

373605

373605

P.- 43.340

8263/st  
(Div.)

17 NOV. 1969



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA	1969
CLASIFICACION	
CLASE	H-01
SUBCLASE	m

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ACCUMULATORENFABRIK SONNENSCHNEIN G.m.b.H.

entidad / ~~nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Büdingen/Oberhessen, República Federal  
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN ACUMULADOR DE  
PLOMO"

(Clase Internacional H01m)

14.11.69



El invento se refiere a un procedimiento de fabricación de un acumulador de plomo con duración de vida mejorada y mejor comportamiento capacitivo en funcionamiento cíclico.

5           En acumuladores de plomo, cuyas placas positivas están constituidas por una rejilla metálica y una masa activa consistente sustancialmente en  $PbO_2$ , se emplean preferiblemente para la fabricación de las rejillas de electrodo de las placas, aleaciones de plomo, que contengan antimonio como componente sustancial de aleación, hallándose el contenido en antimonio en la mayoría de los casos entre 5 y 12%. Placas positivas con una rejilla de electrodo de tal aleación de plomo y antimonio, que eventualmente aún puede contener como otros componentes de aleación arsénico, cobre, plata, estaño, etc, poseen en el funcionamiento cíclico, es decir, con descargas y cargas en continua sucesión, una duración reconocidamente buena.

20           Desde hace mucho tiempo se han hecho ya intentos de excluir completamente el antimonio en la fabricación de acumuladores de plomo, porque el antimonio es bastante caro en comparación con el plomo y porque la autodescarga del acumulador es notable cuando se emplean rejillas de electrodo que contengan antimonio. A la introducción general de acumuladores de plomo, cuyas rejillas de electrodo consistan en plomo libre de antimonio, se oponía hasta ahora el que las placas positivas de éstos presentan una duración de vida muy defectuosa en el funcionamiento cíclico. La masa activa de las placas positivas pierde muy rápidamente su coherencia en el transcurso del funcio-



namiento cíclico. Con ello pierde crecientemente su capacidad de acumular energía eléctrica o de volver a ceder la energía acumulada, es decir, la capacidad del acumulador de plomo se hace cada vez menor. También ya es conocido contrarrestar estos fenómenos de descomposición por el hecho de que se dispongan las placas positivas en unas bolsas compuestas de un velo de fibra de vidrio o de un tejido de material sintético. Pero con ello sólo se impide un arrastre de lodos de la masa positiva, mas no se evitan eficazmente los fenómenos de descomposición.

También ya es conocido el añadir ácido fosfórico a los electrolitos de acumuladores de plomo. Mediante la adición de ácido fosfórico inicialmente se pretendía impedir la nociva sulfatación en acumuladores de plomo con rejillas de electrodo de aleaciones de plomo y antimonio. Por la adición de ácido fosfórico se observa además una mejor solidificación de la masa positiva y con ello una disminución de su sedimentación durante el funcionamiento cíclico, así como una reducción del ataque de corrosión sobre el armazón de rejilla o los conductores de salida de corriente, con lo que en total se pudo lograr un incremento de la duración de vida de los acumuladores.

El ácido fosfórico se llevó hasta ahora por distintos caminos al electrolito. Por ejemplo se añadió en la forma de una de sus sales en estado seco a los óxidos de plomo empleados para el llenado de placas de tubitos, o en estado líquido, a la mezcla de pastas de plomo, que se utiliza para el relleno de las placas de rejilla positivas. Otro procedimiento consiste en sumergir durante tiempo prolongado en un ácido sulfúrico con fuerte conte-



nido en fósforo, los electrodos positivos fabricados según los procedimientos usuales, antes de su formación.

Pero también es posible añadir directamente el ácido fosfórico a los electrolitos empleados para el funcionamiento

5 del acumulador. Pero los acumuladores de plomo hasta ahora conocidos con un electrolito con contenido en ácido fosfórico demuestran en el funcionamiento cíclico un comportamiento capacitivo no satisfactorio y una duración de vida no satisfactoria. A saber, en el funcionamiento cíclico, después de un corto crecimiento inicial de la capacidad se manifiesta una fuerte disminución de capacidad durante las primeras diez descargas. La disminución de capacidad se halla en relación directa con la cantidad de ácido fosfórico añadido. Con adiciones de ácido fosfórico escasas no es tan acusada la disminución de capacidad, mientras que con adiciones mayores de ácido fosfórico la capacidad puede retroceder hasta el 50% de la capacidad inicial.

