

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 157**

51 Int. Cl.:

H01M 4/20 (2006.01)

H01M 4/22 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2011 E 11722766 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2577778**

54 Título: **Aditivo para la producción de masas activas positivas para acumuladores de plomo**

30 Prioridad:

22.05.2010 DE 102010021268

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.06.2015

73 Titular/es:

**PENOX GMBH (100.0%)
Deutz-Mülheimer Strasse 173
51063 Köln, DE**

72 Inventor/es:

KLEIN, IAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 539 157 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

Aditivo para la producción de masas activas positivas para acumuladores de plomo

5 El invento se refiere a un aditivo para la producción de unas masas activas positivas para acumuladores de plomo, que están constituidas sobre la base de un sulfato de plomo 4 tetra-básico que tiene un tamaño medio de partículas de menos que 3 μm , así como a un ácido silícico finamente dividido, al igual que a un procedimiento para la producción de este aditivo.

10 De acuerdo con el estado de la técnica, las placas positivas, en el contexto de la producción de acumuladores de plomo, después del empastado de las rejillas con la masa activa positiva, son maduras y secadas en tandas o de manera continua en unas denominadas cámaras de maduración y desecación. A partir de los materiales contenidos principales en forma de óxido de plomo, de agua así como de sulfato de plomo se forman mediante la maduración unos sulfatos de plomo 3 tri-básicos (3PbOPbSO_4) y/o 4 tetra-básicos (4PbOPbSO_4). Las placas se colocan predominantemente en apilamientos sobre unas paletas sin relajación. Más raramente, ellas son colocadas sobre unas paletas sin relajación o, en el caso especial de unas dobles rejillas, son colgadas en estado suelto en bastidores con unas banderas situadas en su exterior.

15 Para la maduración con el fin de formar el sulfato de plomo 3 tri-básico con unos tamaños de cristales de $< 10 \mu\text{m}$, la práctica habitual consiste en madurar las placas a aproximadamente 55°C durante un período de tiempo de 12 a 24 horas y a continuación secarlas. Según sean el óxido que se utilice así como la humedad residual que se desee, la desecación dura hasta algunos días.

20 Dependiendo de las condiciones químicas y físicas, en el intervalo de temperaturas de 60 a 70°C tiene lugar una transición de fases desde la formación de un sulfato de plomo 3 tri-básico hasta la formación de un sulfato de plomo 4 tetra-básico. Para efectuar la maduración con el fin de formar el sulfato de plomo 4 tetra-básico, las placas, según una práctica habitual, se maduran durante algunas horas en vapor de agua a una temperatura que usualmente es de $> 80^\circ\text{C}$ y a continuación se secan, como se hacía en el caso de las placas maduras al estado 3 tri-básico. Una desventaja esencial en el caso de una tal maduración bajo vapor de agua es la generación de cristales de sulfato de plomo 4 tetra-básico en estado cristalino gruesa, pudiendo aparecer unos tamaños de cristales $> 50 \mu\text{m}$.

30 La masa activa madurada de las placas positivas es transformada electroquímicamente en dióxido de plomo durante la subsiguiente formación. La transformación de los sulfatos de plomo básicos se configura de un modo más costoso y más largo al ir creciendo el tamaño de los cristales. La necesaria cantidad de energía eléctrica, que se precisa para la transformación de una estructura cristalina gruesa, es más alta en más de un 25 % que la que se precisa para la de una estructura cristalina pequeña. En el presente contexto, por el concepto de "una estructura cristalina pequeña" se debe de entender un material en el que el tamaño de los cristales es $< 10 \mu\text{m}$. En el caso de una estructura cristalina grande se presentan unos cristales con un tamaño $> 30 \mu\text{m}$. Para la formación completa, hay que intercalar además de ello unos períodos de tiempo de estadía. Mediante la incorporación de la cantidad más alta de energía y la necesidad de unos períodos de tiempo de estadía que se han de intercalar, la formación de un sulfato de plomo 4 tetra-básico cristalino grueso exige por lo general un período de tiempo esencialmente más largo.

40 La maduración para dar sulfatos de plomo 4 tetra-básicos es ventajosa en el caso de unos acumuladores de plomo con unas aleaciones exentas de antimonio para las rejillas positivas. Unos acumuladores de plomo con unas aleaciones exentas de antimonio para las rejillas positivas y de unas masas activas positivas y maduras al estado 4 tetra-básico, presentan una capacidad estable en el caso de una carga mecánica cíclica y poseen una duración de vida útil manifiestamente prolongada. Los acumuladores de plomo con unas aleaciones que contienen antimonio de las rejillas positivas, se están reemplazando cada vez más por unas rejillas que están exentas de antimonio, puesto que estos acumuladores de plomo tienen, además de ello, una aptitud para un almacenamiento más largo así como un consumo de agua visiblemente más pequeño.

45 Por este motivo existe un gran interés en unos procedimientos así como en unas posibilidades de madurar unas placas positivas para dar un sulfato de plomo 4 tetra-básico en un estado cristalina pequeña. De acuerdo con el estado de la técnica, han de exponerse para ello dos procedimientos:

50 De acuerdo con una práctica de producción usual, las placas, en primer lugar, son maduras al estado 3 tri-básico y son secadas ventajosamente hasta quedar por debajo de una humedad residual de 0,5 % en peso. A continuación, se efectúa un tratamiento con vapor de agua durante varias horas a unas temperaturas de usualmente $> 80^\circ\text{C}$. Durante esta fase, el sulfato de plomo 3 tri-básico es transformado en un sulfato de plomo 4 tetra-básico. El tamaño de los cristales permanece en este contexto casi inalterado, siempre y cuando que la humedad, durante el tratamiento de las placas con vapor de agua, no sobrepase un valor de aproximadamente 2 % en peso. En el caso de unas placas demasiado húmedas, sobreviene un crecimiento para dar un sulfato de plomo 4 tetra-básico en estado cristalino grueso. En el caso de un procedimiento que se ejecuta como es debido, después de una subsiguiente desecación renovada se presentan unas placas con un sulfato de plomo 4 tetra-básico en estado

crystalino pequeño. Una desventaja grande de este procedimiento consiste en el largo período de tiempo de proceso. Además de esto, la sujeción entre la pasta y las rejillas es peor que en el caso de las placas positivas que han sido maduradas directamente en el vapor de agua para dar un sulfato de plomo 4 tetra-básico en estado cristalino grueso. El tamaño de los cristales del sulfato de plomo 4 tetra-básico no puede ser regulado y está situado en unos tamaños de los cristales $< 3 \mu\text{m}$. Esto puede conducir, en el caso de una descarga profunda cíclica de unos acumuladores de plomo húmedos, a un deterioro irreparable de los electrodos positivos y por consiguiente a un acortamiento del período de tiempo en servicio de los acumuladores de plomo.

En un segundo procedimiento conocido, a la masa positiva activa se le añade previamente durante el proceso de producción un sulfato de plomo 4 tetra-básico que previamente ha sido molido a un pequeño tamaño. La maduración se efectúa de la misma manera que en el caso de la aludida maduración bajo vapor de agua y de manera preferida a unas temperaturas situadas por encima de 80°C , para dar un sulfato de plomo 4 tetra-básico en un estado cristalino grueso. Los cristales añadidos de sulfato de plomo 4 tetra-básico que han sido molidos a un pequeño tamaño con un diámetro de $< 1 \mu\text{m}$ actúan como unos agentes formadores de núcleos y unas placas separadas entre ellas permiten un crecimiento deliberado de los cristales para dar una estructura cristalina 4 tetra-básica con cristales pequeños. Este procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de una manera continua.

