

P.- 43.379  
U.S.Ser. Nº 799.679  
Case A68-2.

374230



**Memoria descriptiva**

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de GLOBE-UNION INC.

|                        |
|------------------------|
| SECCION TECNICA        |
| CLASIFICACION I. P. C. |
| CLASE <u>H-01</u>      |
| SUBCLASE <u>M</u>      |

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 5757 North Green Bay Avenue, Milwaukee,  
Wisconsin, Estados Unidos de América

por: "UNA BATERIA DE PLOMO-ACIDO CARGADA EN SECO"  
(Clase Internacional HOLM)



Sabido es que existen baterías cargadas en seco del tipo ácido sulfúrico-plomo. Tales baterías requieren la adición de un electrolito de ácido sulfúrico en el punto de uso. Esta adición "in situ" del electrolito de ácido sulfúrico requiere el almacenamiento por separado de electrolito en el punto de uso así como la manipulación de ácido sulfúrico por el personal en el momento de la instalación de la batería para un usuario. El ácido sulfúrico presenta evidentemente un peligro en su manipulación. Por otra parte, los costes asociados con el transporte del ácido sulfúrico son elevados debido - al hecho de que una proporción importante del electrolito es agua. Otro problema que está relacionado con las baterías de carga en seco es que las placas negativas contienen frecuentemente una pequeña cantidad de humedad residual, y esta humedad de almacenamiento contribuye a una pérdida de capacidad en un período de tiempo, problema éste cuya atenuación es un objeto de esta invención. Un problema ulterior que está relacionado con las baterías convencionales cargadas en seco es que en la activación por adición de electrolito, la batería exhibe frecuentemente una cierta pasividad, en el sentido de que no aceptará fácilmente una carga en uso a temperaturas comprendidas entre  $-18$  y  $-12^{\circ}\text{C}$ . Los fabricantes de baterías conocen el problema y recomiendan por lo general - una carga de refuerzo antes de la instalación de la batería en un automóvil. Otro objeto de esta invención es la provisión de un sistema de electrolito para baterías cargadas en seco que pueda eliminar esta dificultad. Un objeto sumamente deseable sería la formación de una ba-

29.11.69

374230



5       tería de plomo-ácido cargada en seco que contuviese una  
composición de ácido sulfúrico concentrado alojada en la  
caja de la batería que hiciese posible la formación de  
una batería cargada por simple adición de agua a la bate-  
ría en el momento y en el lugar exacto de su instalación  
sin necesidad de que el ácido sulfúrico fuese manipulado  
en ningún momento por los operarios del taller de servi-  
cio.

10       La técnica anterior describe la fabricación -  
de diversos tipos de ácido sulfúrico gelificado para uso  
en la formación de electrolitos destinados a ser utili-  
zados en baterías de plomo-ácido. Por ejemplo, la Paten-  
te de los Estados Unidos Núm. 3.067.275 describe un gel  
de ácido sulfúrico utilizado en acumuladores de tipo -  
15       plomo-ácido, tanto convencionales como del tipo cargado  
en seco. Este gel se obtiene por adición de sulfato de  
aluminio a ácido sulfúrico concentrado. El gel se man-  
tiene en la parte superior de la pila por encima de las  
placas y por debajo del punto de adición del agua. La pi-  
20       la cargada en seco queda dispuesta para su utilización  
por adición de agua a la batería, formándose así una so-  
lución de ácido sulfúrico de la densidad relativa desea-  
da, p.ej., aproximadamente 1,250. Algunas de las desventa-  
jas asociadas con este sistema son que el sulfato de alu-  
25       minio disuelto en el electrolito después de la activación  
da por resultado una característica deficiente de descar-  
ga rápida, y que el efecto del ión común reduce la solu-  
bilidad del  $PbSO_4$  en el electrolito, lo cual es perjudi-  
cial para la recarga de la batería.

30       Se han fabricado también electrolitos gelifica

29.11.69



dos utilizando sílice como agente inmovilizante en la Pa-  
tente de EE.UU. Núm. 3.403.233 y en la Patente Británica  
Núm. 785.848. La cantidad de sílice requerida para inmo-  
vilizar adecuadamente el gel es muy grande y, de hecho,  
prácticamente antieconómica. Por lo demás, el gel resul-  
tante libera con demasiada lentitud el ácido al mezclarlo  
con agua.

Leicester, en el J.Soc.Chem. Ind. (Londres) 67,  
433-4 (1948), describe la formación de un ácido sulfúrico  
gelificado utilizando mezclas de ácido bórico y ácido fos-  
fórico. Se dice que proporciones equimoleculares de los  
ácidos bórico y fosfórico proporcionan los mejores geles,  
aunque se ensayaron excesos de 30% de ambos ácidos. La  
acción gelificante se adscribe a un compuesto o complejo  
de fosfato de boro,  $BPO_4$ , formado in situ. Se describen  
relaciones molares de este compuesto hipotético a ácido  
sulfúrico comprendidas entre 1:10 y 1:400, obteniéndose  
geles consistentes a las concentraciones mayores, esto  
es, para relaciones de 1:200 del compuesto al ácido sul-  
fúrico. Se afirma que con contenido creciente de agua en  
el ácido sulfúrico, el tiempo de gelificación disminuye  
rápidamente. La totalidad de los geles descritos por Lei-  
cester exhiben sinéresis (separación de ácido sulfúrico  
concentrado del gel) a temperaturas elevadas o durante  
un período prolongado de reposo a la temperatura ambiente.  
La estabilidad de los geles es importante en la utiliza-  
ción de las baterías, y no se puede tolerar sinéresis apre-  
ciable alguna dado que el exudado de ácido sulfúrico con-  
centrado destruiría y degradaría las placas y los sepa-  
radores de una batería al ponerse en contacto con los -

29.11.69

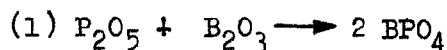
- 4 - 374230



mismos.

