas.
- ciclo 13.

344563



POOR QUALITY

344563

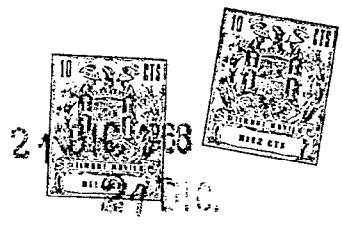
T A B L A I.

CAPACIDAD DE CELULAS CON SEPARADORES DE POLIELECTROLITO

II

Ejemplo	Célula	Separador cargado con ácido	Densidad relativa inicial	Capacidad a un % nominal Inicial	1	ré cc
	Contrastración	(Papel)	1,315	83	105	11
1	A	Polielectrolito en PVC	1,234	43	84	9
	B	Polielectrolito en PVC	1,287	ca 100 ⁶	106	11
	C	Polielectrolito en PVC	1,284	ca 100 ⁶	104	10
	D	Polielectrolito en PVC	1,202	ca 100 ⁶	94	9
	E	Polielectrolito en PVC	1,210	ca 100 ⁶	92	9
2		Polielectrolito en fieltro de lana	1,282	55	97	11
3		Polielectrolito	1,184	27	53	9
4	A	Polielectrolito	1,162	ca 50	62 ¹²	7
	B	Polielectrolito	1,159	ca 50	15 ¹²	52
	C	Polielectrolito	1,170	74	82 ¹²	12
5		Polielectrolito	1,285	7	115	10

- 4 - La placa anódica corroída; se reemplazó
- 5 - La densidad de todas las células se igualó
- 6 - Descargada a 0,3 A inicialmente, que apró xi
- 7 - La pila tenía escape a los 55 ciclos y se re
- 8 - La pila tenía escape a los 28 ciclos y se re
- 9 - Se formó un corto en el fondo de la célula .
- 10 - Por la fórmula de Peukert, $11,36 \pm = C. 31$ es
- 12 - La célula sin cargar a tope.
- 13 - El material anódico se descascarilló en el ci



OPERA LITO EN CICLO DE LABORATORIO

344563

a un minutal 1	régimen de descarga de 5 horas contra el número de ciclos.						Régimen elevado de descarga (3A) ¹⁰	
	5	10	25	50	75	101	Ciclo N°	Segundos
.05	115	115	105	102	60 ⁹	55 a 98 cic ⁹	66	135/88
84	92	97	91	99	70	37 a 94 cic ⁹	63	109/71
106	110	100	71	83	67 ⁹	---	65	49/32
104	107	94	74	85 ⁸	59 ⁹	62 a 97 cic ⁹	65	105/63
94	94	99	79	81	53 ⁹	---	---	---
92	97	82	93	91.6	51 a 68 cic ⁹	---	36	72/47
97	117	113	91	95	83	58 a 98 cic ⁹	66	134/87
63	91	80	72	64	105 ⁷	61 ⁹	100	18/12
62 ¹²	74 ¹²	65 ¹²	119 ¹²	109 a 43 cic	---	---	15	382/124
15 ¹²	52 ¹² 13	---	---	---	---	---	---	---
82 ¹²	127	115 ⁴	120	---	---	---	---	---
115	103	85	88	87	85	55 ⁹	---	20/13

zó
gualó
aprc
y se
y se
élula
3A
en el

a 1,260 después del segundo ciclo.
ximadamente corresponde al régimen de descarga de una hora.
reemplazó; se volvió a ajustar la densidad.
reemplazó; se volvió a ajustar la densidad.
es el régimen de 154 segundos para una célula de dos placas.
ciclo 13.



344563

EJEMPLO 6 -

Las seis células de este ejemplo ilustran varios otros métodos alternativos empleados para la preparación y conformación del polielectrolito.

