

71044/GBR/dmc

EX-FR



27 FEB. 1974

423691

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ESB INCORPORATED

entidad norteamericana, domiciliada en 5
Penn Center Plaza, Filadelfia, Pensilva-
nia, U.S.A., relativa a:

"METODO PARA PREPARAR UN CATODO LAMINAR"

=====

Inventores: Lee I. Bintliff, Francis P. Malaspina
y William J. Martini

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
354.781 de fecha 26 abril 1973.



Int. Cl.²: H01J

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

5. 1.- Campo de la Invención - Esta invención se refiere a un método para fabricar un cátodo. Más particularmente, se refiere a un método para fabricar un cátodo que tiene un aglomerante de politetrafluoretileno. - - - - -

10. Estos cátodos son particularmente útiles en baterías o pilas del tipo de reserva que son activadas por inmersión en agua marina. Las baterías que utilizan estos cátodos pueden emplearse como fuentes de energía para equipo electrónico tal como balizas sonoras. - - - - -

15. 2.- Descripción de la Técnica Anterior - Durante muchos años, se han utilizado, como fuentes de energía para balizas sonoras, baterías o pilas del tipo de reserva que tienen cátodos de cloruro de plata, ánodos de magnesio y electrolito constituido por agua marina. A pesar del alto coste del material de partida del cloruro de plata, ha sido el preferido para el uso en estas baterías debido a las distintas ventajas que manifiesta, incluyendo el hecho de que
20. puede configurarse en láminas muy maleables lo que facilita en gran manera el proceso de fabricación. - - - - -



- En la búsqueda de substitutivos del costoso material de cloruro de plata que sean más económicos que éste, han resultado ser útiles numerosas composiciones, que incluyen los haluros y óxidos de cobre, plomo y mercurio. El uso de estos substitutivos menos caros presenta, sin embargo, ciertas dificultades, residiendo una de las principales en que estos compuestos son substancias en polvo o en partículas que no pueden recibir la forma de láminas maleables por medio de la aplicación de calor y presión y por lo tanto las partículas de estas substancias deben suspenderse en algún tipo de aglomerante a fin de que se conviertan en parte del electrodo. Se han realizado ensayos para establecer procesos para producir electrodos útiles que utilicen estos materiales más económicos. Por ejemplo, J.R. Coleman revela, en un artículo titulado "Baterías de magnesio-cloruro de plomo", publicado en el Journal of Applied Electrochemistry, 1, 1971, 65-71, un proceso por medio del cual se mezcla en seco cloruro de plomo molido con varios carbones conductores, a lo que se añade una solución acuosa de urea y formaldehído. Resulta una pasta viscosa, que no se endurece y que se empasta sobre ambas caras de una rejilla de cobre expansionado mantenida en un molde del tipo "bastidor de ventana", de lu
5. dificultades, residiendo una de las principales en que estos compuestos son substancias en polvo o en partículas que no pueden recibir la forma de láminas maleables por medio de la aplicación de calor y presión y por lo tanto las partículas de estas substancias deben suspenderse en algún tipo de aglomerante a fin de que se conviertan en parte del electrodo. Se han realizado ensayos para establecer procesos para producir electrodos útiles que utilicen estos materiales más económicos. Por ejemplo, J.R. Coleman revela, en un artículo titulado "Baterías de magnesio-cloruro de plomo", publicado en el Journal of Applied Electrochemistry, 1, 1971, 65-71, un proceso por medio del cual se mezcla en seco cloruro de plomo molido con varios carbones conductores, a lo que se añade una solución acuosa de urea y formaldehído. Resulta una pasta viscosa, que no se endurece y que se empasta sobre ambas caras de una rejilla de cobre expansionado mantenida en un molde del tipo "bastidor de ventana", de lu
10. cite. - - - - -
- 15.
- 20.

25. Se ha descubierto ahora un nuevo método por medio del cual pueden utilizarse materiales más económicos que el cloruro de plata en la producción de láminas maleables de electrodo, las cuales pueden ser montadas fácilmente en baterías tales como las del tipo de reserva para utilizar en



balizas sonoras. - - - - -

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un método para fabricar un cátodo laminar, el cual método comprende: - - - - -

- 5. (1) mezclar en seco un material activo, un carbón en polvo y una resina hidrófila soluble en agua; - - - - -
- (2) mezclar con la mezcla resultante una emulsión acuosa de politetrafluoetileno para formar una masa de pasta elástica; - - - - -
- 10. (3) laminar la masa de pasta resultante a una elevada temperatura para formar una lámina maleable; y - - - - -
- (4) secar la lámina resultante. - - - - -

15.

DESCRIPCION DE LOS PLANOS

La Figura 1 es un esquema de etapas para la fabricación de una batería a base de cloruro de plomo/magnesio activada por agua marina, utilizando el método de la presente invención, para la preparación de su cátodo laminar. - -

20.

