



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 922**

51 Int. Cl.:
H01M 4/20 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03813900 .2**
86 Fecha de presentación : **19.12.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1576679**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2005**

54 Título: **Aditivo para la fabricación de la masa activa positiva para acumuladores de plomo, un procedimiento para su fabricación y su uso.**

30 Prioridad: **24.12.2002 DE 102 61 049**
06.03.2003 DE 103 09 842

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **Penox GmbH**
Deutz-Mulheimer Strasse 173
51063 Köln, DE
Werner Nitsche

72 Inventor/es: **Nitsche, Werner y**
Klein, Ian

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

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 fabricación de la masa activa positiva para acumuladores de plomo, un procedimiento para su fabricación y su uso.

La invención se refiere a un aditivo para la fabricación de la masa activa positiva para acumuladores de plomo a base de sulfato de plomo tetrabásico finamente dividido, un procedimiento para la fabricación de este aditivo, así como el uso del aditivo para el fin mencionado.

Según el estado de la técnica, en la fabricación de acumuladores de plomo las placas positivas se maduran y secan por cargas o continuamente después del empastado de la rejilla con la masa activa positiva en las denominadas cámaras de maduración y secado. A partir de las sustancias contenidas principales en forma de óxido de plomo, agua, así como sulfato de plomo, mediante la maduración se forman sulfatos de plomo tribásicos (3PbOPbSO_4) y/o tetrabásicos (4PbOPbSO_4). Las placas se colocan principalmente en pilas sobre paletas sin aflojamiento. Raramente se sitúan sobre paletas sin aflojamiento o, en el caso especial de dobles rejillas con talones de suspensión hacia fuera, se cuelgan sueltas en bastidores.

Para la maduración para dar sulfato de plomo tribásico con tamaños de cristal $< 10 \mu\text{m}$, la práctica corriente es madurar las placas a aproximadamente 55°C durante un periodo de tiempo de 12 a 24 horas y a continuación secarlas. Dependiendo del óxido usado, así como de la humedad residual deseada, el secado dura hasta algunos días.

Dependiendo de las condiciones químicas y físicas, en el intervalo de temperatura de 60 a 70°C tiene lugar una transición de fases de la formación de sulfato de plomo tribásico a la formación de tetrabásico. Para la maduración para dar sulfato de plomo tetrabásico, las placas se maduran según práctica corriente algunas horas en vapor de agua a una temperatura de normalmente $> 80^\circ\text{C}$ y a continuación se secan, como en las placas maduradas de manera tribásica. Una desventaja esencial en una maduración de este tipo con vapor de agua es la aparición de cristales de sulfato de plomo tetrabásico de cristales gruesos, en los que pueden aparecer tamaños de cristal $> 50 \mu\text{m}$.

La masa activa madurada de las placas positivas se transforma electroquímicamente durante la formación posterior para dar dióxido de plomo. La transformación de los sulfatos de plomo básicos se vuelve costosa y complicada para un tamaño de cristal creciente... La cantidad de energía eléctrica necesaria para la transformación de una estructura de cristales gruesos es más del 25% de alta que aquella de una estructura de cristales pequeños. En este documento debe entenderse por "estructura de cristales pequeños" un material en el que el tamaño de cristal es $< 10 \mu\text{m}$. En una estructura de cristales gruesos están presentes cristales de $> 30 \mu\text{m}$. Además, para la formación completa deben aportarse tiempos de permanencia. Debido a la aplicación de cantidades más altas de energía y la necesidad de aportar tiempos de permanencia, la formación de sulfato de plomo tetrabásico de cristales gruesos requiere generalmente un tiempo esencialmente más largo.

La maduración para dar sulfatos de plomo tetrabásicos es ventajosa en acumuladores de plomo con aleaciones sin antimonio para las rejillas positivas. Los acumuladores de plomo con aleaciones sin an-

timonio para las rejillas positivas y las masas activas positivas maduras de manera tetrabásica presentan una capacidad estable en carga cíclica y tienen una vida útil claramente más larga. Los acumuladores de plomo con aleaciones que contienen antimonio de las rejillas positivas se sustituyen progresivamente por rejillas sin antimonio, ya que estos acumuladores de plomo presentan además una capacidad de almacenamiento más larga, así como un consumo de agua evidentemente menor.

