



411300

PATENTE DE INVENCION

411300

Int. Cl.²: HO1M

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"TUBOS DE DOBLE PARED PARA PLACAS POSITIVAS DE ACUMULADORES
ELECTRICOS DE PLOMO"

Solicitantes: Don MAGGIORINO SEREN GAY,
de nacionalidad italiana, residente en
MILAN (Italia), Via Edolo, 8 y
Don GIUSEPPE LANARI,
de nacionalidad italiana, residente en
MILAN (Italia), Via Pisoni, 6.

Prioridad: Solicitud de Patente N^o 25901 A/72,
depositada en Italia en
20 de Junio de 1972.



411300

La presente invención se refiere a tubos de doble pared, obtenidos a partir de un conjunto tubular, laminado bajo presión, constituido por un tubo interior de fibras de vidrio y un tubo exterior de fibras sintéticas termoencogibles o, en otras palabras, obtenido mediante zunchado de este segundo tubo sobre el primer tubo.

Como es bien sabido, la vida útil de los acumuladores eléctricos de plomo depende inherentemente de la exfoliación del material positivo activo, así como de la erosión de los soportes conductivos de aleación de plomo, efectos ambos que son causados por las tensiones mecánicas debidas a variaciones de volumen, sobrecargas y vibraciones. A fin de evitar una rápida declinación del acumulador se han realizado ya intentos de mitigar estos efectos perjudiciales, y para ello se han desarrollado placas positivas protegidas por tubos o revestidas de hierro, en las que el núcleo conductor está situado en el centro del material activo, presentando únicamente una reducida superficie expuesta a la corrosión anódica, y dicho material activo es mantenido en estado prensado en el interior de un tubo resistente a los ácidos, perforado o poroso, evitando así una exfoliación del mismo.

Como la capacidad de una placa es función de la cantidad de material activo y de la accesibilidad al mismo de la cantidad requerida de ácido, es evidente que cualquier causa que pueda frenar o reducir la difusión del ácido se traduce en una considerable caída de voltaje y en una influencia perjudicial sobre la eficacia en vatios-hora de los acumula-



411300

dores de plomo.

Estas caídas de voltaje son más perjudiciales todavía en el caso de acumuladores de tracción, en los que se suceden descargas de elevadas puntas y de larga duración en regímenes de aproximadamente tres horas. En los acumuladores estacionarios suelen producirse descargas bajas y constantes; sin embargo, en ciertas aplicaciones recientes, se preven también descargas cortas y muy considerables para los mismos acumuladores.

10 En la actualidad, dichos tubos se fabrican generalmente de telas tejidas, o de telas no tejidas, partiendo de fibras de vidrio o de fibras sintéticas, o también de tejidos de fibras de vidrio recubiertos por una delgada película de plástico adherida a los mismos.

15 Desde un punto de vista físico, los tubos deberían presentar las siguientes características:

- Porosidad muy elevada.
- Buena elasticidad, para soportar las variaciones de volumen que sufre el material activo contenido en los mismos, 20 al transformarse de PbO_2 (peso molecular 239) en $PbSO_4$ (peso molecular 303), y viceversa.

- Buena resistencia a la abrasión (producida por las vibraciones a las que es sometido el acumulador durante el trabajo).

25 - Buena resistencia a elevadas temperaturas.

Desde el punto de vista químico, los requisitos son los siguientes:



411300

- Elevada resistencia a la oxidación, que es considerable en el caso de acumuladores de tracción, los cuales quedan sometidos a ciclos bastante intensos de carga y descarga, en el transcurso de los cuales se libera oxígeno naciente.

5 - Contaminación mínima del electrólito por los productos de degradación de las moléculas de polímero, particularmente por cloro naciente y iones perclóricos.

Teniendo en cuenta los requisitos mecánicos y químicos arriba mencionados, se puede efectuar una mejor evaluación
10 de las propiedades de los diferentes tipos de tubos, más comunmente utilizados hasta el presente.

- Tubos a base de fibras de vidrio: Elevada porosidad y comportamiento químico muy bueno; sin embargo, insuficiente elasticidad y baja resistencia a la abrasión.

15 - Tubos a base de fibras vinílicas o modacrílicas: Porosidad muy buena, buena elasticidad, mediana resistencia a la oxidación, considerable contaminación del electrólito con cloro o iones clorados.

- Tubos a base de fibras poliéster, polipropileno,
20 polietileno: Excelente porosidad y buenas propiedades físicas, baja liberación de sustancias contaminantes, escasa resistencia a la oxidación.

