



31 E

P - 53.285

9709 / st Div.

Int. Cl.:	H01M

411135

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de ACCUMULATORENFABRIK SONNENSCHNEIN GmbH

entidad alemana

con domicilio en Thiergartenstrasse, Büdingen, República
Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ELECTRODOS
NEGATIVOS PARA UN ACUMULADOR DE PLOMO"

(Clase Internacional H01m)



411135

El invento concierne a un procedimiento para la producción de electrodos negativos para un acumulador de plomo apto para el almacenamiento, susceptible de ser llevado al estado dispuesto para el uso por llenado con ácido sulfúrico, en el cual los electrodos transformados al estado activo por formación o activación son tratados con un líquido que contiene un compuesto polímero en distribución dispersa, y a continuación son secados para la formación sobre los electredos de una capa protectora que consiste en el compuesto polímero.

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 finisimamente dividido después de la activación electrolítica, después de eliminar el ácido sulfúrido adherido por lavado durante el subsiguiente proceso de secado antes de que comience la oxidación, llevando a cabo el proceso de secado por ejemplo en vacío bajo atmósfera de gas inerte o en un líquido de mayor punto de ebullición que el agua, inerte, no miscible con agua, por represión de la oxidación, que por lo demás se inicia al secar en aire, la masa activa de las placas negativas conserva toda su actividad. De este modo, utilizando placas positivas secadas, también cargadas, cuya preparación no plantea ninguna dificultad, se pueden producir acumuladores, que inmediatamente después



411135

de llenar con el ácido sulfúrico de concentración usual
utilizado como electrolito, son capaces de suministrar co-
rriente eléctrica y abastecer con ella a los consumidores
o receptores conectados. El periodo de tiempo en la que
5 una batería de plomo denominada cargada en seco, así pro-
ducida, es capaz de suministrar corriente y con que rendi-
miento de corriente en proporción con su capacidad efecti-
va después de previa carga total en un aparato cargador,
dependen esencialmente de la actividad de la masa activa
10 secada de las placas negativas y de su grado de oxida-
ción.

Además, es sabido que el plomo no protegido
muy finamente distribuido, secado con exclusión de la oxi-
dación, que constituye la masa activa de las placas nega-
15 tivas, se oxida en un tiempo relativamente corto en presen-
cia 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 nega-
tivas pasa por oxidación desde el llamado estado cargado en
20 seco al estado descargado 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 del
aire a la masa activa de las placas negativas que tiende a
25 la oxidación, mediante revestimiento con una capa protectora.

93476



411135

Entre estas, entran por ejemplo en consideración sustancias que poseen un efecto inhibitor de la oxidación específico para el plomo, tales como glicerina, ácido bórico, fenol, cresol u otras sustancias 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 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 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 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 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



411135

el ataque del oxígeno y la 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 activación, o bien la capa protectora aplicada puede ser descompuesta con muchísima rapidez por el ácido sulfúrico, y entonces no son posibles sin embargo largos tiempos de almacenamiento a causa de un ataque ya apreciable del oxígeno del aire. Un defecto especial consiste además en que los agentes protectores, que hasta ahora se han conocido, pueden ser descompuestos de nuevo por el ácido sulfúrico de llenado sólo a temperaturas por encima de 0°, de modo que no es posible una activación de las baterías sin carga adicional en un 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 de puesta en funcionamiento de los fabricantes de acumuladores para baterías de vehículos automóviles, que en su redacción actual prescriben que también las baterías denominadas cargadas en seco deben ser sometidas a temperaturas por debajo del punto de congelación a una puesta en marcha regular por conexión de la batería a un aparato



411135

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 emulgente ani6nicamente activo. Una capa protectora a base de una silico-
5 na que contiene un emulgente ani6nicamente activo protege excelentemente a los electrodos negativos del ataque del oxigeno del aire y de la humedad del aire, y garantiza por lo tanto una larga capacidad de almacenamiento. Adem6s de
10 ello, una capa protectora a base de una silicona que contiene un emulgente ani6nicamente activo puede ser descompuesta de modo total en corto tiempo por el 6cido sulf6rico con una densidad de 1,28 que se ha llenado para la puesta en marcha del acumulador, y a saber incluso a temperaturas
15 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 negativos para la protecci6n contra la oxidaci6n consta de
20 una silicona que contiene un emulgente ani6nicamente activo. Como especialmente apropiadas se han mostrado capas protectoras a base de una resina de silicona, especialmente activo. Como emulgente ani6nicamente activo es especialmente apropiado un alcohol graso-poliglicol6ter.