En un sentido amplio, la presente invención -  
comprende un gel de ácido sulfúrico formado por incorpora-  
ción al ácido sulfúrico del producto de reacción de los  
5 óxidos de boro y fósforo. El ácido sulfúrico utilizado -  
en la invención es un ácido sulfúrico concentrado, o más  
específicamente, que tiene una concentración aproximada  
de 95% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como mínimo, preferiblemente de 96% como  
mínimo, y más preferiblemente de 98% ó superior. La in--  
10 vención incluye también la gelificación de ácido sulfúri-  
co fumante que contiene óleum ó SO<sub>3</sub> libre, más particular-  
mente hasta 30% de óleum o trióxido de azufre libre. La  
concentración del ácido se puede establecer también en -  
términos de trióxido de azufre, correspondiendo el ácido  
15 sulfúrico del 98% a un 80% de SO<sub>3</sub>, hasta el denominado  
óleum del 30% ó ácido sulfúrico que contiene un 8% de SO<sub>3</sub>,  
el cual tiene un porcentaje equivalente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 106,75.

El mecanismo responsable de la acción gelifica-  
dora no se conoce enteramente, pero el agente gelificante  
20 puede describirse en términos de la relación de óxido de  
boro a óxido de fósforo. La técnica anterior adscribe la  
gelificación a la formación de fosfato de boro (BPO<sub>4</sub>), el  
cual se prepara por la reacción de cantidades equimolecu-  
lares de óxido bórico y pentóxido de fósforo como se ilus-  
25 tra en la ecuación siguiente:

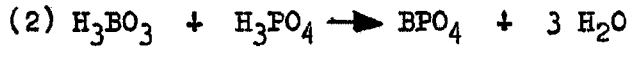


En esta ecuación, el pentóxido de fósforo se representa  
por la fórmula reducida P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aunque se entiende que últi-  
30 mamente se acostumbra designar el pentóxido de fósforo -  
por la fórmula empírica P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. La referencia real a la

29.11.69



técnica anterior corresponde a la reacción que se muestra en la ecuación (2) siguiente:



Dado que la reacción de la ecuación (2) tiene lugar en ácido sulfúrico concentrado o fumante, probablemente se produce la deshidratación de los ácidos, o al menos la reacción progresa rápidamente en virtud de la separación del agua por el efecto deshidratante del ácido sulfúrico.

Si bien la técnica anterior adscribe la gelificación a la formación del compuesto  $\text{BPO}_4$ , se ha encontrado que pueden prepararse geles cuando se emplea una cantidad deficiente de óxido de boro (con respecto al óxido de fósforo), pero que se obtienen geles más estables cuando se utiliza un exceso molar de boro calculado como óxido (anhídrido bórico). En términos empíricos, la cantidad de boro calculada como  $\text{H}_3\text{BO}_3$  puede oscilar desde aproximadamente 3,5 a 12 moles por cada 100 moles de ácido sulfúrico, y la cantidad de fósforo calculada como  $\text{H}_3\text{PO}_4$  puede oscilar entre 1 y 5 moles por cada 100 moles de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Preferiblemente, el boro varía entre 5 y 9 moles, y más preferiblemente entre 5 y 7 moles por cada 100 moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El fósforo está comprendido preferiblemente entre 1 y 3, y más preferiblemente entre 1,5 y 2,5 moles por cada 100 moles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ambos elementos, boro y fósforo, se calculan como se ha indicado arriba ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectivamente).

Más específicamente, la Fig. 1 del dibujo que se adjunta es una serie de gráficos que ilustran la relación entre boro y fósforo en términos de moles de ácido sulfúrico. El área limitada por las líneas que conectan

29.11.69

374230



entre sí los puntos A, B, C, D, E, de la figura, es la -  
más extensa; el área limitada por las líneas que conectan  
entre sí los puntos F, G, H, I, en la figura, se prefiere  
a la anterior; y la más preferida es el área limitada por  
5 las líneas que conectan los puntos J, K, L, M. En todos  
los casos, los valores de concentración dentro de las -  
áreas limitadas por los símbolos gráficos arriba indicads  
están comprendidos dentro de los límites establecidos pa  
ra geles fabricados de acuerdo con esta invención. El grá  
10 fico ilustrado en la Fig. 1 se obtiene representando los  
puntos en un sistema de coordenadas cartesianas en el -  
que las abscisas representan el número de moles de  $H_3BO_3$   
por cada 100 moles de ácido sulfúrico y las ordenadas re  
presentan el número de moles de  $H_3PO_4$  por 100 moles de  
15 ácido sulfúrico. Los puntos y sus coordenadas son como -  
sigue:

| Punto | Moles $H_3PO_4$ /<br>100 moles $H_2SO_4$ | Moles $H_3BO_3$ /<br>100 moles $H_2SO_4$ |
|-------|--|--|
| A     | 1  | 4  |
| B     | 1,75                                     | 3,5                                      |
| C     | 5  | 7  |
| D     | 5  | 12                                       |
| E     | 1  | 12                                       |
| F     | 1  | 5  |
| G     | 3  | 5  |
| H     | 3  | 9  |
| I     | 1  | 9  |
| Punto | Moles $H_3PO_4$ /<br>100 moles $H_2SO_4$ | Moles $H_3BO_3$ /<br>100 moles $H_2SO_4$ |
| J     | 1,5                                      | 5  |
| K     | 2,5                                      | 5  |
| L     | 2,5                                      | 7  |
| M     | 1,5                                      | 7  |

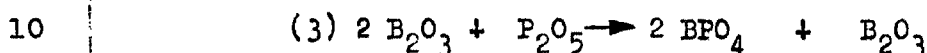
29.11.69

374230

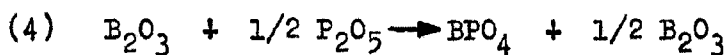


Si bien los valores para boro y fósforo se calculan en forma de orto-ácidos, se apreciará que estos pueden no existir en el ambiente deshidratante de ácido sulfúrico y que sólo se utilizan como tales para fines de cálculo.