10 También se conocen ya acumuladores que contienen un electrolito con propiedades tixotrópicas, es decir, un electrolito llevado al estado tixotrópico por la adición de óxidos no solubles, por ejemplo de ácido silícico u óxido de aluminio, de distribución extraordinariamente fina. En este caso están rodeados los electrodos de un velo o tejido de fibras de vidrio o de otras fibras adecuadas estables ante los ácidos. El velo o tejido adosado contra el electrodo mantiene por una parte el electrolito gelificado en las proximidades de las placas y, en razón de su acción de mecha, reparte las partes líquidas del electrolito uniformemente sobre toda la superficie de las pla-



cas y favorece así el paso de corriente y la difusión, puesto que los poros de la masa activa están llenos de electrolito libre de gel de libre movimiento.

5 El objeto del invento lo constituye ahora la fabricación de un acumulador de plomo, que esté caracterizado por la combinación de las siguientes características en sí conocidas.

10 1ª.- Las rejillas de los electrodos consisten en plomo fino, plomo endurecido por dispersión o una aleación de plomo sin antimonio.

2ª.- Cada electrodo está rodeado de un velo o tejido.

3ª.- El electrolito consiste en ácido sulfúrico, al que se han añadido de 20 a 35 gr/l de ácido fosfórico, y

15 4ª.- El electrolito se ha tixotropizado por la adición de material formador de gel.

20 En el acumulador según el invento, de modo no esperado, no decrece la capacidad en el funcionamiento cíclico, sino que hasta sigue creciendo y finalmente ya no varía.

El invento se explica ahora en relación con dibujos, de los que muestran:

25 La figura 1, un corte de extensión paralela al plano de las placas a través de un acumulador según el invento, habiéndose prescindido de algunas partes para mejor ilustración.

La figura 2, un corte a lo largo de la línea II-II en la figura 1.

30 La figura 3, un corte a lo largo de la línea III-III en la figura 2, y

373605



La figura 4, una representación gráfica de la capacidad en función del número de ciclos de diferentes acumuladores.

5 El acumulador representado en los dibujos presenta una caja 1 y una tapa de elementos 2, que están pegadas o soldadas entre sí. Los electrodos negativos 3 y los electrodos positivos 3' están reunidos de la manera usual en juegos mediante unos puentes 4 y 4'. El paso de polo negativo 5 y el paso de polo positivo 5' están pasados a través de la tapa de elementos 2 y llevan en su cara superior una pieza de contacto 6 que sirve para la toma de corriente. Para la hermetización contra líquido y gas de los pasos de polo están previstas, en la tapa de elementos 2, unas piezas insertadas 7 de estanqueidad. Los 10 diversos electrodos 3 y 3' están recubiertos mediante tejido o velo de fibras 8 ó 8', con lo que se producen unas bolsas que sirven para la acogida del electrólito 9, que preferiblemente están abiertas hacia arriba. Tal como lo muestra la figura 2, los velos de fibras 8 y 8' preferible 15 mente están colocados alrededor de los electrodos 3 y 3', y el espacio intermedio entre dos electrodos vecinos 3, 3' está cubierto lateralmente y en el lado inferior por un velo adicional 10 para formar una bolsa sólo abierta por arriba. Entre cada dos electrodos vecinos 3 y 3' está 20 dispuesto un distanciador 11 ondulado y perforado. Las bolsas formadas por los velos o tejidos están recubiertas por una chapa 12, que está taladrada en 13 y 13'. En el medio de la tapa está insertada una pieza de válvula 14, que está asegurada por un borde de soldadura 15 estriado contra 25 giro y extracción. La pieza de válvula se compone del 30

