

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			14-10-75		452372

PATENTE DE INVENCION

60	PRIVILEGIOS	62	FECHA	63	PAIS
61	NUMERO				
	42362/75		15 octubre 1.975		INGLATERRA

64	FECHA DE PUBLICIDAD	65	CLASIFICACION INTERNACIONAL	66	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			H01M		

67	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA RELLENAR PLACAS ENVUELTAS DE BATERIAS

68	SOLICITANTE (S)
	CHLORIDE GROUP LIMITED

69	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	52 Grosvenor Gardens, Londres, SW1W 0AU, Inglaterra

70	INVENTOR (S)
	Barry CULPIN., Gordon Alexander CLEGG.

71	TITULAR (S)

72	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO Y MODET.

La presente invención se relaciona con la producción de placas de batería, en especial con la fabricación de aquellas placas de tipo tubular, relacionándose en particular con un método para llenar los tubos de tales placas, utilizando nuevas composiciones en pasta de materia activa.

Las placas tubulares pueden tener diversos tipos diferentes de material de tubos y configuraciones de tubos y pueden tener tubos unidos entre sí o formados como tubos separados que están espaciadamente situados sobre las espinas dorsales.

Un ejemplo de dicha disposición de tubos separados utiliza tubos de tela tejida que tienen una funda plástica exterior delgada proporcionada con perforaciones de 1 a 2 mm aproximadamente de una parte a otra, separadas entre sí por 1 a 2 mm aproximadamente. La funda de plástico es de 0,1 a 0,2 mm de espesor aproximadamente.

La invención, aunque no se limita a tales disposiciones, se describe sin embargo con referencia particular a las disposiciones de tubo en donde los tubos constituyen un solo conjunto preformado ya que de éste modo se facilita el montaje de los tubos sobre las espinas dorsales de la placa.

Un método convencional para producir placas tubulares comprende impregnar los tubos de tela para hacerlos rígidos aunque todavía permeables, situar los tubos sobre una disposición de espinas dorsales de aleación de plomo, una espina dorsal por cada tubo, y llenar el espacio existente entre el interior de los tubos y las espinas dorsales con material activo, por ejemplo polvo de óxido de plomo, desde una tolva, y sacudir el conjunto para compactar el polvo en el tubo. Este método tiene problemas considerables incluyendo desperdicios de

5 polvo de óxido de plomo, inconsistencia del peso de llenado y desigualdad del llenado, tendiendo el material activo a sobre-consolidarse en aquella parte que constituye el fondo de los tubos durante el llenado pero que en la práctica es la parte superior de los tubos.

10 Un intento para resolver estos problemas se describe en la Patente británica No. 1.386.056. Esta Patente sugiere la inyección de un volumen medido, correspondiente al volumen interno de la placa tubular, de una pasta ácida para batería de automóviles, en el interior de los tubos, en un espacio de tiempo muy corto, por ejemplo inferior a 1,5 segundos. La pasta tiene una cierta cantidad de agua adicional incorporada en la misma. Según se describe, este agua se añade para formar una suspensión, pero de hecho esta mezcla es una pasta espesa que  
15 no es auto-nivelante. Las pastas que se describen en dicha patente contienen 3 partes de óxido de plomo gris, una parte de óxido de plomo rojo, 2,96 partes en peso de óxido por cada parte en peso de ácido y agua y 0,06 partes en peso de ácido sulfúrico de densidad específica 1,4 por cada parte en peso del  
20 óxido, es decir se sulfata 12,6 % del óxido de plomo gris. Dicha patente describe pastas que tienen viscosidades dinámicas del orden de 3.000 a 4.000 centipoises. No se ofrece indicación alguna del método utilizado para la medición de la viscosidad o del aparato de medición.

25 Según la presente invención, la viscosidad de la pasta anterior descrita en la Auslegeschrift alemana No. 2.243.377 se ha medido en un viscosímetro de paletas rotativas como más abajo se describe, utilizando la técnica de medición que igualmente se describe a continuación.

30 Se ha encontrado que esta pasta tiene un par torsor

en el viscosímetro de paletas rotativas (como aquí se define) de 0,1046 kg metro. La pasta no es auto-nivelante, es decir cuando se deposita una masa como un grumo sobre una superficie plana, dicha masa no asume una superficie de nivel plano en un periodo de 24 horas, aunque, durante este periodo, se separan pequeñas cantidades de líquido de los sólidos.

El proceso tiene las desventajas de requerir una medición exacta del volúmen de pasta a inyectar y que la pasta es tan viscosa que ha de ser forzada al interior de los tubos bajo alta presión.

Esta necesidad de utilizar una presión elevada se traduce en variaciones en densidad de la pasta a lo largo de la longitud de los tubos, tendiendo la pasta a sobre-consolidarse en las entradas a los tubos que constituyen en la práctica los fondos de dichos tubos. En adición, introduce dificultades en lograr que la pasta se traslade por toda la longitud del tubo, especialmente en una placa profunda. Esto limita severamente el tamaño de placa que puede ser llenada. Por otra parte, esto introduce problemas en la producción de baterías a partir de la pasta y en el empleo de tales baterías.

Se ha descubierto que estos problemas pueden reducirse seria y colectivamente utilizando una composición de materia activa, un aparato y un método radicalmente diferentes, en donde una lechada líquida vertible de viscosidad muy baja se vierte o alimenta al interior de los tubos por gravedad y a continuación, una vez llenos los tubos, se consolida preferiblemente permitiendo la formación de contra-presión. Controlando el valor al cual se deja subir la contra-presión, puede variarse el grado de consolidación según se desee y conseguirse una consolidación muy homogénea.

Como se ha mencionado anteriormente, la proposición de la Patente británica No. 1.386.056, describe el empleo de un óxido que está sulfatado en un 12,6 %. Como se puede apreciar, la presencia del ácido se traduce en una viscosidad muy alta y esta pasta de la técnica anterior no puede utilizarse en el presente procedimiento nuevo para el llenado por filtración descrito anteriormente y que constituye el objeto de la solicitud británica copendiente No. 45.241/74 semejante a la solicitud 55.500/74 y en el nuevo proceso de llenado por inserción a baja presión que constituye el objeto de la solicitud británica copendiente No. 42.227/75.

Sorprendentemente, se ha encontrado que a medida que se incrementa el grado de sulfatación de una pasta de óxido de plomo, la viscosidad sube muy rápidamente hasta un máximo en la región de 60 a 80 % de sulfatación, pero entonces desciende muy inesperadamente de forma rápida a medida que se alcanza el 100 % de sulfatación.

Por lo tanto, y según un aspecto de la presente invención, el procedimiento de llenado de placas envueltas, por ejemplo placas tubulares, para baterías, por ejemplo baterías de plomo-ácido, que comprende introducir una composición de materia activa en la envoltura porosa de una placa envuelta, por ejemplo en los tubos, cuando la envoltura está montada en el elemento conductor de corriente de la placa, por ejemplo las espigas dorsales, se caracteriza porque la composición de materia activa se introduce en la envoltura como una lechada acuosa, que tiene un grado de sulfatación superior al 50 % y un par torsor en el viscosímetro de paletas rotativas (como aquí se define) no superior a 0,0270 kg metro a 20°C, introduciéndose dicha lechada acuosa en la envoltura a una presión inferior a 0,35

kg/cm<sup>2</sup> hasta que la envoltura se llene con la composición, saliendo líquido a través de las paredes de la envoltura, dejándose subir entonces la presión a un valor por encima de 0,35 kg/cm<sup>2</sup> pero no superior a 4,9 kg/cm<sup>2</sup>, tras lo cual se libera la presión.

5

Preferiblemente, el grado de sulfatación de la lechada acuosa es de al menos 80 % y el par torsor en el viscosímetro de paletas rotativas (como aquí se define) no es superior a 0,0081 kg metro a 20°C. Más preferiblemente, el grado de sulfatación es del orden de 93 a 100 % y el par torsor en el viscosímetro de paletas rotativas (como aquí se define) es inferior a 0,00081 kg metro a 20°C.

