

10-3-73

578038

378038

P-44.125

U.S. Ser Nº 799.679

Case A68-2

(Div)

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P.	
CLASE	H01 02
SUBCLASE	MA b

Memoria descriptiva



para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por **20 años**

a nombre de **GLOBE UNION INC.**

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

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

por: "UN METODO PARA GELIFICAR ACIDO SULFURICO".-
(Clase Internacional H01m 02b)

**POOR
QUALITY**

30 MAR 1971



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 -1°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 batería de plomo-ácido cargada en seco que contuviese una composición de ácido sul-

30 MAR 1973



fúrico concentrado alojada en la caja de la batería que hi-
ciese posible la formación de una batería cargada por sim-
ple adición de agua a la batería en el momento y en el lu-
gar exacto de su instalación sin necesidad de que el ácido
5 sulfúrico fuese manipulado en ningún momento por los opera-
rios del taller de servicio.

La técnica anterior describe la fabricación de
diversos tipos de ácido sulfúrico gelificado para uso en
la formación de electrolitos destinados a ser utilizados
10 en baterías de plomo-ácido. Por ejemplo, la Patente de los
Estados Unidos Núm. 3.067.275 describe un gel de ácido sul-
fúrico utilizado en acumuladores de tipo plomo-ácido, tan-
to convencionales como del tipo cargado en seco. Este gel
se obtiene por adición de sulfato de aluminio a ácido sul-
15 fúrico concentrado. El gel se mantiene en la parte superior
de la pila por encima de las placas y por debajo del punto
de adición del agua. La pila cargada en seco dispuesta pa-
ra su utilización por adición de agua a la batería, formán-
dose así una solución de ácido sulfúrico de la densidad re-
20 lativa deseada, p. ej., aproximadamente 1.250. Algunas de
las desventajas asociadas con este sistema son que el sul-
fato de aluminio disuelto en el electrolito después de la
activación da por resultado una característica deficiente
de descarga rápida, y que el efecto del ión común reduce
25 la solubilidad del $PbSO_4$ en el electrolito, lo cual es per-
judicial para la recarga de la batería.

Se han fabricado también electrolitos gelificados
utilizando sílice como agente inmovilizante en la Patente
de EE.UU. 3.403.233 y en la Patente Británica núm. 785.848.
30 La cantidad de sílice requerida para inmovilizar adecuada-



mente el gel es muy grande y, de hecho, prácticamente anti-económica. Por lo demás, el gel resultante libera con demasiada lentitud el ácido al mezclarlo con agua.

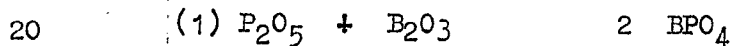
5 Leicester, en el J. Soc. Chem. Ind. (Londres) 67
433-4 (1948), describe la formación de un ácido sulfúrico
gelificado utilizando mezclas de ácido bórico y ácido fos-
fórico. Se dice que proporciones equimoleculares de los á-
cidos bórico y fosfórico proporcionan los mejores geles,
aunque se ensayaron excesos de 30% de ambos ácidos. La ac-
10 ción gelificante se adscribe a un compuesto o complejo de
fosfato de boro. BPO_4 , formado in situ. Se describen rela-
ciones molares de este compuesto hipotético a ácido sulfú-
rico comprendidas entre 1:10 y 1:400, obteniéndose geles
consistentes a las concentraciones mayores, esto es, para
15 relaciones de 1:200 del compuesto al ácido sulfúrico. Se
afirma que con contenido creciente de agua en el ácido sul-
fúrico, el tiempo de gelificación disminuye rápidamente.
La totalidad de los geles descritos por Leicester exhiben
sinéresis (separación de ácido sulfúrico concentrado del
20 gel) a temperaturas elevadas o durante un periodo prolonga-
do de reposo a la temperatura ambiente. La estabilidad de
los geles es importante en la utilización de las baterías,
y no se puede tolerar sinéresis apreciable alguna dado que
el exudado de ácido sulfúrico concentrado destruiría y de-
25 gradaría las placas y los separadores de una batería al po-
nerse en contacto con los mismos.