- Tubos combinados: capa interior de fibras de vidrio, recubierta exteriormente por una lámina de plástico perforada:
25 Buenas propiedades químicas, medianas propiedades físicas (excepto en el borde de la lámina de plástico, fijada al tubo mediante adhesivo); porosidad insuficiente (habida cuenta que

411300

411300

29



incluso con grandes perforaciones, aproximadamente la mitad de la superficie del tubo permanece recubierta).

Mediante un examen más profundo de las diferentes propiedades se observa que los materiales a base de resinas vinílicas y modacrílicas son particularmente apropiados para el uso en acumuladores de plomo, tanto debido a sus propiedades físicas como también a la resistencia química al electrolito y a la oxidación. Se ha podido comprobar que la liberación de cloro y de sus derivados queda considerablemente reducida si estos plásticos no se hallan en contacto directo con los materiales activos positivos (PbO_2 y $PbSO_4$). Por consiguiente, se utilizan desde hace tiempo protectores de separadores perforados y separadores microporosos a base de vinilo en acumuladores de plomo, con resultados satisfactorios; se ha comprobado también que los tubos combinados, fabricados de tela de fibras de vidrio, revestida con una lámina de vinilo perforada, dan resultados satisfactorios.

Por otra parte, cuando las fibras vinílicas y modacrílicas se hallan en contacto directo con el material activo positivo, se observa inmediatamente una considerable liberación de cloro y iones perclóricos.

Debe suponerse que esta liberación de cloro naciente o de iones perclóricos es originada por la degradación de capas moleculares exteriores de polímeros de polivinilo clorado, debido a la acción de oxígeno naciente, o de iones persulfúricos que aparecen en la superficie de contacto fase sólida/electrolito. Si, por otra parte, se preve tiempo y

411300



espacio suficientes para que tanto el oxígeno naciente pueda convertirse en oxígeno molecular, como los compuestos persulfúricos puedan degradarse y formar iones sulfúricos + oxígeno, los plásticos vinílicos y modacrílicos clorados son
5 prácticamente no degradables.

Los materiales a base de resinas de poliéster y de polipropileno, aunque están exentos de los efectos perjudiciales de liberación de cloro y sus derivados, son sin embargo menos estables con respecto a la oxidación. También en
10 estos casos se presenta el mismo problema de antes, es decir de impedir contacto directo entre estos materiales de poliéster y de polipropileno con el material activo positivo, a fin de debilitar la acción del oxígeno naciente.

Por consiguiente, es esencial evitar, o al menos reducir
15 al mínimo, cualquier contacto directo entre los plásticos y el material activo de la placa positiva. El material que es inerte con toda seguridad, que se utiliza desde hace tiempo en los acumuladores de plomo, es la fibra de vidrio, tanto en forma de tela como de fieltro.

20 Partiendo de las consideraciones precedentes y teniendo en cuenta la necesidad esencial de obtener una porosidad elevada y consistente (aproximadamente 80 % de la superficie del tubo debería estar "abierta"), la presente invención se refiere a tubos de doble pared, de sección circular, alargada o poli-
25 gonal, solos o combinados para formar capas multitubulares, que se caracterizan por comprender un tubo interior, constituido por fibras de vidrio del tipo de elevada resistencia

411300



química, sobre el cual se lamina por presión o se zuncha un tubo exterior constituido por una fibra sintética termoencogible vinílica, modacrílica, de poliéster, de polipropileno, o similar.

5 Es esencial en este punto definir con más detalle los tipos utilizados de fibras y de textiles. Se trata de materias primas, de procesos de tejer y de métodos de endurecimiento ya bien conocidos en todo el mundo, y cuyas aplicaciones individuales han encontrado desde hace tiempo amplia
10 aceptación.

- Tubo de fibras de vidrio - La fibra de vidrio es del tipo de elevada resistencia química (denominado "grado C" en los EE.UU.). Tales tubos de pared única suelen fabricarse por un proceso continuo con máquina tricotosa circular, o
15 en forma de fieltro delgado no tejido.