5 El óxido de boro utilizado aisladamente no tiene un efecto gelificante, por lo que el exceso de óxido de boro no podría considerarse como un agente gelificante aislado, actuando en conjunción con  $BPO_4$  como se muestra en la ecuación 3:



ó, en términos simplificados, en la ecuación 4:



En cualquier caso, las relaciones mayores de boro en el agente gelificante producen geles más consistentes. El uso de más de 5 moles de  $H_3PO_4$  por cada 100 moles de ácido sulfúrico da por resultado una excesiva "arborescencia" del plomo cuando se utiliza el gel para formar un electrolito utilizado en una batería de plomo-ácido. Los valores se establecieron también por la necesidad de producir un gel que posea una satisfactoria estabilidad -  
15  
20  
25  
térmica y física y que exhiba menos de 1% aproximadamente de sinéresis cuando se expone a un almacenamiento prolongado.

La experiencia ha demostrado que la gelificación tiene lugar muy rápidamente a temperaturas elevadas, especialmente cuando se utiliza un ácido concentrado, -  
30  
p.ej., ácido sulfúrico del 98%, y proporciones relativamente altas de agente gelificador, con respecto al ácido sulfúrico. Puede apreciarse que se pueden utilizar -  
convenientemente diversos ácidos bóricos o ácidos fosfó

29.11.69



ricos como fuente de óxido de boro para formar el compues  
to hipotético  $BPO_4$ . Son comercialmente asequibles tanto  
el ácido ortobórico como el metabórico, así como el anhí-  
drido bórico u óxidos de boro, los cuales pueden también  
5 utilizarse. Pueden emplearse también, si se desea, sales  
de estos boratos o metaboratos, tales como las sales só-  
dicas. La limitación principal en el uso de sales es la  
introducción de cationes indeseables que podrían interfe-  
rir con el funcionamiento de la batería. De acuerdo con  
10 ello, se prefieren las sales de ácidos de boro que contie-  
nen cationes que no interfieren con las reacciones elec-  
tro-químicas de la batería de tipo plomo-ácido.

Los óxidos de fósforo pueden adquirirse en for-  
ma de diversos ácidos, tales como ácido hipofosforoso,  
15 ácido fosforoso, ácido hipofosfórico, ácido ortofosfórico,  
ácido metafosfórico, y ácido pirofosfórico. El más prefe-  
rido de estos compuestos es el ácido ortofosfórico, que  
se puede adquirir ordinariamente en el comercio a una con-  
centración del 85%. Pueden utilizarse también los óxidos,  
20 tales como el pentóxido de fósforo y el trióxido de fósfo-  
ro, de los cuales el más preferido es el pentóxido de fós-  
foro ( $P_2O_5$  ó  $P_4O_{10}$ ).

En otra realización preferida de esta invención,  
se utilizan los agentes gelificadores del fosfato de boro  
25 en conjunción con otros materiales formadores de gel, ta-  
les como gel de sílice, para producir soluciones de ácido  
sulfúrico con concentraciones muy bajas de componente á-  
cido fosfórico. Como ejemplo, se preparó un gel satisfac-  
torio con una relación molar  $0,4-H_3PO_4/5-H_3BO_3/100-H_2SO_4$   
30 que se incorporó con 2% de un producto de  $SiO_2$  de gran

29.11.69



superficie.

Esta invención se refiere ulteriormente al uso de ácido sulfúrico gelificado que puede diluirse in situ en una batería del tipo de plomo-ácido cargada en seco para formar un electrolito de batería. La batería típica cargada en seco se fabrica con placas formadas (o cargadas). El cátodo es una placa de plomo esponjoso puro y el ánodo es una placa de dióxido de plomo. El ácido sulfúrico gelificado se mantiene en la batería cargada en seco separado de las placas. El contacto de las placas con el ácido sulfúrico concentrado conduce a la destrucción de las placas. La batería se activa por mezclado con agua para formar un electrolito de ácido sulfúrico diluido de la densidad relativa deseada, es decir, de 1,250 aproximadamente.

La presente invención se refiere además a una batería cargada en seco en la que el gel de ácido sulfúrico concentrado está compartimentado en el interior del espacio de la batería. En virtud de las altas concentraciones de ácido sulfúrico alcanzables en los geles y especialmente en aquellos casos en que el ácido sulfúrico - utilizado es óleum que contiene un alto porcentaje de  $\text{SO}_3$  libre, la porción de ácido sulfúrico del electrolito puede almacenarse en un mínimo de espacio. En los casos más preferidos, el gel se mantiene en el espacio interno de la batería a los lados o por encima de las placas de la batería.

La invención se refiere ulteriormente al empleo de los geles arriba descritos para formar un electrolito de batería por adición de agua a los mismos antes de in-

29.11.69



5 introducirlos en una batería cargada en seco o de otro tipo. El transporte de los geles y la formación del electrolito en el punto de uso tiene la ventaja de la facilidad de manipulación y de la disminución de los riesgos para el personal, así como la ventaja de transportar una forma concentrada de ácido sulfúrico que contiene poco o nada de agua.