 En un sentido amplio, la presente invención com-
prende un gel de ácido sulfúrico formado por incorporación
al ácido sulfúrico del producto de reacción de los óxidos
de boro y fósforo. El ácido sulfúrico utilizado en la inven-
30 ción es un ácido sulfúrico concentrado, o más específicamen-



te, que tiene una concentración aproximada de 95% de H₂SO₄ como mínimo, preferiblemente de 96% como mínimo, y más preferiblemente de 98% o superior. La invención incluye también la gelificación de ácido sulfúrico fumante que contiene 5 óleum ó SO₃ libre, más particularmente 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 sulfúrico del 98% a un 80% de SO₃, hasta el denominado óleum del 30% ó ácido sulfúrico que 10 contiene un 87% de SO₃, el cual tiene un porcentaje equivalente de H₂SO₄ de 106,75.

El mecanismo responsable de la acción gelificadora no se conoce enteramente, pero el agente gelificante puede describirse en términos de la relación de óxido de 15 boro a óxido de fósforo. La técnica anterior adscribe la gelificación a la formación de fosfato de boro (BPQ), el cual se prepara por la reacción de cantidades equimoleculares de óxido bórico y pentóxido de fósforo como se ilustra en la ecuación siguiente:



En esta ecuación, el pentóxido de fósforo se representa por la fórmula reducida P₂O₅ aunque se entiende que últimamente se acostumbra designar el pentóxido de fósforo por la fórmula empírica P₄O₁₀. La referencia real a la técnica anterior 25 corresponde a la reacción que se muestra en la ecuación (2) siguiente:



Dado que la reacción de la ecuación (2) tiene lugar en ácido 30 sulfúrico concentrado o fumante, probablemente se produ-



ce 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 felfifi-
5 cación a la formación del compuesto HPO_4 , se ha encontrado-
que pueden prepararse gels 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
utilizan un exceso molar de boro como óxido(anhídrido bóri-
10 co). En términos amplios, lá cantidad de boro calculada
como H_3BO_3 puede oscilar desde aproximadamente 3,5 a 12
moles por cada 100 moles de ácido sulfúrico, y la cantidad
de fósforo calculada como H_3PO_4 puede oscilar entre 1 y 5
15 moles por cada 10 moles de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Prefe-
riblemente, el boro varía entre 5 y 9 moles, y más prefe-
riblemente entre 5 y 7 moles por cada 100 moles de H_2SO_4 .
El fósforo está comprendido preferiblemente entre 1 y 3, y
más preferiblemente entre 1,5 y 2,5 moles por cada 100 mo-
20 les de H_2SO_4 . Ambos elementos boro y fósforo, se calculan
como se ha indicado arriba (H_3BO_3 y H_3PO_4) respectivamente)

Más específicamente^{3 3 3 4} la figura 1 del dibujo que se
adjunta es una serie de gráficos que ilustran la relación
entre boro y fósforo en terminos de moles de ácido sulfú-
rico. El área limitada por las líneas que conectan entre
25 sí los puntos A,B,C,D,E, de la figura, es la más extensas
del 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 las líneas que
conectan los puntos J,K,L,M. En todos los casos los valo-
30 res de concentración dentro de las áreas limitadas por los



símbolos gráficos arriba indicados están comprendidos dentro de los límites establecidos para geles fabricados de acuerdo con esta invención. El gráfico ilustrado en la figura 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 representan el número de moles de H_3PO_4 por 100 moles de ácido sulfúrico. Los puntos y sus coordenadas son como sigue:

5

10

15

20

25

PUNTO	Moles H_3PO_4 / 100 moles H_2SO_4	Moles H_3BO_3 / 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
J	1,5	5
K	2,5	5
L	2,5	7
M	1,5	7

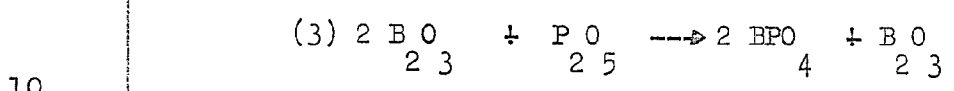
30

Si bien los valores para boro y fósforo se cal-

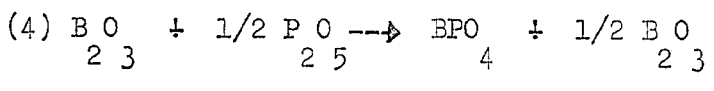
30 MAR 1964

culan 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 HPO_4 como se muestra en la ecuación 3:



ó, en términos simplificados, en la ecuación 4:



15 En cualquier caso, las relaciones mayores de boro en el agente gelificante producen geles más consistente. El uso de más de 5 moles de HPO_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 térmica y física y que exhiba menos de 1% aproximadamente de sinéresis cuando se expone a un almacenamiento prolongado.

