

383525

P.- 45.626

9709/st.

383525

10 SEP 1970



Memoria descriptiva

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

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de ACCUMULATORENFABRIK SONNENSCHNEIN GmbH

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Thiergartenstrasse, Büdingen, República Federal Alemana

por: "ACUMULADOR DE PLOMO"

(Clase Internacional H01m)

383525



5 El invento concierne a un acumulador de plomo  
apto para el almacenamiento, susceptible de ser llevado  
al estado dispuesto para el uso por llenado con ácido  
sulfúrico, cuyos electrodo o electrodos negativos están  
cargados en seco y están provistos con una capa protec-  
tore para la protección contra la oxidación. El invento  
concierne además a un procedimiento para la producción  
de electrodos negativos para un acumulador de plomo del  
10 tipo antes citado, en el cual los electrodos transfor-  
mados al estado activo por formación o activación son  
tratados con un líquido que contiene un compuesto polí-  
mero en distribución dispersa, y a continuación son --  
secados para la formación sobre los electrodos de una -  
capa protectora que consiste en el compuesto polímero.

15 En la producción de tales acumuladores de -  
plomo cargados en seco es sabido proteger a la masa -  
activa de las placas negativas, que consiste en plomo  
finísimamente dividido después de la activación electro-  
lítica, después de eliminar el ácido sulfúrico adheri-  
do por lavado durante el subsiguiente proceso de seca-  
do antes de que comience la oxidación, llevando a cabo  
el proceso de secado por ejemplo en vacío bajo atmósfe-  
ra de gas inerte o en un líquido de mayor punto de --  
ebullición que el agua, inerte, no miscible con agua,  
25 Por represión de la oxidación, que por lo demás se ini-  
cia al secar en aire, la masa activa de las placas ne-  
gativas conserva toda su actividad. De este modo, uti-  
lizando placas positivas secadas, también cargadas, --  
cuya preparación no plantea ninguna dificultad, se pue-  
den producir acumuladree, que inmediatamente después -  
30

383525



de llenar con el ácido sulfúrico de concentración --  
usual utilizado como electrolito, son capaces de sumi-  
nistrar corriente eléctrica y abastecer con ella a -  
los consumidores o receptores conectados. El período  
5 de tiempo en la que una batería de plomo denominada  
cargada en seco, así producida, es capaz de suminis--  
trar corriente y con que rendimiento de corriente en  
proporción con su capacidad efectiva después de previa  
carga total en un aparato cargador, dependen esencial-  
10 mente de la actividad de la masa activa secada de las  
placas negativas y de su grado de oxidación.

Además, es sabido que el plomo no protegido  
muy finamente distribuido, secado con exclusión de -  
la oxidación, que constituye la masa activa de las pla-  
15 cas negativas, se oxida en un tiempo relativamente --  
corto en presencia de aire, especialmente en presencia  
de la humedad del aire que no se ha podido excluir, -  
y de este modo se hace inactivo. La masa originalmente  
activa de las placas negativas pasa por oxidación des-  
20 de el llamado estado cargado en seco al estado des--  
cargado seco, y pierde de este modo la capacidad para  
suministrar corriente.

No han faltado numerosas propuestas de sus-  
traer del ataque del oxígeno del aire y de la humedad  
25 del aire a la masa activa de las placas negativas que  
tiende a la oxidación, mediante revestimiento con una  
capa protectora. Entre estas entran por ejemplo en --  
consideración sustancias que poseen un efecto inhibi-  
dor de la oxidación específico para el plomo, tales co-  
30 mo glicerina, ácido bórico, fenol, cresol u otras sus-

383525



tancias orgánicas, que poseen grupos alcohólicos o fenólicos, Además, se han propuesto sustancias que son capaces de constituir una película protectora, tales - como por ejemplo aceites, grasas, ceras, resinas naturales o sintéticas, gelatinas endurecidas o materiales  
5 sintéticos, tales como por ejemplo polímeros de derivados del etileno, especialmente polímeros del grupo de estireno, vinilo o ácido acrílico. Los procedimientos utilizados para la aplicación de las capas protectoras  
10 parten en general de la utilización de las sustancias propuestas en forma de sus soluciones, dispersiones o emulsiones, en las que son sumergidas las placas negativas, formándose la película protectora durante el secado que sigue a continuación, por evaporación de los  
15 componentes volátiles desde el agente de impregnación utilizado.

Todos los agentes protectores de la oxidación que han llegado o han sido propuestos hasta ahora para la utilización práctica llevan aparejadas todavía diferentes defectos, que limitan de los más diferentes -  
20 modos el valor para la utilización de los acumuladores de plomo denominados cargados en seco que hasta ahora se han presentado al mercado. O bien mediante el agente protector aplicado contra el ataque del oxígeno y la -  
25 humedad del aire se producen capas protectoras excelentemente eficaces, que garantizan una larga capacidad - para el almacenamiento de las placas o acumuladores, - las cuales no obstante son descompuestas de nuevo sólo con lentitud por el ácido sulfúrico que produce la ac-  
30 tivación, o bien la capa protectora aplicada puede ser