La Figura 2 es una representación gráfica de las características de funcionamiento de una batería de 14 ele-



mentos, de cloruro de plomo/magnesio; - - - - -

La Figura 3 es una representación gráfica de una batería de 15 elementos de cloruro de plomo/magnesio. - - -

DESCRIPCION DE LA INVENCION

5. Se ha descubierto un nuevo método para preparar láminas de material catódico que contienen aglomerante constituido por politetrafluoroetileno, las cuales láminas pueden utilizarse en baterías de reserva y montarse fácilmente en las mismas. - - - - -

10. Se prepara primero una mezcla en seco de material activo, carbón en polvo y resina hidrófila soluble en agua. Los materiales activos adecuados incluyen polvos de haluros de plomo y de cobre, prefiriéndose el cloruro cuproso y el cloruro de plomo. Desde luego, es deseable maximizar la can

15. tidad de material activo presente en el cátodo para obtener un correspondiente rendimiento eléctrico máximo de la batería en que se utiliza. Por ejemplo, puede utilizarse hasta aproximadamente 90% en peso de cloruro de plomo en el procedimiento de esta invención, basado en el peso total de la

20. mezcla seca. - - - - -

Dado que estos materiales activos o los metales a los que se reducen con la descarga no son tan electroconductores como la plata de los cátodos, más caros, de cloruro de plata, se incluye en la mezcla inicial un polvo de car-



- bón conductor y no reactivo. Para este fin puede utilizarse cualquier polvo de carbón adecuado, por ejemplo negro Shawinigan y carbón de Pittsburgh, siendo el negro de Shawinigan el material preferido. La cantidad exacta de polvo de carbón conductor utilizada en la mezcla no es crítica; sin embargo, para los resultados óptimos se prefiere de un 8 a un 20% en peso de carbón basado en el peso total de la mezcla seca inicial, siendo lo más preferido un 11% de carbón conductor. - - - - -
- 5.
10. Se mezcla con el material activo y el carbón conductor en polvo un material adicional que sirve principalmente como lubricante durante el proceso de laminación. Para los fines de esta invención puede utilizarse como lubricante cualquier resina adecuada hidrófila soluble en agua.
15. Son ilustrativas de las resinas útiles el óxido de polietileno, el polietilenglicol y la polivinilpirrolidona. Se prefiere el "Polyox" (óxido de polietileno). Como sucedía para el carbón conductor en polvo mencionado anteriormente, la cantidad exacta presente de resina hidrófila soluble en agua no es crítica. Sin embargo, se utiliza preferentemente de un 2% a un 4% en peso basado en el peso total de la mezcla inicial, siendo lo más preferido un 4% en peso. - - - -
- 20.

Estos tres materiales, es decir el material activo, el carbón conductor en polvo y la resina hidrófila soluble en agua pueden mezclarse a temperatura ambiente por cualesquiera medios adecuados conocidos en la técnica, por ejemplo en una amasadora/mezcladora durante unos 10 minutos

25.



o hasta que se obtenga la homogeneidad deseada. - - - - -

- A la mezcla preparada anteriormente se le añade una emulsión acuosa de politetrafluoetileno. La emulsión de politetrafluoetileno puede contener de un 2,5 a un 13,5% de sólidos de politetrafluoetileno en base al peso total de la emulsión de politetrafluoetileno y de un 0,3 a un 2,6 por ciento en peso de agente humectante, estando constituido el resto substancialmente por agua. La cantidad de emulsión de politetrafluoetileno añadida a la mezcla preparada anteriormente puede ser de un 20 a un 50 por ciento en peso basado en el peso total de la mezcla seca inicial, prefiriéndose aproximadamente 30 por ciento en peso de la emulsión de politetrafluoetileno. La mezcla seca preparada inicialmente y la emulsión de politetrafluoetileno pueden mezclarse a temperatura ambiente de cualquier manera conocida y adecuada de la técnica, por ejemplo en una amasadora/mezcladora. Este mezclado continuará hasta que la textura y consistencia de la mezcla resultante se haga similar a la de una masa de pasta elástica (por ejemplo, de unos 5 a unos 10 minutos en una amasadora/mezcladora a temperatura ambiente). - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

La masa resultante de pasta elástica se alimenta entonces en una laminadora precalentada para formar el material de cátodo laminar de la longitud y el espesor deseados. La masa de pasta elástica puede alimentarse directamente desde la amasadora/mezcladora a la laminadora precalentada o, alternativamente, puede descargarse en una tolva desde donde puede alimentarse en la laminadora precalentada. La tem-

- 25.



27 FEB.

- peratura de la laminadora puede mantenerse a cualquier temperatura de entre unos 80°F y 220°F (aprox., 27 y 104°C), prefiriéndose desde unos 110°F a 210°F (aprox., 43 y 99°C) y siendo la más preferida la temperatura de unos 160°F (aprox., 71°C). El objeto de calentar la laminadora antes y durante la laminación de la masa de pasta elástica es doble: en primer lugar, se trata de reducir el contenido de agua de la pasta elástica y en segundo lugar de reforzar la lámina de material catódico que se forma en la laminadora.
5. Cuanto menor es la temperatura menor es la concentración de agua; por ejemplo, si se utiliza un 18 por ciento en peso de agua, se emplea una temperatura de unos 80°F (aprox., 27°C) y de unos 220°F (aprox., 104°C) si se utiliza un 50 por ciento en peso de agua. Cuando la lámina sale de la laminadora se seca adicionalmente ya sea al aire o en un horno mantenido a una temperatura de entre unos 110°F y 210°F (aprox., 43 y 99°C) y preferentemente de aproximadamente unos 160°F (aprox., 71°C). Este secado reduce adicionalmente el contenido de agua del material catódico que ahora se halla en forma de lámina maleable. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