10 Para una comprensión más completa de la invención, se hace referencia a los dibujos que se adjuntan, en los cuales:

La Fig. 1 es un gráfico que ilustra las diversas concentraciones de boro y fósforo utilizadas en la formación de los geles de ácido sulfúrico de esta invención, como se ha descrito previamente.

15 La Fig. 2 es una vista en planta desde arriba de un recipiente montado sobre las placas, montado en una batería que se muestra en corte parcial fragmentario, abierta una parte de la carcasa superior.

20 La Fig. 3 es un alzado lateral del recipiente que se muestra en la Fig. 2.

La Fig. 4 es una vista de frente del recipiente ilustrado en las Figs. 2 y 3 instalado en una batería que se ilustra después como vista de frente fragmentaria en corte parcial.

25 Las Figs. 5 y 6, respectivamente, son vistas en planta desde arriba y lateral de una realización alternativa del recipiente ilustrado en las Figs. 2-4.

30 La Fig. 7 es una vista en perspectiva de una realización



ulterior de un recipiente utilizado para montaje lateral a lo largo de las placas en los extremos de una carcasa de batería.

5 Haciendo referencia a las Figs. 2, 3 y 4 de los dibujos, se ilustra un recipiente 10 formado de material plástico resistente al ácido sulfúrico tal como polietileno, polipropileno, polímeros de olefinas fluoradas, et-  
cetera. Como se ilustra en la Fig. 2, el recipiente tie-  
ne un fondo 12 provisto de una pluralidad de perforaciones  
10 u orificios 14, paredes extremas 16 y paredes laterales 18. Un par de indentaciones 20 y 20A y un escalón 21 es-  
tán dispuestos para acomodar la bande de alto voltaje o conector inter-pilas 22 (representado en la Fig. 4). Los conectores se describen en la Patente de EE.UU. Núm. --  
15 3.313.658.

Como puede verse también en la Fig. 4, el reci-  
piente 10 está localizado por encima de las placas 24 y por debajo de los tapones 26 de la batería 28. El recipien-  
te identificado como 10A podría modificarse ligeramente  
20 durante su empleo ordinario para acomodar el terminal 30 fijado al último elemento de la batería. Durante el servi-  
cio, el recipiente 10 podría contener el gel de ácido sul-  
fúrico y cuando la batería ha de activarse, se vierte -  
agua en el recipiente a través de los tapones 26 y se -  
25 mezcla con el gel para formar un electrolito que podría fluir a través de las perforaciones 14.

Las Figs. 5 y 6 muestran una forma alternativa de recipiente 10B, el cual es igual en todos los aspectos al recipiente 10 ilustrado en las Figs. 2-4, excepto en  
30 una estructura de embudo 32 que podría permitir que el

29.11.69



agua "inundase" el recipiente 10B a través de las perforaciones del fondo 14 y por mezclado con el gel formase un electrolito que pudiese pasar a través de las perforaciones 14. Debe reconocerse que el calor desprendido y la -  
5 densidad relativa del electrolito formado producen corrientes de solución que contribuyen a la rápida producción de una solución uniforme de electrolito.

La Fig. 7 ilustra una realización ulterior que comprende un saco o recipiente 34 que contiene una tableta  
10 de ácido sulfúrico en estado gelificado. El saco no tiene forma estructural particular alguna, ya que la tableta de ácido sulfúrico gelificado tiene una rigidez suficiente para mantener su forma semejante a una pastilla. En el sa-  
15 co existe una pluralidad de perforaciones 36 para permitir un fácil escape del electrolito del saco después que el gel se ha mezclado con el agua. Las perforaciones pueden estar dispuestas desordenadamente en el saco y deberían ser de un tamaño tal que la viscosidad del gel hiciese -  
20 prácticamente imposible el flujo a través de las perforaciones. Se muestra también un tubo de disolución y de soporte, 38. Este tubo se extiende desde el extremo superior hasta el fondo del recipiente 34 y preferiblemente está formado de polietileno microporoso a través del cual pasa fácilmente el agua. El gel de ácido sulfúrico introducido  
25 en el recipiente cerrado 34 se instala en una carcasa de batería convencional, preferiblemente en los extremos de la misma y teniendo su superficie mayor 40 paralela a las placas de la batería. El extremo superior 38A del tubo 38 se prolonga por el extremo superior de la carcasa de la  
30 batería y se introduce agua en dicho tubo en el momento

29.11.69



en que se activa la batería para su uso a fin de formar el electrolito de ácido sulfúrico por mezclado con el gel. Debe entenderse que una parte del volumen de gel requerido puede disponerse también en el espacio de lodos de las baterías convencionales. Por lo demás, el gel puede cortarse de una tableta y colocarse en los recipientes o bandejas, o bien se puede formar in situ por adición de los agentes gelificadores al ácido sulfúrico. Se requiere un marco adecuado para contener el ácido sulfúrico en los recipientes perforados durante el tiempo en que está teniendo lugar la gelificación.

Los siguientes ejemplos específicos ilustrarán la preparación de geles de ácido sulfúrico de acuerdo con la invención aquí descrita.

EJEMPLO 1

Para preparar un gel con una relación molar de  $1,4\text{-H}_3\text{PO}_4/4,0\text{-H}_3\text{BO}_3/100\text{-H}_2\text{SO}_4$  y un contenido calculado en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelificado de 99,5% ( $\text{SO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  únicamente), se mezclaron 3644 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 96% con 3293 g de óleum de 29%. Se disolvieron después 177 g de cristales de ácido bórico en la mayor parte de la mezcla ácida y se añadieron 115,3 g de solución de ácido fosfórico del 85% al resto de dicha mezcla. Se combinaron las dos soluciones y se mezclaron a fondo. La solución resultante se solidificó en forma de un gel consistente al cabo de 10 horas a 80°C.