10

Por lo tanto, las formulaciones preferidas de la lechada son de material activo de óxido de plomo, con preferencia óxido de plomo gris o mezclas de óxidos de plomo grises y rojos u óxido de plomo rojo, en relaciones en peso, con respecto a los líquidos, no superiores a 2:1 y preferiblemente no superiores a 1,5:1 y particularmente por debajo de 0,15:1 ó 0,4:1 ó 0,5:1, siendo una gama especialmente preferida la de 1:1 hasta un valor inferior a 0,15:1.

15

20

La lechada puede contener cargas y aditivos convencionales para el material activo, tal como sílice hidrófoba o hidrófila, en tanto en cuanto la composición siga teniendo una viscosidad como la definida anteriormente. Según una forma de realización, los tubos se dejan llenar practicamente bajo gravedad mediante bombeo al interior de los tubos bajo una contrapresión de cero, se continúa el bombeado y se deja que se forme una contrapresión hasta un valor no superior a 4,9 kg/cm<sup>2</sup>. De este modo, la presión puede ser del orden de 0,35 a 3,5 por ejemplo de 0,7 a 2,1 kg/cm<sup>2</sup>. El tiempo en el cual se permite que

25

30

se presente la formación de presión no constituye un valor crítico. Normalmente, la presión se deja simplemente formar hasta un valor establecido en cuyo momento se libera la presión.

5 Sorprendentemente y en contraste con las propuestas anteriores, en donde la operación de llenado global se efectúa bajo alta presión, lo cual se traduce en una estratificación del material activo, siendo la pasta más densa cerca de la entrada (la cual constituirá el fondo de los tubos en la práctica) esta disposición permite que la densidad del material activo en el tubo incremente de forma homogénea por todo el tubo.

10 Como antes se ha mencionado, la relación de material activo a líquidos, que debe ser utilizada, depende de diversos factores, incluyendo la naturaleza del material a partir del cual se preparan los tubos.

15 Se debe encontrar un equilibrio entre la necesidad de que el material tenga una elevada permeabilidad al agua para proporcionar una buena conductividad iónica en la práctica de la batería y la necesidad de que el material retenga al material activo al objeto de permitir un llenado rápido y que el material activo sea retenido en los tubos durante largos periodos de utilización y bajo condiciones de choque y vibración.

20 Un material adecuado es el preparado a partir de una borra no tejida de fibras de poliéster con un espesor de 0,5 a 0,7 mm y con un peso de 120 a 160 g/cm<sup>2</sup>, teniendo una permeabilidad al nitrógeno (como más adelante se define) de 8 litros/cm<sup>2</sup>/minuto y una permeabilidad al agua (como más adelante se define) de 1,5 litros/cm<sup>2</sup>/minuto. Este material con preferencia no está perforado, derivándose su porosidad de los huecos naturales existentes entre las fibras a partir de las cuales

25

30

se prepara.

Hablando en términos amplios, es preferible utilizar un material que tenga una permeabilidad al nitrógeno del orden de 0,5 a 12, por ejemplo 1 a 10 ó preferiblemente 3 a 9 litros/cm<sup>2</sup>/minuto. Convenientemente, deberá también tener una permeabilidad al agua de al menos 0,01 litros/cm<sup>2</sup>/minuto, por ejemplo 0,1 ó 0,5 a 1,2 ó 5 litros/cm<sup>2</sup>/minuto o más.

Como más abajo se indica, es preferible utilizar una composición de lechada en la cual las partículas de material activo tengan un tamaño medio de partícula del orden de 5 a 20 micras.

Sin embargo, pueden utilizarse igualmente materiales que tengan tamaños medios de partícula del orden de 1 a 30 ó 50 a 100 micras.

Haciendo referencia de nuevo a los sistemas plomo-ácido, el óxido de plomo tiene preferiblemente practicamente todas sus partículas con tamaños inferiores a 100 micras, por ejemplo menos del 1 % en peso de las partículas tienen un diámetro superior a 200 micras. En adición, menos del 1 % tienen un diámetro inferior a 0,001 micras. Normalmente, al menos el 50 %, por ejemplo 95 % en peso de las partículas, son inferiores a 10 micras y el 5 % es inferior a 1 micra. El óxido puede comprender óxido de plomo gris u óxido de plomo rojo o una mezcla de óxido de plomo gris y óxido de plomo rojo y preferiblemente una mezcla de óxido de plomo gris de tamaño medio de partículas de 20 micras y óxido de plomo rojo con un tamaño medio de partículas de 5 a 10 micras. La relación de plomo gris a plomo rojo puede ser del orden de 95:5 a 5:95, aunque se prefiere una relación de 90:10 a 50:50, por ejemplo 33:67.

Preferiblemente, los tubos son empalmados en la parte superior y fondo de modo que los líquidos pueden escapar del área total de los tubos.

5                   Convenientemente, durante el llenado se mezcla continuamente un suministro de la composición de lechada, introduciéndose una proporción menor del suministro de lechada procedente de este suministro continuamente mezclado, en cada una de las placas tubulares.

10                   El suministro de composición de lechada se efectúa mediante una bomba que proporciona un suministro liso y que mantiene a la lechada en suspensión, recirculándose la lechada, en los intervalos entre la introducción a una placa tubular, desde la salida de la bomba de nuevo a su entrada, por ejemplo por  
15                   vía de un tubo de recirculación conectado a la salida de la bomba, y un tanque de almacenamiento agitado, desde el cual se extiende el tubo de suministro hasta la entrada de la bomba.

                  Según una primera forma de realización del método, la lechada se introduce, desde una bomba, al interior de una placa tubular, y una vez llena la placa se recircula continuamente desde la salida a la entrada de la bomba, introduciéndose entonces en otra placa tubular.

20                   La invención puede ponerse en práctica de distintas formas y a continuación se describirá, a modo de ejemplo, una forma de realización específica y ciertas modificaciones, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

25                   La figura 1 es una vista en alzado lateral del aparato según la invención;

                  La figura 2 es una vista en perspectiva aumentada de la caja de llenado mostrada en la figura 1;

30                   La figura 3 es una vista esquemática de parte del

empalme inferior mostrado en la figura 2 en posición abierta, mostrando solamente algunos de los tubos de la placa;

La figura 4 es una vista en planta en sección transversal a lo largo de la línea IV-IV de la figura 3;

5 La figura 5 es una vista parcial en sección transversal de parte del empalme superior en posición abierta, como en la figura 3;

10 La figura 6 es una vista en alzado frontal general del viscosímetro de palas rotativas utilizado para medir las viscosidades de las lechadas usadas en la invención;

La figura 7 es una vista en alzado frontal detallada del conjunto de paletas del viscosímetro de la figura 6;

15 La figura 8 es una vista en planta del recipiente para utilizarse con el viscosímetro de la figura 6 que ha de contener la muestra cuya viscosidad ha de ser medida; y

La figura 9 es una vista en planta producida a partir de una fotomicrografía óptica de la tela no tejida, NW, descrita a continuación y utilizada en los ejemplos.

20 Antes de describir el método por el cual se lleva a cabo la invención, se describirán ciertos efectos de la acidez sobre la viscosidad de sistemas de plomo-ácido/agua.

25 Como antes se ha mencionado, se ha observado que la adición de ácido tiene un efecto pronunciado para incrementar la viscosidad de la lechada dentro de ciertos grados de sulfatación.