383525



descompuesta con muchísima rapidez por el ácido sulfú-  
rico, y entonces no son posibles sin embargo largos -  
tiempos de almacenamiento a causa de un ataque ya apre-  
ciable del oxígeno del aire. Un defecto especial con-  
5 siste además en que los agentes protectores, que hasta  
ahora se han conocido, pueden ser descompuestos de nue-  
vo por el ácido sulfúrico de llenado sólo a temperatu-  
ras por encima de 0º, de modo que no es posible una  
activación de las baterías sin carga adicional en un -  
10 aparato cargador con temperaturas invernales, a las -  
que pueden estar sometidos especialmente acumuladores  
de plomo para vehículos automóviles para el arranque,-  
la iluminación y el encendido. El defecto citado en -  
último lugar se manifiesta especialmente en las normas  
15 de puesta en funcionamiento de los fabricantes de acu-  
muladores para baterías de vehículos automóviles, que  
en su redacción actual prescriben que también las ba-  
terías denominadas cargadas en seco deben ser sometidas  
a temperaturas por debajo del punto de congelación a  
20 una puesta en marcha regular por conexión de la batería  
a un aparato cargador habitual.

Se ha comprobado ahora de modo inesperado que  
los defectos arriba citados no aparecen con una capa -  
protectora a base de una silicona que contiene un emul-  
25 gente aniómicamente activo. Una capa protectora a base  
de una silicona que contiene un emulgente aniómicamente  
activo protege excelentemente a los electrodos negati-  
vos del ataque del oxígeno del aire y de la humedad --  
del aire, y garantiza por lo tanto una larga capacidad  
30 de almacenamiento. Además de ello, una capa protectora

383525

10



a base de una silicona que contiene un emulgente anió-  
nicamente activo puede ser descompuesta de modo total  
en corto tiempo por el ácido sulfúrico con una densidad  
de 1,28 que se ha llenado para la puesta en marcha del  
5 acumulador, y a saber incluso a temperaturas por debajo  
de 0°C.

Objeto del invento es por consiguiente un --  
acumulador de plomo del tipo inicialmente citado, en -  
el cual la capa protectora aplicada sobre los electrodos  
10 negativos para la protección contra la oxidación consta  
de una silicona que contiene un emulgente aniónicamente  
activo. Como especialmente apropiadas se han mostrado  
capas protectoras a base de una resina de silicona, -  
especialmente una resina de metil silicona, que contie-  
15 ne un emulgente aniónicamente activo. Como emulgente -  
aniónicamente activo es especialmente apropiado un al-  
cohol graso-poliglicoléter.

Tal como es sabido, las resinas de silicona,  
las grasas de silicona, así como los aceites de silico-  
20 na se cuentan entre los agentes hidrofobizantes más -  
estables. Es sabido en general que es extraordinaria--  
mente difícil liberar una superficie previamente trata-  
da con siliconas nuevamente de tales siliconas. Por lo  
tanto, es extraordinariamente sorprendente el hecho de  
25 que una capa protectora a base de una silicona que con-  
tiene un emulgente aníonicamente activo sea desprendida  
de la superficie de los electrodos negativos corto --  
tiempo después de la unión con ácido sulfúrico. Se su-  
pone que el emulgente aniónicamente activo incorporado  
30 en la capa protectora hace capaz al ácido sulfúrico de



emulsionar nuevamente a la silicona y de desprenderla y eliminarla de este modo desde la superficie.

Para la aplicación de la capa protectora de acuerdo con el invento sobre los electrodos negativos cargados en seco, se utiliza de acuerdo con el invento  
5 una emulsión acuosa de una solución de silicona, especialmente una solución de resina de silicona, que contiene un emulgente aniónicamente activo. En el procedimiento de acuerdo con el invento, los electrodos negativos, transformados al estado activo por formación o  
10 activación después de eliminar el ácido sulfúrico adherido procedente del proceso de activación, por lavado, preferiblemente por inmersión, son tratados con esta emulsión acuosa, y a continuación son secados bajo  
15 gas protector, bajo vacío o por inmersión en un líquido inerte y no miscible con agua, calentado por encima del punto de ebullición del agua. Preferiblemente, se utiliza una emulsión acuosa, estabilizada mediante un alcohol graso-poliglicoléter, de una solución de resina de metilsilicona en xileno o tolueno. El disolvente  
20 presente hace capaz evidentemente a la silicona disuelta para la formación de películas y procura al mismo tiempo también una distribución homogénea sobre la superficie de los electrodos negativos tratados. Emulsiones con un contenido de resina de 0,02-6,4% se han --  
25 mostrado como apropiadas, pero preferiblemente se utilizan emulsiones con un contenido de resina de 0,4-3,2%. Emulsiones del tipo antes citado son también estables frente al ácido sulfúrico arrastrado y no pierden por  
30 ello su eficacia. La emulsión puede ser diluida adicio-

383525

10 SEP



nalmente en caso necesario. En el caso de utilización de emulsiones con contenido de resina más elevado, se obtienen electrodos especialmente estables contra la acción de la humedad. La protección de los electrodos --  
5 se puede proseguir hasta tal punto que estos puedan -- ser sumergidos en agua sin peligro, sin que estos sean humedecidos ni oxidados posteriormente en aire. Incluso acumuladores equipados con tales electrodos pueden ser puestos en funcionamiento sin operación de carga --  
10 adicional corto tiempo después de llenado con ácido -- sulfúrico.

