



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 099**

51 Int. Cl.:  
**H01M 4/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07720018 .6**  
96 Fecha de presentación : **20.06.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2038945**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **Método y aparato para mezclar de forma continua pastas de batería.**

30 Prioridad: **20.06.2006 US 814906 P**  
**19.04.2007 US 907859 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.04.2011**

73 Titular/es: **TECK METALS Ltd.**  
**3300-550 Burrard Street**  
**Vancouver, BC V6C 0B3, CA**

72 Inventor/es: **Vincze, Albert, M.;**  
**Clark, Douglas, G.;**  
**Saleh, Victor, Nasri;**  
**Dewar, Malcolm, John y**  
**Fritts, Robert, W.**

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 328 099 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método y aparato para mezclar de forma continua pastas de batería.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

(i) Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la aplicación de una pasta electroquímicamente activa en rejillas de batería y, más específicamente, se refiere a un método y un aparato para mezclar y producir de forma continua una pasta electroquímicamente activa para su aplicación repetitiva en rejillas de batería, de forma discreta o continua, para su empleo en sistemas de baterías de plomo-ácido.

(ii) Descripción de la técnica relacionada

10 Las Patentes de Estados Unidos 6.886.439 y 7.007.579 de "Teck Cominco Metals Ltd.", con fechas de concesión de 3 de mayo de 2005 y 7 de marzo de 2006 respectivamente, describen un método y un aparato para producir de forma repetitiva placas de electrodos positivo y negativo de baterías a partir de una rejilla metálica recubierta de forma continua con una pasta electroquímicamente activa, con la que pueden obtenerse placas de  
15 batería sin barreras de papel para su uso en las baterías de plomo-ácido. La pasta de batería convencionalmente se produce en un proceso discontinuo en el que los componentes de partículas de óxido de plomo en seco, agua y ácido sulfúrico, entre otros, se mezclan para producir una pasta de viscosidad deseada, con la que se rellenan las cavidades de las bandas de la rejilla, cubriéndose y adhiriéndose por las caras opuestas de la misma.

20 La producción discontinua de pasta de batería, que normalmente requiere cómo mínimo de 20 minutos de mezclado, presenta inherentemente una viscosidad y dispersión de sus componentes no uniforme. Mediante técnicas convencionales de mezcla discontinua, el calor desprendido por las reacciones químicas exotérmicas dentro de la pasta es difícil de controlar, ocasionando elevados gradientes de temperatura en la misma. Los procesos de producción discontinua típicamente se llevan a cabo a una temperatura aproximada de 60°C, teniendo lugar la aplicación de la pasta a aproximadamente 49°C.

25 Es común que el óxido de plomo se manipule por diversos medios en la fabricación de baterías de plomo-ácido, presentándose de forma aglutinada y apelmazado, antes de introducirse en el sistema de mezclado de pasta. Los grupos de óxido de plomo aglutinado pueden llegar a convertirse en sólidos duros y resistentes a golpes como consecuencia de su aglomeración en las tuberías o partes del sistema o debido a la humedad del contacto del óxido de plomo con agua de fugas en el sistema o de condensación. El material aglutinado no puede controlarse o  
30 cribarse fácilmente desde la corriente del producto, ya que cualquier dispositivo de eliminación es rápidamente tapado por la propia adhesión que presenta el polvo de la mezcla, causando más problemas de mantenimiento y una disminución de la productividad. En los procesos convencionales de mezcla es improbable que los aglutinados se deshagan y, aún cuando se deshacen, los mismos no son lo suficientemente pequeños como para pasar a través de las operaciones de formación de pasta posteriores sin provocar el bloqueo y obstrucción del sistema. Estas partículas no sólo perturban el funcionamiento normal, sino que además pueden producir un aumento de la cantidad  
35 de los desechos producidos.

40 Durante más de 35 años se ha tratado de producir pasta de batería mediante un proceso continuo, preferentemente en función de la demanda, por los beneficios intrínsecos de los procesos continuos, pero sin éxito. Los problemas del proceso discontinuo han dado como resultado una ausencia de contenido de agua uniforme en la pasta, necesaria para la densidad deseada, viscosidad y la cizalla de la pasta necesaria para permitir la aplicación de la pasta a placas de batería de una manera consistente y reproducible. La imposibilidad de realizar un mezclado eficaz hace que la reacción química se retarde y sea incompleta en las mezcladoras, teniendo lugar la terminación de la reacción en la pasta de producto fuera de las mezcladoras, a menos que las velocidades de suministro sean extremadamente bajas.

45 La Patente de Estados Unidos Nº 3.576.675, con fecha de concesión de 27 de abril 1971, de "Ford Motor Company", describe un método y un aparato para la producción y mezcla continua de pasta de batería en el que la velocidad de suministro de partículas de óxido de plomo en seco en un alojamiento de mezclado se controla, y las cantidades de agua y ácido sulfúrico se inyectan de forma secuencial en el alojamiento de mezclado en función del peso de óxido de plomo. El aparato de mezclado incluye un par de ejes que giran en paralelo con paletas  
50 mezcladoras montadas en ellos, separados por discos de control de flujo estacionario alternativos para dirigir los componentes de la pasta radialmente a través del alojamiento de mezclado en un movimiento de giro lento, mientras se mueven en el interior del alojamiento. A pesar de la gran necesidad existente para la producción y mezclado continuo de pasta de batería para mantener la composición y la viscosidad uniformes, la tecnología de la Patente de Estados Unidos Nº 3.576.675 no se ha utilizado comercialmente.

55 Convencionalmente, fibras tales como fibras poliméricas o modacrílicas, se añaden a la pasta de batería en una cantidad que aproximadamente oscila entre el 0,03% y el 0,15% del óxido de plomo para mejorar la resistencia mecánica de la placa y eliminar la aparición de grietas en la masa activa. Algunas fibras son difíciles de dispersar, lo que resulta en una disminución de la resistencia de la placa así como en problemas en la máquina de procesado de la pasta, como consecuencia del aglutinamiento de las fibras. Además, otros inconvenientes se derivan de la extracción y obtención de gránulos a partir de las placas durante su manipulación posterior. Estos problemas son  
60 tanto más acusados cuanto mayor es la cantidad de fibra añadida. Las fibras largas, que son deseables para proporcionar una resistencia mayor, son aún más difíciles de mezclar en los sistemas de proceso discontinuo y, por tanto, los fabricantes de baterías evitan su uso. La pasta con fibras de polipropileno es particularmente difícil de mezclar en los sistemas de proceso discontinuo y por ello raramente usada.

65 Se pueden agregar partículas de carbono en forma de polvo de carbono orgánico, carbono activado en polvo o grafito en polvo, copos de grafito o esferas de grafito junto con otros componentes, tales como expansores a base de carbono, para mejorar la conductividad de las placas negativo de la batería en todos los tipos de pilas de

plomo-ácido (SLI, industriales, etc.). En la actualidad, el carbono se agrega en una proporción de 0,3% a 1% en peso del óxido de plomo. En algunos casos, una proporción mayor de carbono sería deseable, pero esto no es posible en la práctica para los procesos discontinuos convencionales, ya que el carbono no se puede introducir en la mezcla y dispersar homogéneamente, debido a la gran diferencia de densidad entre el óxido de plomo y el carbono, así como al aglutinamiento o aglomeración del mismo, lo que resulta inaceptable en las pastas.

Hay muchos tipos diferentes de baterías de plomo-ácido y muchas más aplicaciones diferentes. Debido a la diversidad del producto, algunos fabricantes de baterías utilizan diferentes tipos de aditivos. Un ejemplo de aditivo son las semillas de cristales de sulfato de plomo tetrabásico, también disponible en múltiples formas diferentes. Estos aditivos acortan el proceso de curado y aseguran el adecuado curado y conversión del material activo a un cristal de sulfato de plomo tetrabásico obtenido con el tamaño adecuado de cristal, forma y distribución requeridos. Esta morfología de cristal controlada proporciona resistencia a la masa activa de la placa de batería y permite aumentar la vida útil del producto. Los aditivos ayudan al crecimiento de los cristales de sulfato de plomo tetrabásico, proporcionando puntos de siembra para el crecimiento de estos cristales. En las mezcladoras discontinuas convencionales, la distribución es menor de lo deseado, dejando grandes zonas sin semillas, mientras que otras áreas tienen semillas en exceso provocando en ellas reacciones químicas que producen un crecimiento demasiado grande de las semillas y agotando la reacción antes de que pueda completarse la formación de los cristales como es precisa. Esto provoca variaciones en el porcentaje de cristales de sulfato de plomo tetrabásico afectando al tamaño y la estructura de los cristales.