La razón de este efecto se desconoce por cierto y si bien la invención no intenta ligarse a ninguna teoría en particular, se cree que esto se puede deber a variaciones en el grado de hidratación y, de este modo, interacciones intramolecu-

lares o intraparticulares con la variación en la cantidad de compuestos sulfatos intermedios que pueden estar presentes en las lechadas acidificadas. Las cifras dadas en la Tabla 1 siguiente para los valores de par torsor en el viscosímetro de paletas rotativas, demuestran claramente esta variación en viscosidad al variar el grado de sulfatación para un óxido de plomo gris al 100 % Hardinge. El efecto del ácido en sistemas más diluidos fue ilustrado diluyendo los sistemas descritos en la Tabla 1, ofreciéndose en la Tabla 2 la viscosidad de estos sistemas diluidos.

TABLA 1

Lechada Ejemplo No.	Peso de sólidos gramos	Volúmen de agua cc.	Volúmen (cc) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> densidad específica ca 1,4	Sólidos Líquidos	% sulfatación	Viscosidad kg metro a 20°C a 6 r.p.m.	Presencia de máximo
1,1	2000	667	0	3:1	0	0,001485	No
1,2	"	536	152	3:1	20	0,079515	Si
1,3	"	410	306	3:1	40	0,13392	Si
1,4	"	284	458	3:1	60	0,23017	Si
1,5	"	160	612	3:1	80	0,01795	Si
1,6	"	134	764	3:1	100	0,01930	Si

Observación: El volúmen de agua añadida tubo en cuenta el agua presente en el ácido sulfúrico y el agua ligerada por la reacción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con PbO para producir PbSO<sub>4</sub>. El par torsor de base fue de 0,00054 kg metro para las mediciones de las Tablas 1 y 2.

TABLA 2

Lechada Ejemplo No.	Lechada diluida	Sólidos ----- Líquidos	% Sulfatación	Par torsor kg metro a 20°C a 6 r.p.m.	Presencia de máximo
2,1	1,1	2:1	0	0,000675	ninguno
2,2	1,4	2:1	60	0,046035	máximo
2,3	1,6	2:1	100	0,014175	máximo
2,4	1,1	1,5:1	0	0,000675	ninguno
2,5	1,4	1,5:1	60	0,016335	máximo
2,6	1,6	1,5:1	100	0,00432	máximo
	1,1	1:1	0	0,00054	ninguno
	1,4	1:1	60	0,00729	máximo
	1,6	1:1	100	0,00243	ninguno

EJEMPLOS

El aparato utilizado para llevar a cabo los ejemplos se describirá en primer lugar con referencia a las figuras 1 a 5.

5 El aparato consiste en un tanque de lechada 10 en el cual se almacena la lechada que ha de ser introducida en las placas tubulares. El tanque está dotado de una paleta 11 situada en el fondo del mismo y accionada por un dispositivo de correa y polea 12 accionado por un motor de velocidad variable 13. Un tubo de alimentación vertical 15 se extiende desde justamente por encima de la paleta 11 hasta la entrada a una bomba de suministro 16 que es accionada también por un dispositivo de correa y polea 17 movido por un motor de velocidad variable 18. La salida de la bomba 16 está conectada verticalmente hacia abajo mediante un tubo de suministro 19 a una estación de llenado de 15 las placas 20. El tubo de suministro se extiende, por vía de un

manómetro de presión 22, a una válvula de doble paso 23 y a una tubuladura en forma de cola de pescado 24. La válvula 23 permite que la lechada fluya verticalmente hacia abajo a la estación 20, o bien puede estar situada para dirigir la lechada al tanque 10 por vía de un tubo de recirculación 25 que se extiende hacia abajo hasta justamente por encima de la paleta 11. Los tubos 15 y 26 son con preferencia de la misma área en sección transversal.

La masa del suministro de lechada se mantiene preferiblemente en unos 150 kg, por ejemplo 100 a 200 kg y la masa de lechada introducida en cada placa tubular, el peso de llenado individual, es del orden de 100 a 7.000 gramos, por ejemplo 400 a 1.000 gramos. En términos más amplios, la relación en peso del material activo, por ejemplo 75 kg, en el suministro de lechada continuamente mezclada, con respecto al peso de llenado individual, es de 1.300:1 a 25:1, con preferencia de 1.000:1 a 200:1, más particularmente de 160:1 a 100:1.

La estación 20 comprende un bastidor 29 asegurado rigidamente con respecto a la tubuladura 24, llevando empalmes superior e inferior 30 y 31.

Los empalmes 30 y 31 están dentados y conforman con el perfil superficial exterior del fondo y parte superior de la placa tubular, puesto que la placa está insertada en los empalmes de tal forma que su extremo inferior abierto encara con la tubuladura 24. La tubuladura tiene un conjunto de tobera de salida consistente en cobre de 6,35 mm de longitud u otros tubos de alimentación rígidos con diámetros exteriores correspondientes a los diámetros internos de los tubos de las placas y separados entre sí en una línea recta, estando los centros de los tubos de alimentación en los centros de los tubos de la

placa.

De este modo, los extremos abiertos de los tubos de la placa se acoplan comodamente sobre los tubos de alimentación y se sujetan a los mismos mediante el empalme superior 30 que puede estar proporcionado con una camisa de sellado resistente.

El empalme inferior 31 mantiene en su sitio a la placa y presiona a los tubos contra una sección final agrosada existente sobre las espinas dorsales. Las caras de las placas están completamente libres.

Las espinas dorsales son de una composición convencional de aleación de plomo así como de estructura convencional y están situadas en una varilla superior en centros correspondientes a los centros de los tubos con los cuales se utilizarán. Las mismas están proporcionadas convenientemente con aletas axiales cortas que se utilizan para centrar las espinas dorsales en los tubos y evitar que se distorsionen dichas espinas durante la manipulación anterior al llenado.

La estación 20 se describe detalladamente en la *Offenlegungsschrift* alemana F2546688, con referencia a las figuras 2 a 5.

En la práctica, el proceso de llenado es exactamente igual al descrito en la *Offenlegungsschrift* F2546688.

Una vez establecida la recirculación homogénea de lechada, la válvula 23 es puesta en funcionamiento para conectar la bomba 16 a la tubuladura 24. La lechada pasa descendentemente al interior de la estación 20, llenando el material activo el interior de los tubos. La válvula 23 se mantiene en esta posición hasta que los tubos se han llenado con material activo,

5 en cuyo momento el indicador de presión indica un aumento de presión relativamente espontáneo. Cuando la presión alcanza el valor de corte deseado, se pone en funcionamiento entonces la válvula 23 para recircular la composición al tanque 10 por vía del tubo 26.

10 Los empalmes 30 y 31 son entonces abiertos y se extrae la placa rellena, llevándose a cabo entonces, sobre la placa, las ulteriores operaciones de procesado tales como inserción de la varilla de fondo, decapado, secado y formación electrolítica.

La lechada en exceso de la tubuladura 24 cae al tanque 10.

15 Según una operación continua, la subida de presión indicada por el indicador 22 se podría utilizar para controlar el ciclo de llenado, por ejemplo para activar la válvula 23 y abrir los empalmes 30 y 31 para desacoplar de los mismos a la tubuladura 24 y volver a introducir una nueva placa en posición empalmada. Podrían proporcionarse interruptores de límites, que serían activados por la nueva placa que se acopla a la tubuladura 24, para derivar la válvula 23 de nuevo a la posición de llenado.

#### EJEMPLOS

A continuación se ofrecen técnicas específicas de producción de las placas.

25 Las placas utilizadas fueron idénticas a las descritas en la Offenlegungsschrift P2546688 alemana y los tubos, que fueron hechos a partir de fibras no tejidas de tereftalato de polietileno, son los identificados en la presente invención como NW, o que bien fueron hechos de fibra tejida por hilatura, 30 fueron los identificados como SW en la Offenlegungsschrift

alemana No. P2546688.

Los tubos particulares usados en cada ejemplo son identificados por las letras NW ó SW en las Tablas 3A a 4B siguientes.