En los dibujos:

Las figuras 1 y 2 muestran la absorción de --  
15 agua o el contenido de óxido de placas de acumulador negativas tratadas según el procedimiento del invento -- en función de la concentración de resina de silicona -- del baño de inmersión utilizado para la aplicación de la capa protectora.

La figura 3 muestra el tiempo de descarga de  
20 elementos de acumulador con electrodos negativos de -- acuerdo con el invento, en función de la concentración de resina de silicona del baño de inmersión utilizado para la aplicación de la capa protectora.

El invento es explicado ahora con más detalle  
25 con ayuda de un ejemplo de realización.

Utilizando una emulsión de resina de silico--  
na, que se puede obtener en el comercio como agente -- de impregnación para enlucidos, mamposterías y ladri--  
llos, etc., con un emulgente aniónicamente activo (Ba--  
30 yer LA) se prepararon, por dilución con agua, baños -- de inmersión con diferentes concentraciones de resina.



La emulsión de resina de silicona utilizada consiste -  
en una emulsión al 40% de una solución al 50% de resi-  
na de metilsilicona en xileno, siendo el emulgente anió-  
nicamente activo del tipo de un alcohol graso-poliglicol-  
5 coléster, que comunica a la emulsión un potencial "zeta"  
negativo. Los baños de inmersión preparados contenían,  
por litro, 1, 3, 5, 10, 20, 40, 80, 160, ó 320 gramos  
de esta emulsión al 40% de una solución al 50% de resi-  
na de metilsilicona en xileno. Las placas negativas pa-  
10 ra baterías de arranque fueron activadas de manera usual,  
a continuación fueron lavadas con agua para la elimina-  
ción del ácido sulfúrico todavía adherido procedente -  
del proceso de activación, luego fueron sumergidas du-  
rante aproximadamente 20 minutos en uno de los baños -  
15 de inmersión, y a continuación fueron secadas bajo ex-  
clusión del oxígeno del aire. Las placas negativas se-  
cadas tenían una capa protectora a modo de película a  
base de resina de metilsilicona con emulgente incorpora-  
do. Para la comprobación de la estabilidad de estas pla-  
20 cas negativas cargadas en seco y provistas con una ca-  
pa protectora, frente a los efectos de la humedad, una  
parte de las placas fue sumergida durante 15 segundos en  
agua destilada con una temperatura de 28°C y otra par-  
te de las placas fue sumergida durante 60 segundos en  
25 agua destilada con una temperatura de 27°C. Después de  
la inmersión se determinó la cantidad de agua absorbi-  
da por las placas. 20 horas después de la inmersión se  
determinó el contenido de óxido de la masa activa de las  
placas negativas. Los resultados de medición están re-  
30 presentados en las figuras 1 y 2, en los cuales la ab--

383525



sorción comprobada de agua está indicada en porcentaje  
o el contenido de óxido está indicado en porcentaje,  
en función de la concentración de resina de silicona -  
(emulsión al 40% por litro) del baño de inmersión uti-  
5 lizado para la aplicación de la capa protectora.

A partir de las figuras 1 y 2 se puede obser-  
var que en el caso de utilizar baños de inmersión que  
contienen, por litro, 40 hasta 320 gramos de la emul-  
sión utilizada para la formulación de los baños de in-  
10 mersión, se obtienen placas que en lo esencial no ab-  
sorben nada de agua y apenas son oxidadas.

Para la comprobación de que la capa protecto-  
ra aplicada puede ser desprendida incluso a temperatu-  
ras por debajo del punto de congelación mediante ácido  
sulfúrico con la concentración usual para el llenado -  
15 de acumuladores de plomo, se produjeron elementos de -  
acumulador con utilización de las placas negativas pro-  
vistas con una capa protectora del modo anteriormente  
citado. Los elementos de acumulador fueron divididos -  
20 en tres grupos. Uno de los grupos fue llevado a una -  
temperatura de 27°C, luego fue llenado con ácido sulfú-  
rico con una temperatura de 27°C y a continuación fue  
conectado con una corriente, cuya intensidad en ampe-  
rior corresponde al triple de la capacidad nominal del  
25 elemento, hasta que la tensión en bornas, que primero -  
tenía un valor de aproximadamente 2,10 V, hubo dismi-  
nuido a u valor de 1,0 V. Los otros dos grupos de ele-  
mentos de acumulador fueron llenados, después de enfria-  
miento a una temperatura de -10°C, con ácido sulfúrico  
30 con una temperatura de -10°C y luego fueron mantenidos



a la temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ . Los elementos de uno de los grupos fueron descargados durante 20 minutos y los elementos del otro de los grupos fueron descargados durante 2 horas después del llenado con ácido sulfúrico, con una corriente, cuya intensidad en amperios asciende al triplo de la capacidad nominal de los elementos, hasta que la tensión en bornas hubo disminuído a un valor de 1,0 V. En la figura 3 se registra el tiempo que transcurre durante la descarga hasta la disminución de la tensión en bornas hasta un valor de 1,0 V, en función de la concentración (gramos de emulsión al 40% por litro) del baño de inmersión utilizado para la aplicación de la capa protectora, sobre las placas negativas. De la figura 3 se desprende que los elementos de acumulador con placas negativas tratadas de acuerdo con el procedimiento del invento, pueden ser activadas de modo irreprochable por llenado con ácido sulfúrico incluso a temperaturas por debajo del punto de congelación, es decir la capa protectora aplicada sobre las placas negativas para la protección -- contra la oxidación es descompuesta en el espacio de -- corto tiempo incluso a temperaturas por debajo del punto de congelación.