5. Las dos placas anódicas y las tres catódicas de cada célula tenían cada una 47,62 mm de anchas 58,74 mm de altas y 1,72 mm de gruesas y se habían conformado de la forma descrita anteriormente. Las células Números 2,4 y 5 tenían cada una dimensiones internas de 50,8 mm de anchas por 88,90 mm de profundidad y 20,64 mm de grosor, mientras que las células números 1, 3 y 6 tenían cada una 50,8 mm de ancho por 88,90 mm de profundidad y 14,29 mm de grosor.
10. Las células números 1 y 2 eran las células de contrastación y empleaban cuatro separadores de papel impregnado de resina comercial de fenol-formaldehído (Darak).
15. La célula N° 3 empleaba cuatro separadores de seis capas cada uno de resina de polielectrolito impregnada de ácido sulfúrico, fundidos a partir de una solución de ácido sulfúrico metanólico acuoso (5 partes de H_2SO_4 , 3 partes de metanol, 1 parte de agua, 1 parte de polielectrolito VBTAC-NaSS molido), que se virtió sobre un fieltro de polipropileno al grosor necesario, se secó al aire por espacio de media hora a $55^{\circ}C$ y se desecó al vacío a $85^{\circ}C$ por espacio de 1 hora, se enfrió a $60^{\circ}C$ por espacio de $2\frac{1}{2}$ horas, se mantuvo a $60^{\circ}C$ durante 2 horas más y después se enfrió a $40^{\circ}C$ por espacio de 2 horas.
20. La célula N° 4 empleaba cuatro separadores de ocho capas cada uno de polielectrolito impregnado de ácido preparado al igual que la célula N° 3, a excepción de que se fundió a partir de una pasta acuosa de 5 partes de H_2SO_4 ,
- 25.
- 30.



5 partes de agua y 1 parte de polielectrolito. Durante el tratamiento al horno se evaporó aproximadamente el 60 % del agua.

5. La célula N° 5 empleaba cuatro separadores de cuatro capas cada uno de polielectrolito impregnado de ácido que se preparó haciendo un gel, entremezclando 10 partes de H_2SO_4 al 100 % con una parte de polielectrolito molido y laminando la mezcla al grosor deseado. El separador de 4 capas se prensó entonces contra una serie de un grosor de 10. 13,07 mm de tiras de cloruro de polivinilo para proporcionar nervaduras separadoras que separaban al separador de las placas anódicas.

15. La célula n° 6 empleaba cuatro separadores de cuatro capas cada uno; cada capa comprendía una capa de base o soporte preparada de la forma de la célula N° 4 (fundición de pasta acuosa, 5 partes de ácido, 5 partes de agua, una parte de polielectrolito; con una evaporación ulterior del 60 % de agua) y recubierta después de un gel laminado preparado igual que en la célula N° 5.

20. Las condiciones de las pruebas diferían algo de las empleadas en ejemplos anteriores y se indican en la Tabla II siguiente junto con los resultados de las pruebas. En otros aspectos la activación y procedimientos de las pruebas fueron similares.

344563

T A B L A II

Célula	Material	Separador		Grosor en mm.	Nervia duras ml.	H ₂ O
		Proporción, ácido polielectrolito	Gms. de H ₂ SO ₄ por cada cm ²			
1	Papel	---	---		PVC (A)	(A)
2	Papel	---	---		PVC (A)	(A)
3	Polielectrolito fundido de MeOH	5/1	0,85	1,32		37
4	Polielectrolito fundido de pasta	5/1	0,68	1,27		30
5	Polielectrolito fundido de pasta	10/1		1,14	PVC	40
6	Polielectrolito fundido de pasta y gel laminado					

A - 52 cc 1,260 Gr. H₂SO₄

B - 26,72°C

C - 40,0°C

D - 63,3°C

E - régimen 0,8 A.

-31- Pui

21

344563

Densidad relativa, cargada

Voltaje de circuito abierto al cabo de 10 minutos.

Capacidad a 0,55 A de régimen de descarga, horas contra número de ciclos.

Densidad relativa, cargada	Voltaje de circuito abierto al cabo de 10 minutos.		Capacidad a 0,55 A de régimen de descarga, horas contra número de ciclos.
	Inicial	H ₂ O Después	
1,265	2,09	3,17(E)	5,73 5,83 5,77
1,293(B)	2,07 2,09	4,95	6,37 6,30 6,10
1,259	2,20	1,03(E)	-- 4,27 6,50 5,25
1,285	1,95 1,95 2,13(G)	4,78	55 5,05 5,70 5,02
1,340	2,08 2,20(D)	4,41	6,30 6,00 6,05 6,00
1,348	2,14 2,16	2,42	5,03 5,44 4,67 4,58



344563

T A B L A II

Célula	Material	Separador			Nervia duras	H ₂ O ml.	Del rel car
		Proporción, ácido poli- electrolito	Gms. de H ₂ SO ₄ por cada 6,45 cm ²	Grosor en mm.			
1	Papel	---			PVC	(A)	1,
2	Papel	---			PVC	(A)	1,
3	Polielectrolito fundido de MeOH	5/1	0,85	1,32		37	1,
4	Polielectrolito fundido de pasta	5/1	0,68	1,27		30	1,
5	Polielectrolito fundido de pasta	10/1		1,14	PVC	40	1,
6	Polielectrolito fundido de pasta y gel laminado						1,

A - 52 cc 1,260 Gr. H₂SO₄

B - 25,72°C

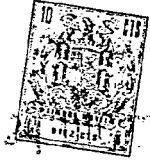
C - 40,0°C

D - 63,3°C

E - régimen 0,8 A.