La desventaja de este procedimiento es la necesidad de efectuar una relajación de las placas p.ej. por cuelgue de unas dobles placas distanciadas entre sí o mediante una membrana climatizadora colocada entre placas individuales. Una práctica habitual actual en el caso de la producción de placas de acumuladores de plomo consiste en apilar a éstas, después del empastado, sin distanciadores, en unas pilas y madurarlas en el apilamiento. La necesidad de una separación entre sí de las placas constituye por consiguiente un gasto suplementario considerable. Así, las actuales instalaciones y técnicas para la producción de placas no pueden usarse sin nuevas instalaciones adicionales o respectivamente sin realizar unas considerables modificaciones. La relajación de las placas mediante unos espacios intermedios o unas membranas climatizadoras conduce a una mayor ocupación de espacio, con lo que se reduce considerablemente la cabida de placas en el caso de las cámaras de maduración y desecación existentes.

Un ventajoso perfeccionamiento del anterior estado de la técnica se establece a partir del documento de solicitud de patente internacional WO 2004/059772 A2. Éste se refiere a un aditivo para la producción de unas masas activas positivas para acumuladores de plomo, que están constituidas sobre la base de un sulfato de plomo 4 tetra-básico. Este aditivo contiene un sulfato de plomo 4 tetra-básico con un tamaño medio de partículas de menos que aproximadamente $3 \mu\text{m}$ así como, para la evitación de la aglomeración de las partículas del sulfato de plomo 4 tetra-básico, un ácido silícico finamente dividido. El ácido silícico finamente dividido se presenta en forma hidrófoba y/o hidrófila y es en particular pirógeno. Este aditivo conocido muestra extensas ventajas, tal como las que se exponen en el documento WO 2004/059772 A2. Así, en el caso del uso de este aditivo se cubre todo el espectro de la actual técnica de instalaciones y de los usuales transcurros de procesos. Los actuales trenes de empastado con unas instalaciones de apilamiento conectadas detrás de ellos para todas las cámaras de maduración y desecación habituales, se pueden emplear sin ninguna modificación. Además de ello, con este aditivo se puede exponer una técnica continua de maduración y desecación en un período de tiempo total de aproximadamente 3 a 4 horas. En todos los casos de uso aludidos aparecen como producto final unos sulfatos de plomo 4 tetra-básicos en un estado cristalino pequeño con unos tamaños de cristales de menos que $10 \mu\text{m}$. Las placas producidas con esto son fáciles de formar, igual a como las producidas a partir de sulfatos de plomo 3 tri-básicos..

Como otro estado de la técnica se ha de designar el del documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2006/093912 A1. En éste se describen unos aditivos para pastas de plomo y para polímeros. En el caso del respectivo aditivo se trata del producto de reacción del ácido sulfúrico, de agua y de un óxido de plomo. Este aditivo se puede obtener en mezcla con ácido sulfúrico, agua y un óxido de plomo, con el fin de producir una pasta de plomo modificada, la cual, cuando ella se incorpora en forma de una pasta en unas placas de plomo, conduce a que estas placas tengan una mejorada capacidad de rendimiento. Así, con ella se puede disminuir la parte de endurecimiento del material activo de la pasta así como la cantidad que es necesaria para realizar el endurecimiento.

El invento se ha establecido la misión de conservar las ventajas, que están vinculadas con la doctrina del estado de la técnica según el documento WO 2004/059772 A2, mediante un perfeccionamiento, pretendiéndose, sin embargo, en particular distribuir óptimamente los componentes del aditivo en la pasta para baterías. Por lo demás, una meta del invento es la de hacer posible una producción barata de unas ventajosas baterías de ciclo fijo, maduradas al estado 4 tetra-básico Además debe de pretenderse que las placas maduradas de las baterías hagan posible una mejor aptitud para ser cargadas eléctricamente. De esta manera se necesitan unas corrientes eléctricas más pequeñas para la formación de una batería. Con otras palabras, ha de consumirse menos cantidad de energía, con el fin de hacer a la batería capaz de funcionar. Además de esto, el tamaño de partículas, en particular en el caso de las baterías industriales, debe de ser regulable de un modo más deseable, así, por ejemplo, se pueden ajustar para las baterías unos sulfatos de plomo 4 tetra-básicos, que tienen un tamaño de cristales de 15 a $18 \mu\text{m}$. Con esto se debe de resolver también un problema del estado de la técnica, que consiste en que con el actual aditivo, a una tonelada de pasta de plomo le corresponden 2 - 4 kg. En este caso, es dificultoso conseguir una distribución

razonable y deseablemente buena. Con el aditivo pretendido por el invento debe de darse lugar en particular a una distribución optimizada de los otros componentes del aditivo en la pasta para baterías.

5 El problema planteado por esta misión se resuelve por medio de un aditivo destinado a la producción de masas activas positivas para acumuladores de plomo que está constituido sobre la base de un sulfato de plomo 4 tetra-básico finamente dividido con un tamaño medio de partículas de menos que 3 μm , así como sobre la base de un ácido silícico finamente dividido, que está caracterizado por que este aditivo contiene un minio de plomo (2PbO.PbO₂), siendo más pequeño que 1,5 μm el tamaño medio de partículas del minio de plomo.

10 Una solución óptima del problema planteado por la misión establecida, se consigue mediante el recurso de que el aditivo contiene aproximadamente de 20 a 80 % en peso, en particular de 40 a 70 % en peso de un minio de plomo. Se prefiere especialmente que el aditivo contenga de 45 a 65 % en peso de un minio de plomo, siendo especialmente preferido el intervalo de 55 a 65 % en peso. El tamaño medio de partículas que tiene el minio de plomo es más pequeño que aproximadamente 1,5 μm , siendo especialmente ventajoso el intervalo de aproximadamente 0,2 a 1 μm . Es especialmente favorable que el tamaño medio de partículas del minio de plomo esté situado entre aproximadamente 0,4 y 0,6 μm . En el caso de unas ventajosas formas de realización del invento ha de pretenderse una optimización de la superficie específica según BET del minio de plomo. Esto es posible de una manera profesional.

20 Cuando en el marco del invento se habla de "un minio de plomo" en esta caso hay que pensar en que el minio de plomo, contiene PbO₂ junto a PbO. En el marco del invento se prefiere que en la cantidad empleada de minio de plomo, a 1 mol de PbO₂ le correspondan menos que 2,2 moles de PbO. Muy especialmente es preferido que a aproximadamente 1 mol de PbO₂ le correspondan menos que 2,1, en particular aproximadamente 2 moles de PbO. Se ha puesto de manifiesto que la mezcladura del PbO₂ puro con el PbO puro conduce a desventajas. El PbO libre formaría, de una manera indeseada, hidróxidos de plomo. El PbO está combinado químicamente en el minio de plomo y no conduce a estas desventajas. Ciertamente un minio comercial puede contener aproximadamente 80 % de Pb₃O₄ (2PbO+PbO₂) y junto a esto, en una cierta extensión, PbO libre. Por lo tanto, se pretende recurrir a un minio de plomo obtenible en el comercio, en el que la proporción de PbO sea despreciable, que en particular en lo posible sea más pequeña que 20 % en peso, en particular más pequeña que 15 % en peso de PbO. Es especialmente ventajoso que en lo posible se presente < que 10 % de PbO libre.

