



-3

MP/.

357812

memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO una Patente de Invención, por veinte años en España,

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE Siemens Aktiengesellschaft
(sociedad alemana)

RESIDENCIA Y DOMICILIO Berlin y München (Alemania)
Dir. postal: 8 München 8, Balanstrasse, 73

OBJETO "MEJORAS EN LA FABRICACION DE CONDENSADORES DE ELECTROLITO CON ELECTRODOS DE ALUMINIO".

INVENTORES: Günter Lochmann, Irene Wagner, Franz Fritze y Roland Sessle, todos de nacionalidad alemana.

PRIORIDAD: Solicitud Patente alemana P 16 14 596.3 del día 5 de Setiembre de 1967.



1
5
10
15
20
25
30

El invento se refiere a mejoras en la fabricación de condensadores de electrolito con electrodos de aluminio, conteniendo el electrolito una mezcla esterificada de ácido bórico, glicol y amoniaco, respectivamente álcali y eventualmente agua adicional, es decir, un electrolito de glicol-borato de amonio.

Los electrolitos para tal clase de condensadores son conocidos en gran cantidad. Una clasificación general de estos electrolitos puede efectuarse porque, por una parte, se consideran como electrolitos de disolvente y, por otra parte, como electrolitos de éster. Es una característica esencial del grupo de los electrolitos de disolvente, que en un disolvente con relativa mala conductibilidad (por ejemplo, agua, alcoholes, lactonas y otros) está disuelto un ionógeno (generalmente una sal de amonio o de una base orgánica). El grupo de los electrolitos de éster tiene como característica esencial, que entre el disolvente y lo disuelto no puede hacerse distinción. Los electrolitos de éster, en determinados alcances de temperatura, son líquidos monofásicos, compuestos de alcoholes y ácidos polivalentes, que han reaccionado hasta un equilibrio. Al utilizar simultáneamente un formador de cationes, por ejemplo, amoniaco, estos líquidos son conductores, porque se forman sales de ácidos de éster. Como representantes típicos de los electrolitos de éster son conocidas mezclas parcialmente esterificadas de ácido bórico y glicol, en lo que como formador de cationes, que influyen en la conductibilidad de estas mezclas, generalmente se grega amoniaco. En lugar de glicol (etilen -



= 38

1 glicol) también pueden utilizarse otros alcoholes polivalentes, por ejemplo, glicerina, o los alcoholes hexavalentes manito y sorbito. Según es conocido se utilizan también
5 mezclas de tales alcoholes para la introducción de los grupos alcohólicos de hidroxilo en electrolitos de éster.

Si se elige ácido bórico - $B(OH)_3$ - y glicol como materiales de partida para un electrolito de éster, al mismo tiempo también como "componentes" para se descripción, entonces (con $> 1,5$ mol de glicol por mol de ácido bórico) con
10 total esterificación, pueden extraerse hasta 3 moles de agua, por ejemplo, por cocción del material inicial o por procedimientos de circulación con n-butanol como material auxiliar. En una extracción de menos de 3 moles de agua por mol de
15 ácido bórico existe en el electrolito terminado un equilibrio químico entre numerosos productos, no conocidos individualmente, de reacciones de esterificación más o menos amplias. Los materiales de partida (el ácido bórico trivalente y los alcoholes polivalentes) dan por resultado una pluralidad de
20 productos de esterificación, que además son capaces de la formación de sales, por ejemplo, con amoníaco, potasio o sodio. Pertenece a los productos de esterificación, como ulterior partícipe en el equilibrio de esterificación, además agua; su concentración en la mezcla de equilibrio tampoco
25 es conocida; sin embargo, la presión de vapor agua, fácil de medir, de una mezcla de equilibrio, es una medida indirecta para la concentración de agua.

Para la práctica de la fabricación de condensadores de electrolito es suficiente una caracterización todavía



1 más sencilla de las mezclas de equilibrio, es decir la indi-
cación de las cantidades de materia introducidas en el pro-
cedimiento de fabricación y de las cantidades de agua aquí
5 separadas o también todavía agregadas especialmente (canti-
dades de agua calculadas de modo negativo, respectivamente
positivo); estas últimas actúan en la mayoría de los casos
aumentando la conductibilidad. El hecho de que se trata de
mezclas de equilibrio, garantiza amplia posibilidad de libre
10 elección para los materiales de partida, si sólo se conserva
el deseado balance estequiométrico.

Las ventajas de los aquí descritos electrolitos
de glicol-borato de amonio son suficientemente conocidas
por la bibliografía y las experiencias prácticas; son éstas,
15 elevada permanencia de las propiedades de los condensadores,
entre ellas incluso buenas propiedades de temperatura baja
hasta descender a -90°C , posibilidad de utilización de tales
condensadores a temperaturas hasta $+85^{\circ}\text{C}$, buena conducta res-
pecto a los electrodos (impedimento de corrosión) y buena
20 conducta de corriente residual.

En la fabricación de condensadores con un electro-
lito de éster del tipo arriba descrito, sin embargo, se ma-
nifiestan dificultades, que conciernen, tanto a la fabrica-
ción misma, como a la manipulación del electrolito. Para
25 la fabricación de los condensadores, según es conocido, se
requiere impregnar con el electrolito los rollos de conden-
sador, compuestos del ánodo de aluminio con la capa de óxido
de aluminio, situada sobre el mismo, y actuante como dieléct-
trico, al lado de un cátodo, y material de fibra como capa

30

103



1
5
10
15
20
25
30

intermedia. Usualmente el procedimiento de impregnación se efectúa a temperaturas de 70 a 100°C; en la mayoría de los casos ésto se efectúa mediante aplicación de vacío. Las instalaciones de impregnación tienen que abrirse en ello, el electrolito tiene que ser rellenado y además otras operaciones semejantes más. Como en todas estas operaciones, por razón de las altas temperaturas necesarias para ello, la presión de vapor del electrolito es alta, ya no se garantiza la uniformidad del electrolito. Especialmente por pérdida de agua, pero también por pérdida de amoníaco, se manifiesta una variación de la composición del electrolito. Por estas razones, en la técnica de fabricación de condensadores de electrolito del tipo arriba descrito, es usual y está introducido fijamente, que los electrolitos, para la conservación de la deseada composición tengan que "recocerse" frecuentemente, en lo que se complementan pérdidas de agua y amoníaco y de nuevo se disuelven productos de cristalización eventualmente formados.