20 La experiencia ha demostrado que la gelificación tiene lugar muy rápidamente a temperaturas elevadas especialmente cuando se utiliza un ácido concentrado, por ejemplo, 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 forfó-

30 ricos como fuente de óxido de boro para formar el

378038



compuesto hipotético BPO . Son comercialmente asequibles tanto el ácido ortobórico como el metabórico, así como el anhídrido bórico u óxidos de boro, los cuales pueden también utilizarse. Pueden emplearse también, si se desea, sales de estos boratos o metaboratos, tales como las sales sódicas. La limitación principal en el uso de sales es la introducción de cationes indeseables que podrían interferir con el funcionamiento de la batería. De acuerdo con ello se prefieren las sales de ácidos de boro - que contienen cationes que no interfieren con las reacciones electro-químicas de la batería de tipo plomo-ácido.

Los óxidos de fósforo pueden adquirirse en forma de diversos ácidos tales como ácido hipofosforoso, ácido fosforoso, ácido hipofosfórico, ácido ortofosfórico, ácido metafosfórico, y ácido pirofosfórico. El más preferido de estos compuestos es el ácido ortofosfórico, que se puede adquirir ordinariamente en el comercio a una concentración del 85%. Pueden utilizarse también los óxidos, tales como el pentóxido de fósforo de trióxido de fósforo, de los cuales el más preferido es el pentóxido de fósforo (P_2O_5 ó P_4O_{10}).

En otra realización preferida de esta invención se utilizan los agentes gelificadores del fosfato de boro en conjunción con otros materiales formadores de gel, tales como gel de sílice, para producir soluciones de ácido sulfúrico con concentraciones muy bajas de componente ácido fosfórico. Como ejemplo, se preparó un gel satisfactorio con una relación molar 0,4-H P_3O_4 /5-H B_3O_3 /100-H SiO_2 que se incorporó con 2% de un producto de SiO_2 de gran superficie.

30 MAR



Esta invención se refiere ulteriormente al uso de ácido sulfúrico geleificado 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 formada (o cargadas) Elcátodo es una placa de plomo esponjoso puro y el ánodo es una placa de dióxido de plomo. El ácido sulfúrico geleificado 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 diluído 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 comparimentado en el interior del espacio de la bateróa. 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 SO₃ 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 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 facilitación

378038



dad de manipulación y 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.

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

10 La figura 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.

La figura 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.

15 La figura 3 es un alzado lateral del recipiente que se muestra en la figura 2.

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

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

25 La figura 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.

30 Haciendo referencia a las figuras 2,3, y 4 de los dibujos, se ilustra un recipiente lo formado de material plástico resistente al ácido sulfúrico tal como polies-



30 MAR 1970

tileno, polipropileno, polímeros de definas fluoradas etc. Como se ilustra en la figura 2, el recipiente tiene un fondo 12 provisto de una pluralidad de perforaciones u orificios 14, paredes extremas 16 y paredes laterales 18.

5 Un par de indentaciones 20 y 20A y un escalón 21 están dispuestos para acomodar la banda de alto voltaje o conector inter-plas 22 (representado en la figura 4) Los conectores se describen en la Patente de EE.UU Núm. 3.313.658.

10 Como puede verse también en la figura 4 el recipiente 10 está localizado por encima de las placas 24 y por debajo de los tapones 26 de la batería 28. El recipiente identificado como 10A podría modificarse ligeramente durante su empleo ordinario para acomodar el terminal 30 - fijado al último elemento de la batería. Durante el servicio, el recipiente 10 podría contener el gel de ácido - sulfúrico y cuando la batería ha de activarse, se vierte 15 agua en el recipiente a través de los tapones 26 y se mezcla con el gel para formar un electrolito que podría fluir a través de las perforaciones 14.