5 Las composiciones usadas son idénticas en las siguientes Tablas 3A, 3B, 4A y 4B.

La lechada estaba constituida por mezclas de óxido de plomo gris conteniendo 30 % de plomo y 70 % de PbO (tamaño medio de partículas: 20 micras) y óxido de plomo rojo (tamaño medio de partículas: 5 a 10 micras) mezclado en diversas proporciones en peso con agua corriente.

10 Las partículas sólidas de la lechada eran tales que menos del 1 % en peso eran superiores a 200 micras y menos del 1 % eran inferiores a 0,001 micras, siendo el 95 % en peso inferior a 50 micras. Estos tamaños de partículas se determinaron mediante tamizado.

El tanque 10 contenía 150 kg de lechada, la paleta 11, de 76,20 cm x 3,81 cm, se hizo girar a 30-70 rpm, para mantener los sólidos en suspensión. La bomba 16 se puso en funcionamiento en diversos caudales volumétricos como se indica en la Tabla 3A y 4A. Durante la recirculación, el indicador de presión 22 mostró una presión de 0. Utilizando las mismas condiciones de agitación y bombeo, la válvula 23 fue conectada a la posición de relleno y se registró el tiempo durante el cual el indicador 22 mostró una presión de 0, registrándose también el tiempo total transcurrido hasta que la válvula 23 se conectó de nuevo para la recirculación y alcance de la presión máxima. Estos datos se ofrecen en las Tablas 3A y 4A. El volumen libre interno total de los tubos fue de 105 cc.

TABLA 3A

Ejem plo	Gris Rojo	Sólidos		% Sulfa tación	Tipo de tubo	Velocidad bomba	Volúmen bomba litros/ minuto	Tiempo hasta litros/ minuto se la forma- ción de pre- sión segs.	Volúmen teórico bombeado hasta CO menzar la formación de presión (cc)	tiempo total hasta finali- zar el aumento de presión T2 segs.	Tiempo durante el cual se aplica presión T2 - T1 segs.	Presión en el cierre de la vál- vula, <sup>2</sup> kg/cm relativos	Apariencia del llenado
		Líquidos											
1	80:20	1,48/1		2,2	N.W.	20	9	-	-	10	-	1,4	B
2	80:20	1,45/1		2,2	N.W.	20	9	3	450	8	5	1,4	B
3	80:20	1,38/1		10,6	N.W.	40	12	1	200	3,5	2,5	1,4	B
4	80:20	1,37/1		10,6	N.W.	20	9	-	-	6,5	-	1,4	A
5	80:20	1,02/1		10,6	N.W.	20	9	-	-	14	-	1,4	B
6	80:20	1,02/1		10,6	N.W.	40	12	-	-	6	-	1,4	B
7	80:20	1,05/1		10,6	N.W.	40	12	-	-	6,5	-	1,4	B
8	80:20	0,73/1		10,6	N.W.	40	12	-	-	6	-	1,4	B
9	80:20	0,73/1		10,6	N.W.	20	9	7	-	8	-	1,4	B
10	80:20	0,55/1		10,6	N.W.	20	9	-	-	11	-	1,4	B
11	80:20	0,55/1		10,6	N.W.	40	12	5	1000	8	3	1,4	B
12	80:20	0,46/1		80%	N.W.	40	12	-	-	8,5	-	1,26	B
13	80:20	0,46/1		80%	N.W.	40	12	1	200	3,0	2	1,4	B
14	80:20	0,41/1		80%	N.W.	40	12	1	200	6	-	1,26	B
15	80:20	0,5/1		85%	N.W.	20	12	-	-	7	-	1,4	A
16	80:20	0,34/1		92,5%	N.W.	20	12	-	-	6	-	1,4	A

TABLA 3A

Ejem plo	Gris <u>Rojo</u>	Sólidos <u>Líquidos</u>	% Sulfa tación	Tipo de tubo	Velocidad bomba	Volúmen bomba litros/ minuto	Tiempo hasta iniciar se la forma- ción de pre- sión segs.	Volúmen teórico bomba hasta menza forma- ción de pre- sión (cc)
1	80:20	1,48/1	2,2	N.W.	20	9	-	-
2	80:20	1,45/1	2,2	N.W.	20	9	3	450
3	80:20	1,38/1	10,6	N.W.	40	12	1	200
4	80:20	1,37/1	10,6	N.W.	20	9	-	-
5	80:20	1,02/1	10,6	N.W.	20	9	-	-
6	80:20	1,02/1	10,6	N.W.	40	12	-	-
7	80:20	1,05/1	10,6	N.W.	40	12	-	-
8	80:20	0,73/1	10,6	N.W.	40	12	-	-
9	80:20	0,73/1	10,6	N.W.	20	9	-	-
10	80:20	0,55/1	10,6	N.W.	20	9	-	-
11	80:20	0,55/1	10,6	N.W.	40	12	5	1000
12	80:20	0,46/1	80%	N.W.	40	12	-	-
13	80:20	0,46/1	80%	N.W.	40	12	1	200
14	80:20	0,41/1	80%	N.W.	40	12	1	200
15	80:20	0,5/1	85%	N.W.	20	12	-	-
16	80:20	0,34/1	92,5%	N.W.	20	12	-	-

po a iar a a- re .	Volúmen teórico bombeado hasta co menzar la formación de presión (cc)	Tiempo total hasta finali- zar el aumento de presión T2 segs.	Tiempo durante el cual se aplica presión T2 - T1 segs.	Presión en el cierre de la vál- vula, 2 kg/cm <sup>2</sup> relativos	Apariencia del llenado
-	-	10	-	1,4	B
450	-	8	5	1,4	B
200	-	3,5	2,5	1,4	B
-	-	6,5	-	1,4	A
-	-	14	-	1,4	B
-	-	6	-	1,4	B
-	-	6,5	-	1,4	B
-	-	6	-	1,4	B
-	-	8	-	1,4	B
-	-	11	-	1,4	B
1000	-	8	3	1,4	B
-	-	8,5	-	1,26	B
200	-	3,0	2	1,4	B
200	-	6	-	1,26	B
-	-	7	-	1,4	A
-	-	6	-	1,4	A

TABLA 4A

Ejem plo	Gris	Sólidos	% Sulfa tación	Tipo de tubo bomba	Veloci dad bomba	Volúmen bomba litros/ minuto	Tiempo hasta iniciarse la formación de presión T1 segs.	Volúmen teórico bombeado hasta co menzar la formación de presión (cc)	Tiempo total hasta finali zar el aumen to de presión T2 - T1 (segs.)	Tiempo durante el cual se apli ca pre- sión relativos	Presión en el cierre de la vál- vula, <sup>2</sup> kg/cm	Apariencia del llenado
17	80:20	0,33/1	100%	N.W.	20	9	1	150	4	3	1,4	B
18	80:20	0,30/1	100%	N.W.	40	12	2	400	6	-	1,4	B
19	80:20	0,18/1	100%	N.W.	40	12	-	-	8	-	1,4	B
20	80:20	0,17/1	100%	N.W.	40	12	-	-	16	-	1,4	B
21	80:20	0,17/1	100%	N.W.	40	12	10	2000	55	46	1,4	B
22	80:20	0,9/1	17%	N.W.	40	12	1	200	3	2	1,4	A

TABLA 4A

Ejem plo	Gris Rojo	Sólidos Líquidos	% Sulfa tación	Tipo de tubo	Veloci dad bomba	Volúmen bomba litros/ minuto	Tiempo hasta iniciarse la formación de presión T1 segs.	Volúmen teórico bomba hasta comen za forma de pr (cc)
17	80:20	0,33/1	100%	N.W.	20	9	1	150
18	80:20	0,30/1	100%	N.W.	40	12	2	400
19	80:20	0,18/1	100%	N.W.	40	12	-	-
20	80:20	0,17/1	100%	N.W.	40	12	-	-
21	80:20	0,17/1	100%	N.W.	40	12	10	2000
22	80:20	0,9/1	17%	N.W.	40	12	1	200