30 Para la optimización del aditivo conforme al invento es conveniente que el minio de plomo tenga una superficie específica según BET de menos que 1,5 m²/g, en particular de menos que 1,3 m²/g, considerándose como preferido que los correspondientes valores según BET estén situados entre 1,3 y 0,9, y en particular entre 1,3 y 0,5 m²/g.

Seguidamente se deben de exponer los demás componentes del aditivo conforme al invento, en particular en sus formas de realización óptimas:

35 En el caso del empleo del aditivo conforme al invento se ha puesto de manifiesto que se pueden conseguir unos efectos especialmente buenos cuando el tamaño medio de partículas del sulfato de plomo 4 tetra-básico sea en particular de menos que 1,5 μm . El intervalo de 0,2 a 0,9 μm se manifiesta como especialmente ventajoso. Un descenso del valor por debajo de 0,2 μm no traería consigo ninguna ventaja en el aspecto económico. Con un tamaño medio creciente de partículas se debe de aumentar la cantidad del aditivo, de manera tal que también en el presente caso, por motivos económicos, se debería evitar un sobrepasamiento del valor superior.

40 En este caso se ha puesto de manifiesto que los ácidos silícicos finamente divididos, que son obtenibles en el comercio, presentan una ventaja especial en el caso de que la superficie específica según BET de ellos sea de menos que 300 m²/g, en particular de menos que 150 m²/g. Los ácidos silícicos finamente divididos que son obtenibles en el comercio, se clasifican usualmente mediante la indicación de la superficie específica en la denominación de los tipos. Sobre todo se puede llevar a cabo una correlación entre los datos acerca de la superficie específica del ácido silícico finamente dividido y los correspondientes tamaños de partículas en la región alcalina, que se presenta al efectuar la producción de las masas activas.

45 Un tamaño de partículas demasiado fino del ácido silícico ha de evitarse preferentemente. El tamaño medio de partículas de los ácidos silícicos finamente divididos que se emplean, está situado, en el caso de un tal modo de consideración, convenientemente en el intervalo comprendido entre 10 y 120 nm, en particular entre 20 y 80 nm, siendo especialmente ventajoso el intervalo de 40 a 60 nm. Si se desciende por debajo del valor de 10 nm, entonces no se establece el efecto deseado en lo que se refiere a la evitación de la aglomeración de partículas del sulfato de plomo 4 tetra-básico. El valor de 120 nm se podría también sobrepasar en principio en unos casos individuales, aun cuando los efectos deseables aparecen del mejor de los modos en el marco aludido de 40 a 60 nm.

55 Cuando las partículas son demasiado pequeñas, entonces esto conduce a que durante la maduración aparezca una amplia distribución del tamaño de los granos de unos cristales de sulfato de plomo 4 tetra-básico con diferentes tamaños de los cristales. En el caso del aprovechamiento de tales ácidos silícicos no se pueden evitar unos cristales

de sulfato de plomo 4 tetra-básico con un tamaño de partículas más grande que 10 μm . Estos aparecen en parte distribuidos individualmente y en parte formando bolsas y pueden alcanzar unos tamaños de cristales como los que se pueden encontrar usualmente en el caso de unas placas maduradas a un estado cristalino demasiado grueso. En el intervalo aludido de los tamaños de partículas de particularmente 20 a 80 nm y muy especialmente en el de 40 a 60 nm, se impide la aglomeración de los cristales de inoculación 4 tetra-básicos finamente molidos. Además de ello está garantizado que al realizar la maduración resulten unas estructuras muy homogéneas de cristales de sulfato de plomo 4 tetra-básico en estado finamente cristalino. El tamaño final de los cristales de sulfato de plomo 4 tetra-básico es regulado mediante la cantidad de microsulfato añadido. Por motivos económicos se ha manifestado como ventajoso, para unos acumuladores de plomo que tienen ácido sulfúrico como electrolito, establecer fijamente la cantidad de tal manera que se consiga una estructura de cristales 4 tetra-básicos en estado cristalino pequeño con unos tamaños de cristales que están comprendidos en una anchura de banda de 5 a 10 μm . Para una tal distribución, es posible una formación sencilla. En el caso de unos acumuladores de plomo cerrados con un electrolito fijamente establecido en geles o en un velo de vidrio microporoso, puede ser ventajoso un desplazamiento hacia unos tamaños de cristales más pequeños mediando elevación de la cantidad de microsulfato. Como valores indicativos en el caso de la adición de 0,5 a 3,0 % en peso de la suspensión conforme al invento, se pueden regular los tamaños de cristales del sulfato de plomo 4 tetra-básico, después de la maduración de la masa activa, en el intervalo de aproximadamente 2 a 10 μm . Por motivos económicos, se propone establecer fijamente la cantidad de la suspensión de tal manera que, para (a) unos denominados acumuladores de plomo húmedos se obtengan unos tamaños de cristales de 5 a 10 μm por medio de la adición de 0,5 a 2 % de la suspensión y para (b) unas baterías cerradas se obtengan unos tamaños de cristales de 2 a 5 μm medio de la adición de 2 a 3 % en peso de esa suspensión. Como consecuencia de ello, el efecto deseable es regulado por la cantidad de microsulfato añadido y no por los parámetros del proceso (la temperatura, la humedad y el tiempo), según un modo de proceder usual.

En el marco del invento un experto en la especialidad no está sujeto a ninguna restricción esencial en lo que se refiere a la elección del ácido silícico finamente dividido. Sin embargo, de manera preferida se emplean unos ácidos silícicos pirógenos y ciertamente unas calidades "hidrófobas" y/o "hidrófilas".

En lo que se refiere a la relación cuantitativa del sulfato de plomo 4 tetra-básico y del ácido silícico finamente dividido en el aditivo conforme al invento, no existe ninguna limitación crítica. Evidentemente, la proporción del ácido silícico finamente dividido se debe de escoger tan alta que el efecto deseable de la evitación de la aglomeración de partículas del sulfato de plomo 4 tetra-básico se presente en la extensión pretendida. Convenientemente, la composición del aditivo conforme al invento se ajusta de tal manera que, referido al peso total del sulfato de plomo 4 tetra-básico y del ácido silícico finamente dividido, se presente de 0,01 a 10 % en peso, en particular de 0,02 a 5 % en peso del ácido silícico finamente dividido. Muy especialmente, se escoge el intervalo de 0,05 a 0,5 % en peso. Por debajo del valor de 0,01 % en peso del ácido silícico finamente dividido ya no se impide suficientemente la aglomeración. En el caso de un valor de más que 10 % en peso ya no tiene lugar ningún aumento esencial de este deseado efecto.