20 Las figura 5 y 6 muestran una forma alternativa de recipiente 10B, el cual es igual en todos los aspectos al recipiente 10 ilustrado en las Figuras 2-4, excepto en una estructura de embudo 32 que podría permitir que el agua "inundase" el recipiente 10B a través de las perforaciones del fondo 14 y por mezclado con el gel formase 25 un electrolito que pudiera pasar a través de las perforaciones 14. Debe reconocerse que el calor desprendido y la densidad relativa del electrolito formado producen corrientes de solución que contribuyen a la rápida producción de una solución uniforme de electrolito.

30 La figura 7 ilustra una realización ulterior - que comprende un caso o recipiente 34 que contiene una - tableta de ácido sulfúrico en estado gelificado. El saco

30 MA



no tiene forma estructura particular alguna, ya que la
 5 tableta de ácidos sulfúrico gelificado tiene una rigidez
 suficiente para mantener su forma semejante a una pasti-
 10 lla. En el saco 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 per-
 foraciones pueden estar dispuestas desordenadamente en
 el saco y debería ser de un tamaño tal que la viscosidad
 del gel hiciese prácticamente imposible el flujo a tra-
 15 vés de las perforaciones. Se muestra también un tubo de
 solución y de soporte 38. Este tubo se extiende desde el
 extremo superior hasta el fondo del recipiente 34 y pre-
 feriblemente está formado de polietileno microporoso a -
 través del cual pasa fácilmente el agua. El gel de ácido
 20 sulfúrico introducido en el recipiente cerrado 34 se ins-
 tala en una carcasa de batería convencional, preferible-
 mente en los extremos de la misma y teniendo su superfi-
 cie mayor 40 paralela a las placas de la batería. El ex-
 tremo superior 38A del tubo 38 se prolonga por el extremo
 superior de la carcasa de la batería y se introduce en
 25 agua en dichotubo en el momento en que se activa la bate-
 ría para u uso a fin de formar el electrolito de ácido
 sulfúrico por mezclado con el gel. Debe entenderse que
 una parte del volumen del gel requerido puede disponerse
 también en el espacio de lodos de las baterías convenciona-
 30 les. Por lo demás, el gel puede cortarse de una tableta y
 colores en los recipientes o bandejas, o bien se puede for-
 mar in situ por adición de los agentes gelificadores el-
 ácido sulfúrico. Se requiere un marco adecuado para con-
 tener el ácido sulfúrico en los recipientes perforados
 durante el tiempo en que está teniendo lugar la gelifica-
 ción.

30 MAR



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

5

EJEMPLO I

Para preparar un gel con una relación molar 1,4 H₃PO₄/4,0-H₃BO₃/100-H₂SO₄ y un contenido calculado en H₂SO₄ gelificado de 99,5% (SO₃ y H₂O únicamente), se mezclaron 3644 g de H₂SO₄ 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 ácido 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.

15

EJEMPLO II

Para preparar un gel con una relación molar de 2,0-H₃PO₄/5-H₃BO₃/100-H₂SO₄ y un contenido calculado de H₂SO₄ de 99,5%, se mezclaron 2231 g de H₂SO₄ del 96% con 2593 g de óleum de 29%. Se disolvieron 155 g de ácido bórico 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 gel consistente al cabo de 2 horas aproximadamente a 80°C.

25

EJEMPLO III

30

Para preparar un gel con una relación molar de

378038

30 MAR



5 1,0-H PO /7,0-H BO /100-H SO y un contenido calculado
 en H SO gelificado de 99,5%, se mezclaron 4769 g de
 H SO 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 so-
 lución de ácido fosfórico al 85%. Se mezclaron a fondo
 las dos soluciones antes de que se endureciesen a una
 temperatura elevada.

10 EJEMPLO IV

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

20 EJEMPLO V

25 Para preparar un gel con una relación molar de
 2-H PO /9-H BO /100-H SO y un contenido calculado de H
 SO gelificado de 99,5% se combinaron 1932 g de H SO
 del 96% con 2862 g de óleum del 29%. Se disolvieron 276,8g
 de cristales de ácido bórico en una porción de esta mez-
 cla y esta porción se mezcló luego a fondo con la por-
 ción restante a la que se habían añadido 115,3 g de H,PO
 del 85%.