Las láminas de material catódico maleables pueden entonces cortarse a cualquier tamaño deseado, por ejemplo a mano con una plantilla o con una matriz dimensionadora de acero, y la lámina cortada puede entonces prensarse en frío sobre una adecuada rejilla colectora de corriente, por ejemplo planchas de acero perforadas y niqueladas, planchas de acero carbonizadas, rejillas de alambre de acero galvanizado, rejillas de metales expandidos, cobre, níquel, acero,

25.



aluminio o similares. - - - - -

Con referencia ahora a la Figura 1, ésta representa un diagrama de etapas de un método para fabricar una batería de agua marina constituida con cloruro de plomo y magnesio que utiliza una realización del método de la invención para la preparación de la lámina de material catódico empleado en el conjunto del cátodo. En la etapa 1, se alimentan cloruro de plomo (preferentemente un 85 por ciento en peso), carbón conductor en polvo (preferentemente un 11 por ciento en peso de negro Shawinigan) y una resina hidrófila soluble en agua (preferentemente un 4% de "Polyox") en una amasadora/mezcladora (A) en donde se mezclan a temperatura ambiente durante unos 10 minutos. En la etapa 2 se añade una emulsión acuosa de politetrafluoroetileno, preferentemente emulsión de "Teflon 30" (que contiene un 6,6% de agente humectante, un 60,6% de sólidos de Teflon y un 32,8% de agua) a la mezcla en la amasadora/mezcladora y se mezclan en la misma a temperatura ambiente hasta que la consistencia de la mezcla resultante se parece a la de una masa de pasta elástica. En este momento, el contenido de humedad de la masa de pasta es usualmente de unos 25% a unos 30% en peso. En la etapa 3, la masa de pasta elástica se descarga hacia una tolva (B) desde donde, en la etapa 4, se alimenta en una laminadora precalentada (C) que se mantiene preferentemente a una temperatura de unos 160°F (aprox., 71°C) en donde recibe la forma de un material laminar de cátodo de la longitud y del espesor deseados. El material laminar, después de salir de la laminadora, tiene una consistencia de



caucho maleable y se manipula fácilmente. Al salir de la laminadora, el contenido de agua del material laminar es preferentemente de un 21%, habiéndose reducido respecto al contenido inicial de agua de unos 25-30% por el calor mantenido en la laminadora. Cuando la lámina sale de la laminadora, se seca adicionalmente en un horno (D) a una temperatura de unos 110°-210°F (aprox., 43-99°C) (preferentemente, unos 160°F, es decir, aprox., 71°C) (etapa 5) y su contenido de agua se reduce adicionalmente hasta un 15-18% en peso. - -

10. En la etapa 6, se precortan los colectores de corriente a su tamaño, por ejemplo de una rejilla metálica o de un metal expansionado tal como cobre y la lámina de cátodo preparada anteriormente se corta a su tamaño utilizando por ejemplo una matriz dimensionadora, de acero, o se corta a mano, utilizando una plantilla (E). - - - - -

15. La rejilla colectora de corriente y la lámina de cátodo se emparedan entonces una con la otra y se estratifican por paso a través de una laminadora de calandrado (F), (etapa 7). Alternativamente, la rejilla colectora de corriente y el cátodo pueden montarse en una matriz de prensado y estratificarse a una presión adecuada, por ejemplo de unas 2,2 a unas 4,0 toneladas americanas/pulgada al cuadrado (aprox., 140 kg/cm²). Sin embargo, se prefiere estratificarlas en una laminadora calandradora debido a que es más rápido y a que el espesor del electrodo puede controlarse más exactamente. Después de laminados, los cátodos son colocados en un horno de secado (G), (etapa 8) a una temperatu-



5. ra de unos 160°F a unos 200°F (aprox., 71 y 93°C) y se dejan secar durante un mínimo de unas 4 horas para asegurarse de que el contenido de humedad se reduce a menos de un 1%. Los cátodos secos se recortan entonces al tamaño exacto requerido y se montan en la batería (etapa 9). - - - - -

Las baterías que utilizan un cátodo laminar preparado según el método de esta invención han demostrado una utilización porcentual de hasta un 90%. - - - - -

10. Utilizando el método expuesto con respecto a la Figura 1, se construyeron baterías y se determinaron sus características de funcionamiento utilizando cátodos laminares preparados según el método de esta invención. En la etapa 1, se mezclaron en seco, durante unos 10 minutos, 908 gramos de PbCl₂, 109 gramos de carbón negro de Shawinigan y 40,7 gramos de WSR (Polyox). A esta mezcla seca se le añadió, durante un período de unos 5 minutos, 17,4 gramos de emulsión de "Teflon 30" y la mezcla seca y la emulsión se mezclaron durante unos 5 minutos hasta que resultó una masa de pasta elástica. La masa se laminó entonces en una laminadora precalentada a una temperatura de 160°F (aprox., 71°C) y la lámina maleable resultante se secó durante unos 10 minutos en un horno a una temperatura de 175°F (aprox., 79°C). La lámina de cátodo y el colector de corriente se cortaron entonces a su tamaño, se hicieron pasar a través de una laminadora de calandrado y se dejaron secar durante la noche antes de montarse en las baterías. - - - - -

15.