La relación que se ha de cuantificar entre el sulfato de plomo 4 tetra-básico finamente dividido así como del minio de plomo, igualmente incorporado en el aditivo conforme al invento, no es crítica. Según sea el caso de uso, esta relación se puede optimizar de una manera profesional. Se podría indicar como ventajoso que a 1 parte en peso de sulfato de plomo 4 tetra-básico finamente dividido le correspondan de 1,0 a 2,0 partes en peso de un minio de plomo, en particular de 1,4 a 1,6 partes en peso de un minio de plomo. En cualquier caso, de una manera conveniente, la proporción del sulfato de plomo 4 tetra-básico se reduce en comparación con el estado de la técnica, tal como se ha expuesto precedentemente, o respectivamente se reemplaza por el (barato) minio de plomo solamente en una medida tal que todavía aparezcan los efectos deseados o que se resuelva en la extensión pretendida el problema que constituye el fundamento del invento.

El aditivo conforme al invento se presenta de manera preferida en forma de una suspensión acuosa y se obtiene en particular de acuerdo con el procedimiento conforme al invento que se describirá todavía más tarde. Esta suspensión acuosa es preferida en el caso de las posibilidades de utilización a las que se aludirá todavía más tarde. De cualquier manera, es posible secar las suspensiones acuosas obtenidas para dar un polvo, obteniéndose éste de manera preferida mediante una desecación por atomización de la suspensión acuosa. Se ha manifestado como ventajoso que la suspensión acuosa aludida, que se aporta a la utilización pretendida sin necesidad de una desecación, tenga un contenido de materiales sólidos de 10 a 70 % en peso, en particular de 20 a 50 % en peso. Si se sobrepasa el valor más alto de 70 % en peso, entonces se dificulta o excluye la incorporación uniforme en la masa activa positiva. La uniformidad o respectivamente la homogeneidad de la masa activa positiva terminada es necesaria, con el fin de conseguir por medio de la maduración una distribución homogénea de los tamaños de granos de la masa activa positiva terminada, con el fin de conseguir mediante la maduración una distribución homogénea de los tamaños de granos con una estrecha amplitud de banda. Teóricamente, el límite inferior del contenido de materiales sólidos de la suspensión acuosa conforme al invento está limitado solamente mediante la receta de la pasta en lo que se refiere al contenido de agua.

Es objeto del invento, por lo demás, un procedimiento para la producción del aditivo conforme al invento tal como se ha expuesto precedentemente y se reivindica en las reivindicaciones 1 hasta 13. Este procedimiento está

caracterizado por que un sulfato de plomo 4 tetra-básico y un minio de plomo se muelen en húmedo en un medio acuoso, en particular en agua desmineralizada, prosiguiéndose la molienda durante tanto tiempo como se necesite hasta que el tamaño medio de partículas del sulfato de plomo 4 tetra-básico sea menor que aproximadamente 3 μm y añadiéndose al material que ha de ser molido, o que ya está molido, un ácido silícico finamente dividido, en particular en forma hidrófila y/o hidrófoba.

En tal contexto, la molienda en húmedo llevada a cabo en el marco del invento, se efectúa de manera preferida en unos molinos de bolas con un mecanismo agitador, en particular en unos molinos de bolas cerrados con un mecanismo agitador. Los molinos de bolas cerrados con un mecanismo agitador ponen de manifiesto la ventaja de que la energía para la molienda se incorpora de una manera optimizada. Se ha mostrado, en el caso de la molienda en húmedo, que los cuerpos de molienda se presenten convenientemente en forma de unas bolas de óxido de zirconio. Éstas tienen de manera preferida un diámetro de 0,2 a 0,6 mm, en particular de 0,3 a 0,5 mm. Es muy especialmente preferido un diámetro de 0,4 mm. Con el fin de conseguir de una manera óptima los éxitos pretendidos con el invento, la molienda en húmedo se efectúa de manera preferida a una temperatura de menos que 70°C, en particular de menos que 60°C. El intervalo de 40 a 50°C conduce a unos resultados técnicos especialmente buenos.

El invento se materializa, por consiguiente, en particular en una suspensión, que contiene el aditivo conforme al invento. Tal como se mostrará seguidamente, esta suspensión se puede transformar en un aditivo seco conforme al invento. Por regla general, sin embargo, la suspensión conforme al invento se aporta tal como está directamente a su finalidad de uso relevante, así particularmente en el marco de la utilización del aditivo de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 14 para la producción de unas pastas activas positivas para acumuladores de plomo, en particular para unos acumuladores de plomo que tienen una alta resistencia a una descarga profunda. Seguidamente se abordará este tema todavía con más detalle. La cantidad del aditivo conforme al invento, que está contenido en la suspensión acuosa, no está sujeta a ninguna restricción crítica. Se prefiere que éste se presente en la suspensión acuosa en una proporción de 30 a 65 % en peso, en particular de 50 a 60 % en peso. Como un intervalo especialmente preferido se puede indicar una proporción de 53 a 57 % en peso. Se consiguen unos resultados especialmente favorables, cuando la proporción porcentual ponderal del aditivo en la suspensión acuosa está situada en 55 % en peso.

Existe la posibilidad, y es conveniente en casos individuales, transformar en un polvo al producto molido que se ha obtenido en forma de una suspensión acuosa en el marco de la molienda en húmedo, mediante una desecación, en particular mediante una desecación por atomización.

Seguidamente se deben de explicar todavía con más detalle el procedimiento conforme al invento así como las utilidades ventajosas del aditivo conforme al invento, también en lo que respecta a las ventajas que se pueden conseguir:

De acuerdo con el invento, mediante una molienda del sulfato de plomo 4 tetra-básico en un medio acuoso mediando la adición de un ácido silícico finamente dividido especial y de un minio de plomo, se produce una suspensión, que en lo sucesivo se denominará "microsulfato". Un sulfato de plomo 4 tetra-básico usual en el comercio o un sulfato de plomo 4 tetra-básico que se ha obtenido a partir de unas placas maduradas al estado 4 tetra-básico, se muele como sustancia de partida en un procedimiento de molienda en húmedo, p.ej. con unos molinos de bolas con un mecanismo agitador, en particular en la forma cerrada, de manera preferida hasta alcanzar un tamaño medio de los cristales de menos que 1 μm . Un punto esencial es en este caso que se pueden respetar los parámetros adicionales aludidos en lo que se refiere al "ácido silícico" y al "minio de plomo". Así, en particular, el ácido silícico debe de ser finamente dividido, lo cual no es válido de igual manera para el minio de plomo. Mientras que se prefiere que el ácido silícico finamente dividido tenga un tamaño medio de partículas de 10 a 120 nm, para el minio de plomo es válido el hecho de que su tamaño medio de partículas es más pequeño que 1,5 μm y en particular está situado entre 0,2 y 1 μm .

De una manera preferida, el ácido silícico tiene un carácter hidrófobo. Es preferido en este caso el ácido silícico pirógeno aludido. El ácido silícico pirógeno muestra la ventaja especial de que él tiene una pureza deseable, de manera tal que ningún material extraño perturbe el funcionamiento del acumulador de plomo. En este caso es ventajoso añadir el silícico finamente dividido, ya en la tanda formulada, al sulfato de plomo 4 tetra-básico que ha de ser molido. No obstante, también es posible una adición dosificada posterior en una instalación dosificadora apropiada. Esto conduce a un gasto económico adicional y a una prolongación del tiempo total del proceso.