- Tubo de fibra vinílica, modacrílica, poliéster, polipropileno u otra fibra sintética del tipo termoencogible. Bajo el término "fibras" debe considerarse incluidos también los filamentos continuos, además de las fibras propiamente
20 dichas. La fibra debería ser del tipo que permita un endurecimiento por termocontracción; este método se utiliza ampliamente por todo el mundo desde hace aproximadamente 20 años (se divulgó en Italia mediante una publicación impresa al principio de los años 50). Tales fibras deberían asegurar
25 la máxima resistencia posible con respecto al electrólito (ácido sulfúrico diluido), así como con respecto a la oxidación. Estos tubos se fabrican según los procedimientos indi-



411300

cados a continuación:

a) Mediante máquina tricotosa circular, en forma de tubos individuales.

b) Mediante tejido tubular de doble tela, en forma de
5 capas multitubulares.

c) En forma de capas multitubulares de fieltro no tejido (que en este caso se obtiene uniendo entre sí dos fieltros mediante costuras o líneas de unión paralelas).

El procedimiento según la presente invención parte de
10 un tubo blando de fibras de vidrio, tal como procede de la fabricación textil. Este tubo se coloca sobre un huso de plástico o de metal, que presente la sección transversal requerida que puede ser redonda, o alargada, o poligonal. Luego se coloca sobre dicho huso un tubo de fibras sintéticas
15 termoencogibles, obtenido al igual que el anterior en condición blanda (mediante un proceso de fabricación textil), y dotado de un diámetro interior considerablemente mayor que el diámetro total de huso + tubo de fibras de vidrio. Una vez colocados el tubo de fibras de vidrio y el tubo de fibras
20 sintéticas termoencogibles sobre dicho huso, el conjunto resultante es tratado mediante calor, a fin de lograr el endurecimiento (o zunchado) del tubo exterior de fibras sintéticas.

Este tratamiento térmico se efectúa a una temperatura
25 que varía entre 130°C (266°F) y 200°C (392°F), y preferiblemente entre 160°C (320°F) y 180°C (356°F). Luego se extrae el huso mediante un extractor neumático.

411300



Por consiguiente, se obtiene un tubo de doble pared que comprende un tubo interior de fibras de vidrio y un tubo exterior de fibras sintéticas zunchado sobre el primero, unidos a presión entre sí como en una estructura laminada.

5 Cuando el tubo de fibras sintéticas exterior no forma un solo tubo, sino que está constituido por una tela multitubular (tejida en un telar en forma de tejido de doble capa), se obtienen láminas multitubulares en lugar de tubos individuales, constituyendo cada tubo de dicha lámina un tubo com-
10 binado de doble pared, laminado bajo presión, de la manera anteriormente descrita.

Los tubos individuales así obtenidos, así como las láminas multitubulares, se ilustran en las Figs. 1 y 2, respectivamente, de los dibujos adjuntos, en los cuales:

15 La Fig. 1 es una vista en perspectiva de dos tubos individuales, uno de los cuales se muestra parcialmente en sección. El tubo interior 1 es de fibras de vidrio, mientras que el tubo exterior 2 es de fibras sintéticas termoencogibles; y

la Fig. 2 es una vista en perspectiva, parcialmente en
20 sección, de una lámina multitubular. En este caso, se ilustran cinco tubos adyacentes y unidos entre sí. Al igual que en el caso de la Fig. 1, el tubo interior 3 es de fibras de vidrio, mientras que el tubo exterior 4 es de una fibra sintética termoencogible.

25 Alternativamente, se puede utilizar un tubo tejido de fibras de vidrio, impregnado con un plástico termoendurecible (un fenoplasto, un epoxiplasto o similares). Luego se coloca

411300



el tubo sobre el huso y se sigue el mismo procedimiento arriba descrito. Se hace constar que el mismo tratamiento térmico que se ha indicado más arriba da lugar a una polimerización de la resina sintética con la cual está impregnado el tubo de fibras de vidrio, simultáneamente con el encogimiento del tubo exterior de fibras sintéticas termoencogibles.

Dicha impregnación con un plástico termoendurecible permite:

- Mejorar la resistencia química del tubo de fibras de vidrio (el cual, al estar en contacto con el material activo, es atacado más directamente).

- Reforzar la unión laminar entre el tubo interior de fibras de vidrio y el tubo exterior de fibras sintéticas, ya que la acción adhesiva es ejercida por el plástico con el cual se ha impregnado el tubo interior.

Las características principales de tales tubos de doble pared son las siguientes:

- Una porosidad excepcionalmente elevada, debida a la estructura inherente de los tejidos o fieltros no tejidos utilizados.

- Una elevada elasticidad, asegurada por la flexibilidad del tubo exterior de fibras sintéticas.

- Una elevada resistencia a la abrasión y a la rotura, debido a la estructura laminada y a la falta de adhesivos.