cuerpo de inserción 16, del cuerpo de válvula 17, de la placa de cubierta 18 y de la jaula de protección 19. El cuerpo de inserción lleva unos salientes en 20, que al introducir la válvula deslizan debajo de los salientes antagonistas 21 que se encuentran en la tapa de elementos bajo la forma de un cierre de bayoneta, de manera que es comprimida la arandela de junta 24 que se encuentra entre las superficies de junta 22 y 23 y forma un cierre estanco entre la pieza insertada 14 de válvula y la tapa 2 de elementos. Una espiga 25 que se encuentra en la placa de cubierta 18 aprieta hacia abajo el cuerpo de válvula 17, con lo que el borde de junta 26 de éste apoya haciendo estanqueidad, sobre una ranura anular 28 llena de aceite de silicona 27. Alrededor del polo positivo 5' con el contacto de conexión 6 está formado un anillo de protección 29 provisto de una escotadura 30, que empleando contactos contrarios correspondientes asegura el montaje de polaridad correcta e inconfundible del acumulador. La placa de cubierta 18 está sujeta de tal manera mediante unas levas 31 distanciadoras y un reborde 32 anular en el cuerpo de inserción, que con una posible apertura de la válvula pueda escapar sin impedimento la sobrepresión entre su periferia exterior y el cuerpo de inserción.

El electrólito consiste en ácido sulfúrico con una densidad de 1,24 a 1,30, preferiblemente aproximadamente 1,28, a 20°C, al que se han añadido por litro 20 a 35 gramos de ácido fosfórico y que ha sido llevado a un estado tixotrópico por la adición de óxidos insolubles en el electrólito en muy fina división, preferiblemente ácido silícico. El contenido más ventajoso de ácido fosfórico



del electrólito asciende aproximadamente a 25 gr/l. Un contenido de ácido fosfórico inferior a 20 gr/l no es satisfactorio, mientras que un contenido de ácido fosfórico superior a 35 gr/l ya trae consigo una disminución notable de la capacidad.

5

Para llevar el electrólito al estado de gel se usa preferiblemente ácido fosfórico muy finamente dividido de fabricación pirolítica con un tamaño de partícula de 0,01 hasta 0,02 micras y una superficie de 200 m<sup>2</sup>/gr, con lo que se obtiene un electrólito con propiedades tixotrópicas. Como material formador de gel eventualmente también pueden emplearse otros óxidos metálicos capaces de formar geles, por ejemplo óxido de aluminio, o formadores de gel orgánicos, que sean suficientemente estables en el electrólito. La cantidad del ácido silícico añadido depende del tamaño de partículas y de la superficie y asciende aproximadamente a 3 hasta 10%, preferiblemente a 6%. Utilizando adiciones de ácido silícico debajo del 3% se necesitan unos tiempos de estabilización demasiado grandes para la formación de un gel coherente, mientras que con adiciones por encima del 10% puede presentarse un envejecimiento prematuro del gel.

10

15

20

Para envolver los electrodos se emplea preferentemente un velo de fibra de vidrio, en el que el grosor de las distintas fibras asciende a aproximadamente 15 micras y la separación media entre las distintas fibras, a 150 micras. También pueden utilizarse fibras de vidrio más finas hasta 10 micras o más gruesas hasta 20 micras, debiendo tenerse sólo en cuenta que la separación media entre las distintas fibras, que determina el tamaño de poros

25

30



17

del velo, ascienda a aproximadamente 100 a 200 micras.

5 Las rejillas de los electrodos se fabrican de plomo fino, plomo endurecido por dispersión o una aleación de plomo sin antimonio, preferiblemente de una aleación de plomo y calcio con 0,08% de calcio y el resto de plomo.

Ha resultado ser especialmente ventajoso el que las masas activas de los electrodos contengan ya acumulada en el momento de la carga del electrólito toda su energía electroquímica, es decir, que en la fabricación del acumulador se empleen electrodos cargados en seco.

15 A continuación se explicará en un ejemplo la preparación del electrólito. En una cuba de agitación se introducen 90 litros de ácido sulfúrico y bajo continuo removido se añaden poco a poco 5 kg de ácido silícico muy finamente dividido con una superficie de  $200 \text{ m}^2/\text{gr}$  y se mezclan con el ácido sulfúrico. A continuación se añaden en mezcla 1,6 litros de ácido ortofosfórico al 85% con una densidad de 1,71. El electrólito así preparado se mantiene líquido por continuo agitado hasta su vertido en los elementos de acumuladores de plomo. Tiene una viscosidad de 1.500 cP.