Tanto la impregnación de los condensadores a las mencionadas altas temperaturas, como también el necesario recocido de los electrolitos significan una dificultad en la fabricación, un aumento de los costes de fabricación y eventualmente también el cupo de desperdicio. Sin embargo, para las actuales hojas de aluminio, hechas muy ásperas (es decir representando sistemas capilares) para condensadores de electrolito; las mencionadas altas temperaturas de impregnación se consideran ineludibles, porque a temperaturas más bajas crece fuertemente la viscosidad de los electrolitos.

3 SET. 1963

- 5.-

1 tos (por ejemplo, a temperatura ambiente aumenta de quinien-
tas a cuatro mil veces la viscosidad de agua), lo que natu-
ralmente tiene que retardar el proceso de impregnación.
5 Entre tanto, cálculos establecidos especialmente sobre el
proceso de impregnación en sistemas de poros de modelo, así
como también mediciones del tiempo mínimo de impregnación
en rollos de condensadores, dieron por resultado que, en
10 la muy usada impregnación al vacío, podían observarse tiem-
pos soportables de impregnación también con electrolitos de
viscosidad más alta que la ahora usual. Tales trabajos pre-
vios hicieron producirse la cuestión de si el descenso de
temperatura, aparentemente permisible según viscosidad y
15 tiempo de impregnación, puede realizarse en el proceso de
impregnación y con ello el ahorro simultáneo de los costes
de recocción.

En las composiciones hasta ahora conocidas, extre-
madamente numerosas, de electrolitos de glicol-borato de am-
nio, no puede rebajarse la temperatura, porque entonces se
20 produce cristalización del electrolito. Las composiciones
de electrolito hasta ahora existentes, en efecto, eran de
tal modo, que se trataba en la mayoría de los casos, a tem-
peraturas por debajo de 70°C, de soluciones supersaturadas.
De aquí resulta la imposibilidad de hacer funcionar una ins-
25 talación impregnadora por los condensadores de electrolito,
aquí considerados, de una manera tan barata como para conden-
sadores de aceite, es decir, sólo complementando el medio
impregnador consumido; ya que se produce para las distintas
partículas del medio impregnador una dispersión de los tiem-

30



1
5
10
15
20
25
30

pos de permanencia hasta el consumo, es decir que tampoco puede evitarse, en los prolongados tiempos de permanencia, también existentes, una eventual generación de gérmenes de cristales, es decir, una supresión de la supersaturación, esto es, finalmente una rápida progresión del proceso de cristalización también en el electrolito recientemente relleno. Pronto está en suspensión en el electrolito tanta arenilla de cristal, que en el proceso de impregnación se acumula formando una "torta de filtro" sobre las caras frontales del rollo y entonces dificulta el remachado o la soldadura de las tiras de conexión. Además, por formación de cristales se modifica la composición de la lejía madre residual (frente al electrolito de partida).

Precisamente en el caso de los más utilizados electrolitos de glicol-borato de amonio se trata de buscar, con todas las prescripciones de temperatura imaginables, inútilmente un compromiso, por una parte, de evitar en lo posible por descenso de temperatura las pérdidas de evaporación y, por otra parte, por aumento de temperatura, evitar en lo posible la formación de cristales. Por consiguiente, una explotación económica (sin recocción de los electrolitos) sólo puede alcanzarse con electrolitos, que permanezcan libres de cristales.

Además de la hasta ahora tratada cristalización de electrolitos supersaturados de glicol-borato de amonio "de sí misma", en la fabricación todavía existe un segundo proceso formador de cristales. Cuando de mayores apilamientos o montones de rollos de condensadores, recién ababados



1 de impregnar, se deja salir el electrolito usualmente calien
te, entonces los rollos exteriores naturalmente se enfrían
más rápidamente que los rollos interiores; el vapor, que sa-
le de estos últimos, predominantemente vapor de agua, se
5 condensa sobre los rollos exteriores más rápidamente enfria-
dos, y esto preferentemente sobre las tiras de conexión si-
tuadas libres, ya que éstas se enfrían con especial rapidez.
Sobre tales tiras de conexión se descompone la capa pendien-
te de electrolito con relativa mucha agua de condensación
10 mediante formación de cristales; aunque éstos tienen otra
composición que los productos de cristalización anteriormen-
te tratados de las soluciones supersaturadas, sin embargo, se
produce de nuevo un trastorno al remachar o soldar las tiras
de conexión.

15 También esta clase de trastornos se alivia o su-
prime, cuando hay disponibles electrolitos utilizables a
temperatura más baja (temperatura ambiente) ya que entonces
las presiones de vapor y las diferencias de temperatura exis-
tentes son menores de lo que era el caso hasta ahora.