La presencia de pequeñas cantidades de sulfato de plomo tetrabásico en la pasta de batería con frecuencia es deseable como semilla en la etapa de curado del proceso de producción de baterías. El sulfato de plomo tetrabásico no puede producirse o controlarse fácilmente en los procesos discontinuos y, en consecuencia, en los procesos discontinuos convencionales se añade a la pasta.

### **Sumario de la invención**

La presente invención tiene por objeto principal mezclar de forma continua y producir pastas electroquímicamente activas de composición, humedad y fluidez uniformes, con un tamaño máximo de partícula controlado, y por lo tanto con la capacidad de recubrir las rejillas de baterías de manera más uniforme, con unas tolerancias en peso mejoradas.

Otro objeto de la presente invención es mezclar de forma continua y producir pasta electroquímicamente activa dentro de un estrecho intervalo de temperaturas que permita el control de la velocidad de reacción química exotérmica y de las características físicas de los componentes de la pasta, así como para la obtención de pasta de sulfato de plomo tetrabásico cuando sea requerido.

Otro objeto adicional de la invención es producir de forma continua una pasta de batería que contenga una mayor cantidad de fibras de refuerzo uniformemente distribuidas para aumentar la robustez de la pasta así como carbono en polvo, o grafito en polvo, en copos o esferas, que permitan mejorar la conductividad.

Por último, un objeto adicional de la invención es proporcionar un método para mezclar de forma continua y producir pasta de batería, teniendo en cuenta que la mezcla se realiza de forma sustancialmente completa y con la capacidad de regular la temperatura de la mezcla sobre un amplio intervalo de temperatura, permita la reducción o eliminación de los tiempos de curado instantáneo y reducir o eliminar totalmente las temperaturas del proceso de curado instantáneo con una reducción de la duración del proceso de curado para terminar las placas de pasta de batería.

En su aspecto más amplio, el método de la presente invención para producir de forma continua pasta en un proceso para la producción continua de placas de la batería de pasta, comprende suministrar de forma continua óxido de plomo particulado a una mezcladora de reactor alargada que tiene una pluralidad de paletas mezcladoras y paletas transportadoras en serie, inyectar de forma continua agua y ácido sulfúrico secuencialmente al óxido de plomo en la mezcladora de reactor, de manera que el mezclado y la reacción del ácido sulfúrico por contacto con las partículas de óxido de plomo humedecidas permite formar una mezcla que se conduce a través del reactor alargado durante un tiempo de retención controlado bajo predeterminadas condiciones de mezcla y de transporte, en las que la mezcla se somete a una proporción de mezcla a transporte en la mezcladora de reactor de 65: 35 a 80: 20, preferentemente de aproximadamente 75: 25, y controlando la temperatura de la mezcla de óxido de plomo, agua y ácido sulfúrico, cuando pasa por el reactor alargado a lo largo de la longitud del reactor para obtener una temperatura máxima del producto de descarga en el intervalo de mayor de 60°C hasta aproximadamente 80°C, preferentemente entre 68°C y 79°C aproximadamente, temperatura a la que la velocidad de reacción del ácido sulfúrico con el óxido de plomo y el tamaño de partícula, homogeneidad, consistencia, densidad, plasticidad y porosidad del producto de reacción están controlados.

El tiempo de retención controlado en la mezcladora de reactor está en el intervalo de 30 a 45 segundos, para condiciones de mezcla a una velocidad de giro de aproximadamente 100 a 150 revoluciones por minuto (RPM).

La mezcladora de reactor para producir de forma continua pasta de placas de batería cuenta con una cubierta alargada con una entrada de suministro en un extremo para recibir el material particulado de óxido de plomo y una salida de descarga en el extremo opuesto para la descarga de forma continua de pasta de plomo, un par de ejes opuestos giratorios montados en dicha cubierta que se extienden desde la entrada de suministro a la salida de descarga, cada eje dispone de una sección de rosca directa para el transporte de material de suministro de óxido de plomo hacia delante en el interior de la mezcladora de reactor, y una sección de mezcla que se extiende en cada eje desde la sección de rosca directa a la salida de descarga, comprendiendo cada una de dichas secciones de mezcla una pluralidad de paletas mezcladoras y paletas transportadoras en serie en una proporción de 65: 35 a 80: 20 de paletas de mezcla a paletas transportadoras, teniendo dichas paletas de mezcla y paletas transportadoras una separación entre sí de 1,52 mm, para permitir el avance de dicho material de pasta radialmente a través del alojamiento de mezclado hacia la salida de descarga, mientras que al mismo tiempo se reduce el tamaño de partículas de óxido de plomo de suministro hasta un tamaño menor de 1,52 mm.

La pasta de batería obtenida de forma continua por el método de la invención tiene un tamaño máximo de partícula inferior a 1,52 mm y un tamaño de cristales de sulfato de plomo en el intervalo de 2 a 5 micrómetros en una forma sustancialmente tribásica. Preferentemente, la pasta también contiene al menos uno de carbono en polvo, carbono activado en polvo, grafito en polvo, copos de grafito o esferas de grafito en una cantidad de hasta 6% en peso de la cantidad de suministro de óxido de plomo uniformemente dispersos en la pasta, y fibras poliméricas, fibras de vidrio o fibras de celulosa en una cantidad de hasta aproximadamente 0,6% en peso del suministro de óxido de plomo uniformemente dispersas en la pasta.

### **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una ilustración esquemática, en perspectiva, del diagrama de flujo del proceso de la invención;

La figura 2 es una ilustración esquemática del aparato de la presente invención;

La figura 3 es una micrografía, a un aumento de 1000x, de una pasta de óxido de plomo comercial activa positiva, no formada y curada, obtenida por un procedimiento discontinuo;

La figura 4 es una micrografía, a un aumento de 1000x, de una pasta de óxido de plomo activa positiva, no formada y curada, obtenida por un mezclado lento a 75 RPM;

La figura 5 es una micrografía, a un aumento de 1000x, de una pasta de óxido de plomo comercial activa positiva, no formada y curada, obtenida de una muestra de la presente invención, con un mezclado moderado a 100 RPM;

La figura 6 es una micrografía, a un aumento de 1000x, de una pasta de óxido de plomo comercial activa positiva, no formada y curada, obtenida de acuerdo con el proceso de la presente invención con un mezclado rápido a 150 RPM;

La figura 7 es una micrografía, a un aumento de 1000x, de una pasta de óxido de plomo positiva, no formada y curada, que tiene un 0,3% en peso de fibras de polipropileno;

La figura 8 es una micrografía, a un aumento de 1000x, de una pasta de óxido de plomo positiva, no formada y curada, que tiene un 0,3% en peso de fibras modacrílicas;

La figura 9 es un gráfico de la distribución de la concentración de carbono extraído de la tabla 1, para un 4% en peso de carbono, en comparación con una distribución normal 3 sigma; y

La figura 10 es un gráfico de la distribución de la concentración de carbono extraído de la tabla 1, para un 6% en peso de carbono, en comparación con una distribución normal 3 sigma.

### **Descripción de la realización preferida**

La figura 1 ilustra esquemáticamente, en perspectiva, el diagrama de flujo de la invención mostrando la adición secuencial de agua y ácido en la mezcladora 10 tubular, que tiene una entrada 12 de suministro superior en un extremo 13 para recibir las partículas de óxido de plomo, fibra y carbono con un expansor.