EJEMPLO 2

Para preparar un gel con una relación molar de  $2,0\text{-H}_3\text{PO}_4/5\text{-H}_3\text{BO}_3/100\text{-H}_2\text{SO}_4$  y un contenido calculado de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 99,5%, se mezclaron 2231 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  del 96% con 2593 g de óleum de 29%. Se disolvieron 155 g de ácido bórico

29.11.69



rico en la mayor parte de este ácido y se mezclaron 115,3 g de ácido fosfórico con el resto de dicha mezcla ácida. Las dos soluciones se combinaron luego y se mezclaron a fondo. La solución resultante se endureció formando un -  
5 gel consistente al cabo de 2 horas aproximadamente a 80°C.

EJEMPLO 3

Para preparar un gel con una relación molar de  $1,0\text{-H}_3\text{PO}_4/7,0\text{-H}_3\text{BO}_3/100\text{-H}_2\text{SO}_4$  y un contenido calculado en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelificado de 99,5%, se mezclaron 4769 g de -  
10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 96% con 4909 g de óleum del 29%. Se disolvieron 433 g de ácido bórico en la mayor parte de esta mezcla y se añadieron al resto de dicha mezcla 115,3 g de solución de ácido fosfórico al 85%. Se mezclaron a fondo las dos soluciones antes de que se endureciesen a una temperatura  
15 elevada.

EJEMPLO 4

Para preparar un gel con una relación molar de  $3,0\text{-H}_3\text{PO}_4/5,0\text{-H}_3\text{BO}_3/100\text{-H}_2\text{SO}_4$  con un contenido calculado de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelificado de 98,0%, se combinaron 1859 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
20 del 96% con 1393 g de óleum del 29%. Se disolvieron 115,3 g de cristales de ácido bórico en la mayor parte de esta mezcla y se agregaron 115,3 g de solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% al resto de dicha mezcla. Estas dos soluciones se combinaron y luego mezclaron a fondo.

25 EJEMPLO 5

Para preparar un gel con una relación molar de  $2\text{-H}_3\text{PO}_4/9\text{-H}_3\text{BO}_3/100\text{-H}_2\text{SO}_4$  y un contenido calculado de -  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelificado de 99,5%, se combinaron 1932 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
del 96% con 2862 g de óleum del 29%. Se disolvieron 276,8  
30 g de cristales de ácido bórico en una porción de esta mez

29.11.69



cla y esta porción se mezcló luego a fondo con la porción restante a la que se habían añadido 115,3 g de  $H_3PO_4$  del 85%.

#### EJEMPLO 6

5                   Se realizó un ensayo para comparar la capacidad inicial a baja temperatura y alto régimen de descarga de una batería cargada en seco de 12 voltios y 60 amperios-hora que contenía un gel de acuerdo con esta invención, activado por la adición de agua y una batería idéntica -  
10                   cargada en seco activada por adición de electrolito de ácido sulfúrico convencional. El gel, que tenía una composición equivalente a 3,5 moles aproximadamente de  $H_3PO_4$  y 5 moles de  $H_3BO_3$  por cada 100 moles de  $H_2SO_4$  (calculado como del 98%), se introdujo en los seis elementos de una  
15                   batería en dispositivos de bandeja prácticamente iguales a los mostrados en las Figs. 2-4. Las baterías se enfriaron a  $-1,5^{\circ}C$  antes del ensayo de activación. Se añadió una cantidad suficiente de agua, a una temperatura de  $-1^{\circ}C$  aproximadamente, a cada elemento que contenía el gel  
20                   para producir aproximadamente  $888\text{ cm}^3$  de electrolito en el mismo. Aproximadamente  $888\text{ cm}^3$  de electrolito convencional de ácido sulfúrico, a una temperatura de  $-1,5^{\circ}C$ , que tenía una densidad relativa de 1,270 a  $26,5^{\circ}C$ , se añadieron a cada elemento de la otra batería. Después de dejar  
25                   se en reposo durante 20 minutos a la temperatura ambiente, se descargaron las baterías a 150 amps., indicándose los niveles de voltaje a diferentes intervalos de tiempo en la Tabla I. La temperatura media del electrolito gelificado activado con agua era de  $69,5^{\circ}C$ , en tanto que la  
30                   temperatura media del electrolito convencional era de -

29.11.69



3,5°C, después del reposo de 20 minutos.

Tabla I

| Electrolito  | Nivel de Voltaje a Diversos Intervalos de Tiempo, minutos |       |       |       |       |      |      | Tiempo para 6 volts., minutos |
|--------------|---|-------|-------|-------|-------|------|------|-------------------------------|
|              | 5 seg   | 1     | 2     | 3     | 4     | 6    | 8    |                               |
| Convencional | 10,05   | 9,68  | 9,27  | 7,85  | -     | -    | -    | 3,31                          |
| Gel          | 10,56   | 10,49 | 10,38 | 10,28 | 10,17 | 9,81 | 7,62 | 8,75                          |

De estos resultados, puede deducirse que una batería activada con agua que utilice un gel de acuerdo con esta invención tiene una capacidad muy superior de descarga inicial a régimen elevado, esto es, que la batería activada con agua permanecía a un nivel de voltaje apreciablemente superior durante un período de tiempo notablemente más largo. De hecho, la temperatura después de la activación inicial con agua es acusadamente más alta, por lo que la carga de refuerzo requerida ahora cuando una batería cargada en seco se activa inicialmente con un electrolito convencional puede ser eliminada.