25 Tal como es sabido, las resinas de silicona,

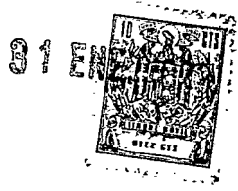


411135

las grasas de silicona, así como los aceites de silicona se cuentan entre los agentes hidrofobizantes más estables. Es sabido en general que es extraordinariamente difícil liberar una superficie previamente tratada con siliconas nuevamente de tales siliconas. Por lo tanto, es extraordinaria-
5 vamente sorprendente el hecho de que una capa protectora a base de una silicona que contiene un emulgente aniónica- mente activo sea desprendida de la superficie de los elec- trodos negativos corto tiempo después de la unión con áci-
10 do sulfúrico. Se supone que el emulgente aniómicamente ac- tivo incorporado en la capa protectora hace capaz al ácido sulfúrico de emulsionar nuevamente a la silicona y de des- prenderla y eliminarla de este modo desde la superficie.

Para la aplicación de la capa protectora
15 de acuerdo con el invento sobre los electrodos negativos cargados en seco, se utiliza de acuerdo con el invento una emulsión acuosa de una solución de silicona, especialmente una solución de resina de silicona, que contiene un emulgen- te aniómicamente activo. En el procedimiento de acuerdo con
20 el invento, los electrodos negativos, transformados al es- tado activo por formación o activación después de eliminar el ácido sulfúrico adherido procedente del proceso de acti- vación, por lavado, preferiblemente por inmersión, son
tratados con esta emulsión acuosa, y a continuación son se-
25 cados bajo gas protector, bajo vacío o por inmersión en un

27.1.73



411135

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 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 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 ello su eficacia. La emulsión puede ser diluida adicionalmente 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 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 adicional corto tiempo después de llenado con ácido sulfúrico.

En los dibujos:



411135

Las figuras 1 y 2 muestran la absorción de 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 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 con ayuda de un ejemplo de realización.

Utilizando una emulsión de resina de silicona, que se puede obtener en el comercio como agente de impregnación para enlucidos, mamposterías y ladrillos etc, con un emulgente aniómicamente activo (Bayer 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 resina de metilsilicona en xileno, siendo el emulgente aniómicamente activo del tipo de un alcohol graso-poliglicoléter, que comunica a la emulsión un potencial "zeta" negativo. Los baños de inmersión preparados contenían, por litro, 1, 3, 5, 10, 20, 40,

411135

80, 160 ó 320 gramos de esta emulsión al 40% de una solución al 50% de resina de metilsilicona en xileno. Las placas negativas para baterías de arranque fueron activadas de manera usual, a continuación fueron lavadas con agua para la eliminación del ácido sulfúrico todavía adherido procedente del proceso de activación, luego fueron sumergidas durante aproximadamente 20 minutos en uno de los baños de inmersión, y a continuación fueron secadas bajo exclusión del oxígeno del aire. Las placas negativas secadas tenían una capa protectora a modo de película a base de resina de metilsilicona con emulgente incorporado. Para la comprobación de la estabilidad de estas placas negativas, cargadas en seco y provistas con una capa 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 parte de las placas fue sumergida durante 60 segundos en agua destilada con una temperatura de 27°C. Después de la inmersión se determinó la cantidad de agua absorbida 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 representados en las figuras 1 y 2, en los cuales la absorción 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



411135

40% por litro) del baño de inmersión utilizado para la aplicación de la capa protectora.

A partir de las figuras 1 y 2 se puede observar que en el caso de utilizar baños de inmersión que
5 contienen, por litro, 40 hasta 320 gramos de la emulsión utilizada para la formulación de los baños de inmersión, se obtienen placas que en lo esencial no absorben nada de agua y apenas son oxidadas.