Volúmen teórico bombeado hasta co- menzar la formación de presión (cc)	Tiempo total hasta finali- zar el aumento de pre- sión T2 (segs.)	Tiempo durante el cual se apli- ca pre- sión T2 - T1 (segs)	Presión en el cierre de la vál- vula, <sup>2</sup> kg/cm <sup>2</sup> relativos	Apariencia del llenado
150	4	3	1,4	B
400	6	-	1,4	B
-	8	-	1,4	B
-	16	-	1,4	B
2000	55	46	1,4	B
200	3	2	1,4	A

TABLA 3B

Ejem plo	Gris gramos	Rojo gramos	Agua ml	Acido ml	Pasta húmeda en la placa gramos	Peso del filtra do gramos	% sedi- mentación muestra	Vida media de suspen- sión de muestra
1	67391	45454	330	790	-	-		
2	65819	45454	330	810	-	97		
3	65264	45454	1580	609	-	-		
4	61824	43812	1580	436	-	-		
5	60466	57448	1580	418	-	-		
6	59545	57448	1580	548	-	-		
7	58997	57448	1580	512	-	97		
8	56712	76175	1580	522	-	-		
9	56190	76175	1580	515	-	88		
10	54259	97238	1580	518	-	63	5 mins 25 segs	
11	53716	97238	1580	543	-	-		
12	33344	62521	7520	427	-	94		
13	30611	62521	7520	356	-	-		
14	29905	62841	7520	402	-	94		
15	28409	62841	7980	381	-	97		

TABLA 4B

Ejem plo	Gris gramos	Rojo gramos	Agua ml.	Acido ml.	Pasta húmeda en la placa gramos	Peso del filtrado gramos	% sedi- mentación muestra	Vida media de suspen- sión de muestra
16	24400		60912	8580	380	-	-	
17	22381		58912	8580	416	-	-	
18	21174		58912	8580	413	-	-	
19	20761		104366	8580	406	-	76	7 mins.
20	19427		102147	8580	388	-	-	
21	17438		102147	8580	460	-	-	
22	87131		90900	7000	272	-	91	-

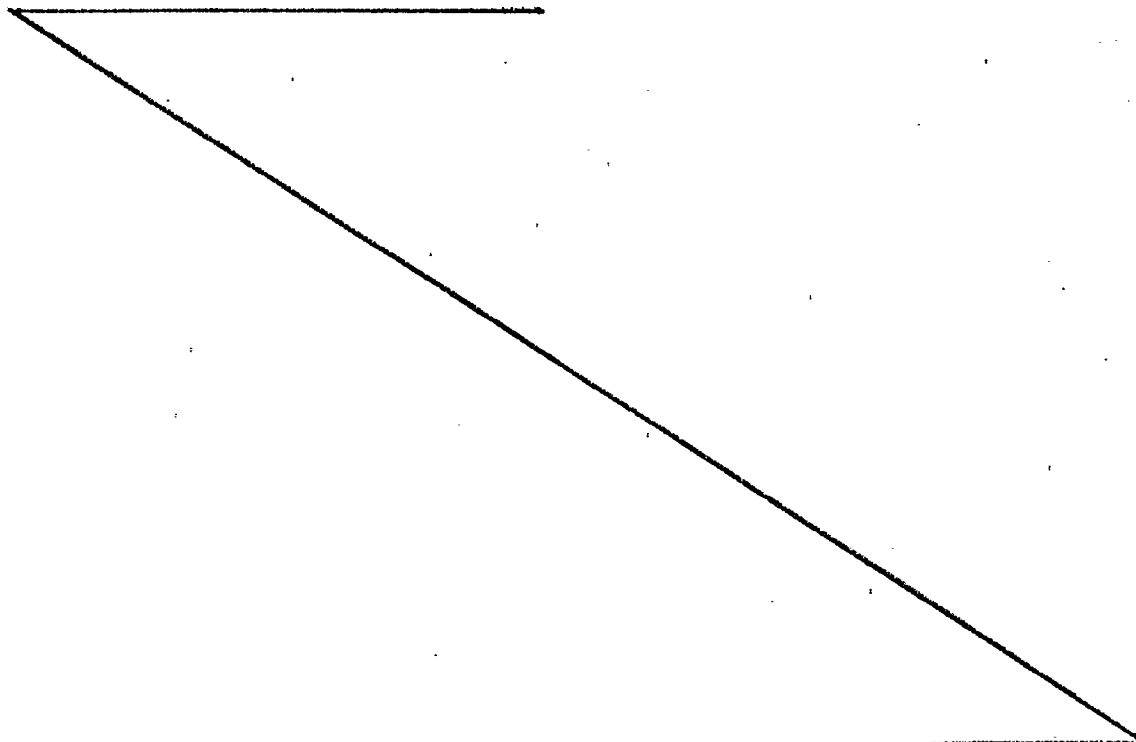


TABLA 5

Ejemplo	Gris Rojo	Sólidos líquidos	% sulfata ción de óxido gris	Estratificación				A - D	Media	% desvia ción	1	2	3	4	Media	% desvia ción
				Parte superior D	Parte media C	Parte Fondo A										
22	100:0	0,9:1	17	44	50	61	65	21	55	+18 -20	46,5	43	29,5	40	39,75	+16 -26
2				258	260		256	-2	258	+1 -1	155,5	154	155	150	154	+1 -3
7				125	141		147	22	138	+6 -9	85	76	79	78	79,5	+7 -4
8				141	155		149	8	148	+5 -5	81	86	87	85	84,75	+3 -4

TABLA 5

Ejemplo	Gris Rojo	Sólidos líquidos	% sulfatación de óxido gris	Estratificación			A - D	Media
				Parte superior D	Parte media C B	Fondo A		
22	100:0	0,9:1	17	44	50 61	65	21	55
2				258	260	256	2	258
7				125	141	147	22	138
8				141	155	149	8	148

Media	% desviación	1	2	3	4	Media	% desviación
55	+18 -20	46,5	43	29,5	40	39,75	+16 -26
258	+1 -1	155,5	154	155	150	154	+1 -3
138	+6 -9	85	76	79	78	79,5	+7 -4
148	+5 -5	81	86	87	85	84,75	+3 -4

Observaciones a las Tablas 1A a 4B

Estas observaciones son idénticas a las observaciones 1 a 9 existentes en las tablas 1A y 1B, 2A y 2B y 3 de la Offenlegungschrift alemana No. P2546688, excepto que el encabezamiento a la observación 1) debe ser alterado para que se lea "% sulfatación" en lugar de "relaciones ácidos/sólidos".

Observación 10) Estratificación (Tabla 5). Esta se determina decapando las placas en ácido sulfúrico de densidad específica 1,40 durante 6 horas, seguido por secado a 82,2°C durante 12 horas.

A continuación, se cortaron las varillas superior e inferior de la placa, cortándose el resto en cuatro tiras horizontales iguales denominadas A, B, C y D, con A en el extremo de la varilla de fondo de la placa. A continuación, se pesaron. Las tiras horizontales fueron cortadas entonces en cuatro secciones de tres tubos, excluyendo cada una de ellas el cuarto tubo y denominadas 1 a 4, con 1 en el lado del asa de la placa. Las cuatro secciones, una de cada una de las tiras horizontales, fueron pesadas entonces siendo este valor el ofrecido bajo 1 en la Tabla 3. Del mismo modo, se pesaron las otras secciones verticales 2, 3 y 4.

Los valores del viscosímetro de paletas rotativas para ciertas lechadas utilizadas en los ejemplos anteriores, se ofrecen a continuación en la Tabla 6.

El viscosímetro usado se ilustra en las figuras 6, 7 y 8 y se describe detalladamente con referencia a las mismas figuras de la Offenlegungschrift alemana No. P2546688, en cuanto a su modo de funcionamiento.

