

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 ENERO 1978

Concedido el Registro de Patentes con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES	11	1469408	AI
21	FECHA DE PRESENTACION		
	- 3 MAYO 1978		

469,408

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 23 947.0	27.5.77	Alemania
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M, B05D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para la fabricación de placas de electrodos para acumuladores de plomo"		
71 SOLICITANTE (S)		
VARTA BATTERIE AKTIENGESELLSCHAFT (Sociedad alemana)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
3000 HANNOVER 21 (Alemania Fed.) Am Leineufer 51		
72 INVENTOR (ES)		
1.- Margarete JUNG (Todos nacionalidad alemana)		
2.- Ernst VOSS		
3.- Tsvetko CHOBANOV		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. Carlos Roeb Ungeheuer		

1 El objeto del invento es un procedimiento para la fabrica-
ción de placas de electrodos paraacumuladores de plomo, -
cuya superficie está provista de un revestimiento fijador
de polvo.

5 En la industria de los acumuladores, diversas etapas de tra-
bajo en la fabricación de las placas de electrodos, espe-
cialmente después de las desecaciones intermedias, van acom-
pañadas de un nocivo desarrollo de polvo de plomo. En base
de las experiencias, la cantidad predominante de polvo de
10 plomo se produce por placas positivas formadas, en su ulte-
rior camino de fabricación hasta el montaje en la batería.
En consideración a las disposiciones agudizadas de la pro-
tección del medio ambiente y de la higiene del lugar de tra-
bajo, es necesario resolver este estado inconveniente.

15 El invento persigue, por lo tanto, el objeto de limitar la
formación de polvo, respectivamente de enlazar el polvo de
plomo por un tratamiento superficial de las placas de elec-
trodo que, sin dificultades, puede incluirse en el curso de
la producción, de tal modo que, al manipular los electrodos,
20 en todo caso resulte un reducido desprendimiento de mate-
ria.

De la Memoria de la patente de EE.UU. 3.905.829 se conoce
un procedimiento, que prevé el tratamiento de placas de elec-
trodos recién empastadas por aplicación mediante pincel, o
25 rociado de una solución acuosa de compuestos polímeros or-
gánicos, solubles en agua también la inmersión en tal solu-
ción. En el caso de estos polímeros solubles en agua se tra-
ta de polivinil-alcohol, óxido de polietileno, alquil y ce-
lulosa y almidón. Dejan después de la evaporación del agua
30

1 sobre la superficie de las placas una delgada película, que
enlaza las partículas de polvo de plomo. A causa de la solu-
bilidad en agua de los productos formadores de película, sin
embargo, su acción enlazadora de polvo sólo perdura -
5 transitoriamente hasta que un subsiguiente tratamiento de -
lavado elimina ampliamente de nuevo, el revestimiento.
Si con los compuestos polímeros orgánicos, aplicados duran-
te el proceso de formación no tiene lugar ninguna oxidación
penetrante hasta el ácido carbónico, entonces otros ácidos,
10 que quedan como resto como ácido acético, ácido fórmico, -
ácido cítrico y otros más, ya que forman sales de plomo so-
lubles, podrían conducir a una corrosión,
Por el contrario, si el tratamiento para la fijación del -
polvo se efectúa en las placas positivas, ya formadas, y des-
15 pués de ello especialmente susceptibles de desprender polvo,
no puede evitarse que, por lo menos, una parte de las subs-
tancias orgánicas solubles en agua se arrastren hasta dentro
del electrolito de la batería, en lo que no pueden preverse
indeseadas influencias sobre los procesos electroquímicos en
20 el funcionamiento de carga/descarga. Muy frecuentemente se
hace observar inconvenientemente la presencia de materias -
orgánicas solubles en el electrolito de la batería también
por formación de espuma.
Por lo tanto, sirve de base al invento el problema de crear
25 una placa de electrodos, libre de polvo que, por tratamien-
to superficial con un material formador de capa sólo posee
una reducida tendencia a la formación de polvo en el reves-
timiento formado debe ser ampliamente indiferente de modo -
químico y las propiedades eléctricas del acumulador no deben
30

1 quedar afectadas.