Para la comprobación de que la capa protectora aplicada puede ser desprendida incluso a temperaturas
10 por debajo del punto de congelación mediante ácido sulfúrico con la concentración usual para el llenado de acumuladores de plomo, se produjeron elementos de acumulador con utilización de las placas negativas provistas con una
15 capa protectora del modo anteriormente citado. Los elementos de acumulador fueron divididos en tres grupos. Uno de los grupos fue llevado a una temperatura de 27°C, luego fue llenado con ácido sulfúrico con una temperatura de 27°C, luego fue llenado con ácido sulfúrico con una temperatura
20 de 27°C y a continuación fue conectado con una corriente, cuya intensidad en amperios corresponde al tripo de la capacidad nominal del elemento, hasta que la tensión en bornas, que primero tenía un valor de aproximadamente 2,10 V, hubo disminuído a un valor de 1,0 V. Los otros dos grupos
25 de elementos de acumulador fueron llenados, después de



411135

enfriamiento a una temperatura de -10°C , con ácido sulfúrico con una temperatura de -10°C y luego fueron mantenidos a la temperatura de -10°C . Los elementos de uno de los grupos fueron descargados durante 20 minutos y los
5 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.
10 En la figura 3 se registra el tiempo que transcurre durante 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
15 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 activados de modo irreprochable por llenado con ácido sulfúrico incluso a temperaturas por debajo del punto de con-
20 gelación, 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
25 1 a 3, se aconseja preferiblemente la utilización de baños



411135

de inmersión que, por cada litro, contienen aproximadamente 20 hasta 160 g de la emulsión al 40%, que contiene un emulgente aniónicamente activo, de una solución al 50% de resina de metilsilicona en xileno, es decir cuyo contenido de resina de silicona se encuentra 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 corriente de las placas negativas, se realizó el siguiente ensayo.

Placas positivas y negativas, activadas en depósito fueron soldadas en estado todavía húmedo para formar series de placas; inmediatamente después de 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 adecuados, 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 procedentes 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 protector. Las placas secadas fueron soldadas, igual que

31 ENE. 1973



411135

las placas tratadas como se indica arriba, para formar series 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
5 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 los elementos producidos con utilización de placas negativas
10 tratadas de acuerdo con el invento se encontró en promedio una capacidad 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 pequeña pérdida de capacidad es compensada con mucho por la ventaja
15 de la capacidad de almacenamiento esencialmente ilimitada de las placas negativas tratadas de acuerdo con el invento.

La presente solicitud, que corresponde a la
20 presentada en la República Federal Alemana el 12 de Septiembre de 1969 bajo el N°. P 19 46 398.0, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

28.1.73

- 14 -



411135

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que
5 se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que
se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1º.- Procedimiento para la preparación de
electrodos negativos para un acumulador de plomo apto para
10 el almacenamiento, susceptible de ser transformado al esta-
do dispuesto para el uso por llenado con ácido sulfúrido,
en el que los electrodos transformados al estado activo
por formación o activación son tratados con un líquido que
contiene en distribución dispersa un compuesto polímero y
15 luego son secados para la formación de una capa protectora
a base del compuesto polímero sobre los electrodos, carac-
terizado porque en calidad de líquido de tratamiento se
utiliza una emulsión acuosa de una solución de silicona,
especialmente una solución de resina de silicona, que
20 contiene un emulgente aniómicamente activo.

2º.- Procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque se utiliza una emulsión acuosa,
estabilizada mediante un alcohol graso-poliglicoléter, de
una solución de resina de metilsilicona en xileno o toluene-
25 no.

27.1.73

- 15 -

mCe

31 ENE 1973

411135

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se utiliza una emulsión con un contenido de resina de 0,02-6,4%, preferiblemente de 0,3-3,2%.

5 4ª.- Procedimiento para la preparación de electrodos negativos para un acumulador de plomo.

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.

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

31 ENE. 1973

Madrid,

P. A.


Alberto de Elizaburu
Per. Pádel.



28.1.73

BPD/.