Es técnicamente ventajoso utilizar las suspensiones, que se han producido en el proceso de molienda en húmedo, como una adición al proceso de mezclado de las masas positivas activas en el caso de la producción de los acumuladores de plomo. Así, la suspensión puede ser añadida fácilmente al proceso de mezclado mediante una sencilla instalación dosificadora. Son posibles una desecación y una producción del polvo a partir de la suspensión, y son convenientes en unos especiales casos de uso, en particular en el marco de una desecación por atomización. Como consecuencia del gasto adicional y de la toma en cuenta de las prescripciones de la protección en el trabajo,

por lo general, en lo que se refiere a unas posibles contaminaciones con polvo fino, no se ha de recomendar la producción de un polvo frente al empleo de una suspensión acuosa.

Con la idea conforme al invento, tal como se ha expuesto precedentemente, también está en buena consonancia la doctrina más amplia conforme al invento, según la cual el ácido silícico finamente dividido, en particular en una forma hidrófoba y/o hidrófila, más en particular en una forma pirógena, se utiliza en unión con un sulfato de plomo 4 tetra-básico finamente dividido que tiene un tamaño medio de partículas de menos que 3 μm y con el minio de plomo, que en particular tiene un tamaño de partículas de 0,2 a 1 μm , y estos tres componentes se añaden a una masa activa positiva para acumuladores de plomo. En tal caso, los tres componentes se añaden a la masa activa positiva para acumuladores de plomo de manera preferida unos tras de otros, siendo especialmente preferido añadir a la masa positiva, en primer lugar, el sulfato de plomo 4 tetra-básico finamente dividido y luego el ácido silícico finamente dividido así como el minio de plomo.

Después de haber añadido la suspensión que se ha obtenido conforme al invento a la masa activa positiva durante el proceso de mezclado, al realizar la subsiguiente maduración en el caso de las formas de realización que seguidamente se mencionan, resulta un sulfato de plomo 4 tetra-básico en un estado cristalino especialmente pequeño. A partir de esto resulta la ventaja de que las instalaciones existentes se pueden aprovechar de un modo ventajoso sin tener que hacer modificaciones, en el caso del empleo del aditivo conforme al invento. En este contexto, se prefiere que el aditivo más arriba descrito en la masa activa positiva se utilice para la maduración y la desecación de placas separadas y no separadas entre sí en el caso de la producción de acumuladores de plomo. De manera especialmente ventajosa, la maduración de las placas se efectúa en apilamientos, en una posición tumbada, erguida o colgante bajo la acción del vapor a una temperatura de aproximadamente más que 60°C, en particular a una temperatura de 80 a 95°C, en el transcurso de 1 a 2 horas. Se consiguen buenos resultados también cuando la maduración de las placas se efectúa en apilamientos, en una posición tumbada, erguida o colgante, dentro de unas cámaras para las cargas de tratamiento o bajo la acción del vapor a unas temperaturas situadas por debajo de 70°C y en el transcurso de 12 a 24 horas.

La maduración de las placas se puede efectuar también en un proceso continuo de maduración y desecación. Se consiguen en tal caso unos resultados especialmente buenos, cuando la maduración de las placas se lleve a cabo en apilamientos, en una posición tumbada, erguida o colgante, en un proceso continuo de maduración y desecación bajo la acción del vapor en el transcurso de aproximadamente 1 hora a 80 hasta 95°C. En el caso del proceso continuo de maduración y desecación que se ha descrito, es especialmente preferido que la maduración y la desecación se efectúen en un proceso de desecación de múltiples etapas a unas temperaturas crecientes. Como especialmente ventajoso se ha manifestado en tal caso el hecho de que la desecación, en el caso de unas temperaturas crecientes, comience a 50°C y se lleve a cabo subiendo la temperatura hasta 90°C, durante 1 a 4 horas, en particular durante 2 a 3 horas.

La buena aptitud para la distribución de los cristales de inoculación 4 tetra-básicos en la masa activa positiva, que se consigue mediante el ácido silícico finamente dividido así como mediante el minio de plomo, conduce, al realizar la maduración, a una estructura cristalina 4 tetra-básica, que está caracterizada por una amplitud de banda especialmente estrecha de los tamaños de cristales y está compuesta de una manera muy homogénea. Esto es válido para placas en un apilamiento así como para placas en estado relajado al realizar la maduración. Mediante la estrecha amplitud de banda de los tamaños de cristales 4 tetra-básicos se consigue un área de superficie más alta a igualdad del volumen de poros, expresado de otra manera se consigue un más alto volumen de poros a igualdad del área de superficie de los cristales 4 tetra-básicos. La ventaja reside en un aumento de la capacidad de absorción de ácido sulfúrico en los poros libres de la placa. Mediante este recurso, se mejoran los datos de potencia eléctrica. Para el usuario del microsulfato se establece como ventaja económica la posibilidad de ahorrar en la cantidad de la masa positiva activa a igualdad de datos de potencia eléctrica de los acumuladores de plomo.

Al realizar el uso de la doctrina conforme al invento se abarca todo el espectro de la actual técnica de instalaciones y de los usuales transcurros de los procesos. Los actuales trenes de empastado con las instalaciones de apilamiento conectadas a continuación, así como todas las habituales cámaras de maduración y desecación, se pueden emplear sin necesidad de ninguna modificación. Además de ello, se puede exponer en el futuro una técnica continua de maduración y desecación en un período de tiempo global de aproximadamente 3 a 4 horas. En todos los casos de uso aludidos, se presentan como producto final unos sulfatos de plomo 4 tetra-básicos cristalinos pequeños con unos tamaños de cristales de menos que 20 μm . Las placas que se han producido de esta manera son tan fáciles de formar, como las que se habían producido a partir de sulfatos de plomo 3 tri-básicos.

Las ventajas del aditivo conforme al invento residen en particular en el hecho de que las placas de plomo maduras hacen posible una mejor aptitud para la carga eléctrica. En tal caso, para la formación de una batería se necesitan unas corrientes eléctricas más pequeñas. Con otras palabras, ha de consumirse menos cantidad de energía con el fin de hacer que la batería sea capaz de funcionar. Además de ello, se puede regular de una manera óptima el tamaño de partículas, en particular en el caso de baterías industriales. Es digno de pretenderse en casos especiales ajustar en las baterías un sulfato de plomo 4 tetra-básico que tenga un tamaño de partículas de 15 a 18 μm . Una tal regulación se puede establecer de una manera especialmente ventajosa con los aditivos conformes al invento. El

problema estriba generalmente en el hecho de que, con los aditivos actuales, a 1 t de la pasta de plomo le corresponden 2 - 4 kg. En este contexto es dificultoso conseguir una distribución razonablemente buena. Con el aditivo conforme al invento se puede emplear una cantidad más alta, de 10 kg/t, de una pasta de plomo, dando lugar a una distribución optimizada de todos los componentes del aditivo, incluyendo al minio de plomo propiamente dicho, en la pasta para baterías. Además de ello la inclusión adicional del minio de plomo no tiene ninguna influencia esencial sobre el precio del producto. En el caso de unos efectos comparables, esto conduce a que los costos se puedan reducir en aproximadamente una tercera parte.

De una manera especialmente ventajosa, el aditivo conforme al invento, tal como se ha descrito precedentemente, se puede aprovechar para la producción de unas pastas activas positivas para acumuladores de plomo, en particular para unos acumuladores de plomo que tengan una alta resistencia a la descarga profunda.