EJEMPLO 7

Se prepararon geles de ácido sulfúrico con proporciones variables de  $H_3PO_4$  y  $H_3BO_3$  en botellas para muestras de vidrio. Las botellas se taparon herméticamente y se tuvieron en una estufa a 80°C durante períodos de tiempo variables para simular períodos de almacenamiento prolongados a las temperaturas del ambiente. Se observaron

29.11.69



los geles para determinar la sinéresis, esto es, la cantidad de exudado líquido libre que acompaña a la contracción del gel. La cantidad de líquido libre observada para las diversas composiciones de gel, expresada como porcentaje aproximado del volumen de gel remanente, se muestra en la Tabla II.

Tabla II

| Operación Núm. | Composición del Gel:<br>$H_3PO_4/H_3BO_3/H_2SO_4$ ,<br>molés | Núm. de Días a 80°C | Sinéresis, Cantidad de Exudado Líquido, % del Volumen de Gel |
|----------------|--|---------------------|--|
| 1              | 0,4/6/100  | 62                  | 30   |
| 2              | 0,6/8/100  | 61                  | 5  |
| 3              | 1/4/100  | 70                  | 1  |
| 4              | 1/5/100  | 50                  | Nada   |
| 5              | 1/7/100  | 44                  | Nada   |
| 6              | 1/9/100  | 91                  | 1  |
| 7              | 1,8/3,5/100  | 21                  | 1  |
| 8              | 2/2,6/100  | 43                  | 10   |
| 9              | 2/9/100  | 45                  | Nada   |
| 10             | 3/3/100  | 60                  | 50   |
| 11             | 3/3,9/100  | 43                  | 10   |
| 12             | 3,5/6/100  | 42                  | 1  |
| 13             | 4/4/100  | 3                   | 10   |
| 14             | 5/6/100  | 88                  | 2  |
| 15             | 4/6/100  | 90                  | Nada   |
| 16             | 5/7/100  | 81                  | 1  |

Como se ha considerado arriba, para un gel que haya de utilizarse en una batería es deseable una sinéresis de 1% o inferior, debido a que cualquier acumulación apreciable de la misma puede dar lugar a que el exudado líquido, que es ácido sulfúrico concentrado, se ponga en contacto con las placas y/o separadores, con la consiguiente degradación severa de los mismos. De los resultados del ensayo

29.11.69



anterior puede deducirse que existen limitaciones críticas definidas en lo que respecta al campo de proporciones molares de  $H_3PO_4$  y  $H_3BO_3$  en orden a obtener un gel que -  
5 te, puede verse que los geles obtenidos a partir de proporciones moleculares iguales de  $H_3PO_4$  y  $H_3BO_3$  (operaciones 10 y 13) y los que tienen un exceso del 30% de  $H_3BO_3$  (operaciones 8 y 11), como se describe en la referencia de Leicester, exhiben una sinéresis excesiva que los ha-  
10 ce inaceptables para uso en una batería activada con agua.

#### EJEMPLO 8

Varias baterías de 12 voltios que tenían una capacidad de 60 amperios-hora se sometieron a ensayos de descarga para comparar los rendimientos entre baterías que  
15 utilizaban electrolito de ácido sulfúrico convencional y baterías idénticas que utilizaban diversas composiciones de gel, las cuales se habían disuelto en agua antes de su introducción en las baterías para dar una cantidad -  
20 equivalente de ácido sulfúrico. Estos ensayos se llevaron a cabo prácticamente de acuerdo con el Ensayo Normalizado de la S.A.E. para Baterías de Acumuladores, SAE J 537 c. Después de un ensayo de activación inicial a 26,5°C, se  
25 sometieron las baterías a tres ensayos de descarga en los cuales se descargaron todas ellas a 3 amps a un voltaje equivalente a 1,75 volts por elemento (10,5 volts). Las capacidades en amperios-hora de estas baterías para los tres ensayos de descarga se muestran en la Tabla III.



Tabla III

| Opera<br>ción<br>Num. | Composición del<br>Gel:<br>$H_3PO_4/H_3BO_3/H_2SO_4$<br>relación molar | Capacidad en Amperios-Hora (Descar<br>gada a 3 amp. a 10,5 volts.) |             |             |
|-----------------------|--|--|-------------|-------------|
|                       |  | 1ª Descarga  | 2ª Descarga | 3ª Descarga |
| 1                     | Control  | 62,8   | 71,6        | 73,8        |
| 2                     | 1/5/100  | 65,6   | 71,1        | 69,5        |
| 3                     | 1,5/5/100  | 62,8   | 68,7        | 71,2        |
| 4                     | 2/5/100  | 61,6   | 68,0        | 69,1        |
| 5                     | 2,5/5/100  | 62,1   | 65,7        | 66,4        |
| 6                     | 3/5/100  | 61,6   | 64,8        | 65,1        |
| 7                     | Control  | 59,3   | 60,2        | 64,2        |
| 8                     | 4/5/100  | 55,6   | 56,7        | 57,4        |
| 9                     | Control  | 61,9   | 64,3        | 63,6        |
| 10                    | 5/8/100  | 55,8 (7%)  | 57,0 (5%)   | 56,1        |
| 11                    | 6/8/100  | 53,1 (11,6%)   | 54,4        | 33,7        |

Para reducir al mínimo las variaciones de rendimiento en  
tre diferentes lotes de baterías, se efectuaron ensayos  
con una batería de control procedente de cada lote. Las  
baterías de las operaciones 1 a 6 eran todas de un mismo  
lote, las baterías de las operaciones 7 y 8 eran asimis-  
mo de un lote común, y las baterías de las operaciones  
9 a 11 eran, análogamente, de otro lote común.