Tal como se puede deducir de las figuras 1 a 3, se aconseja preferiblemente la utilización de baños de inmersión que, por cada litro, contienen aproximadamente 20 hasta 160 g. de la emulsión al 40%, que contiene un emulgente aniómicamente activo, de una solución al 50% de resina de metilsilicona en xileno, es decir cuyo contenido de resina de silicona se encuen---

383525 10



tra en el margen de aproximadamente 0,4-3,2%.

Para la comprobación de que el tratamiento -  
según el invento no tiene ninguna influencia digna de  
mención sobre la capacidad de almacenamiento de corrien-  
te de las placas negativas, se realizó el siguiente en-  
sayo.

Placas positivas y negativas, activadas en -  
depósito fueron soldadas en estado todavía húmedo para  
formar series de placas, inmediatamente después del ser  
retiradas de la activación, fueron separadas en grupos  
de placas de 5 placas positivas y 6 placas negativas,  
fueron introducidas en recipientes de caucho duro ade-  
cuados, y los elementos fueron llenados inmediatamente  
después con ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico llenado  
fue llevado a una densidad de 1,280 mediante regulación  
ulterior. Como comparación, placas positivas y negativas  
precedentes de la misma activación en depósito fueron -  
primero lavadas, las placas negativas fueron impregnadas  
de acuerdo con el invento con una emulsión acuosa de -  
una solución de resina de silicona con un contenido de  
resina de 0,4%, y luego fueron secadas bajo gas protec-  
tor. Las placas secadas fueron soldadas, igual que las -  
placas tratadas como se indica arriba, para formar se-  
ries de placas con el mismo número de placas, fueron -  
separadas y fueron introducidas en recipientes de caucho  
duro. Los elementos fueron llenados con ácido sulfúrico  
con una densidad de 1,280. No se llevó a cabo ninguna -  
corrección posterior de la densidad del ácido.

Los elementos producidos de este modo fueron  
sometidos a 27°C a una descarga durante 20 horas. Para

383525



los elementos producidos con utilización de placas ne-  
gativas no tratadas resultó en promedio una capacidad  
de 56,4 amperios-horas. Para los elementos producidos  
con utilización de placas negativas tratadas de acuer-  
do con el invento se encontró en promedio una capaci-  
dad de 55 amperios-horas. La pérdida de capacidad que  
ha de ser atribuida al tratamiento de acuerdo con el -  
invento se encuentra por lo tanto únicamente dentro -  
del orden de magnitud de aproximadamente 2,5%. Esta pe-  
queña pérdida de capacidad es compensada con mucho por  
la ventaja de la capacidad de almacenamiento esencial-  
mente ilimitada de las placas negativas tratadas de -  
acuerdo con el invento.

La presente solicitud que corresponde a la -  
presentada en República Federal Alemana con fecha 12  
de Septiembre de 1.969, bajo el número P 19 46 398.0,  
se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente  
Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención, propia y nueva, que

383525



se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1ª.- Acumulador de plomo apto para el almacenamiento, susceptible de ser transformado al estado dispuesto para el uso por llenado con ácido sulfúrico, cuyos electrodo o electrodos negativos están cargados en seco y están provistos con una capa protectora para la protección contra la oxidación, caracterizado porque  
10 la capa protectora consta de una silicona, especialmente resina de silicona, que contiene un emulgente aniónicamente activo.

15 2ª.- Acumulador de plomo según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la silicona es resina de metilsilicona.

3ª.- Acumulador de plomo según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el emulgente aniónicamente activo es un alcohol graso-poliglicoléter.

20 4ª.- Acumulador de plomo.  
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

27.1.73

- 14 -

A handwritten signature or mark, possibly a stylized letter 'S' or 'B', located at the bottom left of the page.

383525

31 ENE.



Esta Memoria consta de quince hojas escritas  
a máquina por una sola de sus caras.

31 ENE. 1973

*Albano de Eizaburu*  
For Pouch

27.1.73

BPD/.