La figura 2 ilustra esquemáticamente con más detalle la mezcladora 10 de reactor tubular alargada de la invención que tiene la entrada 12 de suministro superior en un extremo 13 para recibir las partículas de óxido de plomo y la salida 14 inferior en el extremo opuesto de salida 15 para la descarga continua de pasta de plomo. Un par de ejes representados por el número 16, sólo uno de los cuales se muestra, se montan para su rotación longitudinalmente a través de la mezcladora 10 de reactor tubular desde la entrada 12 de suministro hasta la salida 14 de descarga. Montado en cada eje 16 en el extremo de entrada 13 se conforma una sección 18 de rosca directa para transportar el material de suministro hacia delante, hacia la mezcladora 10 de reactor hacia el extremo 15 de descarga. La sección 20 de mezcla, que se extiende desde la sección 18 de rosca directa hasta el extremo 15 de descarga, comprende paletas "F" planas y paletas "H" helicoides, con paletas "RH" helicoides inversas en el extremo 15 de descarga. Las paletas F planas son paletas mezcladoras, y las paletas H helicoides son paletas transportadoras, que proporcionan una proporción de mezcla a transporte en la sección 20 de mezcla de 65: 35 a 80: 20, preferentemente de aproximadamente 75: 25, en comparación con la técnica anterior que convencionalmente emplea una proporción de 25: 75 o de 50: 50 de mezcla a transporte. Un giro sincronizado de los ejes de rotación 16 producido por una transmisión con engranajes, no se muestra, produce el giro de las paletas opuestas antes mencionadas para conducir el material de pasta radialmente a través del alojamiento y para proporcionar una mezcla completa con una acción de amasado rápida. Se ha encontrado que un tiempo de retención en la mezcladora de reactor de 30 a 45 segundos con el mezclado y cizalla proporcionados por la configuración de paletas anterior, con regulación de la temperatura, proporciona un tamaño de los cristales y estructura óptimos.

La intensidad de mezclado es importante. Hemos encontrado que la agitación y la cizalla proporcionada por el giro de las paletas en la sección de mezcla a una velocidad de aproximadamente entre 100 y 150 rpm, que corresponde al tiempo de retención en la mezcladora de reactor de 45 a 30 segundos, proporciona una pasta de plomo térmicamente estable de composición deseada. Esto difiere con la mezcla realizada en procesos discontinuos convencionales, donde para conseguir la mezcla se requiere normalmente un tiempo de 20 o más minutos.

El agua en la cantidad de 9 a 15% en peso del óxido de plomo se puede añadir junto con el óxido de plomo en la entrada 12 de suministro o por separado a la mezcladora de reactor en la entrada 22 próxima a la entrada 12 de suministro para proporcionar una mezcla rápida con y humedecer el óxido de plomo. El ácido sulfúrico con una densidad específica de 1,325 en una cantidad de 7 a 16% en peso del óxido de plomo para la producción de sulfato de plomo tribásico se suministra aguas abajo del suministro de agua, preferentemente en dos o más entradas 24, 26 para minimizar la concentración de reacciones y evitar la sulfatación pesada o sulfato monobásico.

Se pueden añadir fibras tales como por ejemplo de polipropileno, modacrílicas, de celulosa y fibra de vidrio en cantidades de hasta 0,6% en peso del óxido de plomo, aproximadamente con un aumento de cinco veces el contenido de fibra en comparación con la cantidad de mezcla aceptable en un proceso discontinuo, con un aumento de la longitud de la fibra admisible de hasta 4,8 mm (3/16 de pulgada) para fibras modacrílicas y 3,2 mm (1/8 de pulgada) para fibras de polipropileno. La mezcla continua con una mayor cantidad de fibras más largas facilitada por el proceso de mezcla continua proporciona una excelente dispersión de las fibras, dando como resultado la producción de placas de la batería con mayor resistencia mecánica y mayor vida de la batería. El efecto de la excelente dispersión de las fibras tiene como consecuencia el que realmente se requieran menos fibras para lograr los resultados deseados, por lo tanto permitiendo reducir costes.

Se puede agregar carbono en polvo en forma de carbono orgánico, carbono en polvo, polvo de carbono activado, grafito en polvo, copos de grafito o esferas de grafito en cantidades de hasta 6% en peso del óxido de plomo con una dispersión excelente del carbono, un aumento de seis veces en la cantidad de carbono en comparación con la cantidad de carbono típica de hasta 1% en peso en mezclas discontinuas, sin pérdida, aglutinamiento o aglomeración del carbono. La mezcla de carbono homogénea de forma discontinua a niveles superiores a 1% en peso ha sido muy difícil de lograr debido al aglutinamiento y la aglomeración del carbono y a la diferencia en la densidad inherente del óxido de plomo y del carbono.

La temperatura del reactor puede controlarse estrechamente en un nivel elevado con objeto de proporcionar una cantidad deseada de sulfato de plomo tetrabásico ( $4\text{PbO} - \text{PbSO}_4$ ) que actúa como semilla en el proceso de curado. La formación y la presencia de sulfato de plomo tetrabásico en el proceso para unas condiciones de mezcla rápida y de alta temperatura elimina la necesidad de la adición de aditivos caros, mientras que reduce el tiempo de curado posterior. Si se desea, el sulfato de plomo tetrabásico se puede añadir como semilla junto con el suministro de óxido de plomo.

Las camisas 30 y 32 de agua superiores y las camisas 34 y 36 de agua inferiores reciben agua fría a presión de forma controlada para mantener la mezcla a una temperatura dada durante el paso a través de la mezcladora 10 de reactor, para la descarga de la pasta a una temperatura comprendida en el intervalo mayor que  $60^\circ\text{C}$  y hasta  $80^\circ\text{C}$ , preferentemente de  $68^\circ\text{C}$  a  $79^\circ\text{C}$  aproximadamente. La temperatura de operación del proceso normalmente alcanza entre  $68^\circ\text{C}$  y  $69^\circ\text{C}$  aproximadamente en 5 segundos y se mantiene a la temperatura de entre  $68^\circ\text{C}$  y  $69^\circ\text{C}$  hasta la descarga de la pasta y posterior aplicación de la misma a los electrodos de rejilla de batería. Temperaturas superiores a  $79^\circ\text{C}$  se encuentran adecuadas para provocar una reacción exotérmica que conlleva al crecimiento y formación de una estructura de cristal de sulfato de plomo tetrabásico, que actúa de semilla para acelerar el curado de la placa de batería, si se requiere.

El proceso de la invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ensayos ejemplares.

Una mezcladora de reactor con forma de barril que tiene un diámetro interior de 12,7 cm (5") y con una longitud interior de 94,3 cm (37,13") en la que se dispuso un eje 16 deslizante axialmente con un tornillo de suministro de 5,1 cm (2,00") de diámetro en la sección 18 de rosca directa de suministro y paletas F, H y RH de 2,5 cm (1,00 pulgadas) ensambladas en el eje 18 y separadas axialmente con espaciadores de 0,8 mm (0,03"). La configuración ensamblada constaba de 28 paletas, de las cuales 6 eran helicoides y 21 paletas planas, 28 espaciadores y 4 tornillos 4, distribuidos a lo largo de una longitud total de 93,7 cm (36,88").

Las paletas se hicieron girar a 150 RPM durante un tiempo de retención en la mezcladora de reactor de 30 segundos y con una capacidad de producción de aproximadamente 56,7 kg/minuto (125 libras por minuto). Velocidades más lentas, como 75 RPM daba como resultado un calentamiento localizado y la producción de pequeñas partículas indeseables.