20.

25.



Tanto en la Figura 2 como en la Figura 3 las ordenadas representan tensión (en voltios) y las abscisas tiempo (en minutos). - - - - -

- La Figura 2 representa los datos obtenidos de una
5. batería de cloruro de plomo/magnesio de una estructura tipo pila de 14 elementos, del tipo AN/SSQ-41 A. La batería se almacenó durante 16 horas a 20°F (aprox., -7°C) antes de ser activada en una solución salina al 1,5% y a 32°F (aprox., 0°C). La resistencia del sistema era de 40,62 Ω y
 10. la tensión inicial se obtuvo por aplicación de un fusible de 1 amperios durante 30 segundos. Después de hacer trabajar este sistema bajo las condiciones descritas anteriormente, la batería se sacó de la solución salina al 1,5% y se colocó en una solución salina al 3,6% a 95°F (aprox., 35°C) con
 15. una resistencia del sistema de 86,0 Ω para percatarse del funcionamiento adecuado de la batería en una amplia gama de concentraciones salinas y de temperaturas. - - - - -

- Los datos reflejados en la Figura 3 se obtuvieron por medio de una batería de cloruro de plomo/magnesio de
20. una estructura tipo pila de 15 elementos, del tipo AN/SSQ-41 A. Los parámetros de este sistema y las condiciones de trabajo fueron iguales que los descritos con respecto a la Figura 2 excepto que se utilizó una estructura tipo pila de 15 elementos en vez de 14 y que la tensión inicial se obtuvo por aplicación durante 30 segundos de un fusible de cortocircuitado. - - - - -
 - 25.



27 FEB

Las relevantes características de funcionamiento de la batería que utiliza las láminas de cátodo preparadas según el método de esta invención se manifiestan claramente por medio de los datos representados en estas dos Figuras.-

- 5. Una ventaja adicional del procedimiento de esta invención es que los desechos que resultan de cualquier etapa del proceso pueden recuperarse y reutilizarse en el mismo proceso. - - - - -

- 10. La anterior descripción detallada se ha dado sólo para una mayor claridad de comprensión y no deben deducirse limitaciones innecesarias de la misma. La invención no está limitada a los detalles exactos ilustrados y descritos puesto que el entendido en la técnica puede imaginar modificaciones obvias. - - - - -

15. N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

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

- 20. 1.- Método para preparar un cátodo laminar, caracterizado porque comprende: - - - - -

(a) mezclar en seco un material activo, un carbón en polvo y una resina hidrófila soluble

ME



27 FEB

en agua; - - - - -

(b) mezclar con la mezcla resultante una emulsi3n acuosa de politetrafluoetileno para formar una masa de pasta el3stica; - - - - -

5. (c) laminar la masa de pasta resultante a una elevada temperatura para formar una l3mina maleable; y - - - - -

(d) secar la l3mina resultante. - - - - -

10. 2.- M3todo seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizado porque el material activo se elige del grupo formado por haluros de plomo y haluros de cobre. - - - - -

3.- M3todo seg3n la reivindicaci3n 2, caracterizado porque el material activo es cloruro de plomo. - - - - -

15. 4.- M3todo seg3n la reivindicaci3n 2, caracterizado porque el material activo es cloruro cuproso. - - - - -

5.- M3todo seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizado porque la resina hidr3fila soluble en agua se elige del grupo formado por 3xido de polietileno, polietilenglicol y polivinilpirrolidona. - - - - -

20. 6.- M3todo seg3n la reivindicaci3n 5, caracterizado porque la resina es 3xido de polietileno. - - - - -

7.- M3todo seg3n la reivindicaci3n 1, caracteriza

mCe



27 FEB.

do porque la cantidad de emulsión acuosa de politetrafluoretileno mezclada con la mezcla seca es de un 20 a un 50 por ciento en peso basado en el peso total de la mezcla seca. -

5. 8.- Método según la reivindicación 7, caracterizado porque la cantidad de emulsión acuosa de politetrafluoretileno mezclada con la mezcla seca es de un 30 por ciento en peso. - - - - -

10. 9.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la laminación de (c) es de unos 80°F (aprox., 27°C) a unos 220°F (aprox., 104°C). - - - - -

10.- Método según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura de la laminación es de unos 110°F (aprox., 43°C) a unos 210°F (aprox., 99°C). - - - - -

15. 11.- Método según la reivindicación 10, caracterizado porque la temperatura de la laminación es de unos 160°F (aprox., 71°C). - - - - -

12.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el secado de (d) se hace a una temperatura de unos 110°F (aprox., 43°C) a unos 210°F (aprox., 99°C). - -

20. 13.- Método según la reivindicación 12, caracterizado porque el secado se hace a una temperatura de unos 160°F (aprox., 71°C). - - - - -

14.- "METODO PARA PREPARAR UN CATODO LAMINAR". -

ME



27 FEB.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciseis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de dos láminas de dibujos que la ilustran.