El invento se debe de explicar todavía con mayor detalle seguidamente con ayuda de unos Ejemplos así como de unos Ejemplos comparativos.

Ejemplos / Ejemplos comparativos

De acuerdo con las siguientes recetas de la Tabla 1 se produjeron dos suspensiones acuosas. En tal caso se procedió en particular de la siguiente manera: En una de las mezclas se recurrió al TBLS+, que sigue la definición según la reivindicación 1 del documento de patente europea EP 1 576 679 B1 (que corresponde al documento WO 2004/059772 A2). En el caso de la otra receta, se redujo la proporción de TBLS+ en la suspensión y se reemplazó por un minio de plomo.

Producción de la suspensión conforme al invento:

- 40 Partes en peso de un sulfato de plomo 4 tetra-básico
- 60 Partes en peso de un minio de plomo (> 86 % Pb₃O₄)
- 0,3 Partes en peso de un ácido silícico
- 95 Partes en peso de agua (desmineralizada)

Los componentes individuales se dispersan en un recipiente con mecanismo de agitación y se muelen en un circuito cerrado mediante utilización de un molino de bolas cerrado con mecanismo de agitación y de unos cuerpos de molienda de óxido de zirconio hasta que se alcance el tamaño final de granos de < 1 µm. Como consecuencia de esto, se produjeron las suspensiones que pueden verse en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

	Agua	Materiales sólidos	Contenido de TBLS+
Suspensión de TBLS+ (de comparación)	57,7 %	42,3 %	33,8 %
Suspensión de TBLS+ y de minio de plomo (según el invento)	45,5 %	54,5 %	18,8 % 35,3 % de un minio de plomo (> 30 % de PbO ₂)

Observaciones: El concepto de TBLS+ significa una mezcla de un sulfato de plomo 4 tetra-básico así como de un ácido silícico finamente dividido (con una relación de mezcladura: de 2.000 : 1 a 200 : 1) de acuerdo con el documento EP 1 576 679 B1. El concepto de TBLS+ y de minio de plomo significa una mezcla que se remonta al presente invento (con una relación ponderal de TBLS+ : minio de plomo 1 : 1,5).

A partir de los datos que aparecen en la Tabla 1 se puede calcular que, en el caso de la receta conforme al invento, la proporción de TBLS+ fue reducida desde 33,8 % hasta 18,8 % o, respectivamente, que se consigue una reducción en un 45 % de la cantidad de TBLS+ más caro. Las dos suspensiones (la de comparación o respectivamente la del invento) se transformaron de la siguiente manera en una pasta para baterías de camiones:

La composición de las pastas obtenidas en cada caso se establece a partir de la siguiente Tabla 2:

Tabla 2

	TBLS+ (kg) (comparación)	TBLS+ / minio de plomo (kg) (del invento)
Óxido para baterías (molido)	878	903
Agua	108	108
Fibras	0,675	0,675
Aditivos	8	12
H ₂ SO ₄ (D 1,4 g/ml)	93,9	93,8

Las recetas que se exponen en la Tabla 2 (la de comparación / del invento) se elaboraron de la siguiente manera para dar unas pastas para baterías de camiones:

5 Para la producción de pastas para baterías de camiones se dispuso previamente en un mezclador la cantidad correspondiente de óxido de plomo (denominado óxido de molino) y se puso en marcha el mezclador. Después de que se hubieron añadido dosificadamente por medios manuales las fibras de un polímero poliacrílico (longitud de las fibras 3 - 7 mm), se empasta con agua la mezcla del óxido de plomo y de las fibras. Después de la adición completa del agua, se efectúa durante otros 3 minutos una homogeneización de la pasta. Luego, la herramienta de mezcladura se detiene y se añaden a la pasta el TBLS+ o respectivamente la mezcla de TBLS+ y minio de plomo. Después de una duración de la mezcladura de otros 2 minutos, en un período de tiempo de 13 minutos se le añade dosificadamente a la pasta de óxido de plomo el ácido sulfúrico (al 50 %, con una densidad de 1,4 g/ml). En tal contexto se ajustan unas temperaturas de la pasta de 63°C. El mezclador se hace funcionar durante otros 20 minutos, hasta que la temperatura de la pasta esté situada en 45°C y sea apropiada para el empastado de las rejillas de plomo.

15 Finalmente, las dos pastas para baterías se extendieron de un modo usual sobre unas rejillas de plomo y se sometieron a una maduración. En tal caso se procedió del siguiente modo:

Las rejillas empastadas se secan junto a la superficie en un aparato secador previo, se almacenan sobre paletas en disposición vertical (colgando) y estas paletas se colocan dentro de una cámara de maduración. La maduración se efectuó de acuerdo con el siguiente programa de maduración (con los parámetros de la cámara):

20 1ª Etapa: 80 °C, humedad relativa 100 %, 4 horas
 2ª Etapa: 55 °C, humedad relativa 70 - 80 %, 14 horas.
 3ª Etapa: 55 - 85 °C, humedad relativa 0 %, 10 horas.

25 De las dos pastas maduras para baterías se hizo en cada caso una fotografía en un microscopio electrónico. La fotografía de la pasta madurada para baterías, que se remonta solamente al TBLS+, se representa en la Fig. 1, mientras que la Fig. 2 muestra una fotografía de la pasta madurada para baterías que ha de asociarse con el invento. No se puede comprobar ninguna diferencia relevante. Lo mismo es válido para la fotografía hecha con un difractómetro de rayos X. A tal efecto se ha de remitir a la siguiente Fig. 3 (de TBLS+ / pasta madurada para baterías) (comparación / Penox A) y a la Fig. 4 (de TBLS+ / minio de plomo / pasta madurada para baterías) (invento / Penox B). Se pone de manifiesto que en los dos difractogramas no se puede reconocer ningún pico que pudiera ser asociado con un sulfato de plomo 3 tri-básico que originalmente estaba presente. La asociación de los picos individuales se establece a partir de las características que se indican por debajo de los difractogramas.

35 A continuación, las placas se montan en unas baterías de camión del tipo B, que tienen una capacidad nominal de 168 Ah y una potencia de descarga de arranque en frío CCA de por lo menos 90 segundos (descarga de la batería a -18°C con 633 amperios y hasta 6 voltios). Las baterías son cargadas eléctricamente a continuación en un laboratorio, después de que ellas hubieran sido llenadas con un ácido sulfúrico que tenía una densidad de 1,074 g/ml, correspondientemente al programa de carga eléctrica, tal como seguidamente se expone.

40 En la siguiente Tabla 3 se expone un programa de formación para dar unas baterías de camiones, en el que, por una parte, tal como precedentemente se ha mostrado, se recurre a un TBLS+ y por otra parte a una mezcla de un TBLS+ y un minio de plomo. En el presente caso se indica un programa de formación según el que se cargan las diferentes baterías:

Tabla 3

Etapa	Tiempo [h]	Corriente eléctrica [A]	Capacidad [Ah]	Temperatura de pico [°C]
1	13	24	312	73
2	1	0	0	66
3	14	10	140	64
Total	28		452	

45 Tomando en consideración el programa de formación según la Tabla 3, se obtuvieron los resultados que se pueden ver en la siguiente Tabla 4

Tabla 4

Resultados		TBLS+ (de comparación)	TBLS+/minio de plomo (del invento)
Placa positiva	% de PbO ₂	91,0	91,3
	% de PbSO ₄	3,9	3,6
Placa negativa	% de Pb	91,8	92,2
	% de PbSO ₄	4,8	3,3
	% de PbO	2,6	2,9

Los datos de la Tabla 4 muestran que el invento, a pesar de haberse disminuido considerablemente la proporción de TBLS+, muestra el mismo comportamiento de carga eléctrica que el material según el ensayo comparativo, y esto con la considerable ventaja de que una gran proporción en el aditivo se compone de un minio de plomo barato.