El problema se resuelve porque el revestimiento contiene un silicato como componente formador de película.

5 En las placas de electrodos según el invento se trata preferentemente, de placas de rejilla positiva, que, bien sea en seco, o en húmedo, durante pocos segundos se sumergen - en soluciones diluídas por ejemplo de silicato sódico, - Na_2SiO_3 (vidrio soluble sódico) y después se secan aproximadamente durante una hora a 60°C en el horno, con circulación de aire. Eventualmente la solución también puede aplicarse por pulverización. Naturalmente que pueden tratarse según el invento, tanto placas de electrodos negativas, como positivas y ésto, tanto después del empastado, también después de la formación, preferentemente se efectúa el tratamiento después del empastado.

15 Bajo la designación de "vidrio soluble sódico" se obtiene en el mercado una amplia exposición de especies de soluciones de silicato sódico. La composición química y las propiedades físicas de estos productos están situadas aproximadamente dentro de los siguientes límites: de 22 a 37% del SiO_2 , de 6 a 18% de Na_2O , de 28 a 55% de contenido de materia sólida, densidad 1,26 a 1,75 g/cm^3 y viscosidad (20°C) de 20 a 2.000 cl. Para la utilización según el invento ha resultado ser especialmente favorable un vidrio soluble sódico, cuyos valores de análisis coinciden ampliamente con los límites inferiores de los alcances mencionados.

25 Tal vidrio soluble se aplica, bien sea sin diluir, o diluído con agua, en la proporción de 1:1 por inmersión sobre las placas, en lo que el tiempo de inmersión importa hasta 1 mi-

30

1 nuto preferentemente 10 segundos. Seguidamente se seca du-
rante una hasta dos horas a 60°C. La superficie de placa -
saca aparece después de ello vitrificada.

5 En fábricas, en las que las placas se forman en la caja del
bloque, el tratamiento con vidrio soluble se efectúa prefe-
rentemente en las placas recién empastadas, ya que el tra-
bajo de montaje prácticamente ha terminado ya antes de la
etapa de formación. Como se ha demostrado, la cura, que si-
gue al empastado, no queda influida negativamente de ningun-
10 na manera por la película de vidrio soluble. Además puede -
comprobarse una menor tendencia de las placas al desprendi-
miento de lodo.

15 Para evaluar la capacidad enlazadora de polvo de los reves-
timientos según el invento, las placas se someten, bien sea
a un ensayo de vibración o a un ensayo de rozamiento de des-
prendimiento. Se ha demostrado que la cantidad de polvo des-
prendida de una placa de electrodos impregnada importa só-
lo alrededor de 5 hasta 10% de la producción de polvo obser-
vada en una placa de electrodo no tratada.

20 La cantidad de vidrio soluble, absorbida por una placa de-
pende de la concentración de la solución, en que también -
la viscosidad de la solución es importante, ya que solucio-
nes de baja viscosidad penetran mas profundamente en los po-
ros, pero soluciones de viscosidad mas alta pueden fluir más
25 lentamente fuera de la solución después de la extracción.

Por otra parte, la cantidad de vidrio soluble absorbida de-
pende la humedad de la placa. Así, por ejemplo, se ha com-
probado que una placa seca absorbe, de un vidrio soluble no
diluido con viscosidad relativamente alta, en un segundo,
30

1 alrededor de 10 gramos, mientras que una placa húmeda en 10
segundos sólo absorbe 5 gramos. En soluciones diluídas de
baja viscosidad de vidrio soluble las cantidades de medio -
fijador absorbidas por la placa después de un tiempo de tra-
tamiento de un minuto, están situadas en menos de 3 gramos
5 (placa seca) respectivamente menos de 1 gramo (placa húme-
da), (estos valores están referidos a placas de electrodos
con las dimensiones de 149 x 106 x 1,6 mm). Esta comproba-
ción es fácil de explicar del hecho de que, incluso durante
la duración de tratamiento relativamente prolongada, el agua
10 existente en el interior de la placa porosa, no puede inter-
cambiarse tan rápidamente. No obstante, las cantidades de
polvo, desarrolladas seguidamente, permanecen aproximadamen-
te igual de reducidas, es decir, disminuidas a valores de
15 menos de 1,4 mg/placa, mientras que la producción de polvo
y medio fijador alcanza hasta 10 mg/ placa.