30 EJEMPLO VI

Se realizó un ensayo para comparar la capacidad
 inicial a baja temperatura y alto régimen de descarga

30 MAR



Electrolito	Nivel de voltaje a diversos intervalos de tiempo, minutos							Tiempo para 6 volts. Minutos.
	5seg.	1	2	3	4	6	8	
Convencional	10,50	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

5

10

15

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.

20

EJEMPLO VII

25

30

Se prepararon geles de ácido sulfúrico con proporciones variables de H_3PO_4 y H_2SO_4 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 los geles para determinar las 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

378038

30



composiciones de gel, expresada como porcentaje aproximado del volumen del gel remanente, se muestra en la tabla II.

5

TABLA II

Operación número	Composición del Gel H PO / H BO / H SO, 3 4 3 3 2 4 moles	Núm. de días a 80°C	Sinéresis, cantidad de exudado líquido, % del volumen de Gel.
10	1 0,4/6/100	62	30
	2 0,6/8/100	61	5
	3 1/4/100	70	Nada
	4 1/5/100	50	Nada
	5 1/7/100	44	Nada
15	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
20	11 3/3,9/100	43	10
	12 3,5/6/100	42	1
	13 4/4/100	83	10
	14 5/6/100	88	2
	15 4/6/100	90	Nada
25	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

30

30 MAR 1954



ponga en contacto con las placas y/o separadores, con la consiguiente degradación severa de los mismos. De los resultados del ensayo 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 tenga una estabilidad termofísica aceptable. Por otra parte 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 hace inaceptables para uso en una batería activada con agua.

5

10

EJEMPLO 8

15

Varías 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 utilizaban electrolito de ácido sulfúrico convencional y baterías idénticas que utilizaban diversas composiciones de gel, la cuales se habían disuelto en agua antes de su introducción en las baterías para dar una cantidad 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 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 en-

20

25

30

378038

30 MAR 1979

sayos de descarga se muestran en la tabla III.

TABLA III

Opera- ción Núm.	Composición de Gel H PO / H BO / H SO 3 4 3 3 2 4 relación molar	Capacidad en amperios-Hora (Descar- 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	65,7	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	55,1(11,6%)	54,4	33,7

Para reducir al mínimo las variaciones de rendimiento entre 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 asimismo de un lote común, y las baterías de las operaciones 9 a 11, análogamente, de otro lote común.

30 MAR



De estos ensayos, puede deducirse que las baterías que utilizan composiciones de gel que contienen hasta 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 aquellas, que utilizan electrolito convencional de ácido sulfúrico. Asimismo, se puede observar que la batería que utiliza un gel que tiene 6 moles 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".

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. 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 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 S.A.E. 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.

Debe entenderse que si bien se hace referencia a geles que utilizan ciertos oxi-ácidos de boro y fósforo

30 MAR 1970



5 como agentes gelificantes y el gráfico de la figura 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 oxiaácidos debe considerarse como totalmente válido para esta invención.

10 Debe observarse que la batería de plomo-ácido cargada en seco que contiene un gel 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 atmosfera de la carcasa de la materia y eliminando al mismo tiempo la humedad residual de las placas de la batería.

15 Si bien 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.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 17 de Febrero de 1969, bajo el número 799.679 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- R E I V I N D I C A C I O N E S -

25

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

30

378038



1.- Un método para gelificar ácido sulfúrico, que comprende mezclar un ácido sulfúrico que tiene una concentración del 95% como mínimo con un agente gelificante formado por la reacción entre los oxi-ácidos de boro y fósforo o sus equivalentes en anhídrido, estando presentes en dicho gel dichos oxi-ácidos de boro y fósforo o sus equivalentes en anhídrido en una concentración, referida a una base de 100 moles de ácido sulfúrico, que está comprendida dentro del área definida por líneas rectas que interconectan sucesivamente ciertos puntos representados en un juego de coordenadas cartesianas, en el que la abscisa es el número de moles de H_3BO_3 por 100 moles de ácido sulfúrico y la ordenada es el número de moles de H_3PO_4 por 100 moles de ácido sulfúrico, siendo dichos puntos y sus coordenadas:

<u>Punto</u>	<u>Moles de H_3PO_4 por 100 moles de ácido sulfúrico</u>	<u>Moles de H_3BO_3 por 100 moles de ácido sulfúrico</u>
A	1	4
B	1,75	3,5
C	5	7
D	5	12
E	1	12

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de ácido sulfúrico es como mínimo del 96% aproximadamente.