411135

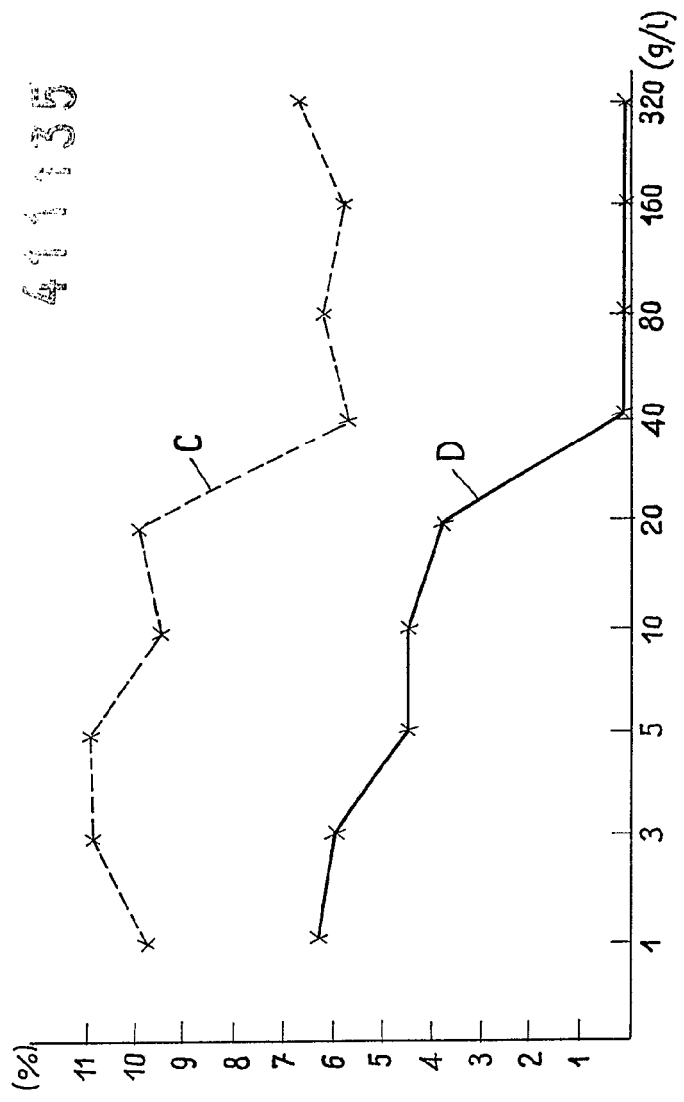


Fig: 2

411135