El óxido de plomo particulado con un tamaño medio de aproximadamente un micrómetro se suministró a una velocidad uniforme en la entrada 12 de suministro. Aunque el sólido de suministro se refiere en el presente documento como óxido de plomo, el óxido de plomo suministrado puede contener cantidades de hasta 25% a 30% de plomo metálico, siendo el resto básicamente óxido de plomo, con pequeñas cantidades de fibras inertes para reforzar la pasta. Se añadió agua en una cantidad de aproximadamente 12 kg (libras) de agua por cada 100 kg (libras) de óxido de plomo suministrado a la entrada 12 de la mezcladora 10 de reactor. El ácido sulfúrico, con una densidad específica de 1,325, se añadió en la cantidad de 13 kg (libras) por cada 100 kg (libras) de óxido de plomo suministrado. Los componentes se desplazaron por acción de las secciones de rosca directa de suministro delanteras en la mezcladora 10 de reactor para la mezcla íntima del óxido de plomo con el agua y el ácido sulfúrico durante un tiempo de retención predeterminado en el reactor de aproximadamente 30 segundos, en condiciones de temperatura controlada, para adquirir el tamaño de cristales y la estructura óptima al alcanzar el equilibrio de temperaturas. Se controló el producto de descarga de pasta final que no mostró gradientes de temperatura, lo que indicó que las reacciones químicas se habían completado.

El producto de pasta descargado a una temperatura media de aproximadamente  $68^\circ\text{C}$  se aplicó a las rejillas extendidas obtenidas por el procedimiento descrito en la Patente de Estados Unidos N° 6.884.439 y se curó a  $40^\circ\text{C}$  durante 24 horas a valores de humedad relativa de 100%, 80% y 50% durante un total de 72 horas de curado.

Las placas de pasta se conformaron en un tiempo de aproximadamente 30 horas con 1,2 amperios / placa para el 200% de su capacidad teórica de pasta activa positiva.

Una vez conformadas las placas se sometieron a un ciclo de descarga al 100% durante 30 ciclos con una recarga, después de cada descarga, de 115% (Amperio hora) de la descarga anterior. La capacidad de las placas resultó ser comparable a las placas comerciales con una capacidad en el intervalo de 48% a 52% durante los primeros ciclos. Después de 30 ciclos la capacidad todavía se mantenía en un 45% a 48%, lo que para una placa comercial se considera un rendimiento muy bueno. A los 30 ciclos las placas se retiraron y examinaron a pesar de que la capacidad seguía siendo muy buena. Se obtuvo una adherencia de la pasta a la rejilla excelente, proporcionando una unión fuerte. El gránulo seguía siendo duro y resistente a rotura, una buena indicación de que la placa estaba a muchos ciclos de fallar.

A continuación se proporcionan comparaciones de la morfología entre la pasta obtenida por un proceso discontinuo convencional y la de la presente invención.

5 En la figura 3 se aporta una micrografía de un material no formado, activo y positivo, tomada de una placa de batería comercial. El término "formado" en referencia a la pasta de batería es bien conocido en la industria de baterías. Se refiere al proceso de formación mediante el cual las placas curadas se exponen a ácido para la formación química de  $PbO_2$ . El término "no formado" se refiere en este documento a que la pasta no se ha expuesto al ácido. La micrografía reveló que los principales compuestos del material no formado eran sulfato de plomo tribásico ( $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ ) y óxido de plomo rojo. También se observaron algunas partículas residuales de metal plomo. Multitud de cristales de sulfato de plomo tetrabásico grandes son visibles y la micrografía demostró que los cristales de sulfato de plomo tribásico estaban bien desarrollados, con un tamaño de aproximadamente  $1 \times 3 \mu$ , indicando que esta placa se había curado.

10 Con referencia a la figura 4, que es una micrografía de la pasta obtenida de acuerdo con la presente invención, pero a una velocidad de giro de tan solo 75 RPM, con un tiempo de retención de aproximadamente 60 segundos (Pasta N° 1), pueden observarse numerosas partículas metálicas brillantes, lo que indica que la oxidación de la pasta no se llevó a cabo completamente. Los cristales tribásicos eran relativamente pequeños en comparación con los de las placas de las baterías comerciales. Un porcentaje muy elevado del material activo estaba en forma de partículas submicrométricas y de sustancia amorfa.

15 Un patrón de difracción de rayos X de la pasta confirmó que el material activo contenía óxido de plomo rojo, sulfato tribásico y metal de plomo. También indicó que el material activo no formado contenía algunos compuestos de carbonato de plomo.

20 La excesiva cantidad de metal de plomo y la pequeña cantidad de cristales de sulfato de plomo tribásico no desarrollado suficientemente se debía probablemente a la incapacidad de producir la mezcla a una velocidad de 75 RPM. Esta pasta no se considera de utilidad comercial.

25 Volviendo a la figura 5, que es una micrografía de la pasta producida de acuerdo con la presente invención a una velocidad de mezcla de 100 rpm durante 45 segundos de retención (Pasta N° 2), los cristales de sulfato de plomo tribásico parecían ser más grandes y más numerosos en comparación con los mostrados en la Figura 4.

30 La micrografía de la Figura 6, que es una micrografía de la pasta producida de acuerdo con la presente invención, a una velocidad de mezcla de 150 rpm durante 30 segundos de retención (Pasta N° 3), indicó que el material activo en esta placa era casi idéntico al de la placa que se muestra en la Figura 5. Sin embargo, un análisis de plomo libre de esta pasta indicó un contenido más bajo y más deseable de plomo libre en aproximadamente un 0,5% en comparación con el material obtenido a 100 RPM.

Los resultados mostraron que los dos materiales activos no formados mostrados en las figuras 5 y 6 eran comparables al material activo no formado mostrado en la figura 3, correspondiente a baterías comerciales.

El carbono añadido con forma de grafito en polvo en cantidades de 4% en peso y 6% en peso del óxido de plomo en el proceso de la invención con una proporción de mezcla a transporte de 75: 25, con una temperatura de descarga de  $79^\circ C$  y una velocidad de giro de 150 RPM, para un tiempo de retención de 30 segundos, dio lugar a la distribución de carbono analizada mostrada a continuación en la tabla 1, en la que el porcentaje de carbono se mide respecto al peso de la pasta, que incluye agua, ácidos, fibra y óxido de plomo, mientras que el carbono objetivo se basa en el peso del óxido de plomo solamente. Se tomaron diez muestras de 2 gramos para cada uno de los ensayos de 4% y 6% y se evaluaron de forma independiente usando el método de ensayo recogido en la norma ASTM - E1019. Las concentraciones de carbono de las muestras de ambos ensayos realizados indicaron una mezcla efectuada correctamente en la pasta. Las Figuras 9 y 10 son gráficos de distribución de la concentración de carbono en comparación con distribución normal 3 sigma. Estos resultados indican una distribución muy estrecha, de la que se desprende que la mezcla de la pasta de batería se produce de forma correcta y homogéneamente por el proceso continuo en comparación con la pasta de batería producida por un proceso discontinuo. El mezclado uniforme y completo del carbono hasta un nivel de 6% en peso del óxido de plomo, que hasta ahora no era posible más allá de cerca de 1% en peso del óxido de plomo en el proceso discontinuo, es un indicador de que se produce la mezcla completa de otros aditivos como el sulfato de plomo tetrabásico en semilla, fibras de refuerzo y expansores.

Tabla 1

Muestra	Objetivo: 4% Carbono en Peso del Óxido % Carbono Medido	Objetivo: 6% Carbono en Peso del Óxido % Carbono Medido
1	3,29	5,82
2	3,33	5,18
3	3,24	5,26
4	3,52	5,15
5	3,21	5,26
6	3,28	5,10
7	3,20	5,09
8	3,32	5,20
9	3,38	5,05
10	<u>3,27</u>	<u>5,15</u>
Promedio	3,30 (aprox. 4,0% de óxido)	5,23 (aprox. 6,3% de óxido)

5 Las fibras de polipropileno con una longitud de 3,2 mm (1/8 de pulgada) y fibras modacrílicas con una longitud de 4,8 mm (3/16 de pulgada), se mezclaron con la pasta de óxido de plomo en una cantidad de 0,3% en peso del óxido de plomo. La figura 7 muestra la distribución uniforme de 0,3% en peso de las fibras de polipropileno y la figura 8 muestra la distribución uniforme de 0,3% en peso de fibras modacrílicas.