MADRID, 27 FEB. 1974

P. A. M. CURELL SUÑOL

Man. Man.

af

maf.

Fig. 1

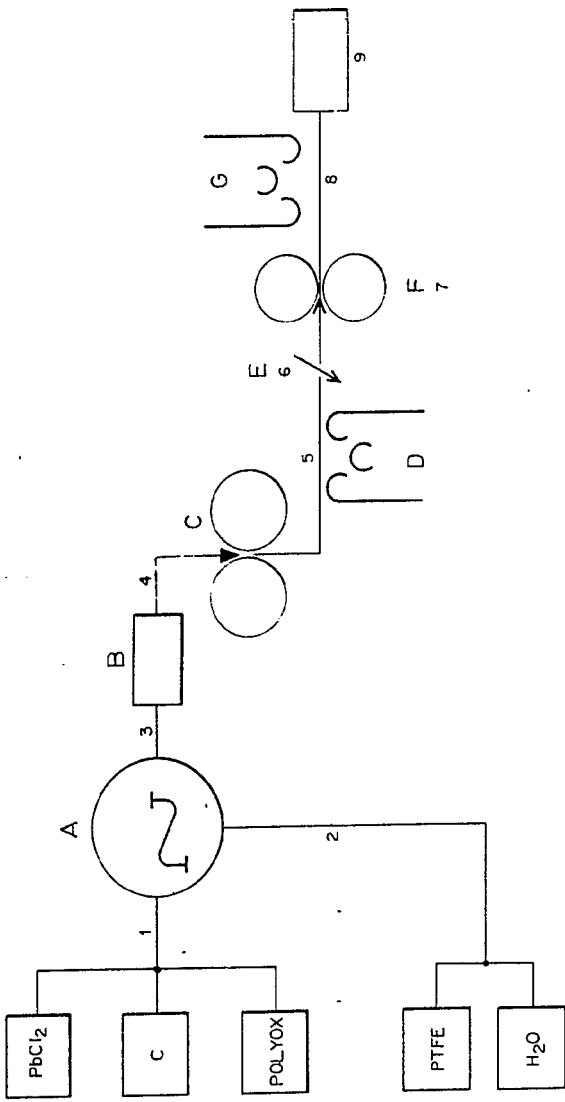
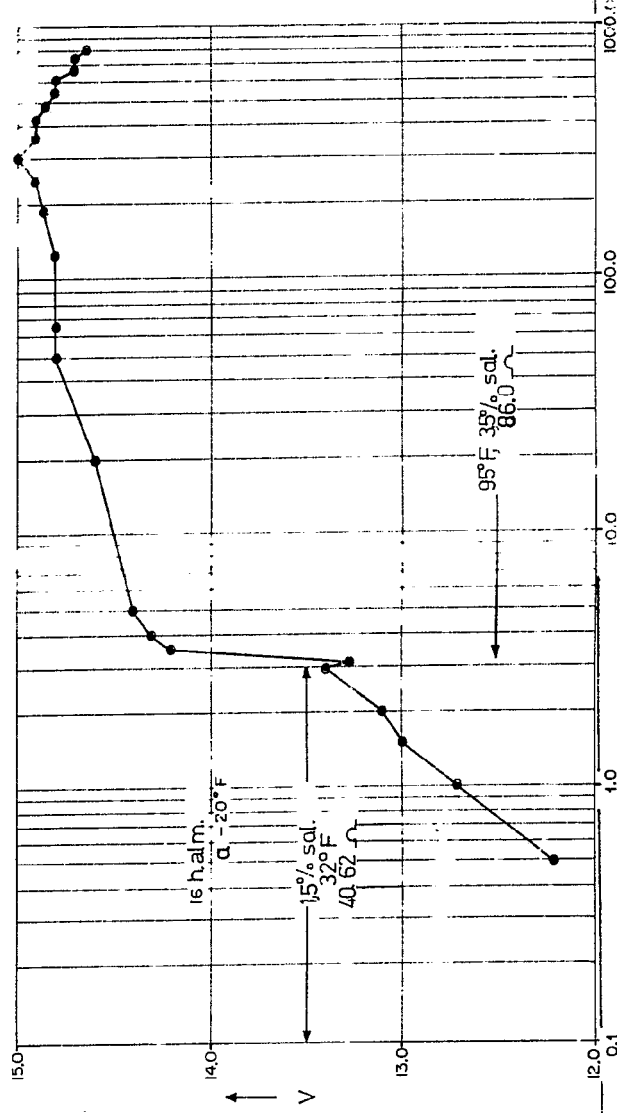