3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de ácido sulfúrico es como mínimo superior al 98%, pudiendo ser hasta óleum del 30%.

31



4.- Un método según la reivindicación 1, en el que la concentración del agente gelificante cae dentro del área definida por líneas rectas que interconectan los puntos siguientes con las coordenadas dadas:

5

<u>Punto</u>	<u>Moles de H₃PO₄ por 100 moles de ácido sulfúrico</u>	<u>Moles de H₂EO₃ por 100 moles de ácido sulfúrico</u>
F	1	5
G	3	5
H	3	9
I	1	9

10

5.- Un método según la reivindicación 1, que comprende además poner en contacto dicho gel de ácido sulfúrico con agua en proporciones tales que se produzca un ácido sulfúrico del peso específico deseado.

15

6.- Un método según la reivindicación 1, que comprende además poner en contacto dicho gel de ácido sulfúrico con agua para formar un electrolito de batería de ácido sulfúrico, y hacer que dicho electrolito entre en contacto con las placas de una batería cargada en seco de un modo tal que se produzca una corriente.

20

7.- Un método según la reivindicación 1, en el que la concentración del agente gelificante cae dentro del área definida por líneas rectas que interconectan los puntos siguientes con las coordenadas dadas:

25

30

31 JUL 1972



Punto	Moles de H_3PO_4 por 100 moles de ácido sulfúrico	Moles de H_2BO_3 por 100 moles de ácido sulfúrico
J	1,5	5
K	2,5	5
5 E	2,5	7
M	1,5	7

8.- Un método para gelificar ácido sulfúrico.
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 veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 JUL. 1972

P.A.

Alberto de Elzoburu
Por

LJM.

378038

30 MAR



Fig. 1.

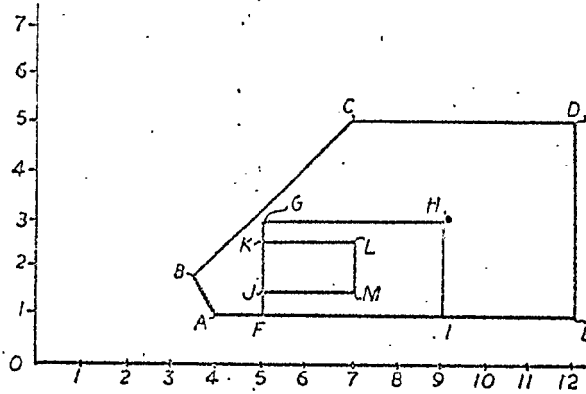


Fig. 2.

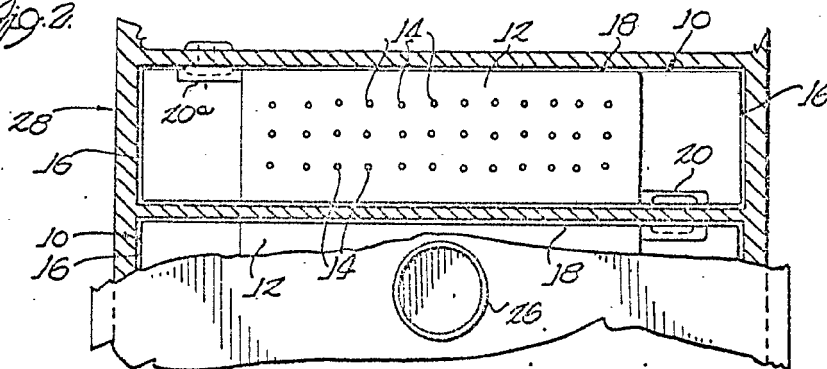
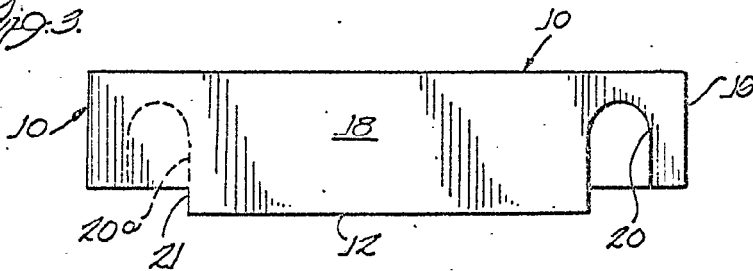


Fig. 3.