De estos ensayos, puede deducirse que las bate  
rías que utilizan composiciones de gel que contienen hag  
ta 5 moles de  $H_3PO_4$  por cada 100 moles de  $H_2SO_4$  exhiben  
capacidades en amperios-hora iguales o sólo ligeramente  
inferiores a las de aquéllas que utilizan electrolito -  
convencional de ácido sulfúrico. Asimismo, se puede obser  
var que la batería que utiliza un gel que tiene 6 moles

29.11.69

374230



de  $H_3PO_4$  por cada 100 moles de  $H_2SO_4$  exhibía una acusada pérdida de rendimiento durante el tercer ciclo de descarga. Se examinó esta batería, encontrándose que presentaba una excesiva "arborescencia de plomo".

5                    Se ha encontrado que las baterías que utilizan composiciones de gel de esta invención exhiben una pequeña degradación en su rendimiento de vida cíclica, generalmente inferior al 10%, cuando se comparan con aquéllas - que utilizan electrolito convencional de ácido sulfúrico.

10 No obstante, las baterías que tienen el electrolito preparado en estado de gel de esta invención exhiben una apreciable reducción en la cantidad de material activo caído, especialmente en la placa positiva, y una cantidad reducida de la sulfatación permanente que se encuentra normalmente en la placa positiva. Como resultado neto de estos

15 efectos beneficiosos, se ha encontrado que las baterías que utilizan geles de esta invención tienen una vida útil de sobrecarga, cuando se someten a ensayos normalizados SAE de vida útil de sobrecarga, de hasta 1,5 veces mayores que las baterías que utilizan electrolito convencional de ácido sulfúrico. Estas últimas ventajas compensan sobradamente la pequeña degradación en el rendimiento de vida cíclica.

20                    Debe entenderse que si bien se hace referencia a geles que utilizan ciertos oxi-ácidos de boro y fósforo como agentes gelificadores y el gráfico de la Fig. 1 establece las relaciones de los ácidos particulares  $H_3BO_3$  y  $H_3PO_4$  por cada 100 moles de ácido sulfúrico, se estima que el equivalente de anhídrido de estos u otros oxi-ácidos

25                    debe considerarse como totalmente válido para esta inven

29.11.69

374230



ción.

5 Debe observarse que la batería de plomo-ácido cargada en seco que contiene un gel de ácido sulfúrico aminora uno de los problemas de la técnica anterior, a saber, el de la humedad residual en las placas negativas. Se ha encontrado que el gel introducido en una batería cargada en seco actúa eliminando la humedad de la atmósfera de la carcasa de la batería y eliminando al mismo tiempo la humedad residual de las placas de la batería.

10 Si bien se muestran cierto número de realizaciones específicas, debe tenerse en cuenta que se pueden utilizar diversas otras realizaciones sin apartarse de la doctrina de la invención.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 17 de Febrero de 1.969 bajo el Nº 799.679 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

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

30 1.- Una batería de plomo-ácido cargada en seco que comprende una carcasa, una placa positiva de dióxido

24.3.70

374230



de plomo, una placa negativa de plomo esponjoso y un gel  
de ácido sulfúrico que comprende ácido sulfúrico y un  
agente gelificante formado por la reacción de los oxi-áci-  
dos de boro y fósforo o sus equivalentes en anhídrido, es-  
tando presentes dichos oxi-ácidos de boro y fósforo o -  
sus equivalentes en anhídrido en una concentración, refe-  
rida a una base de 100 moles de ácido sulfúrico, que es-  
tá comprendida dentro del área definida por las líneas  
rectas que interconectan los puntos A, B, C, D y E en es-  
te orden, en la Fig. 1 de los dibujos que se adjuntan,  
manteniendo dicho gel separado de las placas.

2.- Una batería según la reivindicación 1 ca-  
racterizada por la mejora que comprende mantener ácido  
sulfúrico gelificado altamente concentrado compartimenta-  
do y separado de las placas de dicha batería, conteniendo  
dicho ácido sulfúrico gelificado como agente gelifican-  
te el producto de reacción de un óxido de boro y de fós-  
foro como se define en dicha reivindicación 1.

3.- Una batería según la reivindicación 1 que  
comprende una carcasa, placas de batería cargada en seco  
de dióxido de plomo y plomo esponjoso localizadas en la  
carcasa, un compartimiento para mantener un gel de ácido  
sulfúrico separado de las placas mientras que el ácido  
sulfúrico se halla en estado de gel, y un gel de ácido  
sulfúrico formado de acuerdo con la reivindicación 1 en  
dicho compartimiento, pudiendo activarse dicha batería  
por adición a la misma de agua para disolver dicho gel  
y formar un electrolito de batería de ácido sulfúrico,  
permitiendo la disolución de dicho gel que el electrolito  
así formado pase desde el compartimiento de almacenamien-

24.3.70



30 MAR

to del gel hasta ponerse en contacto con las placas de la batería y formar así una batería activada.

4.- Una batería de acuerdo con la reivindicación 3, en la que dicho compartimiento comprende un recipiente rectangular alargado de tipo bandeja adaptado y conformado para colocarse encima de las placas de los elementos de dicha batería que incluye paredes laterales y extremas, y una pared de fondo que tiene una pluralidad de perforaciones practicadas en ella.

5.- Una batería de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el compartimiento está construido en polipropileno.

6.- Una batería de plomo-ácido cargada en seco.

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

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

Madrid, 30 MAR 1970

P.A.

Alberio de Eizab...  
For Fodch  
*[Handwritten signature]*

24.3.70  
MSG

374230

374230



Fig. 1.