El proceso continuo de la invención permite una distribución uniforme de una variedad de fibras de mayor longitud con un diámetro de fibra diferente y una mayor concentración dependiendo de la aplicación. La distribución uniforme de las fibras en una mezcla de pasta evita el aglutinamiento de fibras que podría dar como resultado tiempos de parada costosos, al tiempo que mejora la resistencia y la vida útil de las placas de la batería.

10 El proceso y aparato de la invención para producir de forma continua pasta de batería proporcionan importantes ventajas sobre los procesos discontinuos. Considerando que los procesos de fabricación discontinua tienden a perder agua por evaporación en una cantidad entre el 3% y el 5% en peso del contenido de agua durante el procesado, con efectos adversos sobre el contenido de plomo libre así como en la viscosidad y cizalla de la pasta, el proceso de mezcla continua en condiciones de operación en estado estacionario en un sistema cerrado no tiene pérdida de humedad, lo que minimiza problemas de tipo medio ambiental. Para mejorar la cohesión y resistencia de la pasta se añaden fibras inertes que se dispersan correctamente en comparación con la mala dispersión típica de los procesos discontinuos. La distribución uniforme de los componentes, como verifican los gráficos de distribución de carbono, impide el aglutinamiento de las fibras, con lo que se eliminan considerablemente los inconvenientes que ocasionan problemas de coste derivados del tiempo de inactividad. Pueden emplearse un amplio abanico de fibras, permitiendo el empleo de productos menos costosos, como fibras de vidrio y fibras de polipropileno de diferentes diámetros, longitudes y concentraciones según la aplicación requerida. El polvo de carbono se puede mezclar uniformemente con el óxido de plomo en altas concentraciones de hasta 6% en peso del óxido de plomo. La formación de aglutinamientos de pasta seca de plomo, frecuentemente formados en el borde de los alojamientos de mezcla discontinua, se minimiza o evita en la mezcladora de reactor continua de la invención, de modo que se evitan las zonas secas en la pasta y se facilita el mantenimiento periódico y la limpieza de la mezcladora. El método continuo de obtención de pasta permite romper los aglutinamientos o aglomeraciones de material en partes menores de 0,060 pulgadas (1,52 mm) que es la separación existente entre la cámara de mezcla, las paletas y los anillos de cizalla dentro de la zona de mezcla del proceso. Este acondicionamiento de reducción de aglutinamientos y aglomeraciones de material en el método continuo de obtención de pasta reduce la tasa de fallos y el tiempo de inactividad en las operaciones posteriores del procesado de la pasta, sobre todo cuando se utiliza en máquinas de producir pasta con orificio fijo, correa de acero y cámara de metal, y esencialmente elimina la posibilidad de obstrucción de materiales de tamaño excesivo en las máquinas de producción de pasta del tipo de correa plana. El crecimiento uniforme de los cristales y el control de la estructura cristalina del sulfato de plomo controlada por el mezclado continuo de pasta homogénea en condiciones de mezcla y de cizalla ajustables conlleva a la obtención de un tamaño de cristales de sulfato de plomo en el intervalo de 2 a 5 micrómetros de forma sustancialmente tribásica con aproximadamente un contenido 3 a 5 % en peso del plomo metálico y una cantidad controlada de sulfato de plomo tetrabásico con un contenido de humedad constante para una mejor aplicación en la rejilla, con una adherencia más fuerte del material activo a la rejilla y resistencia de unión de la placa, reducción de posibilidad de agrietamiento de la placa, y una mayor superficie de reacción a través de la porosidad volumétrica y control del tamaño de poros.

45 El producto de pasta alcanzó una temperatura de equilibrio rápidamente, completándose las reacciones químicas y el crecimiento de los cristales en un tiempo de reacción de entre 30 a 45 segundos durante el paso a través de la mezcladora de reactor, frente a los 20 minutos en un alojamiento de mezcla discontinua convencional en un intervalo de temperatura más bajo, lo que da como resultado un mejor mantenimiento, aprovechamiento de energía y menores costes de operación.

5 Las baterías de tipo SLI fabricadas con placas de electrodo impregnadas con pasta de forma continua a una temperatura de descarga de 79°C para una fabricación comercial han superado satisfactoriamente los estándares de los ensayos de Amperaje en Frío y Capacidad de Reserva. Los ensayos de carga y descarga de tipo J240 en Caliente para baterías de Grupo 65 superaron los 3000 ciclos. Después de cinco ciclos de Capacidad de Reserva al 100% de profundidad de descarga, no se observó pérdida en la capacidad de las baterías.

Se entenderá que otras realizaciones y ejemplos de la invención resultarán obvios para un experto en la materia, dentro del alcance y el ámbito de la invención que se define en las reivindicaciones adjuntas.



## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir de forma continua pasta en un proceso para la producción continua de electrodos de batería pegados que comprende suministrar óxido de plomo particulado a una mezcladora de reactor alargada que tiene una pluralidad de paletas mezcladoras y paletas transportadoras en serie, inyectar de forma continua agua y ácido sulfúrico secuencialmente al óxido de plomo en la mezcladora de reactor, mezclar rápidamente y hacer reaccionar el ácido sulfúrico con el óxido de plomo particulado humedecido para formar una mezcla para su paso a través de la mezcladora de reactor alargada durante un tiempo de retención controlado en la mezcladora de reactor en condiciones de mezcla y transporte predeterminadas por lo cual la mezcla se somete a una proporción de mezcla a transporte en la mezcladora de reactor de aproximadamente 65:35 a 80:20, y controlar la temperatura de la mezcla de óxido de plomo, agua y ácido sulfúrico según pasa a través del reactor alargado en toda la longitud de la mezcladora de reactor para una temperatura de salida máxima de un producto de descarga en el intervalo de por encima de 60°C a aproximadamente 80°C por lo cual la velocidad de reacción del ácido sulfúrico con el óxido de plomo para la producción de sulfato de plomo y el tamaño de partícula, homogeneidad, consistencia, densidad, plasticidad y porosidad del producto de reacción están controlados.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla se somete a una proporción de mezcla a transporte en la mezcladora de reactor de aproximadamente 75:25, en el que el producto de descarga tiene una temperatura en el intervalo de aproximadamente 68°C a aproximadamente 79°C.
3. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que se añaden fibras de refuerzo que son fibras poliméricas, fibras de polipropileno, fibras modacrílicas, fibras de vidrio o fibras de celulosa con el óxido de plomo en una cantidad de hasta el 0,6% en peso del óxido de plomo, y se dispersan uniformemente dentro de la pasta, potenciando de este modo la resistencia y la adhesión de la pasta a un metal en rejilla.
4. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que se añade al menos uno de carbono en polvo, carbono activado en polvo, grafito en polvo, copos de grafito o esferas de grafito en una cantidad de hasta el 6% en peso del óxido de plomo para la dispersión uniforme dentro de la pasta.
5. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el que la temperatura de la mezcla se controla para producir una temperatura de salida del producto de descarga de 68°C - 69°C.
6. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el que la temperatura se controla para proporcionar una temperatura de salida del producto de descarga mayor de 70°C para la formación y crecimiento de sulfato de plomo tetrabásico, de modo que el producto de descarga contiene cristales de sulfato de plomo tetrabásico.
7. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 6, en el que la temperatura de la mezcla mientras pasa a través de la mezcladora de reactor a una velocidad de 150 RPM, durante un tiempo de retención de 30 segundos, se controla para producir una temperatura de salida del producto de descarga de aproximadamente 79°C.
8. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-7, que comprende adicionalmente sembrar el suministro de óxido de plomo particulado con sulfato de plomo tetrabásico, por lo cual el producto de descarga contiene cristales de sulfato de plomo tetrabásico.
9. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 5, 6,7 u 8, que aplica, de forma continua, el producto de pasta de batería de reacción a rejillas de batería.
10. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-9, que proporciona una separación entre la mezcladora de reactor alargada, las paletas mezcladoras y las paletas transportadoras, no mayor de 1,52 mm, por lo cual los materiales de suministro decrecen a un tamaño menor que 1,52 mm.
11. Una pasta de batería producida de forma continua por el método de una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5 que tiene un tamaño de partícula máximo menor de 1,52 mm y un tamaño de cristal de sulfato de plomo en el intervalo de 2 a 5 micrómetros en forma sustancialmente tribásica.
12. Una pasta de batería producida de forma continua por el método de una de las reivindicaciones 1, 6, 7 u 8 que tiene un tamaño de partícula máximo menor de 1,52 mm y un tamaño de cristal de sulfato de plomo en el intervalo de 2 a 5 micrómetros, con una cantidad controlada de sulfato de plomo tetrabásico.
13. Una pasta de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 ó 12, en la que cualquiera de las fibras poliméricas, fibras modacrílicas, fibras de vidrio, fibras de celulosa, carbono en polvo, carbono activado en polvo, grafito en polvo, copos de grafito o esferas de grafito tienen una distribución de homogeneidad comparable a una distribución normal 3 sigma.
14. Una batería de ácido de plomo que tiene una pluralidad de electrodos de batería pegados por la pasta de batería producida de forma continua, de acuerdo con una de las reivindicaciones 11, 12 ó 13.
15. Una mezcladora de reactor para producir de forma continua pasta para electrodos de batería que comprende, un alojamiento alargado que tiene una entrada de suministro en un extremo para recibir el material de suministro de óxido de plomo particulado y una salida de descarga en el extremo opuesto para la descarga continua de pasta de plomo, un par de ejes opuestos montados de forma rotatoria en dicho alojamiento que se extienden desde la entrada de suministro hasta la salida de descarga, para girar a una velocidad en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 150 RPM, una sección de rosca directa formada en cada eje para transportar el material de suministro de óxido de plomo hacia delante al interior de la mezcladora de reactor, y una sección de mezcla formada en cada eje que se extiende desde la sección de rosca directa hasta la salida de descarga, comprendiendo cada sección de mezcla una pluralidad de paletas mezcladoras y paletas transportadoras en serie en una proporción de 65:35 a 80:20 de paletas mezcladoras a paletas transportadoras, teniendo dichas