-31- Res

21



344563

H ₂ O Ml.	Densidad relativa, cargada	Voltaje de circuito abierto al cabo de 10 minutos.			Capacidad a 0,55 A de régimen de descarga, horas contra núme- ro de ciclos.				
		Inicial	H ₂ O	Después	Inicial	1	5	10	25
(A)	1,265			2,09	3,17 ^(E)		5,73	5,83	5,77
(A)	1,293 ^(B)		2,07	2,09	4,95		6,37	6,30	6,10
37	1,259			2,20	1,03 ^(E)	--	4,27	6,50	5,25
30	1,285	1,95	1,95	2,13 ^(C)	4,78	55	5,05	5,70	5,02
40	1,340		2,08	2,20 ^(D)	4,41	6,30	6,00	6,05	6,00
	1,348		2,14	2,16	2,42	5,03	5,44	4,67	4,58



344563

EJEMPLO 7 -

Este ejemplo ilustra la preparación y prueba de acumuladores de automóviles de tamaño normal empleando compuesto de polielectrolito cargado con ácido (v.g., impregnado).

5. Se emplearon cinco placas anódicas comerciales y seis placas catódicas comerciales, preparadas y conformadas según se ha descrito anteriormente. Las placas anódicas tenían 1,98 mm por 136,5 mm por 144,5 mm y las placas catódicas tenían 1,27 mm por 136,5 mm por 144,5 mm.

10. Los separadores para cada una de las tres células tenían 1,32 mm por 142,9 mm por 148,43 mm. En la célula empleada para contrastación v.g., la Célula Nº 1, el separador era papel impregnado de fenol-formaldehído (Darak) provisto de nervaduras empotradas recubiertas de PVC para separar al separador de las placas anódicas. Las cajas de los acumuladores fueron cajas de tipo comercial provistas de pozos de sedimentación formando parte íntegra de las cajas.

15. Para la célula Nº 2 se usaron diez separadores de pasta acuosa fundida de 5/1 de H_2SO_4 -polielectrolito. En la célula Nº 3 cada separador comprendía diez capas de pasta acuosa fundida de 8/1 de H_2SO_4 -polielectrolito; se prensaron nervaduras de 0,40 mm de hilado de poliestireno en una cara para que sirviera de separador en el lado apoyado contra las placas anódicas.

20. Se montaron las tres células o acumuladores y después se activaron añadiendo agua y/o ácido, según se indica en la Tabla III siguiente. Se descargaron entonces inmediatamente a un régimen de 300 amperios, correspondientes

30.

344563

al régimen de descarga del acumulador de un automóvil al poner en marcha el motor. La célula N^o 1 se descargó en 2,87 minutos; la célula N^o 2 en 1,66 minutos y la célula N^o 3 en 1,13 minutos.

5. En la Tabla III siguiente se exponen otras condiciones y resultados.



344563

344563

F A B I A III

Activación, ml	H ₂ O	H ₂ SO ₄	Densidad relativa cargada	Capacidad a un régimen de descarga de 20 horas el nº de ciclos	Capacidad a un régimen de descarga de 20 hrs. (ciclo Nº 5	Capacidad a un régimen de descarga de 300 amp. min. (ciclo Nº 2)
690			1,272	19,2	2,38	4,02
661	24		1,323(A)	19,1	1,67	3,05
360			1,283	15,8	1,47	2,82

Célula	Material	Proporción ácido-Polielectrolito	Gms de H ₂ SO ₄ por cada cm ²	Grosor. Nerve en curvas de mm.	PVG
1	Papel				0,66 mm
2	Polielectrolito, pasta acuosa fundida	5/1	0,96	1,32	0
3	Polielectrolito, pasta acuosa fundida	8/1	0,85	1,32	0,40