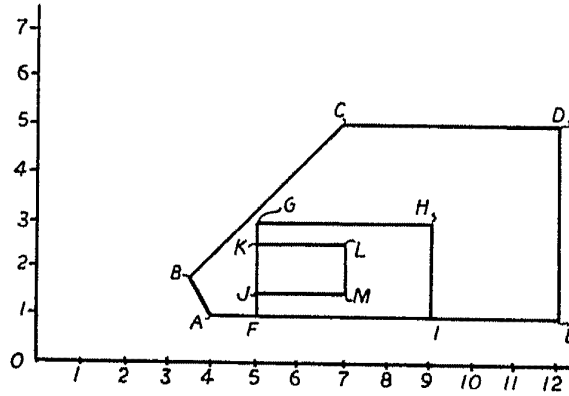


Fig. 2.

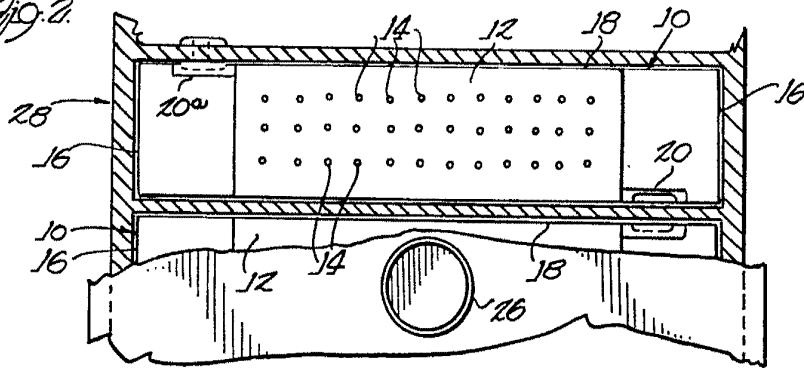
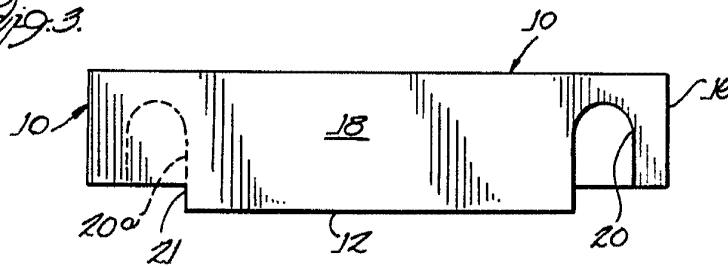
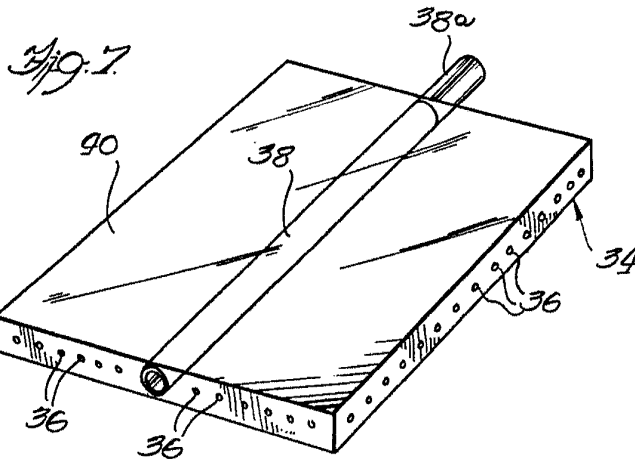
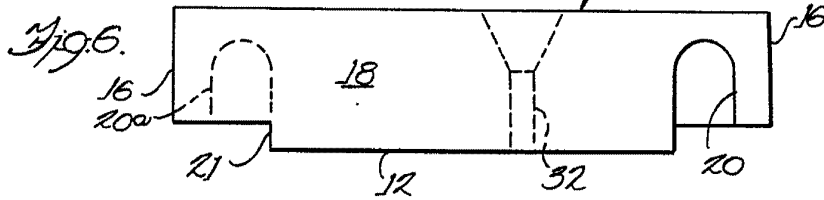
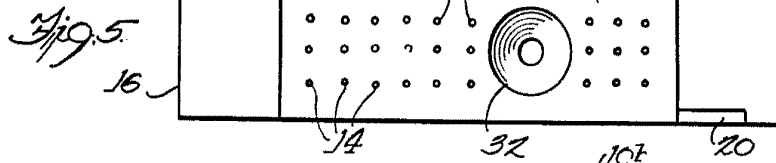
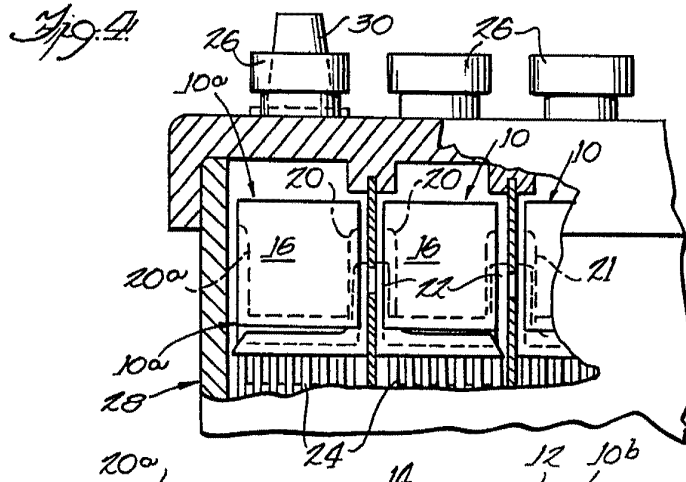


Fig. 3.



*Handwritten signature or initials.*

374230



Patented 11/17/71  
For Patent