- 5 Las baterías de camiones cargadas eléctricamente, recurriendo por un lado a la receta de TBLS+ (de comparación) y por otro lado a la receta de TBLS+ / minio de plomo (del invento) se sometieron a un ensayo K20 para la determinación de la capacidad. Las baterías se descargaron con una corriente eléctrica constante de 8,4 A. En tal caso, resultaron los valores medidos que se pueden ver en la siguiente Tabla 5.

Tabla 5

Ensayo K20	TBLS+ (Ah)	TBLS+ / minio de plomo (Ah)	Valor de especificación (Ah)
1	178,3	184,1	168
2	177,6	185,4	168
3	176,8	181,2	168
4	174,3	182,5	168
5	174,4	180,8	168
6	172,1	178,1	168

- 10 La especificación de 168 Ah es la capacidad nominal de la batería implicada. Los valores conseguidos conforme al invento no solo están visiblemente situados manifiestamente por encima de los valores de especificación sino también considerablemente por encima de los valores del ensayo comparativo.

- 15 Además de ello, se llevó a cabo una comprobación de la corriente eléctrica de arranque en frío (CCA), en cuyo caso las baterías se descargaron a -18°C con 663 A hasta llegar a una tensión eléctrica residual de 6 voltios. En tal caso resultaron los valores que se pueden observar en la siguiente Tabla 6.

Tabla 6

CCA	TLBS+ (s)	TBLS+ / minio de plomo (s)	Valor de especificación (s)
Después de la primera descarga durante 20 horas	219	240	90
Después de la segunda descarga durante 20 horas	258	260	90
Después de la tercera descarga durante 20 horas	243	257	90

- 20 Tanto en el caso del ensayo comparativo como también en el caso del ensayo que se remonta al presente invento se puede observar una gran resistencia a la descarga con una alta corriente eléctrica. No obstante, el invento es manifiestamente superior al Ejemplo comparativo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un aditivo para la producción de unas masas activas positivas para acumuladores de plomo, que están constituidas a base de un sulfato de plomo 4 tetra-básico finamente dividido que tiene un tamaño medio de partículas de menos que $3 \mu\text{m}$, así como a base de un ácido silícico finamente dividido, **caracterizado por que** el aditivo contiene minio de plomo ($2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$) y el tamaño medio de partículas del minio de plomo es más pequeño que $1,5 \mu\text{m}$.
2. Un aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, **estando caracterizado** el aditivo **por que** contiene de 20 a 80 % en peso de minio de plomo.
- 10 3. Un aditivo de acuerdo con la reivindicación 2, **estando caracterizado** el aditivo **por que** contiene de 45 a 65 % en peso de minio de plomo.
4. Un aditivo de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** el tamaño medio de partículas del minio de plomo está situado entre $0,2$ y $1 \mu\text{m}$.
5. Un aditivo de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** el tamaño medio de partículas del minio de plomo está situado entre $0,4$ y $0,6 \mu\text{m}$.
- 15 6. Un aditivo de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** el minio de plomo tiene una superficie específica según BET de menos que $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$.
7. Un aditivo de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** en el minio de plomo a 1 mol de PbO_2 le corresponden menos que 2,2 moles de PbO .
- 20 8. Un aditivo de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizado por que** a 1 mol de PbO_2 le corresponden menos que 2,1 moles de PbO .
9. Un aditivo de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** el ácido silícico finamente dividido es hidrófobo y/o hidrófilo.
- 25 10. Un aditivo de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** el ácido silícico finamente dividido tiene un tamaño medio de partículas de 10 a 120 nm y/o una superficie específica según BET de menos que $300 \text{ m}^2/\text{g}$.
11. Un aditivo de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** el tamaño medio de partículas del sulfato de plomo 4 tetra-básico es más pequeño que $1,5 \mu\text{m}$.
- 30 12. Un aditivo de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado por que** el aditivo, referido al peso total del sulfato de plomo 4 tetra-básico y del ácido silícico finamente dividido, contiene de 0,01 a 10 % en peso del ácido silícico finamente dividido.
13. Un aditivo de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** se presenta en forma de una suspensión acuosa, conteniendo la suspensión de 30 a 65 % en peso del aditivo.
14. Un aditivo de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** la suspensión acuosa contiene de 53 a 57 % en peso del aditivo.
- 35 15. Procedimiento para la producción de un aditivo de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 14, **caracterizado por que** el sulfato de plomo 4 tetra-básico y el minio de plomo se muelen en húmedo en un medio acuoso, prosiguiéndose la molienda durante tanto tiempo como se necesite hasta que el tamaño medio de partículas del sulfato de plomo 4 tetra-básico sea menor que $3 \mu\text{m}$, y añadiéndose al material, que ha de ser molido o que ya está molido, el ácido silícico finamente dividido, en particular en forma hidrófila y/o hidrófoba. y habiéndose añadido el ácido silícico finamente dividido al material que ha de ser molido o que ya está molido.
- 40 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que** el procedimiento se lleva a cabo durante tanto tiempo hasta que se ajusten las características del aditivo de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 13.
- 45 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado por que** la molienda en húmedo se lleva a cabo en unos molinos de bolas con mecanismo de agitación.

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado por que** la molienda en húmedo se lleva a cabo con unos cuerpos de molienda en forma de bolas de óxido de zirconio que tienen un diámetro de 0,2 a 0,6 mm.
- 5 19. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 15 hasta 18, **caracterizado por que** el producto de molienda, que se ha obtenido en forma de una suspensión acuosa, se transforma en un polvo mediante una desecación por atomización.
20. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 15 hasta 19, **caracterizado por que** la molienda en húmedo se lleva a cabo a una temperatura de menos que 70°C.
21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizado por que** la molienda en húmedo se lleva a cabo a una temperatura de 40 a 50°C.
- 10 22. Utilización del aditivo de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 15 para la producción de unas pastas activas positivas para acumuladores de plomo.