Fig. 2



MAR 27 1974
M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

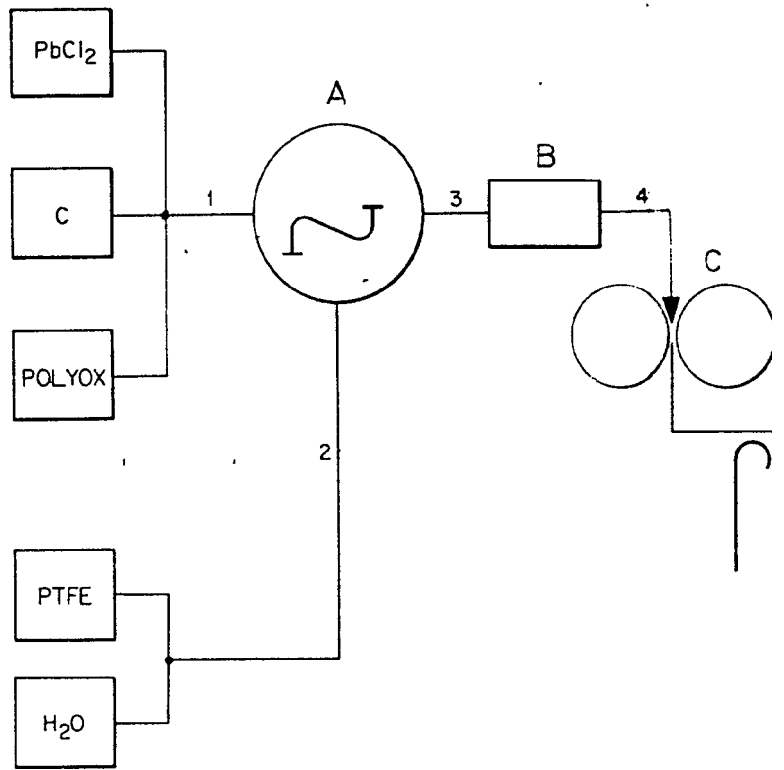


Fig. 2

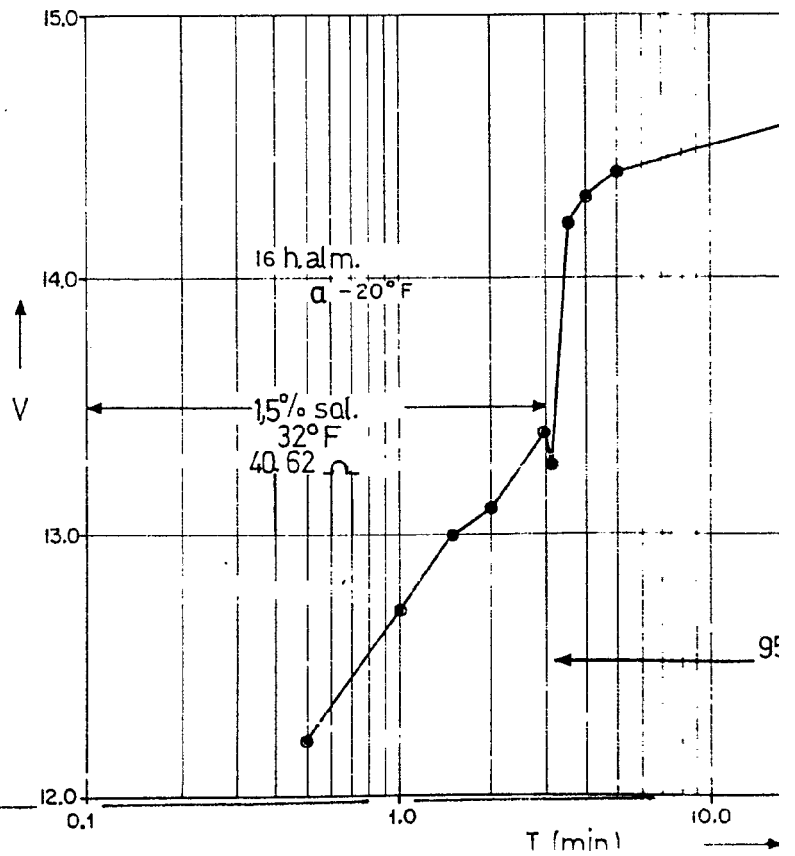
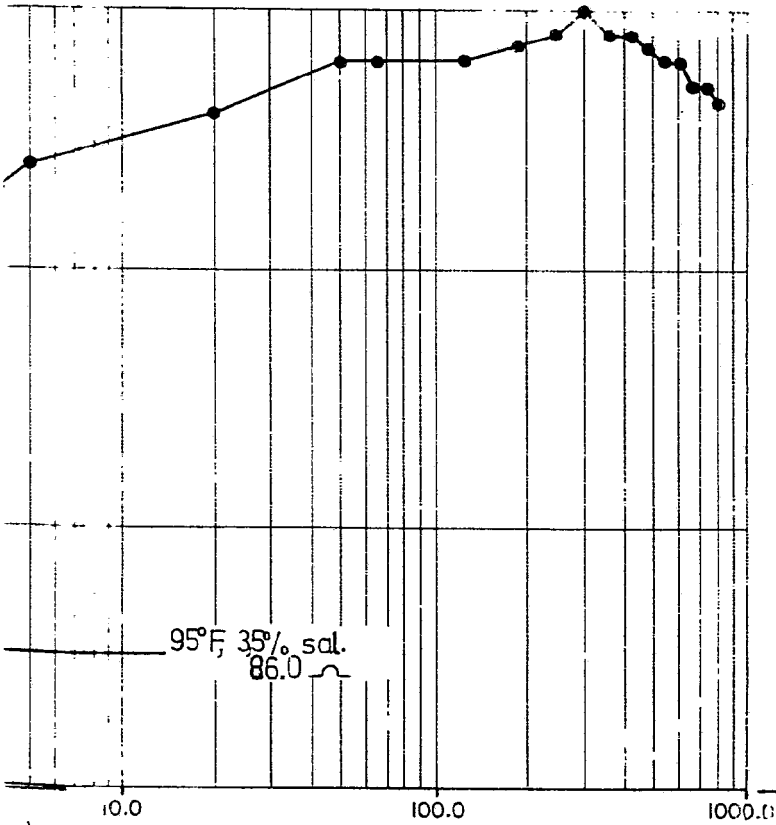
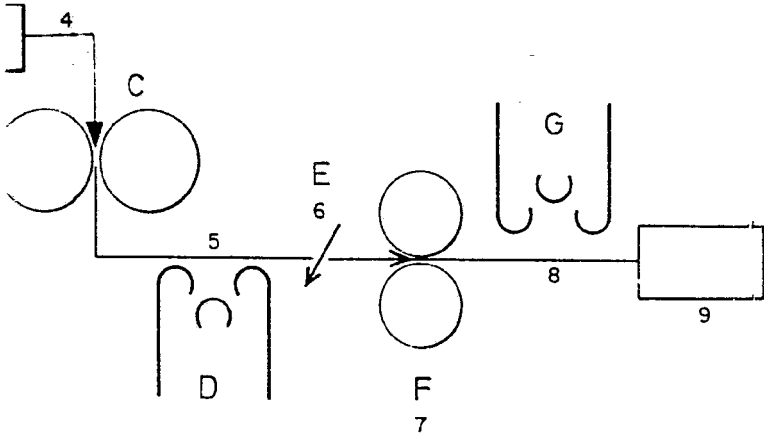