Por este motivo existe un gran interés en procedimientos, así como posibilidades, para madurar placas positivas para dar sulfato de plomo tetrabásico de cristales pequeños. Según el estado de la técnica, para esto destacan dos procedimientos:

Según una práctica de fabricación habitual, las placas se maduran al principio de manera tribásica y se secan de manera ventajosa por debajo del 0,5% en peso de humedad residual. A continuación se lleva a cabo un tratamiento con vapor de agua de varias horas a temperaturas de normalmente $> 80^\circ\text{C}$. Durante esta fase, el sulfato de plomo tribásico se transforma en sulfato de plomo tetrabásico. Con ello, el tamaño de cristal permanece casi inalterado, siempre y cuando la humedad durante el tratamiento con vapor de agua de las placas no supere aproximadamente el 2% en peso. En el caso de placas demasiado húmedas aparece un crecimiento para dar sulfato de plomo tetrabásico de cristales gruesos. En el caso de un procedimiento realizado de manera apropiada, después de un nuevo secado posterior, las placas están presentes con sulfato de plomo tetrabásico de cristales pequeños. Una gran desventaja de este procedimiento consiste en el largo tiempo de proceso. Además, la unión pasta-rejilla es peor que en el caso de las placas positivas maduras inmediatamente en vapor de agua para dar sulfato de plomo tetrabásico de cristales gruesos. No puede controlarse el tamaño de los cristales de sulfato de plomo tetrabásico y está en tamaños de cristal $< 3 \mu\text{m}$. En el caso de descarga total cíclica de acumuladores de plomo húmedos puede conducir a un daño irreparable de los electrodos positivos y con ello a una disminución de la duración de uso de los acumuladores de plomo.

En un segundo procedimiento conocido, a la masa positiva activa se añade durante el proceso de fabricación sulfato de plomo tetrabásico previamente molido en trozos pequeños. La maduración se lleva a cabo del mismo modo que en la maduración expuesta para dar sulfato de plomo tetrabásico de cristales gruesos con vapor de agua y preferiblemente a temperaturas superiores a 80°C . Los cristales de sulfato de plomo tetrabásico molidos en trozos pequeños añadidos de $< 1 \mu\text{m}$ de diámetro actúan como agentes de nucleación y permiten un crecimiento cristalino específico de placas aisladas para dar una estructura cristalina tetrabásica de cristales pequeños. Este procedimiento se realiza preferiblemente en continuo.

La desventaja de este procedimiento es la necesidad de un aflojamiento de las placas, por ejemplo colgando placas dobles separadas o mediante una membrana climática entre placas individuales. Es práctica corriente actual en la fabricación de placas de acumuladores de plomo apilar éstas en pilas sin separadores después del empastado y madurarlas en la pila. Por tanto, la necesidad de un aislamiento de las placas representa un aumento de gastos considerable. Así, las instalaciones y técnicas actuales para la fabricación de placas no pueden emplearse sin nuevos mecanismos

adicionales y/o modificaciones considerables. El aflojamiento de las placas mediante huecos o membranas climáticas conduce a más necesidad de espacio, por lo que se reduce considerablemente la capacidad volumétrica de placas en cámaras de maduración y secado existentes.

En la conferencia "Battery Conference on Applications and Advances, 1999, 14ª anual" en Long Beach, California, EE.UU., del 12 al 15 de enero de 1999, se dio a conocer el uso de distintas sustancias añadidas para mejorar el rendimiento y alargar la vida útil de acumuladores de plomo. Entre estas sustancias añadidas se describió un aditivo inorgánico compuesto en la mayor parte por ácido silícico en pastas de electrodos basadas en sulfato de plomo tetrabásico.

En *Journal of Power Sources*, tomo 59, número 1, 4 de marzo de 1996, páginas 31-43, así como en *Journal of Power Sources*, tomo 14, número 4, abril de 1985, páginas 305-319, también se da a conocer el efecto de distintos aditivos sobre electrodos positivos para acumuladores de plomo. A modo de ejemplo se describe la utilización de gel de sílice como aditivo para modificar la porosidad en pastas de electrodos positivos.