Por lo tanto, como la fijación de polvo también es posible
al emplear placas húmedas, resulta la ventaja de que las -
placas formadas, después del lavado, pueden ser inmediata-
mente tratadas sin tener que secarlas previamente. Esto es
20 interesante bajo el punto de vista del ahorro de energía.
El tiempo de tratamiento tiene sólo una reducida influencia
sobre el enlazado del polvo. El éxito del tratamiento, ya
no varía en tiempos de inmersión entre 10 segundos y un mi-
nuto, esencialmente, de modo que la duración de tratamiento
25 de 10 segundos puede considerarse como plenamente suficien-
te.

La acción, según el invento, del revestimiento enlazador de
polvo se refuerza porque los vidrios solubles en soluciones
30

1 ácidas, con formación de fuentes de Si-O-Si en breve tiempo
se condensan en poliácidos silícicos y en ello tienden a la
reticulación.

5 La conducta eléctrica de las placas de electrodos, no queda
atacada prácticamente por el revestimiento según el invento.
Una ventaja adicional se consigue porque se mezcla la solu-
ción de vidrio soluble con una dispersión acuosa, fuertemen-
te diluída, de un compuesto polímero orgánico. El revesti-
miento formado en ello se caracteriza, a consecuencia del -
10 componente orgánico, por una elasticidad aumentada. Los adi-
tivos orgánicos, que son todos insolubles en agua, pueden -
ser, tanto polímeros simples, como polivinil acetato, poli-
estírol, poliacrilatos, cloruro de polivinilo o copolimeri-
zados, cuyos componentes se forman, por ejemplo, de estírol
15 y de éster de ácido acrílico, estírol y butadieno o acetato
de vinilo y ester de ácido maléico. Pertenecen al grupo de
los materiales artificiales de polimerización, termoplásticos
y se encuentran utilización, por otra parte, como primeras
materias de esmalte en la industria del esmalte. Como produc-
20 tos de la casa Farbwerke Hoeschst A.G. están extendidas tam-
bién bajo el nombre comercial de "Mowilith".

En la aplicación según el invento, la dispersión acuosa al
50%, usual en el mercado del plástico polímero, se diluye a
una proporción de 1:10 y esta dilución se mezcla con la so-
25 lución de vidrio soluble, usual en el mercado, en la propor-
ción de 1:1 . El líquido de tratamiento tiene entonces en -
total un contenido de cuerpos sólidos, de 15% de peso hasta
27% de peso. La aplicación de la solución de vidrio soluble
con el aditivo de material plástico sobre la placa de elec-
30

1 trodo y su desecación se efectúa de la misma manera que se ha descrito mas arriba.

5 Resulta un revestimiento que reduce la formación de polvo de manera óptima a un resto de 2,5% de la producción de polvo de una placa no tratada.

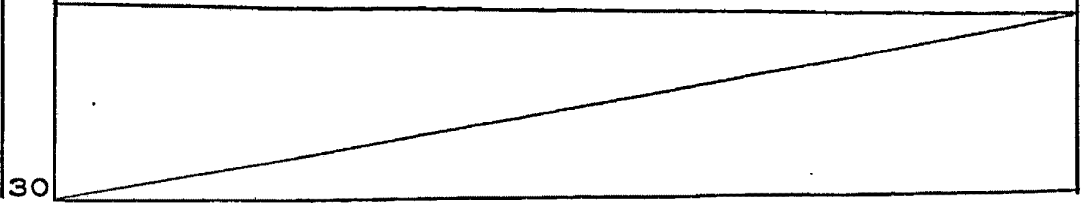
10 Una revisión considerada de los resultados del tratamiento, tanto con soluciones puras de vidrio soluble, como también con una combinación de vidrio soluble / Mowilith seleccionado según placas secas, placas húmedas, se indica por las siguientes tablas 1 y 2. En ambos casos se utilizaron placas formadas positivas y se efectuó un ensayo de desprendimiento de polvo

Tabla 1

Placas secas, Sumergidas durante 1 minuto, secadas durante dos horas a 60° C.