20 Por lo tanto, el invento tiene como base el si-
guiente problema:

Debe indicarse un electrolito, que en la fabrica-
ción de condensadores de electrolito con electrodos de alu-
minio, para un alcance usual de temperatura de -20°C hasta
25 alrededor de $+85^{\circ}\text{C}$, con los datos característicos usuales
del condensador (capacidad, tensión de funcionamiento, fac-
tor de pérdida, corriente residual) garantice la ventaja de
que no necesite ser recocado. El "evitar el recocado" sig-

30



-3

1
5
10
15
20
25
30

nifica en la presente relación, que el electrolito, frente a las temperaturas que han llegado a utilizarse hasta ahora, tiene que ser elaborable a temperaturas desusadamente bajas (20 a 40°C); en este alcance de temperatura la pérdida de agua del electrolito, en efecto, es pequeña, es decir que la conductibilidad del electrolito permanece dentro del alcance debido (fijado según el tipo del condensador). Para poder elaborar un electrolito a estas temperaturas desusadamente bajas, el electrolito tiene que permanecer libre de cristales en este alcance de temperatura y esto a través de tiempos prolongados (semanas y meses); tampoco debe manifestarse ninguna cristalización en las fases de trabajo constantemente repetidas, como transvase del electrolito en las calderas de impregnación, impregnación de los rollos de condensador, relleno y goteo del electrolito.

Para resolver este problema el electrolito, representado como mezcla esterificada de ácido bórico, glicol y álcali, respectivamente amoniaco y eventualmente agua adicional, se caracteriza según el invento por las siguientes proporciones de cantidad de los componentes, por cada mol de ácido bórico:

- Glicol 1,0 a 3,5 moles
- Amoniaco 0,0 a 0,35 moles
- Sodio 0,03 a 0,25 moles (menos una cantidad equivalente de H₂)
- Sorbito y/o manito 0,04 a 0,35 moles
- Agua -1,2 a +3,0 moles.

Ahora debe indicarse de nuevo que en el electrolito



1
5
10
15
20
25
30

acabado se establece un equilibrio entre las materias de partida, de tal modo que, al lado de composiciones de éster, también están presentes compuestos parcialmente esterificados (posiblemente incluso materiales de partida) y agua. Sin embargo, la indicación de las proporciones de cantidad de los "componentes", que acaban de enumerarse, es una caracterización unívoca del electrolito; el componente amoniacal apenas está presente en el electrolito como amoniacal libre, como demuestra la presión parcial, respectivamente el olor, que casi faltan. El componente amoniacal puede utilizarse como material de partida; sin embargo, el mismo igualmente podría introducirse como material de partida con un borato de amonio.

Para la descripción de los electrolitos de glicol-borato de amonio sirve usualmente la composición de los componentes, ácido bórico, glicol, agua y amoniacal; en esto debe introducirse negativamente la cantidad del componente agua, cuando todavía deba separarse agua de una agrupación de los restantes componentes, para obtener el electrolito acabado ("cocción de separación de agua de esterificación"). Para los electrolitos según el invento se suponen elegidos como componentes adicionales, sorbitol (libre de agua) y sodio puro (metálico). Esta última elección corresponde a una fabricación supuesta de electrolito, dejando disolver sodio en la agrupación de los restantes componentes; el hidrógeno producido, como escapa del sistema, correctamente debe enumerarse también como componentes, y esto con cantidad negativa, acoplado estequiométricamente con la cantidad de so-



1 dio. (En el sentido de la teoría de las fases, sodio es un
componente "independiente", mientras que hidrógeno es un com-
ponente "dependiente"). Si se quisiera elegir de otro modo
5 y complementar la usual asociación de los componentes, por
ejemplo, con óxido de sodio o hidróxido de sodio, se modifica-
ría el acostumbrado significado de las cantidades a indi-
car adicionalmente del componente agua, porque entonces par-
ticiparía agua de neutralización (lo que no es el caso de
10 los electrolitos con amoníaco como único formador de catio-
nes).

La palabra "componente" se utiliza aquí en el sen-
tido de la teoría de las fases; por lo tanto, la elección
de componentes para la descripción del electrolito es inde-
pendiente de la elección de las primeras materias para la
15 fabricación del electrolito. Como es conocido, existe la
libertad de la elección de componentes y de primeras mate-
rias, porque las propiedades de los electrolitos de borato
están bien definidas por rápida estabilización de los equi-
librios de esterificación y de iones (presuponiendo solucio-
20 nes claras; por el contrario, el lento establecimiento de
los equilibrios de cristalización puede ocasionar una depen-
dencia circunstancialmente molesta de las propiedades del
electrolito respecto a los antecedentes).

25 Para la introducción del sodio en una agrupación
inicial de electrolito entran en elección más estrecha, bó-
rax o bórax deshidratado, carbonato sódico y, ante todo,
hidróxido sódico o solución de hidróxido sódico, finalmente
también fosfatos de sodio, cuando los electrolitos de glicol



1 -borato deban contener fosfato adicionalmente,

5 El sorbito es adecuado en todas las formas comerciales para las agrupaciones iniciales de electrolito: Libre de agua o como hidrato o como jarabe (solución de 50 a 70%), en lo que en todo caso tiene que estar garantizado el grado de pureza para "utilización en condensadores de electrolito". Después de efectuada la elección de las primeras materias por sencillos cálculos estequiométricos, resultantes de la descripción convenida del electrolito.

10 Los electrolitos según el invento, a las temperaturas de elaboración, son soluciones insaturadas de los compuestos resultantes de los componentes en su propia lejía madre. Por lo tanto, a las temperaturas de elaboración ya no pueden producirse cristales.