- 15 -

7-10-50

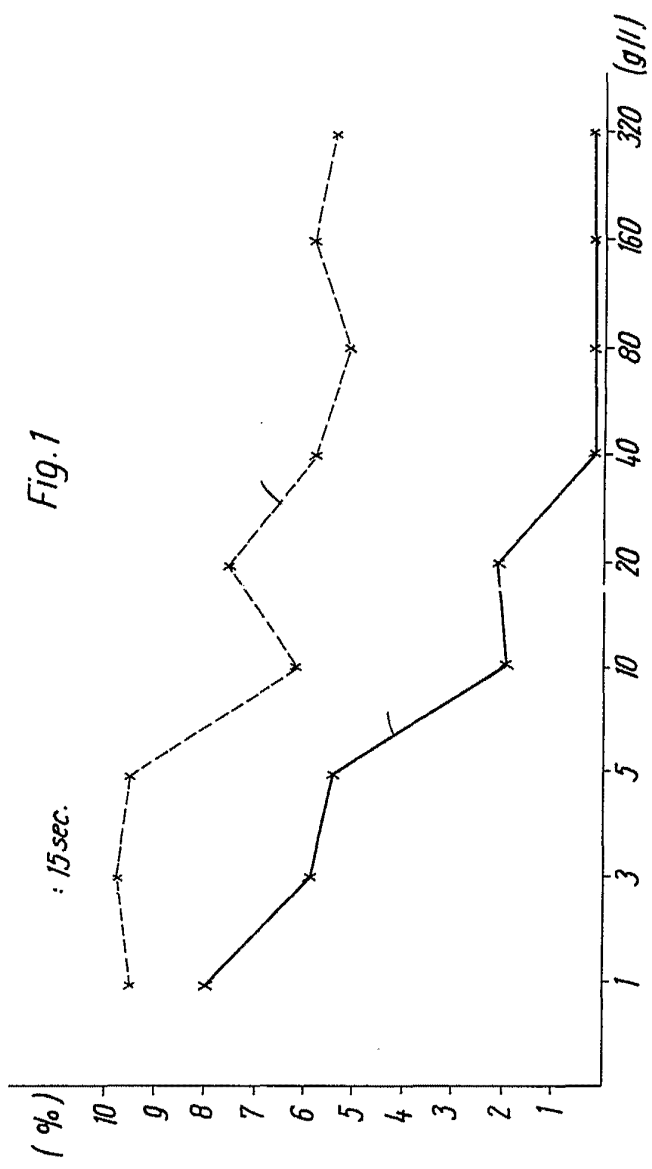
383525

10 SEP 1950

ADDITIONAL INFORMATION COMMUNICATIONS

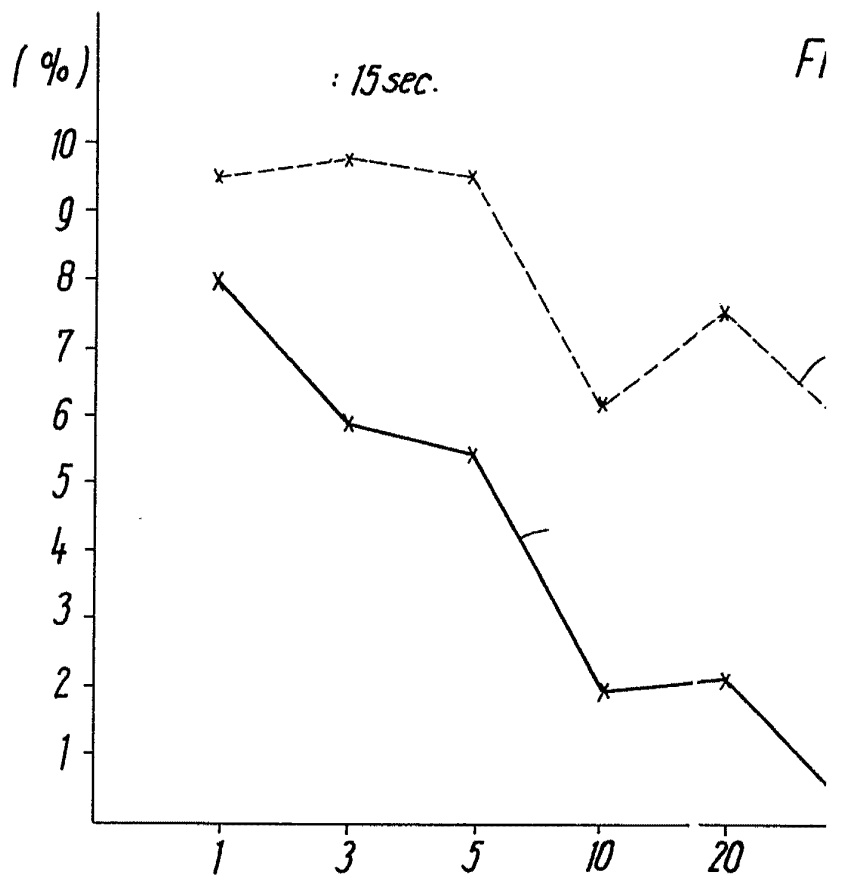
383525

10 SEP 1950



W. B. ...

383525