El par torsor de base especialmente con el recipiente 130 vacío, fue medido también, anotándose su valor en la siguiente Tabla 6. Se obtuvo el mismo valor cuando el recipiente

fue llenado con agua.

5 El par torsor en el viscosímetro de paletas rotativas, tal y como aquí se define, es el valor del par torsor constante de la muestra medida en la forma descrita en la Offenlegungsschrift alemana No. P2546688 con la máquina aquí descrita y mostrada en las figuras 6, 7 y 8, a una velocidad de esfuerzo cortante de 6 revoluciones de las paletas por minuto a temperatura ambiente de 20°C, menos el par torsor de base a 20°C.

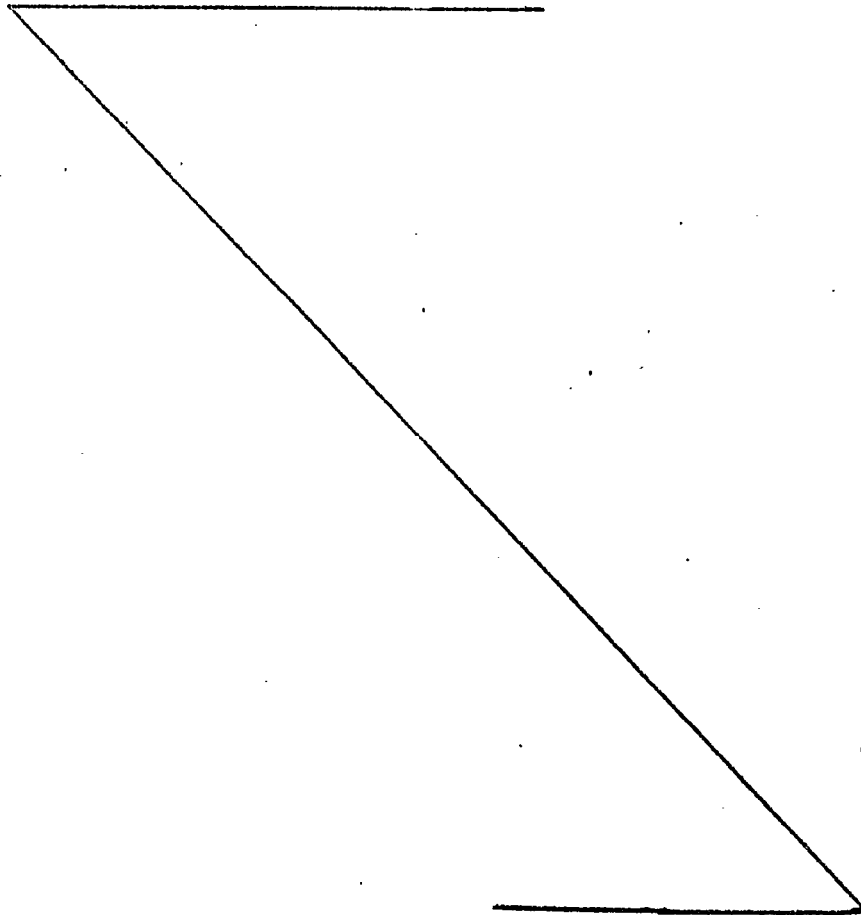


TABLA 6

Ejemplo	Oxidos <u>gris</u> rojo	Sólidos <u>Líquidos</u>	% sulfa tación	Viscosímetro de paletas rotativas		
				Velocidad esfuerzo cortante rpm.	Par torsor kg m	Presencia de máximo
Ejemplo compara- tivo 1 de la Paten- te britá- nica 1386056	75:25	2,90:1	12,6 %	6	0,775	Si
22	100:0	0,9:1	17 %	6	0,010	No
2	80:20	1,45/1	2,2 %	6	0,001205	No
				24	0,001205	
				42	0,0	
7	80:20	1,0/1	10,6 %	6	0,00081	No
				24	0,00081	
				42	0,00081	
9	80:20	0,73/1	10,6 %	6	0,00027	No
				24	0,000405	
				42	0,00027	
12	80:20	0,46/1	80 %	6	0,00054	No
				24	0,00054	
				42	0,00054	
14	80:20	0,41/1	80 %	6	0,00054	No
				24	0,00054	
				42	0,00054	
15	80:20	0,5/1	85 %	6	0,00081	No
				24	0,00094	
				42	0,00094	
16	80:20	0,34/1	92,5 %	6	0,00081	No
				24	0,00081	
				42	0,00081	
19	80:20	0,18/1	100 %	6	0,00054	No
					0,00054	
					0,00054	

El par torsor de base para el ejemplo comparativo y ejemplo 22 fue de 0,00054 kg metro y el par torsor de base para los otros ejemplos fue de 0,00027 kg metro.

5                   Con referencia ahora a las Tablas 3A a 4B, la letra A bajo el encabezamiento "apariencia del llenado" representa un ejemplo en el cual el material activo comenzó a soltar agua tan pronto como se introdujo en el tubo en su parte superior, extendiéndose a continuación descendentemente por el tubo como un lapicero de sólidos. Las placas pueden llenarse mediante dicha técnica  
10                   utilizando la presente maquinaria, pero no es preferible utilizar este proceso ya que existe cierta tendencia al bloqueo de los tubos de alimentación y toberas con tales lechadas y, en adición, existe cierta tendencia hacia un llenado desigual del material activo en los tubos.

15                   La letra B representa un ejemplo en el cual se presenta el proceso preferido de llenado por filtración.

                  Por lo tanto, mientras la lechada se introduce en los extremos superiores de los tubos, dichos tubos se llenarán desde el fondo hacia arriba, se formará una capa de óxido en  
20                   el tubo de forma homogénea y saldrá agua y algo de óxido a través de la tela del tubo, principalmente en el nivel de la superficie superior del material activo en el tubo. Sin embargo, también saldrá líquido a través de toda la longitud rellena del tubo, y se cree que saldrá más líquido de toda la longitud del  
25                   tubo una vez que comienza a formarse la contra-presión.

                  Los ejemplos 4, 15, 16 y 22 se llenan desde el extremo superior, mediante llenado por inyección o llenado de tipo A, si bien los ejemplos 15 y 16 se encuentran a bordo entre el llenado de tipo A y de tipo B.

30                   Los ejemplos 3, 6, 13, 14, 15 y 16 muestran cierta

tendencia a la consolidación de la pasta en el extremo de salida del tubo, extendiéndose un nódulo de pasta más allá del extremo del tubo. Esto es una indicación de que la lechada tiene propiedades que se aproximan a las propiedades que resultarían en el llenado por inyección.

Los ejemplos 17 a 21 no muestran dicha tendencia.

Los pesos de llenado del material sulfatado a 100 % son también algo mejores que los de los ejemplos 12 a 16 los cuales están sulfatados al 80 % - 92,5 %, y si bien no son tan elevados como aquellos de una baja sulfatación, por ejemplo 2,2 % ejemplos 1 y 2 (aproximadamente 800) ó 10 % ejemplos 3 a 11 (aproximadamente 500) el ahorro de evitar la extensa proporción del decapado ácido puede introducir mayores ahorros de coste y representa una ventaja sustancial.

Los ejemplos 3 y 4 se encuentran a bordo entre las condiciones que conectan del llenado por filtración al llenado por inyección.

Por lo tanto, deberán tomarse convenientemente las debidas precauciones para utilizar un sistema, en el cual la reacción de sólidos a líquidos se mantenga suficientemente baja, para que el porcentaje de sulfatación empleado no haga que la lechada, cuando se utiliza con la envoltura de tela en particular implicada, deje de llenar por filtración.

Un gramo de óxido de plomo gris requiere de 0:4 de ácido sulfúrico de densidad específica 1,4, para conseguir un 100 % de sulfatación.