15 Los electrolitos según el invento tienen la peculiaridad de ponerse de color castaño al mantenerse calientes, ya que esto es norma general para electrolitos de glicol-borato de amonio, cuando contienen adiciones de sorbito. (El manito, máximamente utilizado de modo técnico, da la coloración castaña sólo a modo de indicativo). Aunque de tales electrolitos convertidos al color castaño no se conocen inconvenientes en el condensador, sin embargo, se tratará de trabajar para obtener un color lo más claro posible de los electrolitos (por lo menos en la época de la venta). Hablando prácticamente, se evitará cocer una agrupación inicial de electrolito, que contenga, además de ácido bórico, glicol y amoniaco, todavía sorbito. El modo de elaboración de buenos resultados para electrolitos, conteniendo manito, con -



1
5
10
15
20
25
30

sistente en agregar el manito (industrialmente libre de agua) sólo después de la cocción y de disolverle después de ella, también es aplicable en el caso de sorbito libre de agua; si se utiliza el sorbito en forma de hidrato de sorbito cristalizado, entonces "tiene que quitarse previamente", durante el proceso de cocción, el agua de hidrato añadida simultáneamente.

El sorbito en la forma más favorable en su precio y en su manipulación, que es la solución a modo de jarabe, requiere medidas especiales en la preparación del electrolito: Tal solución de sorbito contiene aproximadamente de 4 a 5 moles de agua por mol de sorbito y el quitar previamente en el proceso de cocción cantidades tan grandes de agua introducidas simultáneamente, daría por resultado, en circunstancias, productos de cocción demasiado viscosamente fluidos, como grado previo de electrolito. En tales casos, se deja participar el sorbito en el proceso de cocción, pero entonces se agrega el amoníaco sólo después de la cocción, preferentemente en forma de una solución glicólica o de un electrolito rico en amoníaco de glicol-borato de amonio. Por lo tanto, se obtiene aquí el grado previo del electrolito por cocción de una mezcla correspondientemente calculada de las primeras materias, ácido bórico, glicol y jarabe de sorbito. Ya la aceptación de, por ejemplo, 0,1 mol de NH_3 por mol de H_3BO_3 daría coloración amarilla en la cocción del grado previo del electrolito. Sorprendentemente, sin embargo, la primera materia, lejía sódica, puede estar presente en este proceso de cocción: El grado previo de electrolito



1 con contenido de sodio se produce incoloro y permanece ventajosamente también libre de cristales bajando hasta temperatura más profunda, que el correspondiente grado previo de electrolito sin contenido de formadores de cationes; esto
5 facilita la final mezcla por agitación de solución glicólica de amoniaco. La preparación del grado previo de electrolito con lejía sódica, por lo tanto, es la elaboración preferida; solamente deberá cuidarse que la lejía sódica tiene que estar amortiguada por disolución del ácido bórico, antes de
10 añadirse al recipiente de cocción glicol y (adecuadamente por último) el sorbito, respectivamente el jarabe de sorbito.

Un electrolito según el invento, terminado de preparar, debe garantizar las ventajas que se trataba de alcanzar; por lo tanto, el mismo debería ser elaborable, por ejemplo, a temperatura de impregnación rebajada a 40°C, sin precipitar cristales. Hasta ahora no ha sido posible indudablemente el examinar esto previamente en el laboratorio, si esto se verifica: Los electrolitos aquí considerados de un sistema de seis materias, todavía favorecidos por fluidez
15 viscosa, como productos de cristalización, no siempre dan por resultado las clases estables de cristales, sino, en circunstancias, dan clases de cristales primeramente monoes
20 tables. (Esto corresponde a la regla de escalonamiento según Ostwald). En prolongados tiempos de permanencia y de
25 agitación, sin embargo, es decir en la utilización industrial del electrolito, pueden formarse paulatinamente clases estables de cristales, después como gérmenes pueden generar una recristalización y por ello pueden indicar la tempera -



1 tura de "liquidus"; en efecto, en equilibrios de solución
con clases estables de cristales están a máxima altura las
temperaturas de "liquidus".

5 El que son importantes tales procesos posibles
según la teoría de las fases se demuestra, por ejemplo, por
los resultados de las mediciones para los respectivos prime
ros electrolitos según el invento de las tablas A y B que
seguirán más abajo. Las pruebas de electrolito, soldadas
10 dentro de ampollas de vidrio, se volvieron turbias durante
un tiempo de espera de dos días por precipitación de crista
litos (temperatura ambiente, constantes sacudidas). Para
la medida se colocaron las ampollas en agua termostática
con temperatura creciente horariamente como máximo por 5
15 grados, de nuevo con constante sacudimiento. Las tempera
turas, a las que los electrolitos se hicieron totalmente
claros, están en la tabla siguiente con la indicación de "2
días". Seguidamente las ampollas estuvieron durante 11 días
a temperatura ambiente (sin sacudidas) en lo que de nuevo se
20 precipitaron cristallitos; después de ello se efectuó repeti
ción de ensayo: 2 días de sacudidas a temperatura ambiente
y continuación de sacudidas bajo agua de termostato. Las
temperaturas esta vez medidas, anotadas bajo "11 + 2 días",
son notablemente más altas que las precedentes.

25 Temperaturas de "liquidus" de pruebas de electro
lito:

Dependencia de los valores de medición del trata
miento previo de pruebas

(véase texto)



1	Designación del electrolito	A _{nS}		B _{nS}	
5	Tiempo de espera precedente a la medición para el ajuste de un equilibrio de cristalización a temperatura ambiente.	2	11 + 2	2	11 + 2 días
	Valor de medición para la temperatura de "liquidus"	45	62	35	55° C.

10

A consecuencia de esta tabla, tales ensayos de laboratorio, aún cuando fueron repetidos varias veces, dejan pendientes dudas, de si ya se había producido la clase estable de cristales; en todo caso, en las siguientes ta-

15 blas en cada caso sólo está anotada la máxima temperatura observada de "liquidus" para la caracterización de un electrolito.