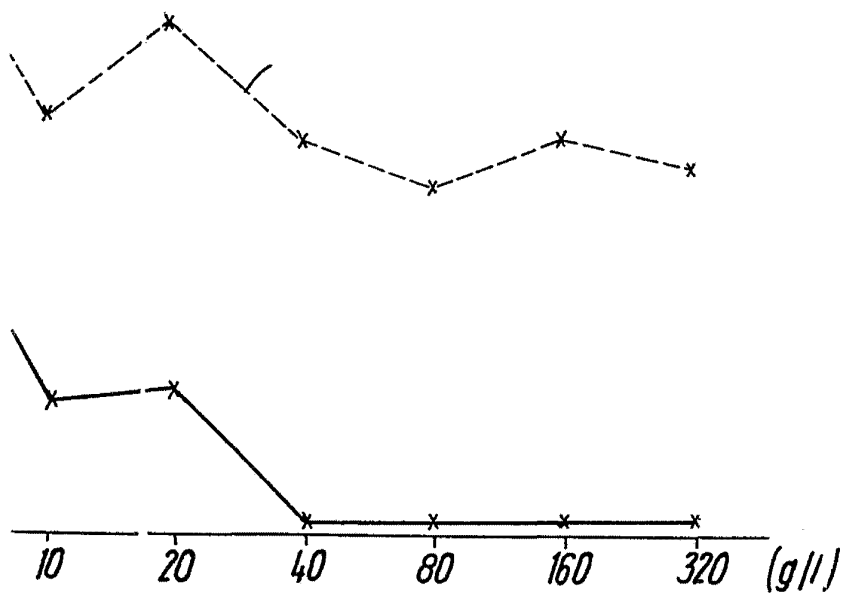
383525

1795626



7 B SEP

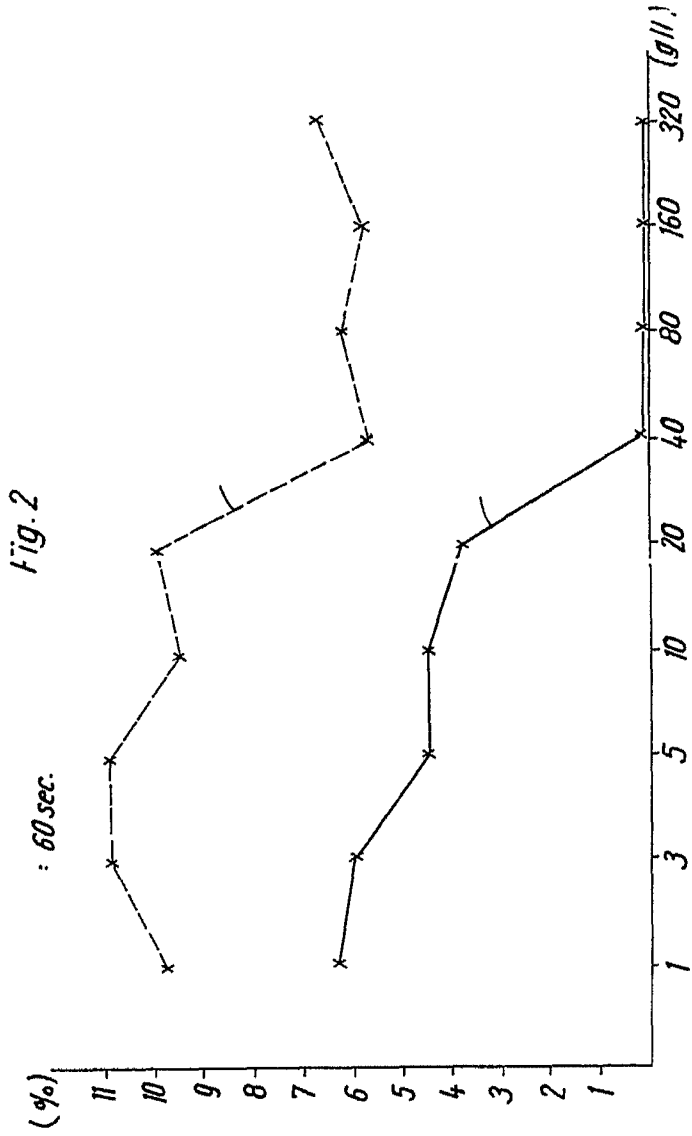
Fig.1



Alberta  
Per Pedes  
*Antler*

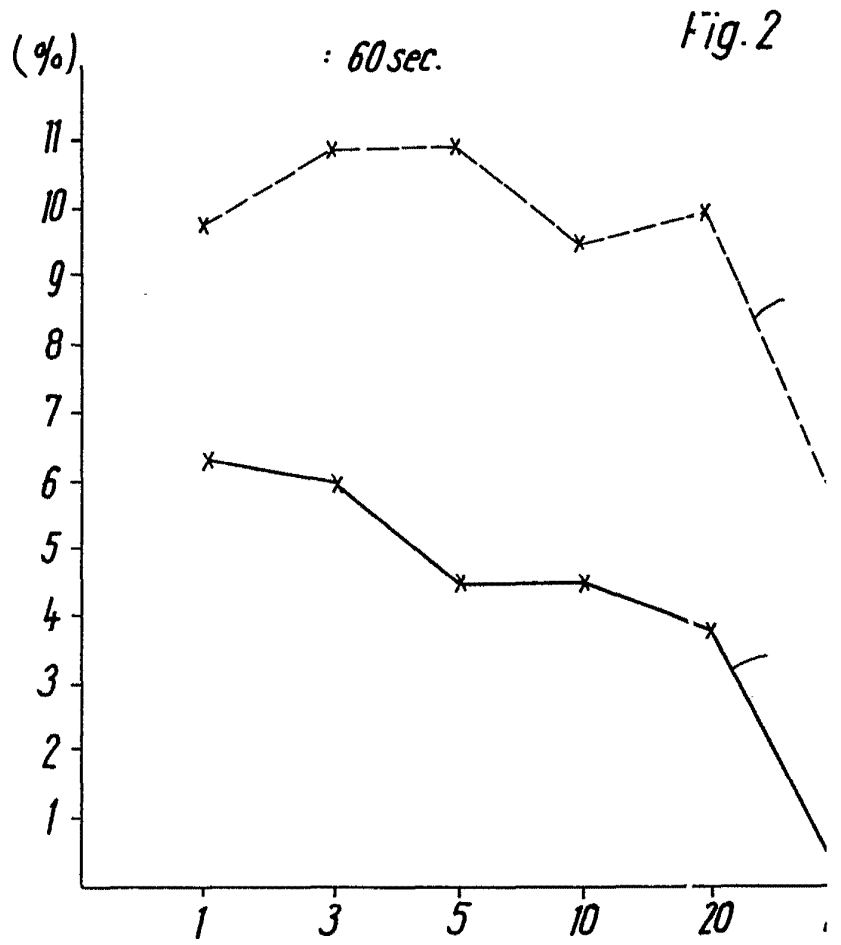
383525

10 SEP 1954



Albert  
P. F. ...