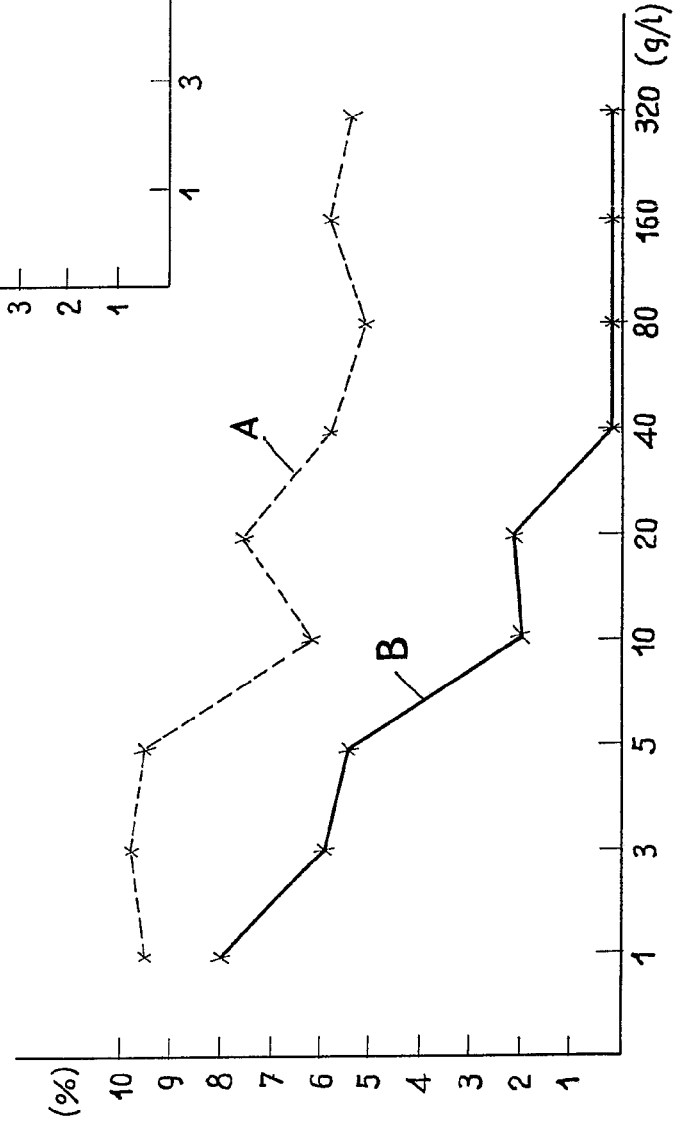
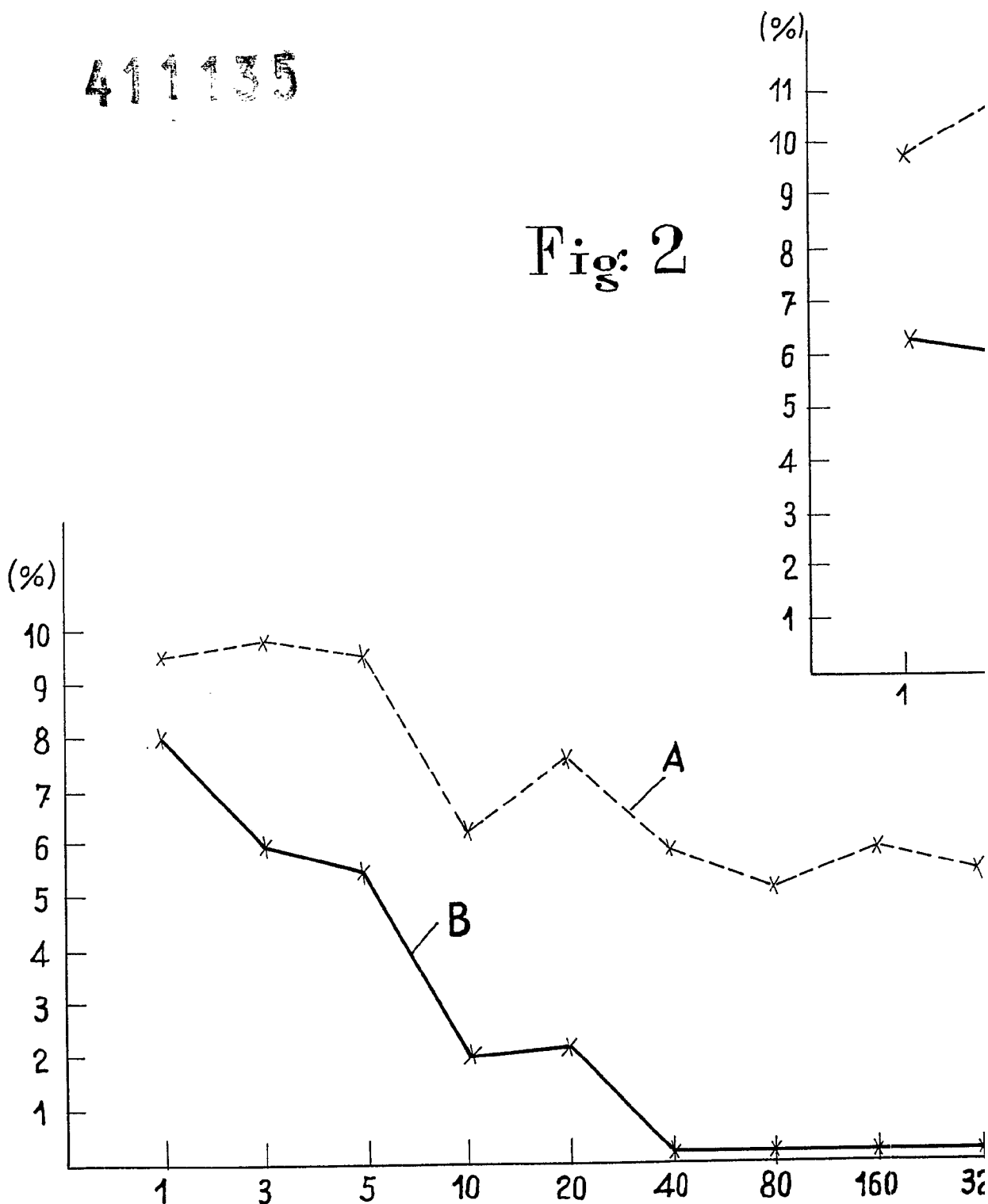