- Una máxima resistencia al ataque del electrólito y a la oxidación, debida al uso de fibras de vidrio de elevada estabilidad química (que están en contacto directo con el

411300

29



material activo) y de una fibra vinílica, modacrílica, de poliéster, de polipropileno u otra fibra termoencogible, en el exterior, donde no se produce oxígeno naciente.

- No puede producirse contaminación alguna del electrolito con cloro o iones perclóricos, ya que el material activo, (PbO₂ y PbSO₄) queda impedido positivamente de entrar en contacto con la pared del tubo de fibras sintéticas (este punto es particularmente importante cuando se utiliza una fibra sintética termoencogible vinílica o modacrílica).

10 Una vez completado el proceso de fabricación, tal como queda descrito, los tubos individuales, así como las láminas multitubulares, son cortados a la medida deseada.

Otros tratamientos adicionales posibles, no determinantes de la finalidad de la presente invención, pero que pueden ser útiles para aumentar la eficacia del producto final, son los siguientes:

- Impermeabilización de los lados exteriores de los dos tubos destinados a constituir los puntos extremos de cada placa positiva, aplicando a los mismos una resina fenólica, epóxido u otra resina apropiada. Por consiguiente, estos dos tubos se convierten en "medio-ciegos", lo cual significa que el acceso de electrolito al material activo positivo queda impedido, en la zona limitada por las dos zonas exteriores impermeabilizadas. Esta operación puede ser útil para reducir el peligro de cortocircuitos, y para no tener que recurrir a dispositivos más complicados y costosos (separadores microporosos, a modo de bolsas, canales de plástico, lacado

411300



de los bordes de la placa y similares).

- Recubrimiento con una resina sintética fenólica, epóxido, vínilica u otra resina apropiada de ambos extremos de cada tubo, en una extensión de 2 a 5 mm. Mediante esta
5 adhesión a ambos extremos de cada tubo se pueden obtener dos importantes ventajas: Ante todo, ambos extremos del tubo de fibras sintéticas y del tubo de fibras de vidrio están "cerrados", impidiéndose de este modo cualquier exfoliación y la formación de pelusas en los puntos de corte; además se
10 logra una unión más firme entre el tubo interior de fibras de vidrio y el tubo exterior de fibras sintéticas, dando lugar a una estructura prácticamente integral.

En lugar de este proceso de adhesión de ambos extremos del tubo puede efectuarse un tratamiento completo con una
15 resina fenólica, epóxido, vínilica o similar de baja viscosidad, aplicándose en este caso las resinas por inmersión o pulverización sobre las superficies de todo el tubo, obteniéndose las mismas finalidades y ventajas anteriormente mencionadas con respecto a la adhesión de únicamente las
20 porciones extremas del tubo.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio funda-
25 mental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la Solicitud de Patente de Invención N° 25901 A/72, depositada

A handwritten signature or set of initials, possibly 'MM', written in dark ink.

411300

29



en Italia en 20 de Junio de 1972, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las 5 siguientes reivindicaciones:

1ª.- Tubos de doble pared para placas positivas de acumuladores eléctricos de plomo, caracterizados porque la estructura de doble pared de estos tubos, de sección circular, alargada o poligonal, se obtiene por laminación 10 a presión de un tubo exterior de fibras sintéticas termoencogibles sobre un tubo interior de fibras de vidrio de elevada resistencia química, constituyéndose ambos tubos de telas tejidas o no tejidas.

2ª.- Tubos según la reivindicación 1ª, caracterizados 15 porque varios tubos se unen entre sí para constituir láminas multitubulares, utilizándose una tela continua doble tubular para formar el tubo exterior.

3ª.- Tubos según la reivindicación 1ª, caracterizados porque varios tubos se unen entre sí para constituir láminas 20 multitubulares, y porque se utiliza un fieltro continuo tubular no tejido, obtenido por costura o adhesión de dos fieltros separados, como tubo exterior.

4ª.- Tubos según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizados porque el tubo interior, constituido de fibras de 25 vidrio de elevada resistencia química, se impregna con una resina termoendurecible fenólica, epóxido o similar.

411300



5^a.- Tubos según las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizados porque una porción de su superficie exterior se impermeabiliza completamente mediante aplicación sobre la misma de una resina fenólica, epóxido, vinílica o similar.

6^a.- Tubos según las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizados porque porciones extremas de 2-5 mm de longitud de cada tubo, cortado a la medida de la placa positiva que se desea formar, son recubiertas con una resina fenólica, epóxido, vinílica o similar.