Ejemplos de electrolitos según el invento:

20

Para condensadores de electrolito se eligen los electrolitos de glicol-borato con composición adaptada según las tensiones de funcionamiento. Usualmente se prefiere para condensadores de alto voltaje (por encima de 110 V) hoy día, electrolitos con participaciones de glicol de aproximadamente 1,0 a 1,4 moles de glicol por mol de ácido bórico. Como ejemplo típico se ha indicado en la Tabla A, el electrolito A.

25

sigue la Tabla A

30

-3 SET.



1

Tabla A

Conducta de cristalización de electrolitos de alto-voltaje con 1,2 moles de glicol/ mol H_3BO_3 y conteniendo total constante de formadores de cationes.

5

A	A_{nS}	A_{NS}	A_n	A_N	A_S
H_3BO_3 1	1	1	1	1	1 Mol
Glicol 1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2 "
H_2O ± 0	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0 "
Sorbito	0,15	0,15			0,15 "
NH_3 0,18	0,12	0,08	0,12	0,08	0,18 "
Na	0,06	0,10	0,06	0,10	"
H_2	0,03	-0,05	-0,03	-0,05	"
Temperatura de liquidus					
90 aproximadamente	62	47	75	62	68° C
Conductibilidad a 30° C					
2,0	0,99	0,84	1,6	1,4	1,3 mS/cm

10

15

20

25

30

El electrolito usual A, que recién preparado es una solución clara, se solidifica a temperatura ambiente paulatinamente, formando una pasta de cristalitas con lejía madre parcialmente absorbida, parcialmente todavía sobrante. (Esta última tiene, a 30° C, medida independientemente, en el caso considerado casi la misma conductibilidad, que el



1 electrolito original A claramente infra-refrigerado a 30°C).
Para que justo se derrita totalmente la pasta se necesita
aumento de temperatura a 90°C (presuponiendo tiempo de agi-
tación suficientemente prolongado); este electrolito, por lo
5 tanto, industrialmente sólo puede elaborarse por encima de
90°C si debe garantizarse constante libertad de cristales.

Para comparación con el electrolito A usual contie-
ne la tabla A, dos electrolitos según el invento con las re-
ferencias A_{NS} y A_{NS} : La adición de sorbito y la sustitución
10 parcial de amoniaco por sodio (con contenido total constante
de estos componentes, formadores de cationes) da por resulta-
do descenso de la temperatura de liquidus desde 90°C a 62,
respectivamente a 47°C; el correspondiente descenso de las
presiones de vapor de agua, hace tangibles las ventajas,
15 que se trataban de obtener.

Como contraejemplos contiene la tabla también elec-
trolitos no correspondientes al invento: Los electrolitos
de ensayo A_N y A_N , que contienen solo sodio, pero no contie-
nen ningún sorbito, tienen más elevadas temperaturas de en-
20 comparación con los electrolitos comparables A_{NS} y A_{NS} ;
igualmente el electrolito A_S que contiene sólo sorbito
(pero ningún sodio). Correspondientes ensayos con electro-
litos de alto voltaje, más ricos en glicol, están reunidos
en la tabla B:

25 T a b l a B:

Conducta de cristalización de electrolitos de alto
voltaje con 1,4 moles de Glicol/Mol H_3BO_3 y constante conte-
nido de bases.

30

1
5
10
15
20
25
30

	B	B _{nS}	B _{NS}	B _n	B _N	B _S	B _{nM}	B _M
H ₃ BO ₃	1	1	1	1	1	1	1	1 Mol
Glicol	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4 "
H ₂ O	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2 "
Sorbito	0,15	0,15	0,15			0,15		"
Manito							0,15	0,15 "
NH ₃	0,18	0,12	0,08	0,12	0,08	0,18	0,12	0,18 "
Na		0,06	0,10	0,06	0,10		0,06	"
H ₂		-0,03	-0,05	-0,03	-0,05		-0,03	
Temperatura de liquidus aproximada	80	55	42	68	50	75	38	48° C
Conductibilidad a 30°C.	2,5	1,2	1,1	2,0	1,7	1,5	1,3	1,6mS/cm

El más elevado contenido de glicol da por resultado temperaturas de liquidus todavía más bajas que la tabla A, tanto en el electrolito B usual, como también en los electrolitos modificados según el invento B_{nS} y B_{NS}. De nuevo demuestran ser desfavorables los electrolitos de comparación (B_n, B_N y B_S) no modificados según el invento.

Si se exigen temperaturas todavía más bajas que las que son alcanzables con los electrolitos conteniendo sorbito



1 de la Tabla B, esto exige otros compromisos entre temperatu
ra de liquidus, por una parte, conductibilidad y otras pro-
piedades eléctricas, por otra parte. Las posibilidades por
5 variación de la composición pueden observarse en el adjunto
diagrama.

Este diagrama reproduce las temperaturas de liqui-
dus (indicaciones numéricas en °C) y las conductibilidades
(ordenada en mS/cm para 30°C) de electrolitos de glicol-bo-
10 rato (a 1 mol de H_3BO_3 siempre corresponde 1,4 mol de gli-
col) con adiciones de agua (eventualmente 0,2 mol) y/o sor-
bitito (eventualmente 0,15 mol), representado como función de
las contribuciones de NH_3 y Na (abscisa) respecto a la suma
constante (0,18 mol) de estos componentes, formadores de ca-
15 tiones.

Partiendo del electrolito, descrito por el punto
individual P, sin aditivos, se llega por adición de agua,
a conductibilidad y temperatura de liquidus aumentadas (cur-
va 1), por adición de sorbitito, a conductibilidad y tempera-
20 tura de liquidus disminuidas (curva 2), finalmente por simu-
ltánea adición de agua y sorbitito, a conductibilidad y tempe-
ratura de liquidus menos profundamente rebajadas (curva 3).
A lo largo de cada curva aumentan la conductibilidad y la
temperatura de liquidus con creciente contribución del amo-
niaco a la suma, mantenida constante, de amoniaco y sodio.