25 Ha resultado ser especialmente ventajoso, hacer antes del vertido del electrólito primeramente el vacío en la caja de acumulador provista de conjuntos de placas de electrodos, después de lo cual se carga el electrólito. Luego hay que tener cuidado de que las placas de electrodo del acumulador entren en contacto con el electrólito lo más uniformemente posible y en el tiempo más corto. Después de la carga de la caja con el electrólito se ventila la caja, con lo que se llenan repentinamente de líquido.

14.11.69

- 9 - 373605

17 NOV 1969

do de electrólito los poros de las masas activas. Con ello sólo penetran los componentes líquidos del electrólito en los poros, mientras que la parte de ácido silícico permanece sobre las bolsas formadas por velos de fibras de vidrio y dentro de las bolsas ya se inicia la formación de gel en razón del líquido que sale. Especialmente ventajoso es para ello, el que se forme dentro de los velos o tejidos que hacen contacto con los electrodos una concentración mayor de gel, que trae consigo una mejor solidificación del gel en esta zona.

Para mantener lo más pequeñas posible las pérdidas de agua durante la carga del acumulador según el invento, ha de interrumpirse la carga al alcanzar una tensión de elemento de a lo sumo 2,5 voltios. El acumulador según el invento es de seguro funcionamiento en cualquier posición y se puede cargar y descargar en cualquier posición.

Para demostrar el progreso logrado por el invento se fabricaron unos acumuladores con la constitución representada en las figuras 1 a 3 empleando el mismo material de placas. Un acumulador, que a continuación se designa como acumulador A, se llenó de un electrólito que consistía en ácido sulfúrico llevado al estado tixotrópico por la adición de ácido silícico. Otro acumulador, que se designa a continuación como acumulador C, se llenó de un electrólito, que consistía en ácido sulfúrico llevado al estado tixotrópico por la adición de ácido silícico, pero al que aún se añadió ácido fosfórico de acuerdo con el invento. Otro acumulador se llenó con ácido sulfúrico al que se habían añadido 6,5 gr/l de ácido fosfórico.

14.11.69



Este acumulador, cuyo electrólito no contiene ácido silícico, se designa a continuación como acumulador B1. Otro acumulador se llenó de ácido sulfúrico, al que se añadieron 26 gr/l de ácido fosfórico. Este acumulador, cuyo electrólito tampoco contiene ácido silícico, se designa a continuación como acumulador B2. En la figura 4 se ha representado la variación de la capacidad de los acumuladores A, C, B1 y B2 en función del número de ciclos de carga y descarga. En la figura 4 se puede observar que la capacidad del acumulador A permanece constante hasta aproximadamente 35 ciclos, pero luego cae muy intensamente. Después de 85 ciclos se ha alcanzado con el acumulador A prácticamente el fin de su vida útil. Por el contrario, el acumulador C según el invento ciertamente presenta primero una capacidad inicial inferior en un 10%, pero ya alcanza después de aproximadamente 5 ciclos la capacidad inicial del acumulador A, asciende luego por encima hasta aproximadamente 115% y permanece finalmente constante hasta más allá de 150 ciclos. Con los acumuladores B1 y B2 primero disminuye muy intensamente la capacidad, pero luego vuelve a crecer a partir del décimo ciclo. Como se puede ver con la curva para el acumulador B2, la adición de una mayor cantidad de ácido fosfórico ciertamente trae consigo primero un mayor descenso de la capacidad, pero luego vuelve a ascender la capacidad a valores mayores que con el empleo de un electrólito con menor adición de ácido fosfórico.

En la tabla que sigue se ha indicado todavía la capacidad de acumuladores en amperios-hora después de la primera, quinta, décima y decimoquinta descarga. Los acu-



muladores contenían un electrólito de gel de ácido sulfú-  
rico solidificado por la adición de ácido silícico, con  
la concentración de ácido fosfórico indicada en la colum-  
na 1. En la tabla se puede ver que el campo de aproximada-  
mente 20 a 35 gr de ácido fosfórico por litro empleado se-  
gún el invento, es el más favorable.