Ensayo Nº	Contenido de cuerpos sólidos de la solución original de vidrio soluble(%)	Dilución	Cantidad de sustancia (g/placa)	Cantidad de polvo (mg/placa)
1	sin tratar		0	9,70
2	28	1 : 1	2,00	0,63
3	35	1 : 0	2,50	0,76
4	38	1 : 1	2,90	0,46
5	45	1 : 3	1,50	0,80

6	Solución de vidrio soluble original del experimento No. 2 : Mowilith 1 : 10 diluida.	1 : 1	2,20	1,0



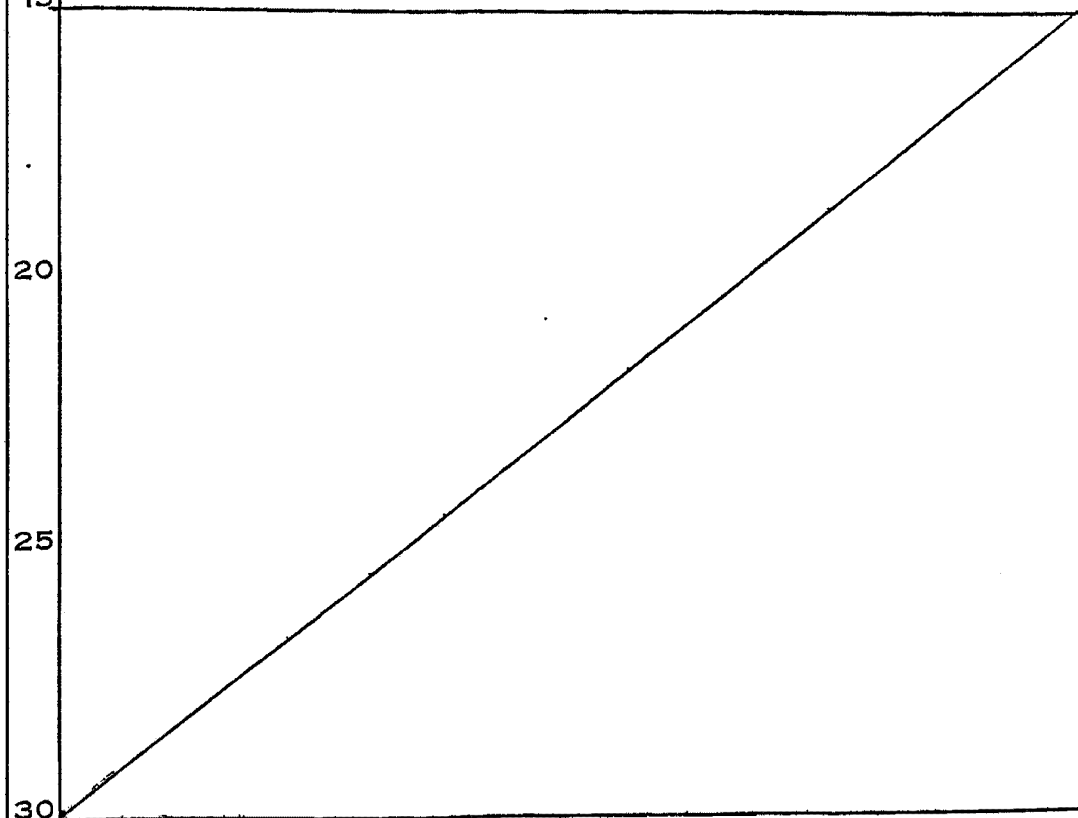
1		<u>Tabla 2</u>				
		<u>Placas húmedas, 1 minuto sumergidas; secadas 2 horas a 60°C</u>				
Ensayo Nº	Contenido de cuerpos sólidos de la solución de vidrio soluble original (%)	Dilución	Cantidad de sustancia. (g/placa)	Cantidad de polvo (mg/placa)		
5	7	28	1 : 0	0,80	0,76	
	8	35	1 : 0	0,35	0,93	
	9	38	1 : 1	0,56	1,00	
	10	45	1 : 3	0,25	2,90	
10	11	Solución de vidrio soluble original del Ensayo No. 2, respectivamente 7 + Mowilith Diluido 1:10			0,35	0,9
15	Es interesante una comparación del número de ensayo 3 (placa seca) con el número de ensayo 7 (placa húmeda) : en ambos casos en una cantidad de polvo 0,76 mg/placa se obtiene el mismo valor de protección, aunque en la placa húmeda se empleó menos vidrio soluble en el líquido de tratamiento y la cantidad de sustancia formadora de capa solamente alcan-					
20	zaba escasamente un tercio de aquella de la placa seca. Además, de los mencionados materiales plásticos han dado - buen resultado todavía azúcar y sulfato sódico como aditivos adecuados al vidrio soluble de sodio. Les corresponde en -					
25	ello el papel de formadores de poros, los que posteriormente se extraen por disolución por el electrolito desde el revesti-					
30	miento insoluble de ácido silícico y, por ello, impiden un recubrimiento demasiado amplio de la superficie de electrodo, electroquímicamente activa. Sin embargo, el vidrio soluble, también al lado de este componente principal de los					