5 paletas mezcladoras y paletas transportadoras una separación de 1,52 mm, para hacer avanzar dicho material de pasta de forma radial a lo largo y a través del alojamiento hasta la salida de descarga durante un tiempo de retención en el alojamiento de aproximadamente 30 a aproximadamente 45 segundos, reduciendo al mismo tiempo de forma concurrente el tamaño del material de suministro de óxido de plomo particulado a menos de 1,52 mm de tamaño.

Flujo del Proceso

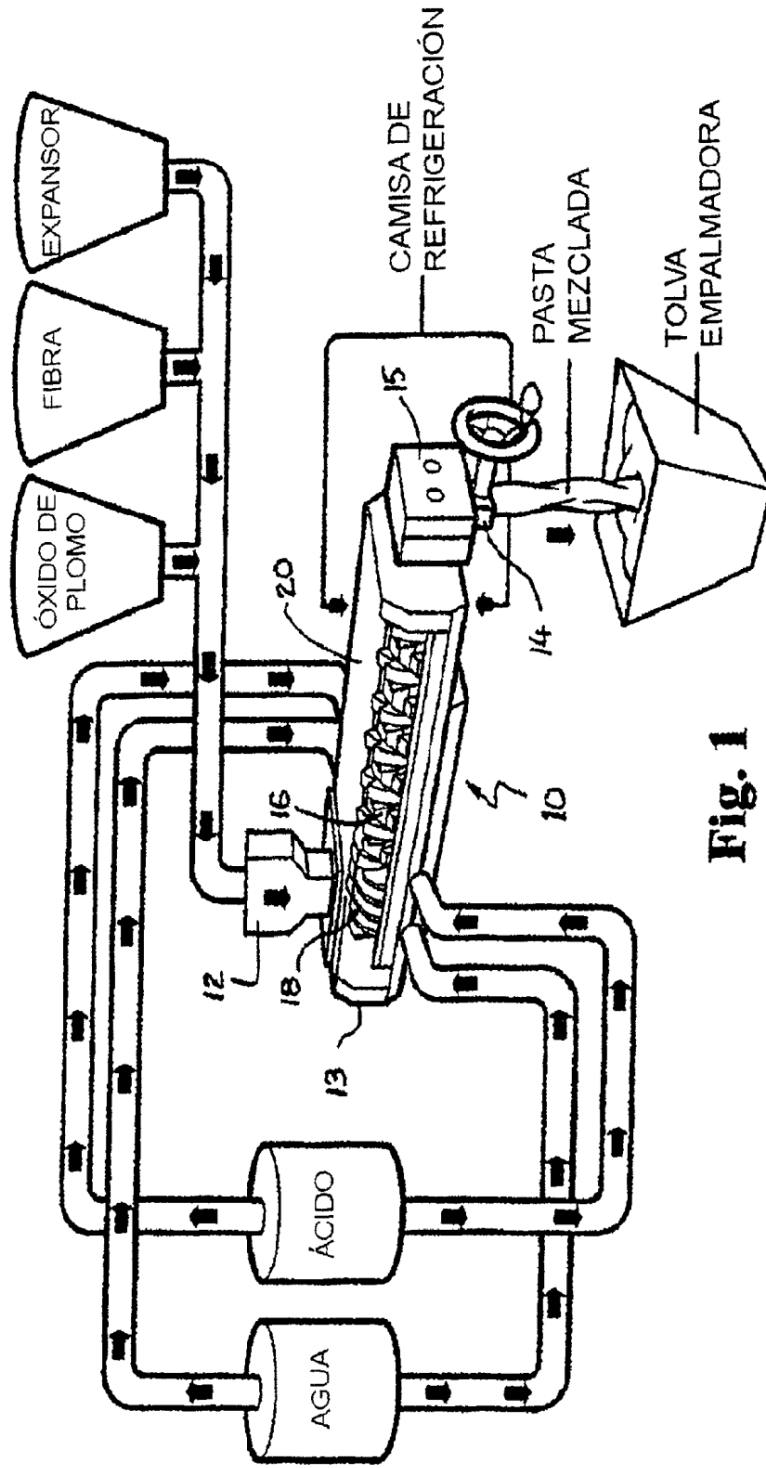
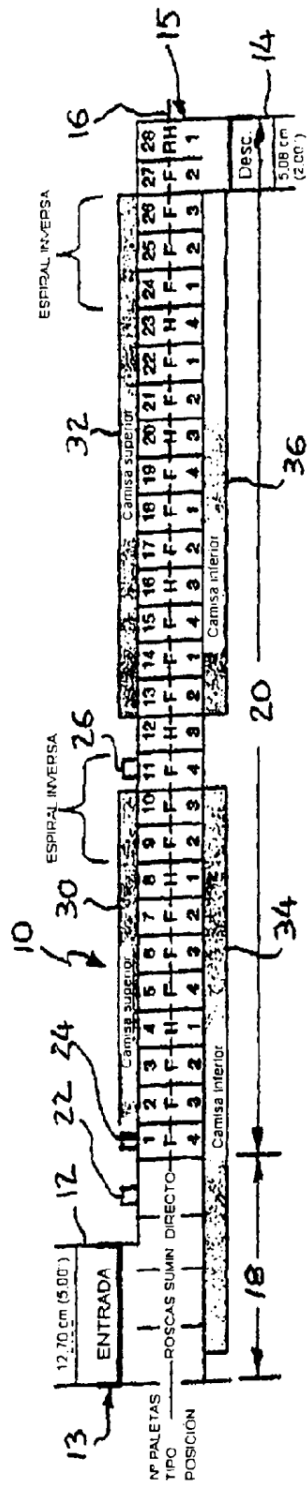
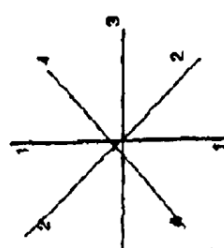