TABLA A

	<u>gH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/l</u>	<u>1.</u>	<u>5.</u>	<u>10.</u>	<u>15. Descarga</u>
10	10	7,5	7,3	7,4	7,5 Ah
	13,3	7,3	7,5	7,4	7,3
	17,7	7,2	7,2	7,5	7,8
	23,6	6,8	7,5	7,8	8,1
	31,6	6,9	7,2	7,3	7,7
15	42,4	6,2	5,2	6,2	7,0
	56,6	5,6	5,4	6,2	6,4
	75,7	5,4	4,7	5,4	5,5
	100	5,5	4,8	4,8	4,2
	133	5,3	4,8	4,8	4,6.

20

La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en la República Federal Alemana, con fecha 1 de Di-  
ciembre de 1967, bajo el N° A 57.561 Vlb/21b. (ahora P. 17  
71 693.1), se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

373605

17 NOV 1969

REIVINDICACIONES

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

5

1º.- Procedimiento de fabricación de un acumulador de plomo, caracterizado porque en los electrodos se car ga ya antes de su reunión con el electrólito, en estado se co, toda la energía eléctrica, los electrodos cargados de este modo en seco se rodean de velo o tejido y se introducen en la caja, se hace el vacío en la caja, se vierte el electrólito en la caja y a continuación se ventila la caja.

10

2º.- Procedimiento de fabricación de un acumulador de plomo.

15

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

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

20

Madrid, 17 NOV. 1969  
P.A.

Alberto de Lizasoain  
Por Poder.

PSO/.