aditivos, sigue siendo el componente principal de la capa enlazadora de polvo, por lo tanto, el verdadero formador de película.

Una solución de azúcar al 30% con solución de vidrio soluble, no diluida, mezclada en la proporción de 1:1, es capaz de disminuir la cantidad de polvo hasta 1% respecto a una placa no tratada, importando en ello el tiempo de inmersión, sin embargo, 8 minutos.

Cuando la solución de vidrio soluble sólido se diluyó con solución de Na_2SO_4 al 15% en la relación de 1:1, resultó, después de 10 segundos de tiempo de inmersión y desecación, una cantidad de polvo de sólo la mitad de la cantidad que se obtenía con igual dilución, pero sin Na_2SO_4 .

La presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.



1 REIVINDICACIONES
=====

5 1.- Procedimiento para la fabricación de placas de electrodo para acumuladores de plomo, caracterizado porque las - placas de rejilla, preferentemente positiva, en una primera fase, bien sea en estado húmedo, o seco, durante pocos segundos se sumergen en un líquido de tratamiento, consistente aproximadamente en iguales partes de volumen de una solución de vidrio soluble sódico con 28 hasta 55% de peso de componente de cuerpos sólidos, o con la misma solución por pulverización aplicada y en una segunda fase, durante una hasta dos horas, aproximadamente hasta 60° C se desecan hasta que aparezca vidriada la superficie seca de la placa.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento de las placas se efectúa después de la formación.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque el tratamiento de las placas se efectúa antes de la formación.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tratamiento se efectúa con solución no diluida de vidrio soluble.

25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el líquido de tratamiento es solución de vidrio soluble de sodio, que adicionalmente contiene una pequeña cantidad de un material artificial termoplástico.

30 6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque el líquido de tratamiento contiene adicionalmente un formador de poros, especialmente azúcar o sulfato sódico.

1
5
10
15
20
25
30

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el líquido de tratamiento se compone aproximadamente de iguales partes de volumen de una solución de vidrio soluble sódico con 28 hasta 55% de proporción de materias sólidas y una dispersión acuosa de un material plástico, termoplástico, con una proporción de materias solidas del 2 al 7% de peso.

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el líquido de tratamiento se compone de aproximadamente iguales partes de volumen de una solución de vidrio soluble sódico con 28 hasta 55% de peso de proporción de material sólido y una solución acuosa de azúcar de 10 a 30% de peso.

9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque el tratamiento se efectúa en placas húmedas.

10.- " Procedimiento para la fabricación de placas de electrodos para acumuladores de plomo".

Según se describe y reivindica en la adjunta memoria descriptiva la cual consta de 11 hojas escritas y foliadas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a - 3 MAYO 1978

CARLOS ROEB
P. P.

Cdo.: Pedro Matamoras