Fig. 1

**Fig. 2**



POP EJE  
6 Helicoides 21% Transporte  
21 Paletas 75% Mezcla

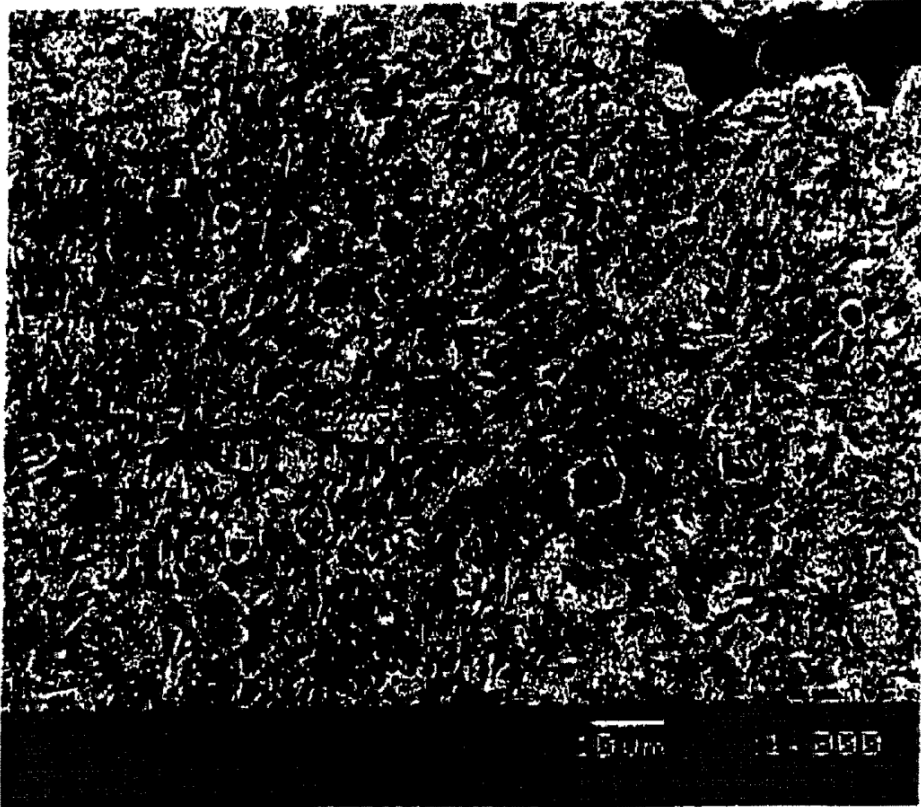


NOTAS  
VISTO DESDE EL EXTREMO DE DESCARGA  
La rotación del eje es DIRECCIÓN CONTRARIA A LAS AGUJAS DEL RELOJ  
La espiral directa es DIRECCIÓN DE LAS AGUJAS DEL RELOJ  
La espiral inversa es DIRECCIÓN CONTRARIA A LAS AGUJAS DEL RELOJ  
Todas las localizaciones son aproximadas

TIPOS DE PALETAS  
S=ROSCA  
F=PLANA  
H=HELICÓIDE  
RH=HELICÓIDE INVERSA

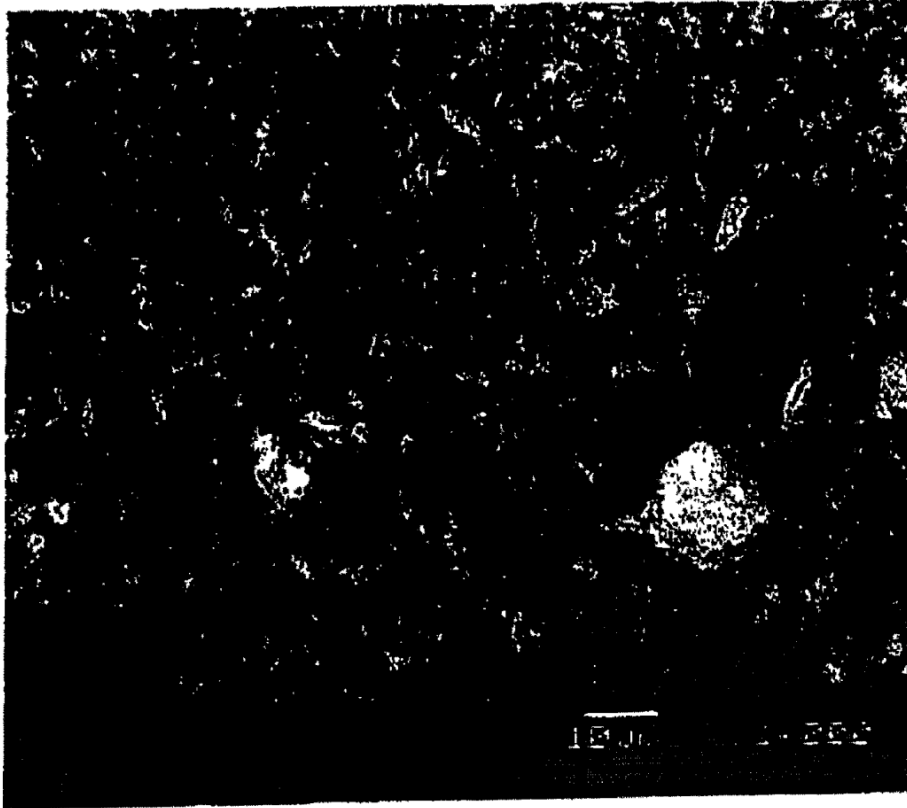
LONGITUDES CONVENCIONALES  
ROSCA SUMINISTRO=5.08 cm (2.00")  
PALETA=2.54 cm (1.00")  
ESPACIADOR PALETA=0.08 cm (0.03")  
LONGITUD INTERIOR BARRIL=94.31 cm (37.13")  
(UN COMPLEMENTO CONVENCIONAL DE LAS PALETAS(28), ESPACIADORES(28) Y ROSCAS(4)=93.68 cm (36.88")

POSICIÓN DE LA PALETA  
VISTA DESDE EL EXTREMO DE DESCARGA



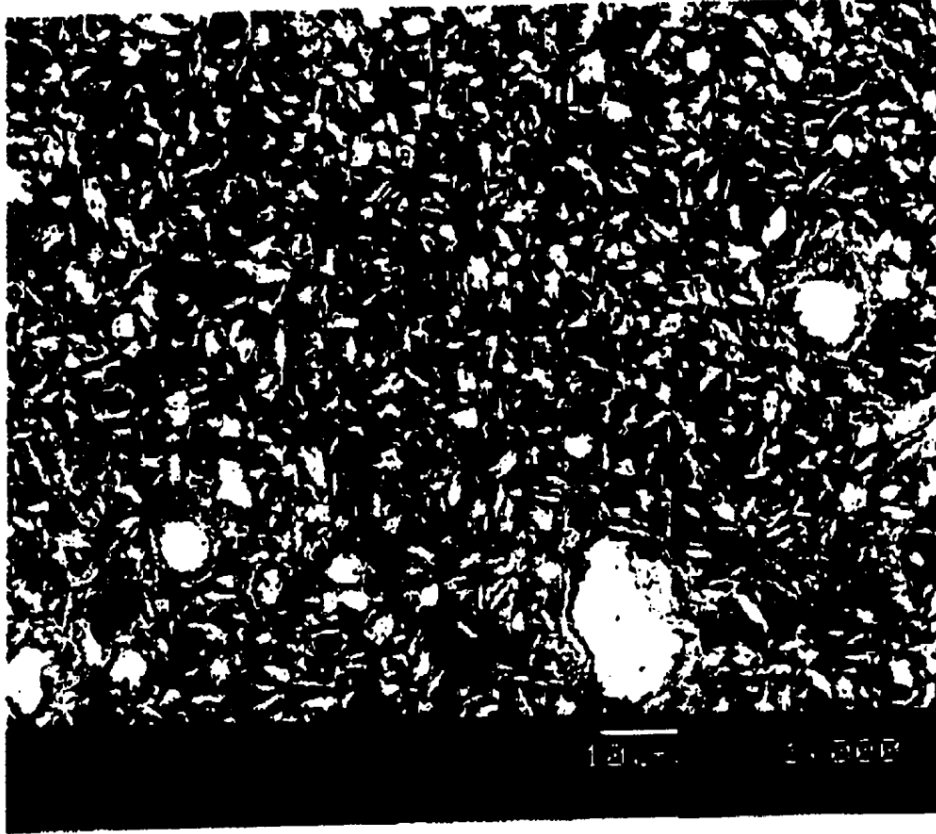
El material activo para un electrodo comercial positivo no formado (1000X)