25 A este diagrama, válido para electrolitos de gli-
col-borato, con constante 1,4 mol de glicol por mol de ácido
bórico, corresponde de manera sorprendente también el dia-
grama (aquí no incluido) para electrolitos, por otra parte



-3 SET-

- 20.-

1 iguales, con sólo 1,2 moles de glicol por mol de ácido bórico; las conductibilidades casi no varían en este alcance de
5 los contenidos de glicol (sólo por \pm aproximadamente 0,05 mS/cm), pero ciertamente aumentan las temperaturas de líquidos, y esto por 5 hasta 17 grados. Aunque esto es desfavorable para el mantenimiento libre de cristales; pero a cambio mejora, como es conocido, la disminución del contenido de glicol, la capacidad de formación. Como además está disponible la variación del contenido total de amoníaco y sodio, por lo tanto, queda suficiente espacio para la busca de compromisos satisfactorios entre las exigencias de electrolitos según el invento.

15 Para condensadores de bajo voltaje se eleva la conductibilidad de los electrolitos de glicol-borato, por ejemplo, de 3 a 5 mS/cm (30°C), aumentando las participaciones de glicol y agua. La acción fomentadora de cristalización de la última, sin embargo, no se compensa suficientemente por el glicol; esto se demuestra por el electrolito C muy utilizado industrialmente, de la tabla C.

20 Conducta de cristalización de electrolitos de bajo voltaje con 1,8 moles de Glicol/mol de H_3BO_3 y constante contenido de bases:

25 s i g u e l a T a b l a

30



1

	C	C _{nS}	C _{NS}	C _n	C _N	C _K	C _S	
	H ₃ BO ₃ 1	1	1	1	1	1	1	Mol
5	Glicol 1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	"
	H ₂ O + 2	+2	+ 2	+ 2	+2	+ 2	+ 2	"
	Sorbito	0,2	0,15				0,2	"
	NH ₃ 0,18	0,14	0,12	0,14	0,10	0,10	0,18	"
	Na	0,04	0,06	0,04	0,08			"
10	K					0,08		"
	H ₂	-0,02	-0,03	-0,02	-0,04	-0,04		"
15	Temperatura de liquidus aproximadamente 72	39	39	63	62	85	42	°C
	Conductividad a 30°C:	5,2	2,8	3,1	4,8	4,3	3,7 ⁺)	3,1 mS/cm

20

+)medido parcialmente cristalizado, no como en otros casos en solución clara infra-refrigerada.

25

El electrolito usual C, aunque permanece finamente fluido a temperatura ambiente y sólo precipita poca masa de cristales, sin embargo, la participación de cristal entra en solución solo a la temperatura de liquidus incómodamente alta de 72°C. Para solucionar esto, es de nuevo eficaz el procedimiento según el invento. Ya con menores participaciones de sodio se consigue una temperatura más baja de liquidus

30



1 (39°C para los electrolitos C_{nS} y C_{NS}) que lo que pudo indi-
carse en las tablas A y B para electrolitos de alto volta-
je conteniendo sorbito. De los electrolitos de comparación
5 no correspondientes al invento, los que sólo contienen so-
dio (C_n y C_N) tienen la temperatura de liquidus considera-
blemente más alta de 62°C; por el contrario, el electrolito
de comparación C_S sólo conteniendo sorbito, aunque tiene una
temperatura de liquidus casi igualmente baja (42°C) que los
10 electrolitos según el invento, sin embargo, existe el incon-
veniente en el electrolito C_S de que los cristales una vez
formados sólo son más lentamente solubles de nuevo que en
los correspondientes electrolitos C_{nS} ó C_{NS} según el inven-
to, que contienen todavía adicionalmente sodio.

15 En los aquí considerados electrolitos de bajo vol-
taje, ricos en glicol, en algunos casos la influencia de las
adiciones de sorbito y sodio según el invento no es tan ex-
presa como en el caso de los electrolitos de alto voltaje
más pobres en glicol; sus contenidos de glicol, en efecto,
20 introducen menos grupos alcohólicos de hidroxilo que los
grupos existentes de hidroxilo de ácido bórico, y por ello
los grupos de hidroxilo introducidos adicionalmente con sor-
bito se hacen notar con especial evidencia.

25 Igualmente eficaz que sorbito demuestrase el ma-
nito; por ejemplo, se indica en la tabla B el electrolito
 B_{nM} ; se iguala el mismo al correspondiente electrolito de
sorbito B_{nS} en todos los demás contenidos. Como temperatu-
ra de liquidus se ha anotado 38°C (frente a 55°C para elec-
30 trolito de sorbito). Sólo podrá decidirse por prolongados



1

5

10

15

20

25

30

buenos resultados en la explotación industrial de si el resultado más favorable para el electrolito de manito acaso se manifestase sólo pasajeramente por clases metaestables de cristales. Sin embargo, a causa del más elevado precio del manito, aquí se prefiere un correspondiente electrolito, en que sólo un tercio del sorbito está sustituido por manito. Este electrolito preferido con la conductibilidad 1,2 mS/cm(30°C) da también, según todas las mediciones hasta ahora disponibles, la temperatura de liquidus de 38°C. Posiblemente se deba este buen resultado a la modificación todavía más amplia de la composición del electrolito. Ahora podría estar favorecida la permanencia de un equilibrio meta estable o de un desequilibrio (supersaturación) tan ampliamente, que industrialmente ya no resulta notable ninguna diferencia respecto a un equilibrio estable.