Con óxido de plomo gris conteniendo 30 % de plomo y 70 % de óxido de plomo, el grado de sulfatación, es decir el porcentaje de sulfato de plomo Y, viene dado por la ecuación:

$$Y = 216,4 \times \frac{\text{Volumen de H}_2\text{SO}_4 \text{ densidad específica en litros}}{\text{peso de óxido de plomo gris en kg.}}$$

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para rellenar placas envueltas de baterías, según el cual se introduce una composición de materia activa en la envoltura porosa de una placa envuelta cuando ésta última se monta sobre el elemento conductor de corriente de la placa, caracterizado porque la composición de materia activa se introduce en la envoltura como una lechada acuosa que tiene un grado de sulfatación superior al 50 % y un par torsor en viscosímetro con paletas rotativas no superior a 0,027 kg m a 20°C, introduciéndose la lechada acuosa en la envoltura a una presión inferior a 0,35 kg/cm<sup>2</sup>, hasta que la envoltura se llena con la composición y a continuación, y tras salir líquido a través de las paredes de la envoltura, se deja que la presión suba hasta un valor por encima de 0,35 kg/cm<sup>2</sup> pero no superior a 4,9 kg/cm<sup>2</sup>, liberándose entonces la presión.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la lechada acuosa tiene un grado de sulfatación de al menos 80 % y par torsor en viscosímetro de paletas rotativas no superior a 0,0081 kg m a 20°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el grado de sulfatación es del orden de 93 a 100 % y el par torsor en el viscosímetro de paletas rotativas es inferior a 0,00081 kg m a 20°C.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la lechada comprende material activo de óxido de plomo en relaciones en peso con respecto a los líquidos no superiores a 2:1 y hasta 0,15:1.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la relación de sólidos a líquidos es del or-

den de 1:1 a 0,15:1.

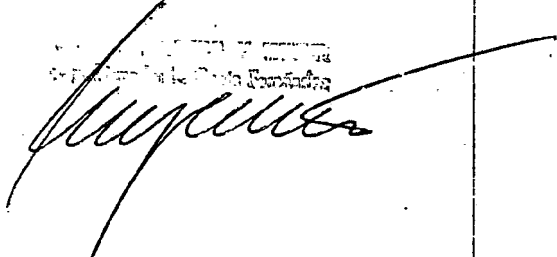
6.- Procedimiento para rellenar placas envueltas de baterías, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

5

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 JUL 1976

CHLORIDE GROUP LIMITED.

RECEIVED  
SECRETARÍA DE ESTADO  
DE ECONOMÍA Y FINANZAS  


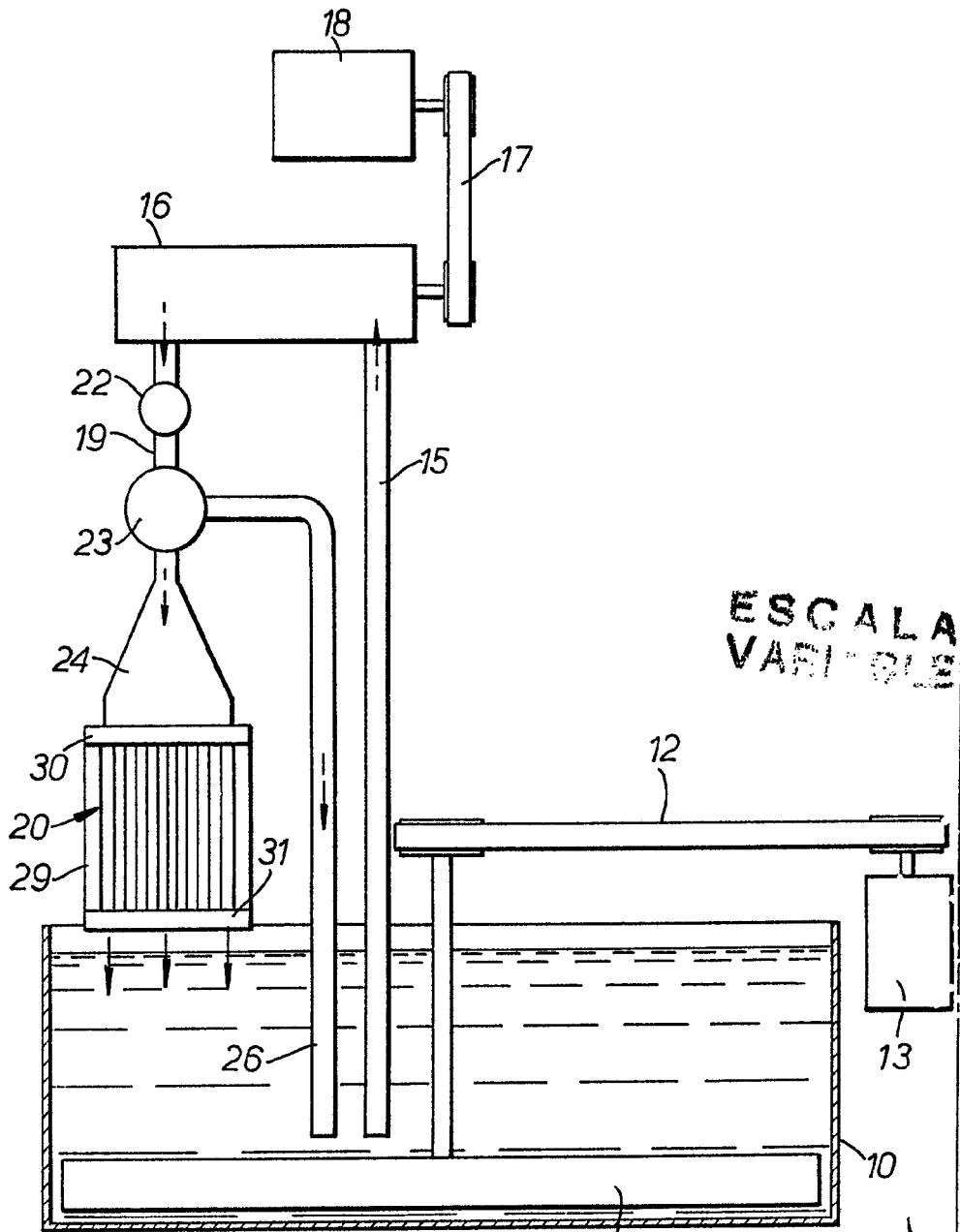
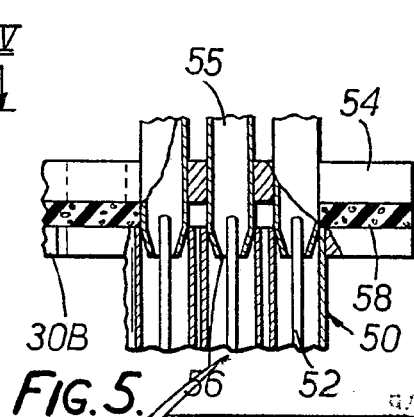
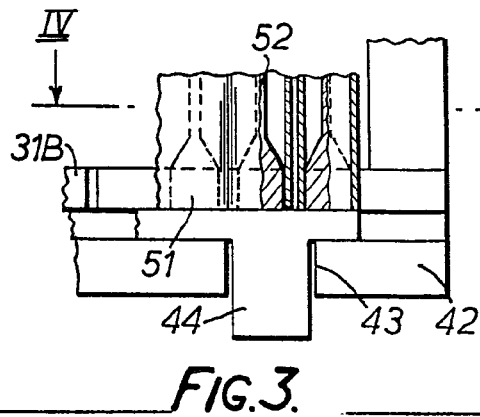
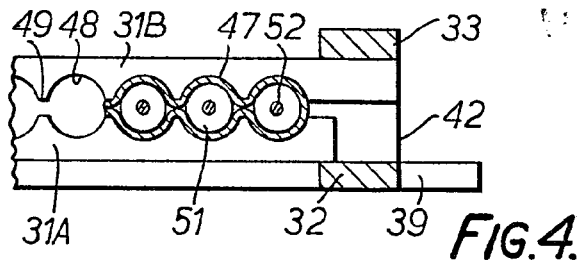
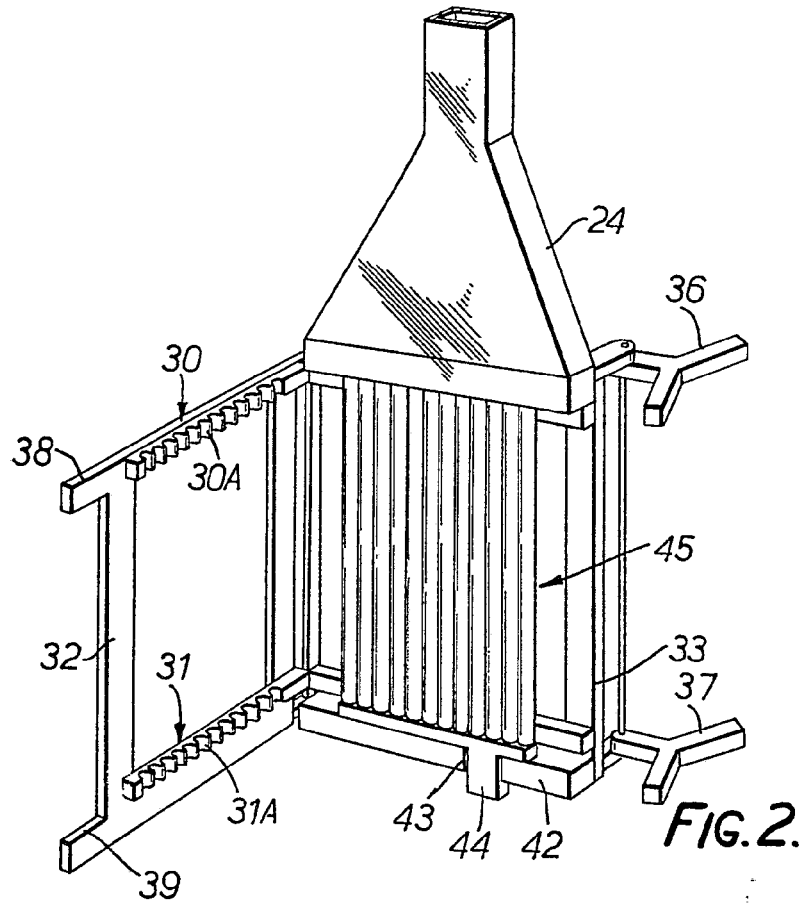