387525

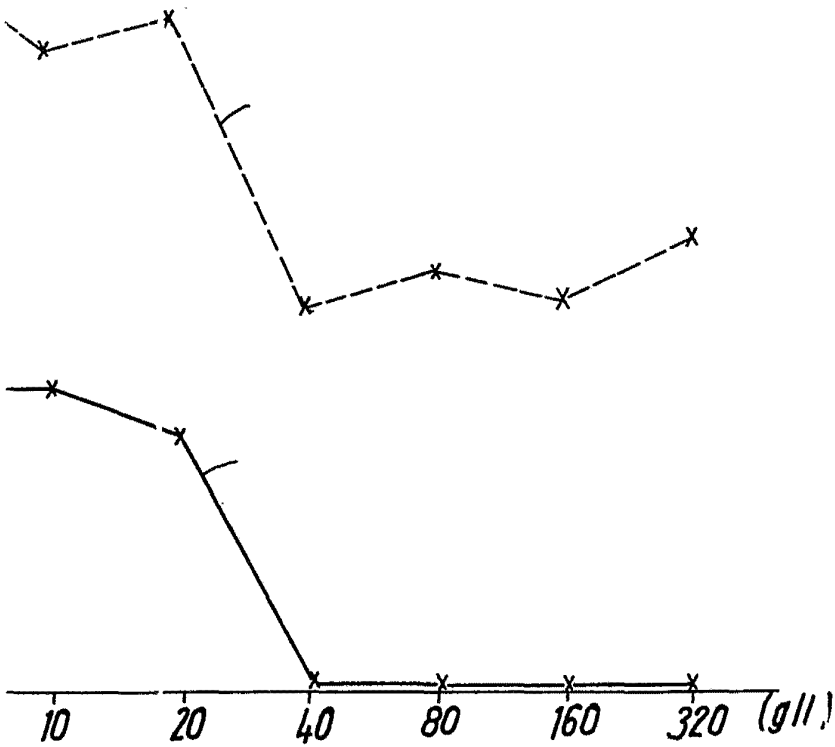


383525

79520



Fig. 2

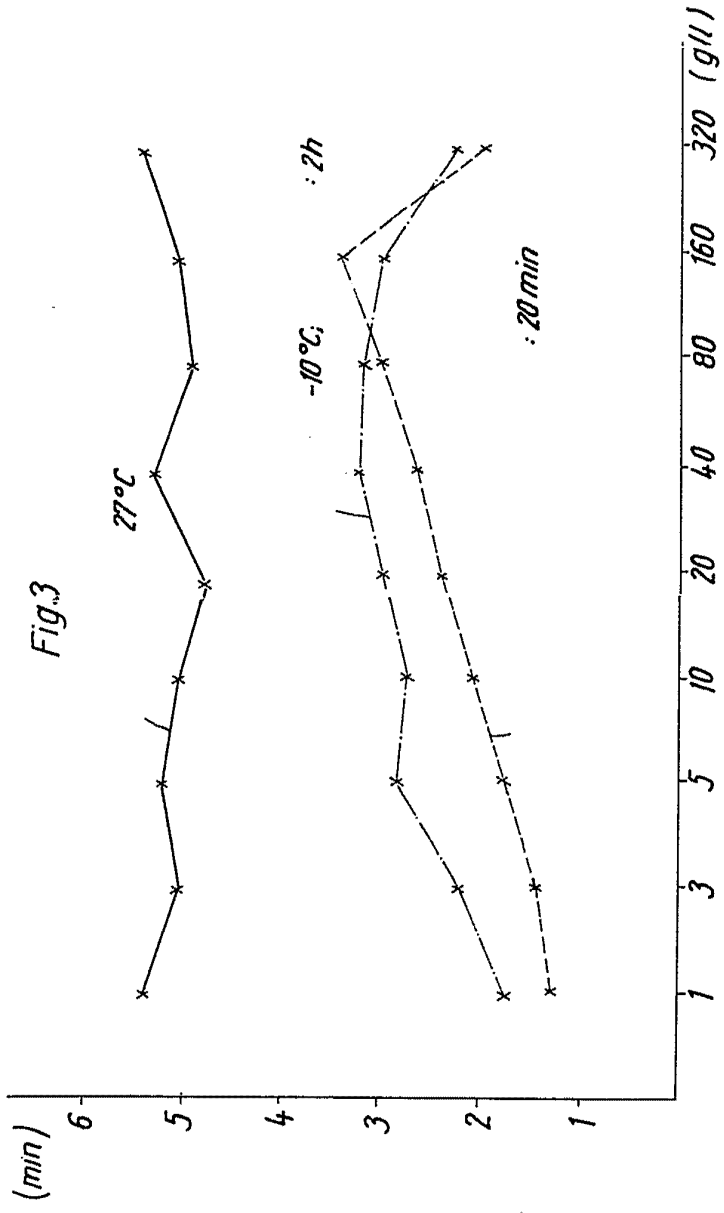


Alberto J. ...  
Per Feder. *Artin*