Fig. 1



MAR 27 FEB. 1974
P. A. M. CURELL SUÑOL

Handwritten signature

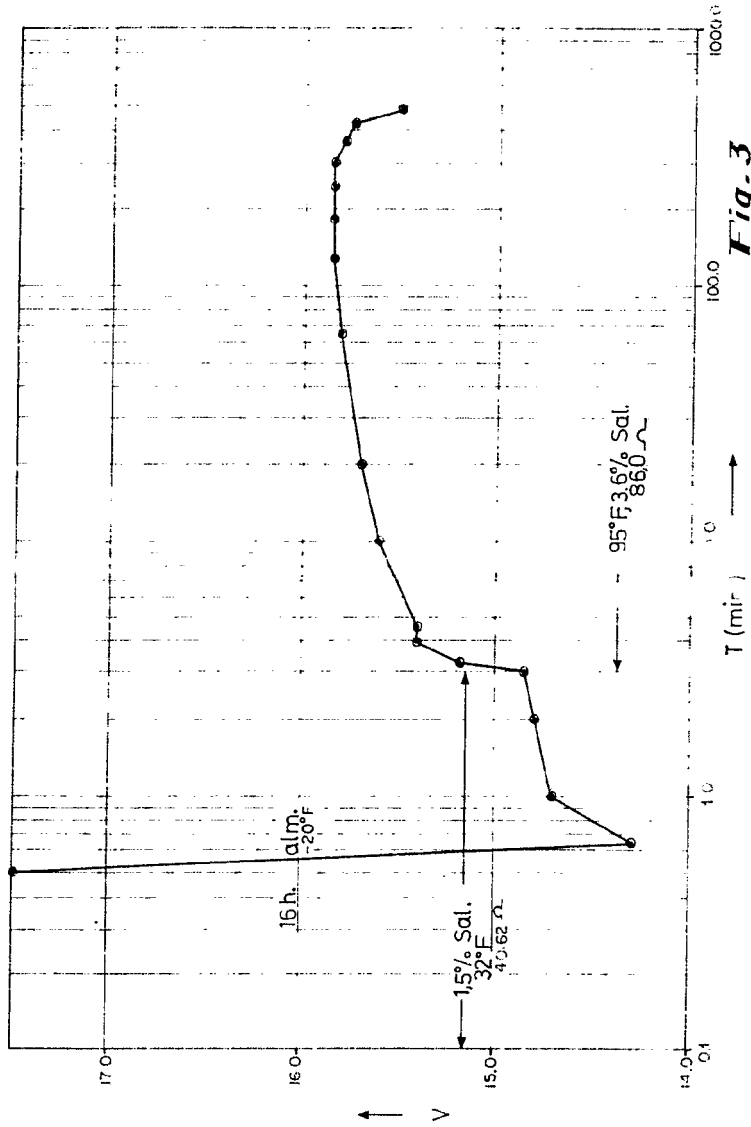
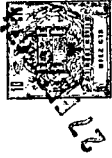
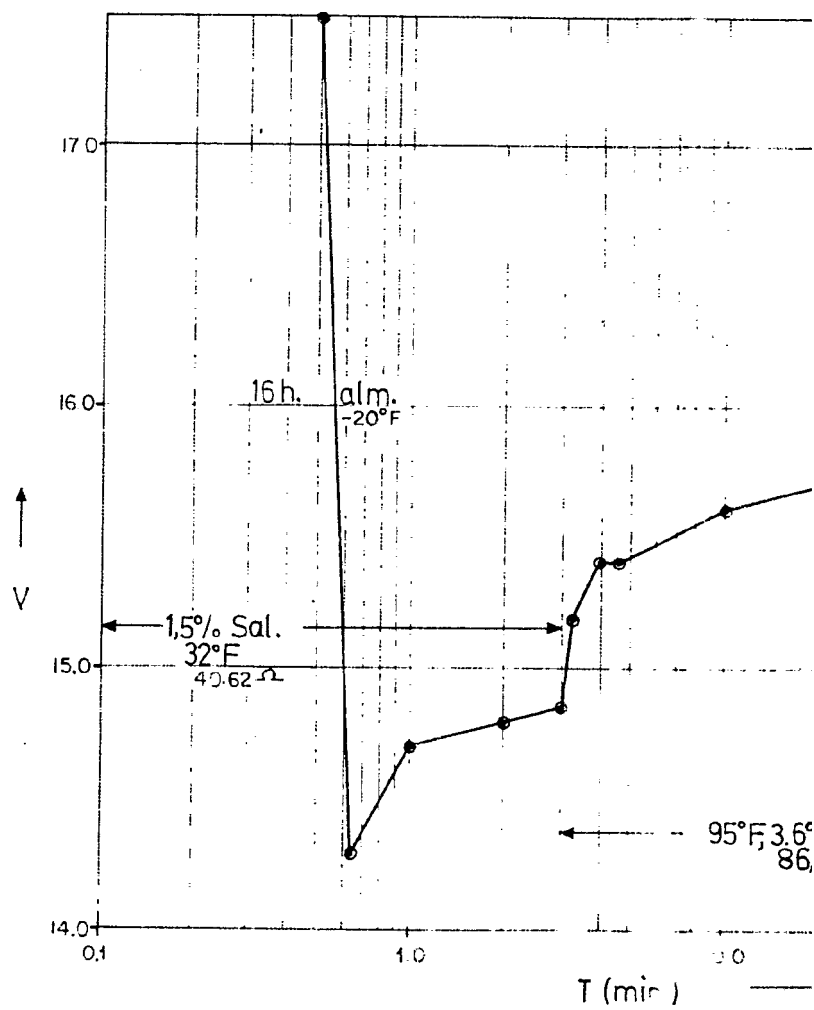