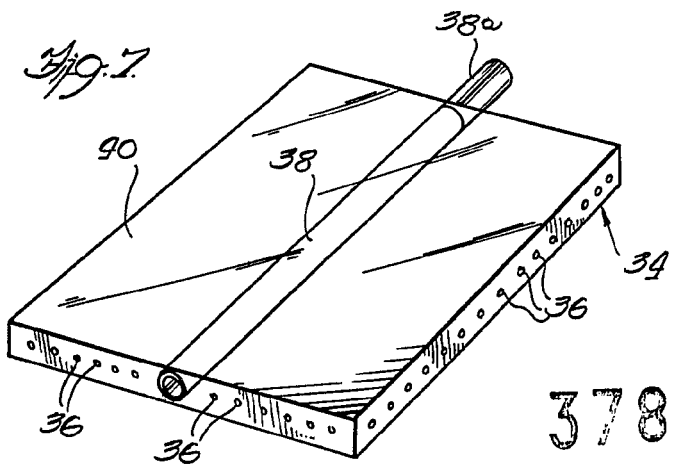
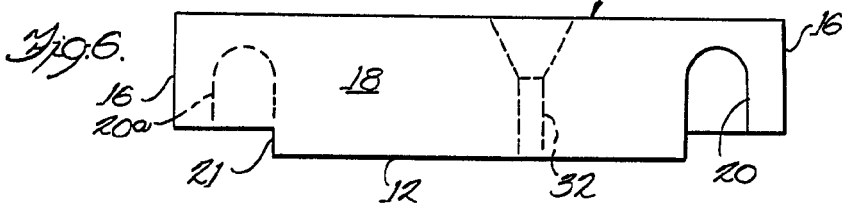
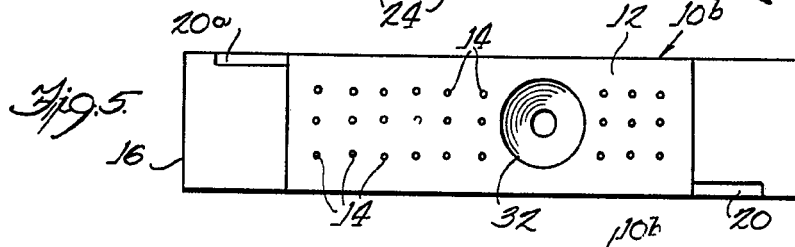
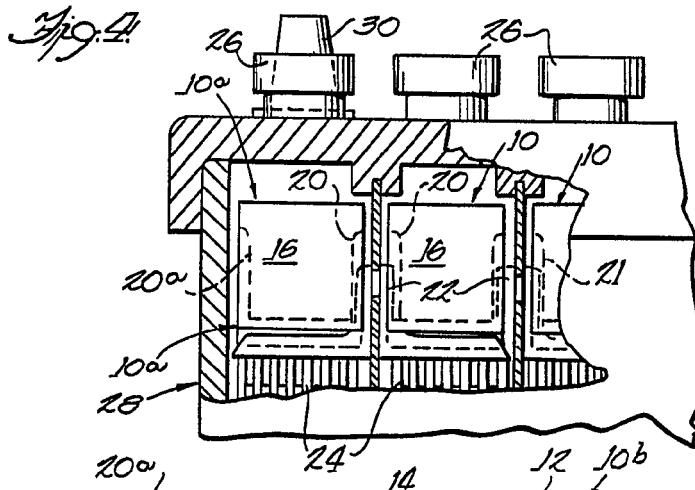


378038

Alberto M. ...
For Patent



30



378038

Alberdo de...
Por Poder...