Fig. 1 (solamente TBLS+, Ampliación a 2.000:1)



Fig.2 (una mezcla de TBLS+ y minio de plomo, Ampliación a 2.000:1)

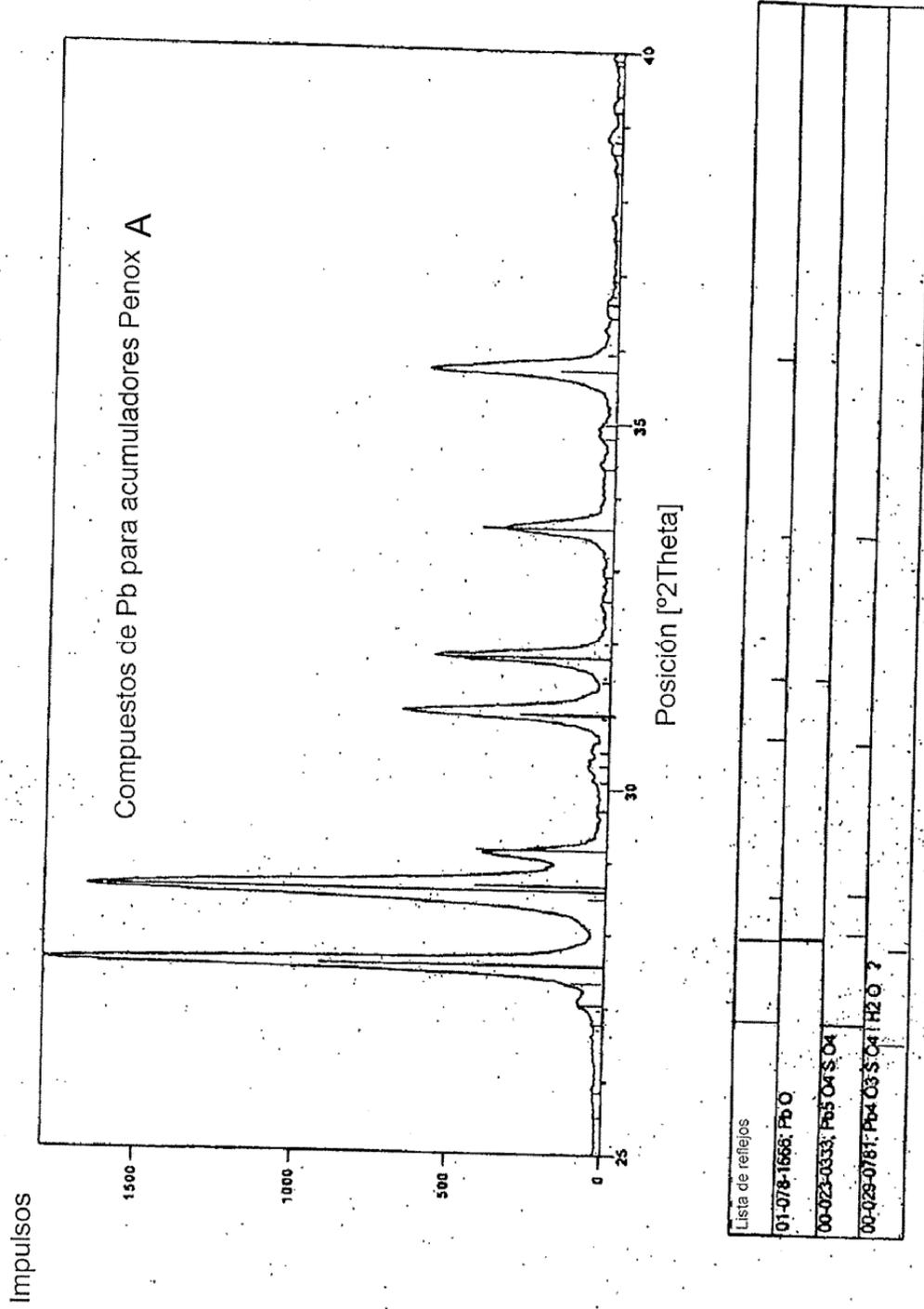


Fig.3 Difractograma de rayos X de la masa para baterías con TBLs+

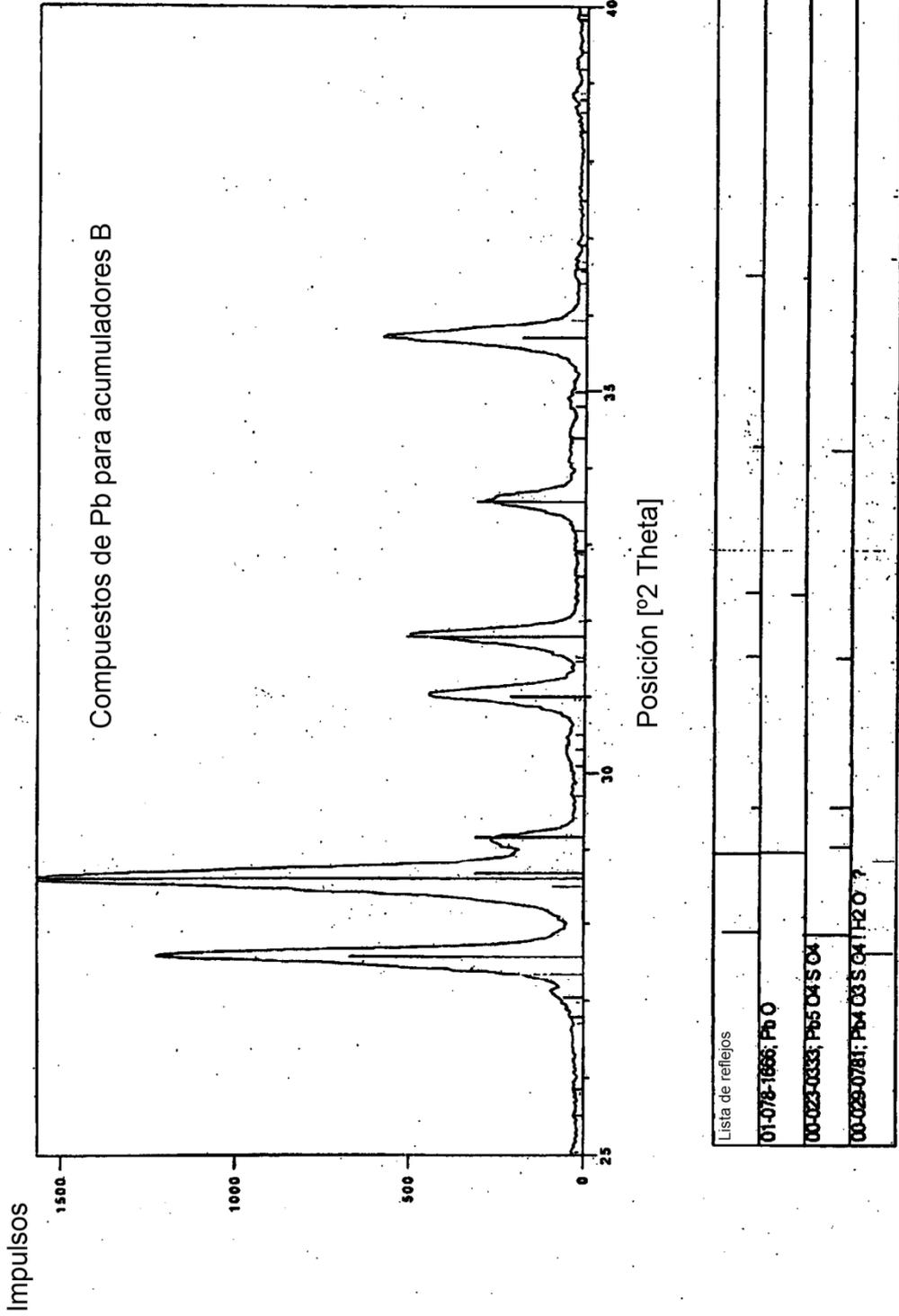


Fig.4 Difractograma de rayos X de la masa para baterías con una mezcla de TBLS+ y minio de plomo