Fig: 1

[Handwritten signature]

411135

Fig: 2



411135

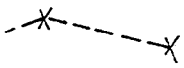
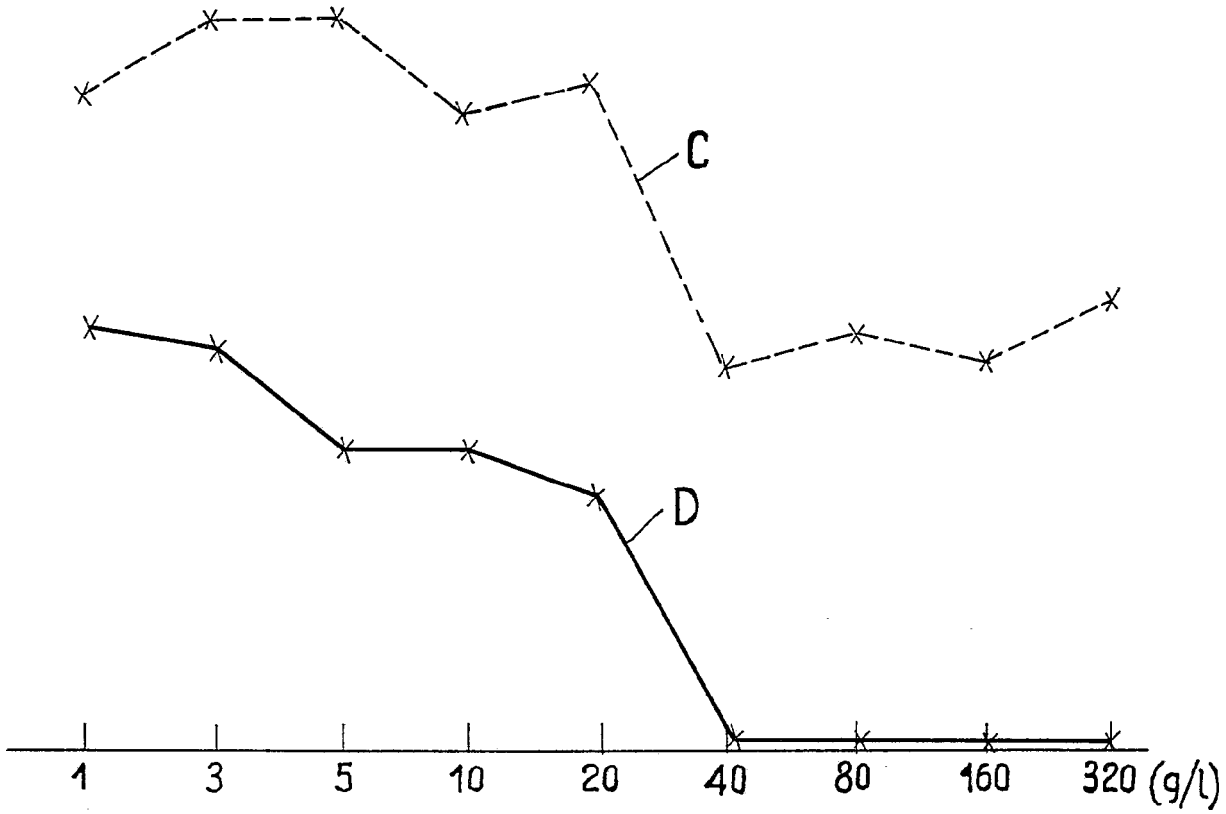


Fig: 1

160 320 (g/l)

[Handwritten signature]