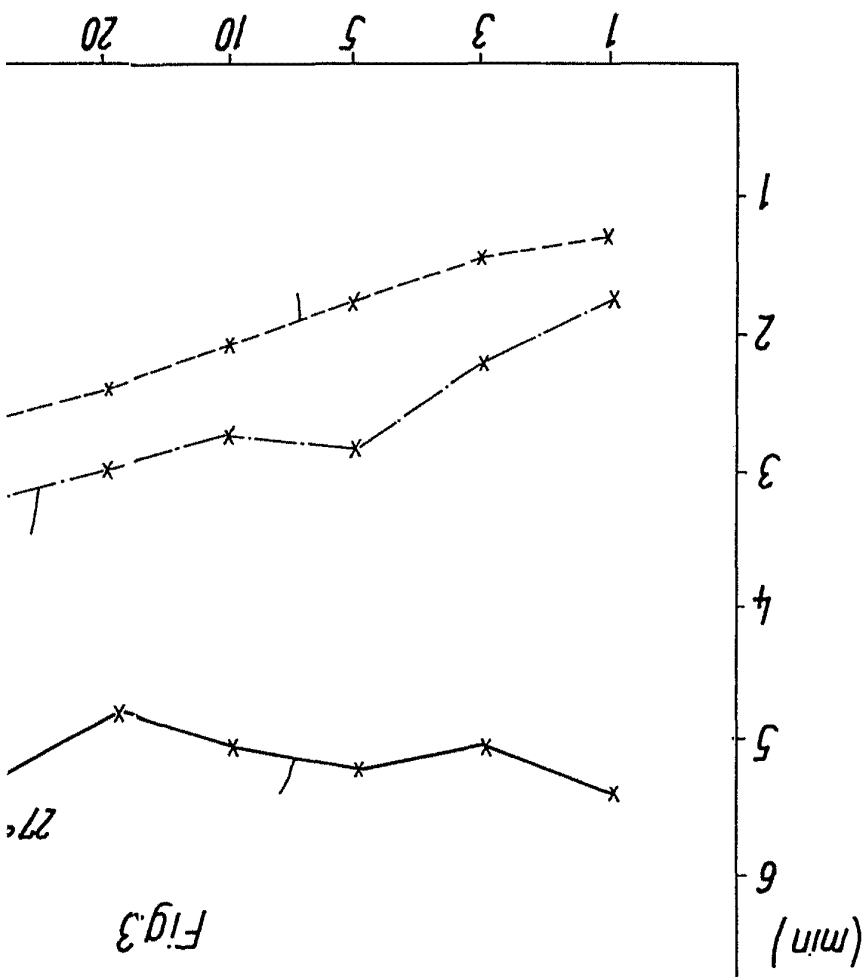


383595

383595



Alberto ...  
Pur Protein

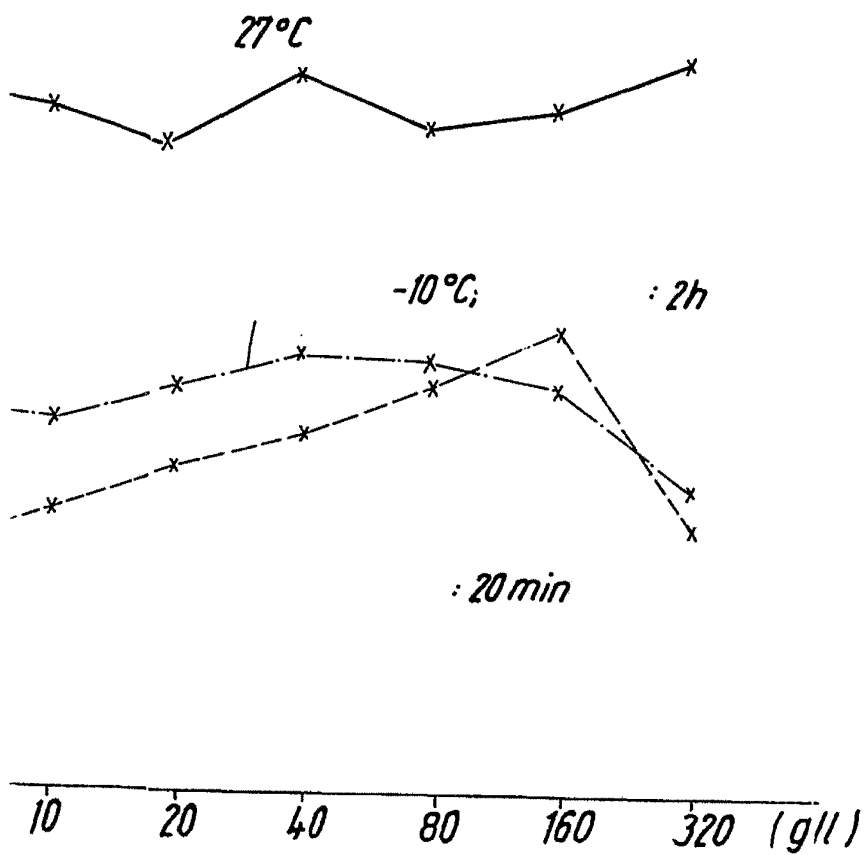


307593

383595



Fig.3



Albergo de la ...  
Por Pedro