**Fig. 3**



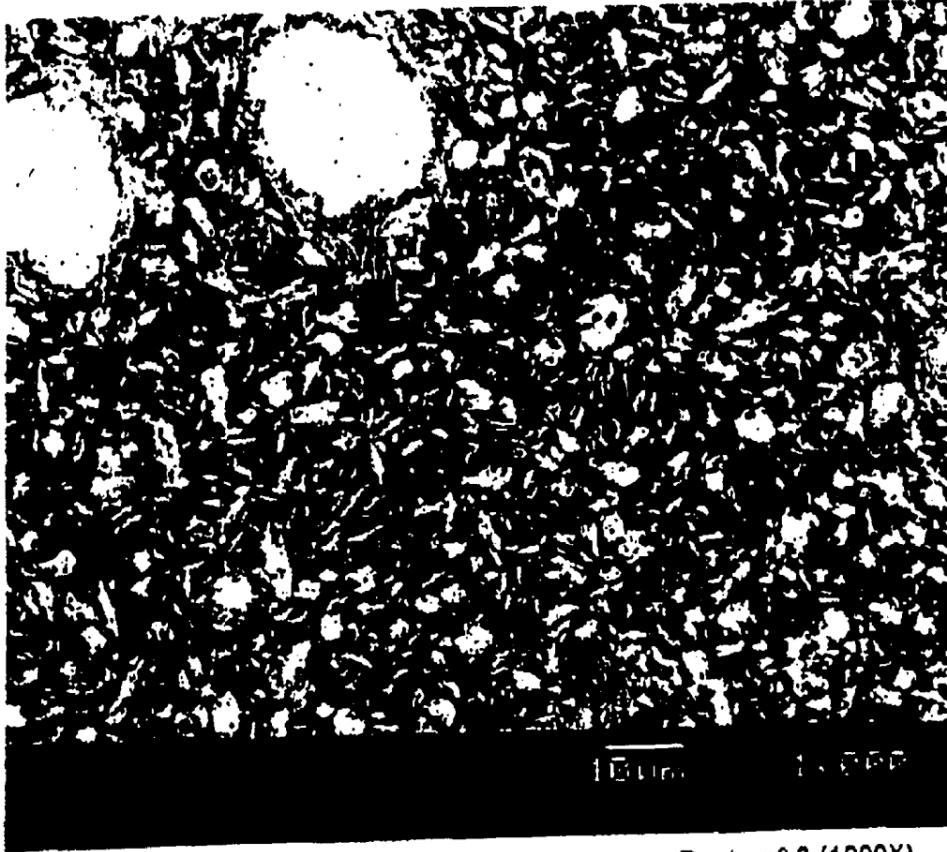
El material activo positivo no formado en el electrodo con Pasta nº 1 (1000X)

**Fig. 4**



El material activo positivo sin formar en el electrodo con Pasta n° 2 (1000X)

**Fig. 5**

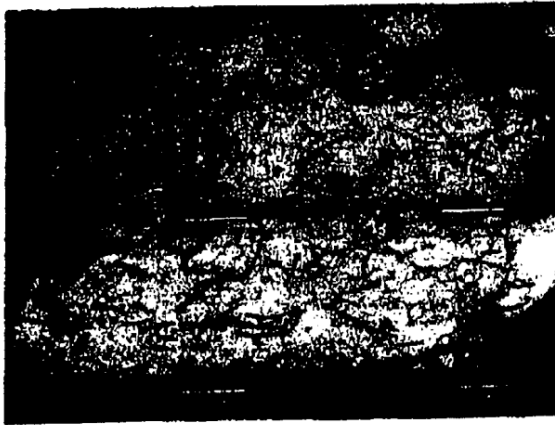


El material activo sin formar en el electrodo con Pasta nº 3 (1000X)

**Fig. 6**



**Fig. 7**



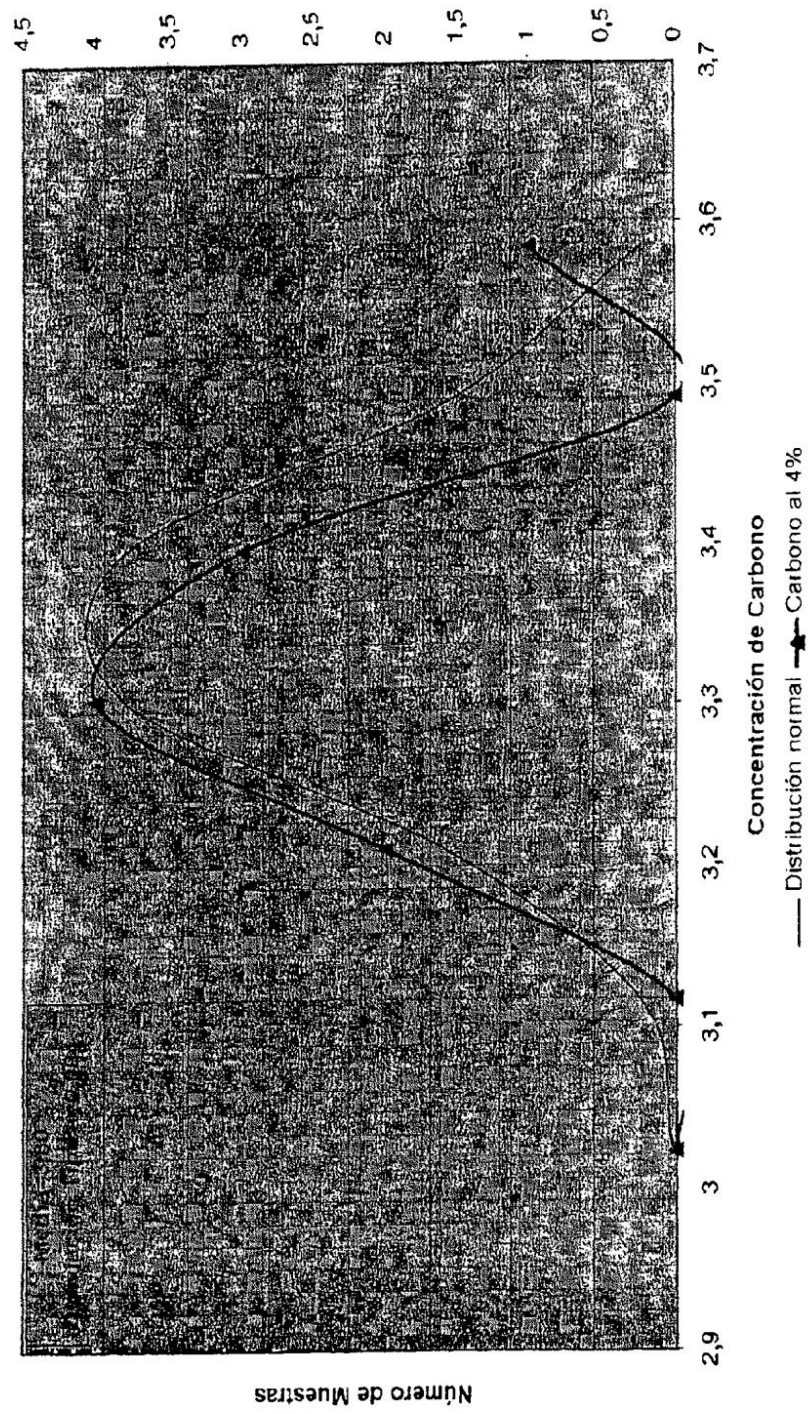
Fibra de polipropileno al 0,3% en peso



Fibra acrílica al 0,3% en peso

**Fig. 8**

**Fig. 9**



**Fig. 10**