Para sodio como componente de los electrolitos según el invento no se conoce ningún material equivalente de intercambio. Litio y bases orgánicas son más costosos que sodio; los metales alcalino térreos, especialmente también el magnesio, son inadecuados para electrolitos de glicol-borato a causa de acción precipitadora. El potasio más cercanamente investigado es también inadecuado; véase en la Tabla C el electrolito de ensayo C_K: El mismo da por resultado incluso aumento de la temperatura de liquidus, en comparación con los electrolitos de otro modo correspondientes, C respectivamente C_N (solo conteniendo como formadores de cationes, amoniaco, respectivamente amoniaco y sodio).

Otros electrolitos,parcialmente todavía provistos



de pequeñas adiciones de ácido fosfórico, se indican en la Tabla D. Un electrolito (D_1) especialmente rico en sorbito, electrolitos de alto voltaje (D_2 hasta D_7 clasificados según conductibilidad) y un electrolito de bajo voltaje (D_8).

Electrolitos de alto y de bajo voltaje para la comprobación en condensadores.

	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7	D_8
H_3BO_3	1	1	1	1	1	1	1	1 Mol
Glicol	1,2	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,8 "
H_2O	+ 0	-0,65	-0,3	-0,2	-0,1	±0	-0,08	+ 2 "
Sorbito	0,325	0,13	0,125	0,125	0,125	0,125	0,15	0,15 "
NH_3	0,10	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15	0,125 "
Na	0,066	0,05	0,066	0,066	0,066	0,066	0,03	0,06 "
H_2	-0,033	-0,025	-0,033	-0,033	-0,033	-0,033	-0,015	-0,03 "
H_3PO_4					0,0065		0,0075	0,008 "
Temperatura de líquidos aprox.	40	35	<30	40	40	40	40	45 ± 0
Conductibilidad a 30°C	0,59	0,57	0,81	0,97	1,0	1,1	1,2	3,1 mS/cm

1
5
10
15
20
25
30



1 Son alcances preferidos para los distintos compo-
nentes, por mol de ácido bórico, los siguientes:

Glicol	1,2 a 2,5 moles
Amoniaco	0,05 a 0,18 moles
5 Sodio	0,05 a 0,10 moles
Sorbito y/o manito	0,08 a 0,20 moles y
Agua	-9 a + 2,5 moles.

10 Además es ventajoso que los alcoholes sorbito y
manito estén presentes en la proporción molar de 2 : 1.

Los electrolitos según el invento permanecen per-
manentemente libres de cristales bajando hasta temperaturas
de + 45 ó inclusive + 20° C. El descenso de temperatura,
hacho por ello posible en la explotación de impregnación y
15 el subsiguiente descenso de la presión de vapor, ofrecen
tres ventajas:

a) En el futuro se evita la recocción de los elec-
trolitos usados, ya que se han evitado pérdidas de vapor de
agua en la manipulación y con ello pérdidas de conductibili-
20 dad.

b) En el futuro se suprime la dificultad de pue-
ta en contacto por formación de cristales sobre tiras de co-
nexión humedecidas con electrolito, ya que se evita la des-
tilación de agua, procedente de rollos recién impregnados,
25 todavía calientes hacia las tiras de conexión más rápidamen-
te enfriadas produciendo precipitación química de cristales.

c) En el futuro se suprime la formación de tiras
de impregnación. Las causas de ello todavía no están aclara-
das en todos los detalles, pero sin embargo debe hacerse re-
30 saltar esta ventaja.

= 3 SET. 13



- 26.-

1

N O T A . -

=====

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

5

1.- Mejoras en la fabricación de condensadores de electrolito con electrodos de aluminio, conteniendo un electrodo compuesto de una mezcla esterificada de ácido bórico, glicol y álcali, respectivamente amoniaco y eventualmente agua adicional, caracterizado por presentar el electrolito las siguientes proporciones de cantidad de los componentes, por mol de ácido bórico:

10

Glicol 1,0 a 3,5 moles,

Amoniaco 0,0 a 0,35 moles,

15

Sodio 0,03 a 0,25 moles (menos la cantidad equivalente de H₂),

Sorbito y/o manito 0,04 a 0,35 moles, y

Agua -1,2 a +3,0 moles.

20

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque en el electrolito la participación de glicol por mol de ácido bórico, importa de 1,2 a 2,5 moles.

25

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque la participación de amoniaco por mol de ácido bórico importa de 0,05 a 0,018 moles.

30

4.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque en el electrolito la participación de sodio por mol de ácido bórico importa 0,06 a 0,10 moles.



1
5
5.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque en el electrolito la participación de agua, por mol de ácido bórico importa de -0,9 a +2,5 moles.

6.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque en el electrolito la participación de sorbitol y/o de manitol por mol de ácido bórico importa de 0,08 a 0,15 moles.

10
7.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque en el electrolito sorbitol y manitol está presente en la proporción molar de 2 : 1.

15
8.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,2 moles, agua \pm 0 mol, sorbitol 0,15 moles, amoníaco 0,12 moles, sodio 0,06 moles, hidrógeno - 0,03 moles.

20
9.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizados por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,2 moles, agua \pm 0 mol, sorbitol 0,15 moles, amoníaco 0,08 moles, sodio 0,10 moles, hidrógeno -0,05 moles.

25
30
10.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,4 moles, agua + 0,2 moles, sorbitol 0,15 moles, amoníaco 0,12 moles, sodio 0,06 moles, hidrógeno -0,03 moles.



1
5
11.- Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,4 moles, agua + 0,2 moles, sorbitol 0,15 moles, amoniacol 0,08 moles, sodio 0,10 moles, hidrógeno - 0,05 moles.