A - 35 76°C



344563

T A B L A III

Célula	Material	Proporción ácido- -Polielectrolito	Gms de H ₂ SO ₄ por cada 6,45 cm ²	Grosor en mm.	Nerve duras de PVC
1	Papel	---	---	---	0,66 mm
2	Polielectrolito, pasta acuosa fundida	5/1	0,96	1,32	0
3	Polielectrolito, pasta acuosa fundida	8/1	0,85	1,32	0,40

A - 35 76°0

344563

Activación, ml		Densidad relativa cargada	Capacidad a un régimen de descarga de 20 horas Horas contra el nº de ci- clos		Capacidad a un régimen de descarga de 20 amp. hrs. (Ciclo Nº 5	Capacidad a un régimen de descarga de 300 amp. min. (Ciclo Nº 2)
H ₂ O	H ₂ SO ₄		<u>1</u>	<u>10</u>		
	690	1,272	19,2	19,55	2,38	4,02
661	24	1,323 ^(A)	19,1	17,08	1,67	3,05
360		1,283	15,8	16,08	1,47	2,82

344563



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas

5. son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 26 de septiembre de 1966, bajo el número Ser. 581.749; acogiéndose por lo tanto a los
10. beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE ACUMULADORES DE PLOMO DE PILA SECA ACTIVABLE CON AGUA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

- 1ª.- "Perfeccionamientos en la construcción de acumuladores de plomo de pila seca activable con agua", caracterizados porque comprende un ánodo de peróxido de plomo, un cátodo de plomo metálico esponjoso, un recipiente de célula
20. para los electrodos y un compuesto de polielectrolito de resinas orgánicas policatiónicas y polianiónicas enlazadas de una forma iónica en la célula, cuyo compuesto contiene ácido sulfúrico en cantidad suficiente para proporcionar un electrolito de ácido sulfúrico al añadir agua a la célula para
25. activarla.

2ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª, caracterizados porque el acumulador se forma mediante una pluralidad de las citadas células.

- 3ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª,
30. caracterizados porque dicho recipiente de célula se halla



344563

herméticamente cerrado durante su almacenamiento y manejo antes de su activación.

5. 4ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª, caracterizados porque dicho compuesto de polielectrolito se dispone como separador entre los electrodos.

5ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 4ª, caracterizados porque dicho separador consiste en la citada resina de polielectrolito con contenido en ácido.

10. 6ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 4ª, caracterizados porque dicho separador comprende un molde inerte impregnado con dicha resina de polielectrolito con contenido en ácido.

15. 7ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 6ª, caracterizados porque dicho molde inerte es un fieltro de lana.

8ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 6ª, caracterizados porque dicho molde inerte es una resina orgánica.

20. 9ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 8ª, caracterizados porque dicha resina orgánica es cloruro de polivinilo.

10ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 4ª, caracterizados porque dicho separador de compuesto de polielectrolito se halla separado de dichos electrodos.

25. 11ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª, caracterizados porque comprende un separador entre dichos electrodos además de la citada resina de polielectrolito.

30. 12ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, caracterizados porque se interpone un separador foraminoso auxiliar entre el citado separador de compuesto de polielectrolito.

344563 21 DIC 1954



trolito y al menos uno de dichos electrodos.

13ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª, caracterizados porque dicho polication contiene grupos de amonio cuaternario.

5. 14ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª, caracterizados porque dicho polianión contiene grupos de sulfonato.

10. 15ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª, caracterizados porque la proporción de polication a polianión se halla comprendida entre 1,5:1 a 1:1,5.

16ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª, caracterizados porque la proporción en peso de ácido sulfúrico a compuesto de polielectrolito es del orden de 3:1 a 8:1 aproximadamente.

15. 17ª.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el separador para dichos electrodos, que comprende un compuesto de polielectrolito de resinas orgánicas policationónicas y polianiónicas enlazadas de una forma iónica, contiene ácido sulfúrico que se libera mediante agua, a una concentración en exceso a la deseada para el electrolito del acumulador y en cantidad suficiente para proporcionar un electrolito de concentración predeterminada al añadir una cantidad predeterminada de agua en la célula.

25. 18ª.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el almacenaje y manejo de dicha célula se realiza en estado de carga seca mientras se mantiene en dicha célula el citado compuesto de polielectrolito, y después se añade agua a la célula antes de su uso para activarla.

30.

344563 21



19ª.- " Perfeccionamientos en la construcción de acumuladores de plomo de pila seca activable con agua", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 38 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

21 DIC. 1958

GOULD-NATIONAL BATTERIES INC.

GOMEZ ACEBO Y CAJAL
El Firmante: F. Hernández Ruiz