411135

411135

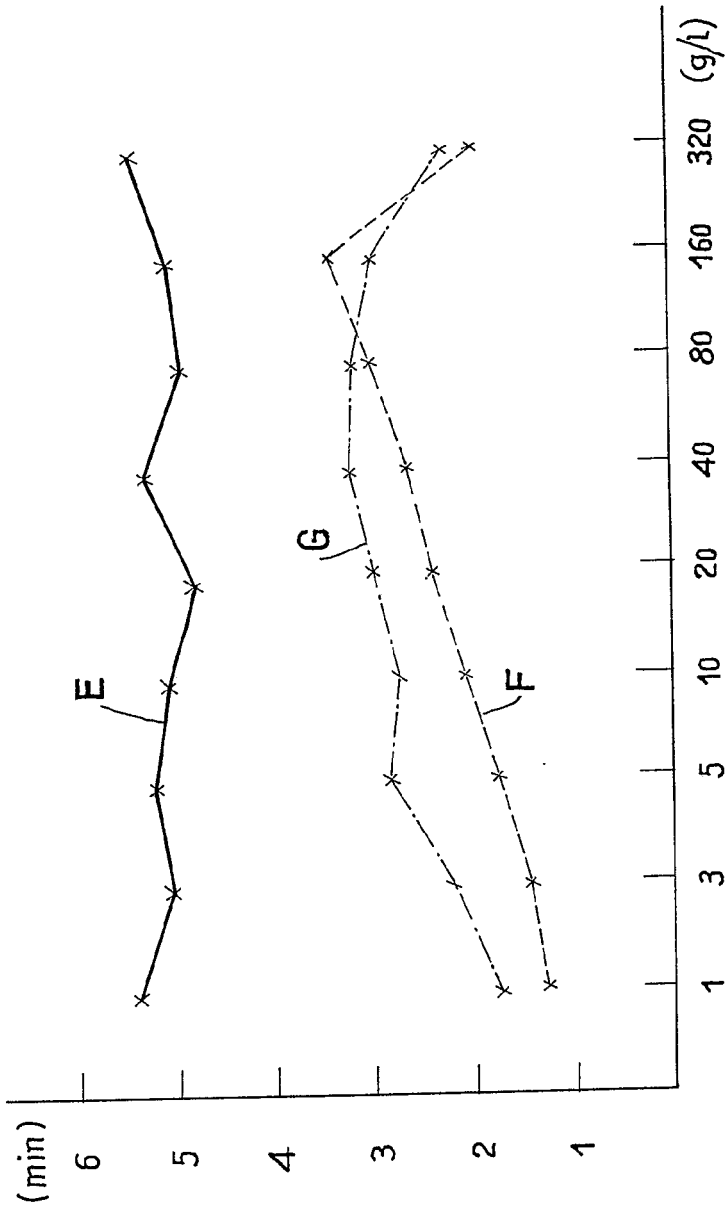
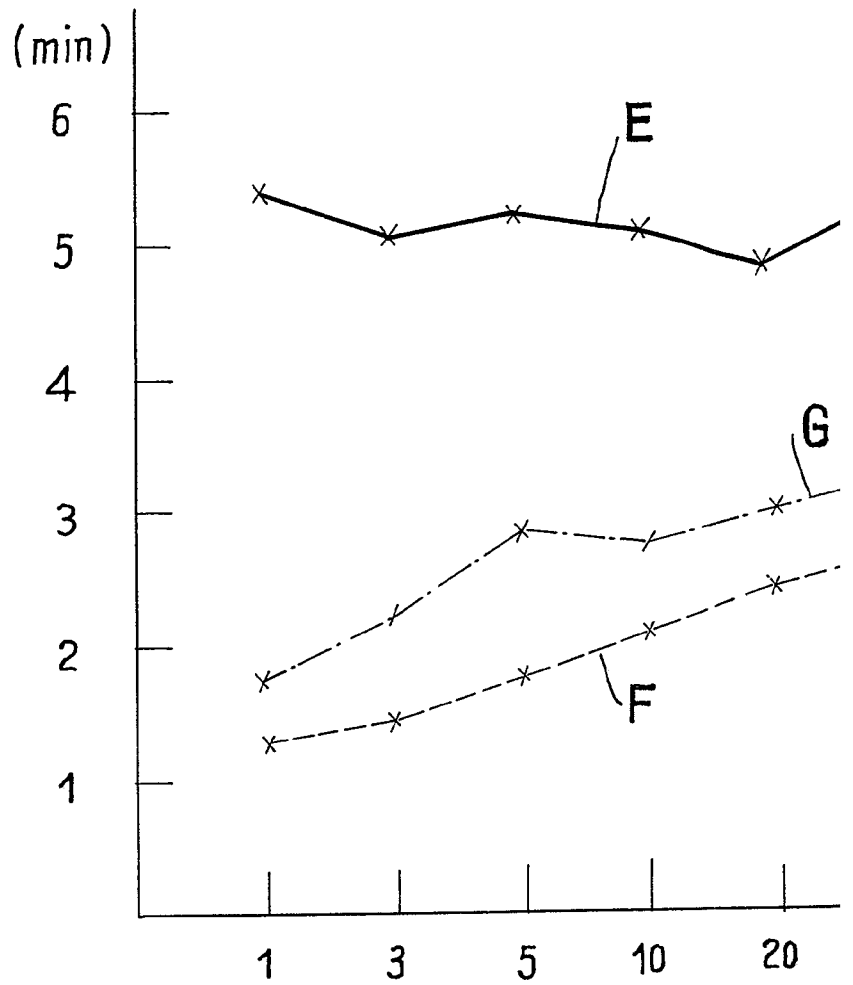