10
12.- Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,4 moles, agua + 0,2 moles, manitol 0,15 moles, amoniacol 0,12 moles, sodio 0,06 moles, hidrógeno -0,03 moles.

15
13.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,8 moles, agua + 2 moles, sorbitol 0,2 moles, amoniacol 0,14 moles, sodio 0,04 moles, hidrógeno - 0,02 moles.

20
14.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,8 moles, agua + 2 moles, sorbitol 0,15 moles, amoniacol 0,12 moles, sodio 0,06 moles, hidrógeno - 0,03 moles.

25
30
15.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,2 moles, agua + 0 mol, sorbitol 0,325 moles, amoniacol 0,10, moles, sodio 0,066 moles, hidrógeno - 0,033 moles.

- 3 SET. 1968



- 29.-

1
5
16.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,4 moles, agua - 0,65 moles, sorbitol 0,13 moles, amoniac 0,11 moles, sodio 0,05 moles, hidrógeno - 0,025 moles.

10
17.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,4 moles, agua - 0,3 moles, sorbitol 0,125 moles, amoniac 0,10 moles, sodio 0,066 moles, hidrógeno - 0,033 moles.

15
18.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes, 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,4 moles, agua - 0,2 moles, sorbitol 0,125 moles, amoniac 0,10 moles, sodio 0,066 moles, hidrógeno 0,033 moles.

20
19.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,4 moles, agua - 0,1 moles, sorbitol 0,125 moles, amoniac 0,1 moles, sodio 0,066 moles, hidrógeno - 0,033 moles, y ácido fosfórico 0,0065 moles.

25
30
20.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,4 moles, agua \pm 0 mol, sorbitol 0,125 moles, amoniac 0,10 moles, sodio 0,066 moles, hidrógeno - 0,033 moles.

- 3 SET



- 30.-

1
5
10
15
20
25
30

21.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,4 moles, agua -0,08, sorbito 0,15 moles, amoniaco 0,15 moles, sodio 0,03 moles, hidrógeno - 0,015 moles y ácido fosfórico 0,0075 moles.

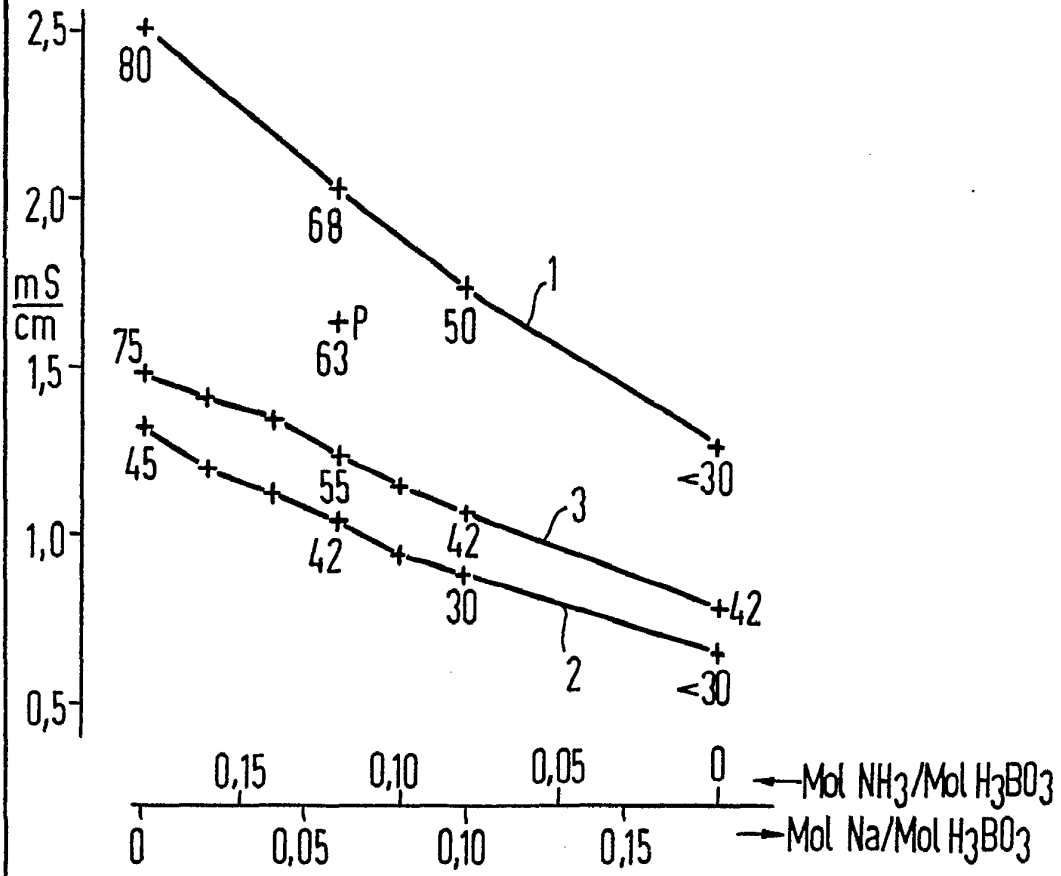
22.- Mejoras según una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas por presentar el electrolito la siguiente composición: Acido bórico 1 mol, glicol 1,8 moles, agua + 2 moles, sorbito 0,15 moles, amoniaco 0,125 moles, sodio 0,06 moles, hidrógeno - 0,03 moles y ácido fosfórico 0,008 moles.

23. Mejoras en la fabricación de condensadores de electrolito con electrodos de aluminio.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de treinta hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a - 3 SET. 1968

R.F.
CARLOS ROEMER
[Handwritten signature]



ESCALA VARIABLE
LOS ROEB