FIG. I.

Madrid

GONZÁLEZ RUBIO Y MOLINA  
Ingenieros de Cámara L. Gaita Fernández



*W. J. ...*  
W. J. ...  
W. J. ...

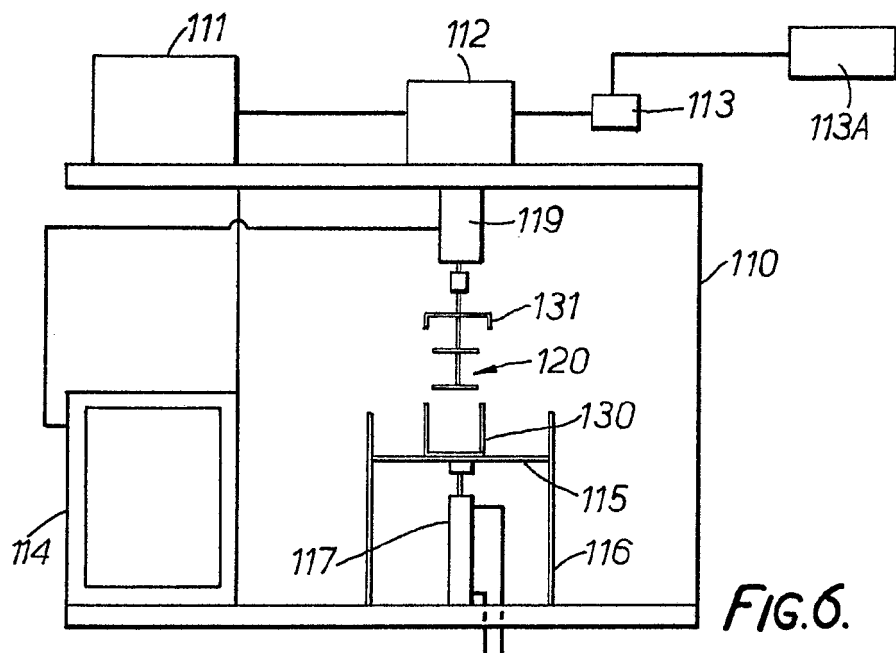


FIG. 6.

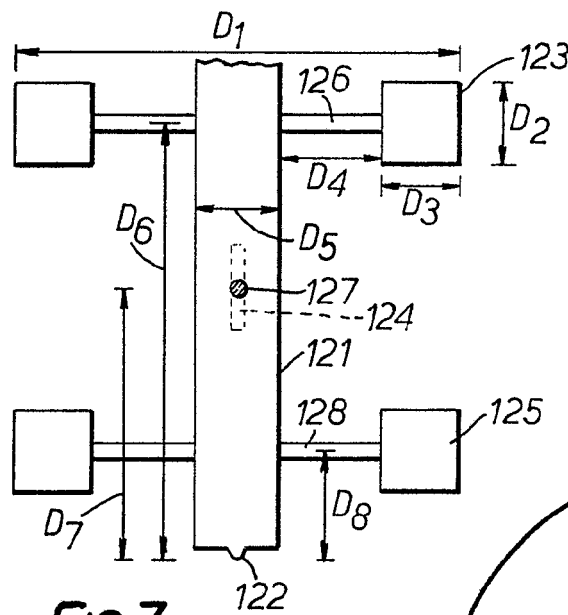


FIG. 7.

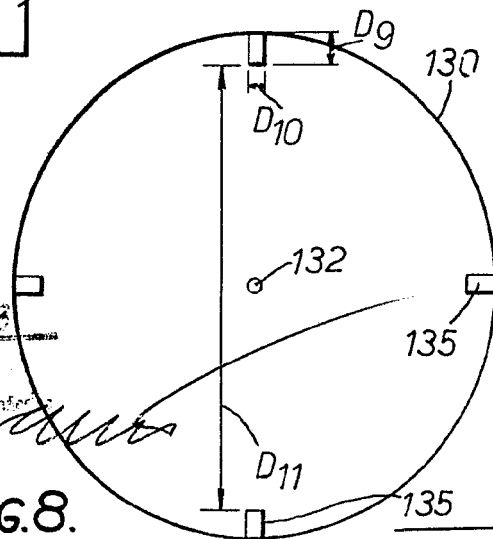
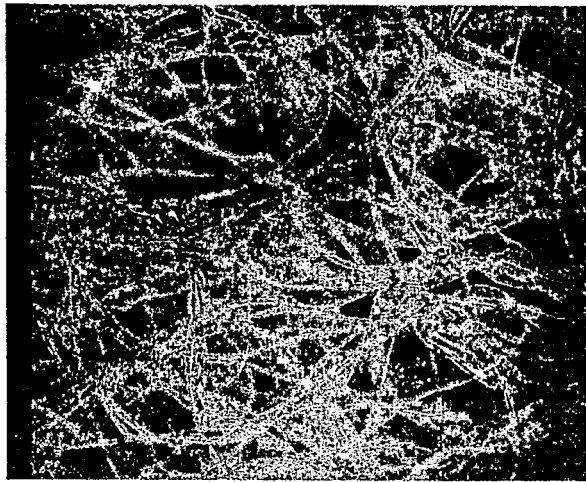


FIG. 8.



x 40

FIG. 9.

ESCALA  
VARIABLE

Madrid

*[Handwritten signature]*