373605

14.11.69

245540

372823

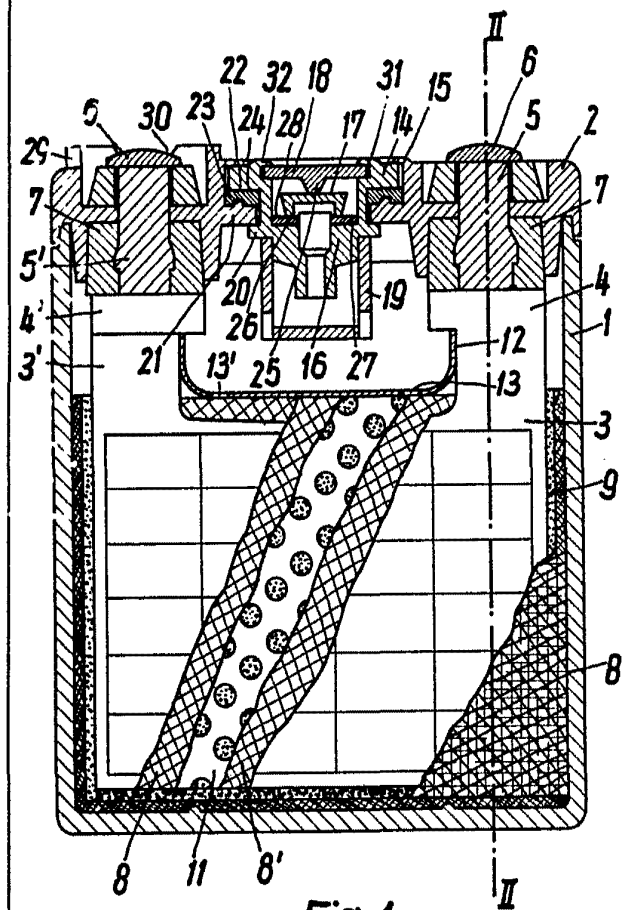


Fig. 1

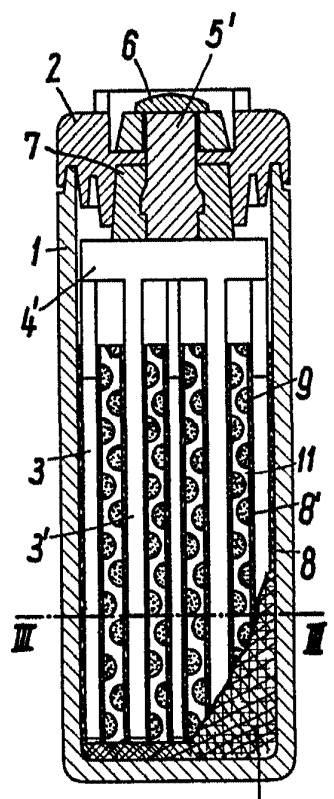


Fig. 2

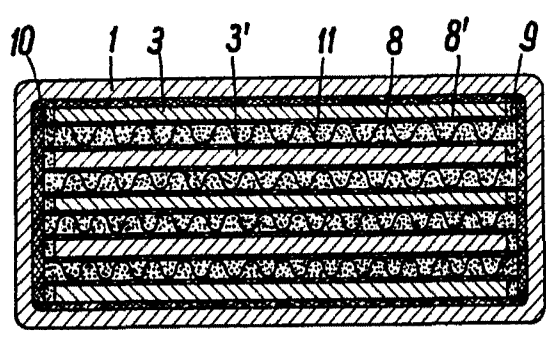


Fig. 3

Adolfo de ...  
Ingenieur

243340

373605

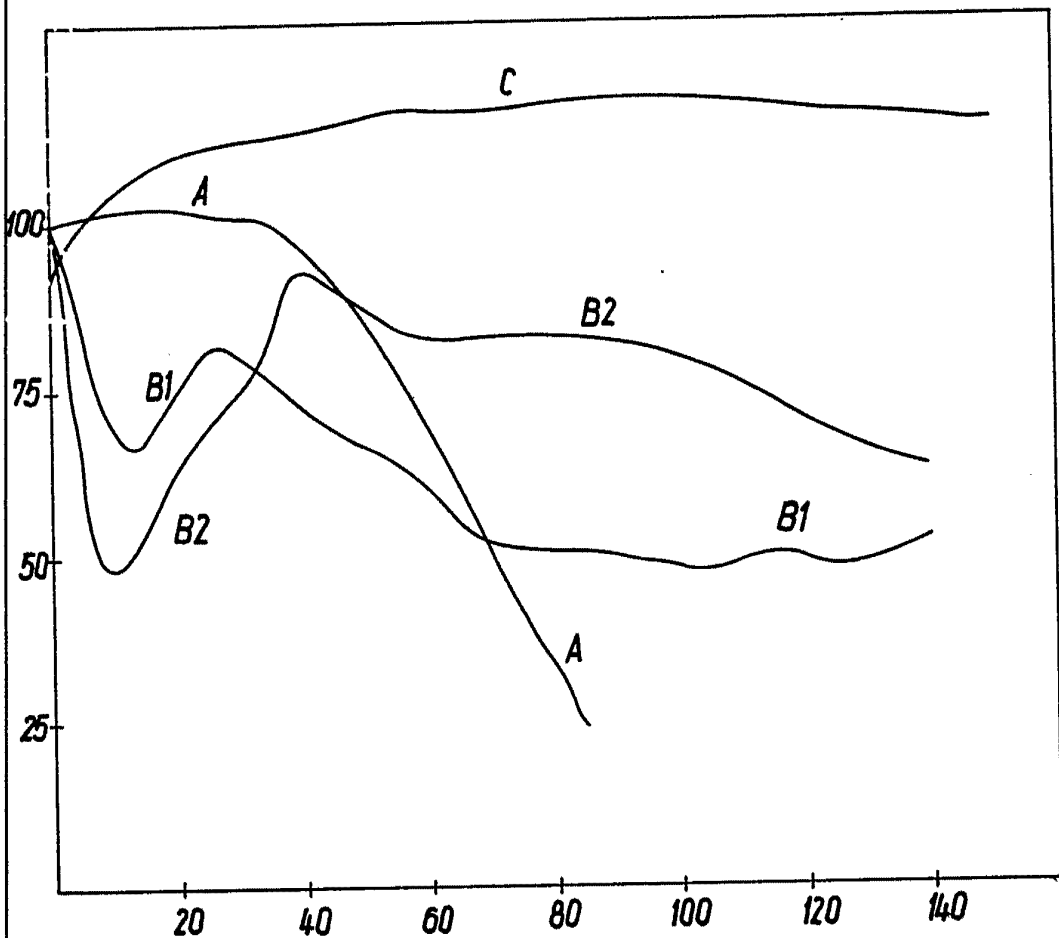


Fig. 4

*[Handwritten signature]*  
L. J. J. J.