Fig:3

[Handwritten signature]

411135



Fi

411135

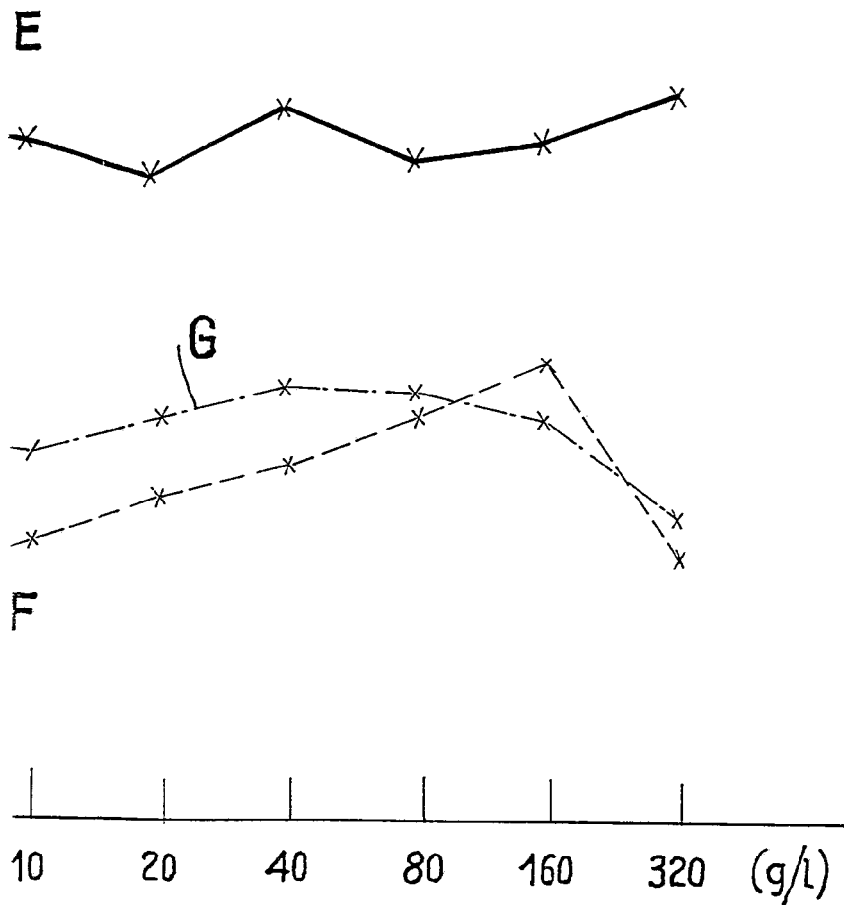


Fig: 3