Fig. 3

RECORDED, 27 FEB. 1974

P. A. M. CURELL SUÑOL

Mano. in su



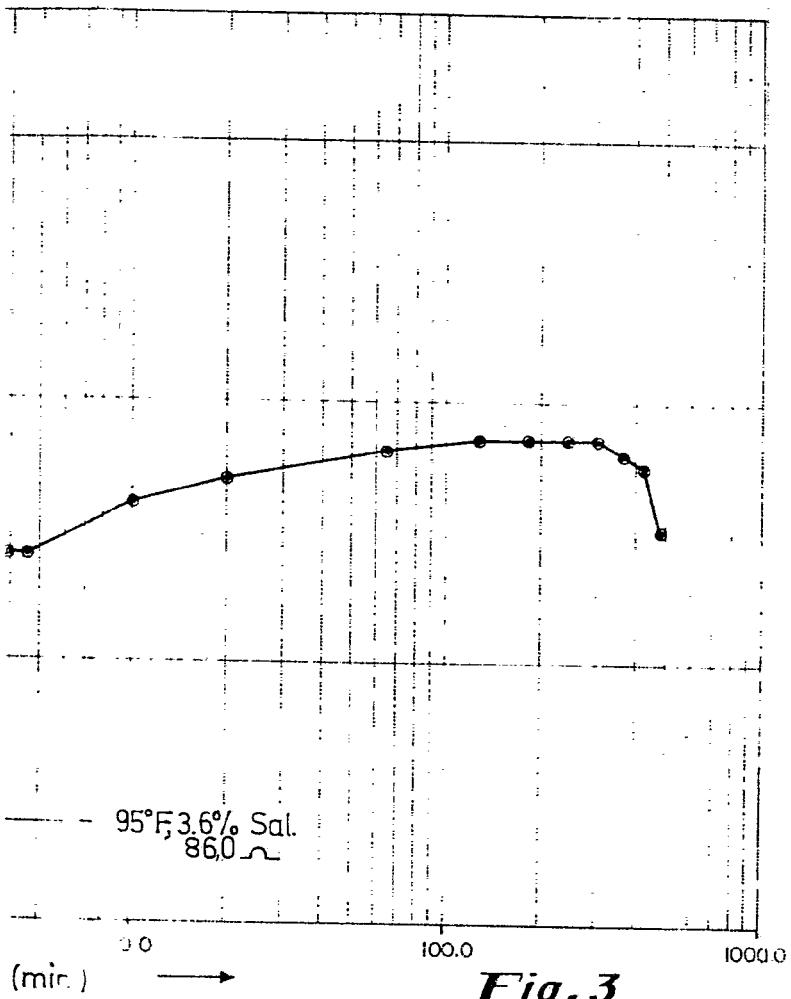
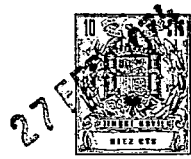


Fig. 3

MARCHED, 27 FEB. 1974

P. A. M. CURELL SUÑOL

Man. in a