7^a.- Tubos según las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizados porque en lugar del recubrimiento de ambos extremos según la reivindicación 6^a, se aplica un recubrimiento completo por pulverización o inmersión de una resina de baja viscosidad.

8^a.- Placas positivas para acumuladores eléctricos de plomo, caracterizadas porque el material activo está contenido en tubos de doble pared, obtenidos mediante zunchado de un tubo exterior, constituido de fibras sintéticas termoencogibles, sobre un tubo interior, constituido de fibras de vidrio de elevada resistencia a los productos químicos.

9^a.- TUBOS DE DOBLE PARED PARA PLACAS POSITIVAS DE ACUMULADORES ELECTRICOS DE PLOMO, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de quince hojas mecanografiadas por

M

411300



una sola cara y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 29 de Enero de 1973.

MAGGIORINO SEREN GAY y
GIUSEPPE LANARI
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEY

Impreso en España por W. Stehli Sioner

RS

ESCALA VARIABLE

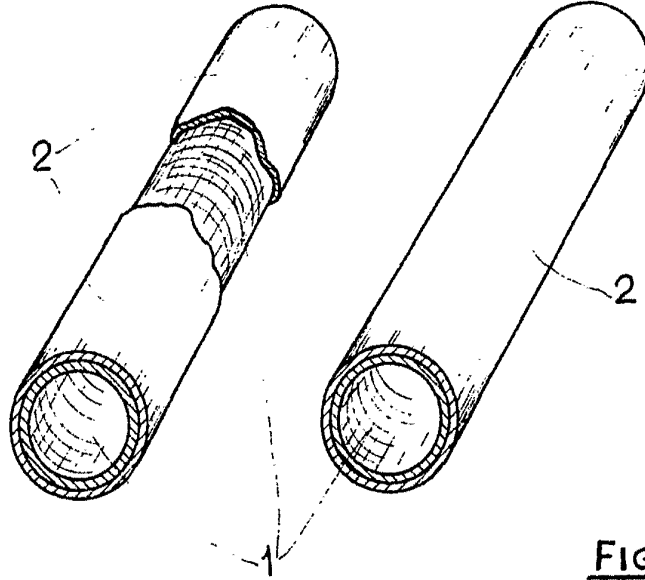


FIG. 1

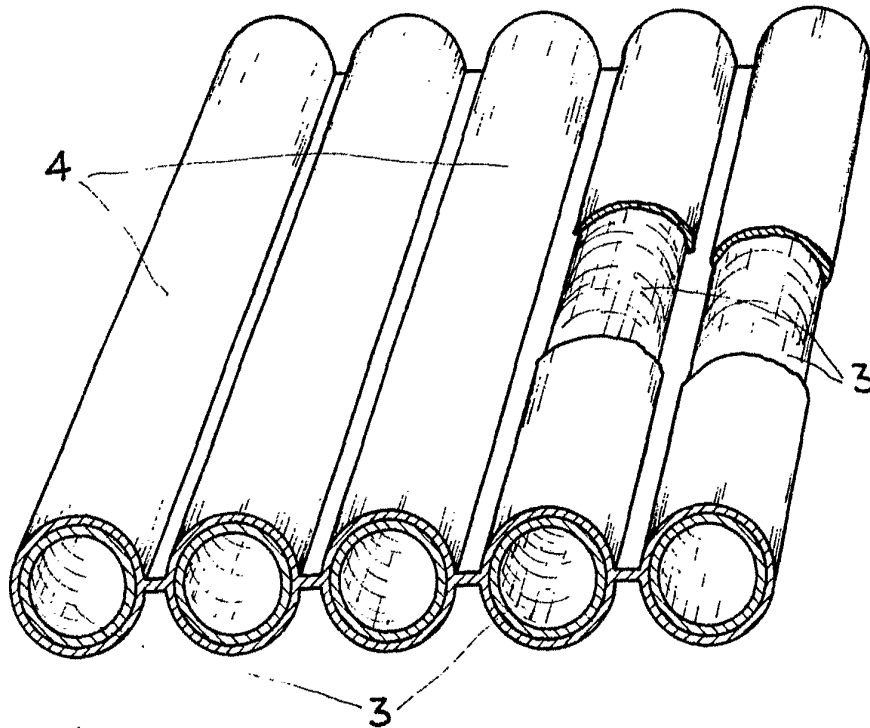


FIG. 2

BARCELONA, 29 de Enero de 1973
MAGGIORINO SEREN GAY y
GIUSEPPE LANARI
P. P.

J. GOMEZ-ACEBO Y-MODET

~~Director de Sòheli Slaner~~