Las solicitudes de patente japonesa JP63006743A y JP5242887A describen la fabricación de placas de electrodos positivos para acumuladores de plomo, en la que la masa activa pastosa se obtiene mediante mezclado de óxidos de plomo (como Pb_3O_4) con sulfato de plomo tribásico y ácido silícico finamente dividido.

En el documento US-A-4415410 se da a conocer un procedimiento para la fabricación de placas de baterías o electrodos de sulfato de plomo tetrabásico, en el que en la pasta de electrodos se añade óxido de plomo en forma de polvo al sulfato de plomo tetrabásico.

La solicitud de patente europea EP-A-0592028 describe un procedimiento para la fabricación de placas de electrodos para acumuladores de plomo, en el que una mezcla precursora que contiene óxidos de plomo (como Pb_3O_4), plomo metálico y sulfatos de plomo se trata de manera que la pasta de electrodos obtenida de esta forma contenga sulfato de plomo tribásico y tetrabásico.

La invención se basa en el objetivo de solventar los problemas indicados en el contexto con el estado de la técnica, especialmente presentar una propuesta técnica de cómo pueden madurarse placas en pilas para dar sulfato de plomo tetrabásico finamente cristalino.

Según la invención, este objetivo se alcanza mediante un aditivo para fabricar la masa activa positiva para acumuladores de plomo a base de sulfato de plomo tetrabásico finamente dividido, caracterizado porque contiene un sulfato de plomo tetrabásico de un tamaño medio de partícula inferior a aproximadamente $3\ \mu m$, así como ácido silícico finamente dividido para impedir la aglomeración de las partículas del sulfato de plomo tetrabásico.

En la utilización del aditivo según la invención se ha mostrado que entonces pueden lograrse efectos y ventajas especialmente buenos cuando el tamaño medio de partícula del sulfato de plomo tetrabásico asciende especialmente a menos de aproximadamente $1,5\ \mu m$. Ha demostrado ser especialmente ventajoso el marco de aproximadamente $0,2$ a $0,9\ \mu m$. Un valor por debajo de $0,2\ \mu m$ no aportaría económicamente ninguna ventaja. Con tamaño medio de partícula cre-

ciente debe aumentarse la cantidad de aditivo, de manera que también aquí, debido a motivos económicos, debería evitarse superar el valor superior.

Debe evitarse preferiblemente un tamaño de partícula demasiado fino del ácido silícico. En este sentido se ha mostrado que los ácidos silícicos finamente divididos que pueden obtenerse comercialmente son entonces especialmente ventajosos cuando su superficie específica según BET ascienda a menos de $300\ m^2/g$, especialmente menos de $150\ m^2/g$. Los ácidos silícicos finamente divididos que pueden obtenerse comercialmente se clasifican en la denominación de tipos normalmente por el dato de la superficie específica. Sobre todo puede hacerse una correlación entre los datos de la superficie específica del ácido silícico finamente dividido y los tamaños de partícula correspondientes en el intervalo alcalino que está presente en la fabricación de las masas activas.

Desde un punto de vista semejante, el tamaño medio de partícula de los ácidos silícicos finamente divididos utilizados está de manera apropiada en el intervalo entre aproximadamente 10 y $120\ nm$, especialmente entre aproximadamente 20 y $80\ nm$, siendo especialmente ventajoso el intervalo de aproximadamente 40 a $60\ nm$. Si se está por debajo del valor de aproximadamente $10\ nm$, entonces no se ajusta el efecto deseado en lo referente a evitar la aglomeración de partículas del sulfato de plomo tetrabásico. En principio, en casos especiales también podría superarse el valor de $120\ nm$, aunque los efectos deseables se manifiestan mejor en el marco citado de aproximadamente 40 a $60\ nm$.

Cuando las partículas son demasiado pequeñas, entonces esto conduce a que durante la maduración aparezca una amplia distribución de granos de cristales de sulfato de plomo tetrabásico de diferente tamaño de cristal. Con el uso de ácidos silícicos de este tipo no pueden evitarse cristales de sulfato de plomo tetrabásico de un tamaño de partícula superior a $10\ \mu m$. Éstos aparecen en parte distribuidos por separado, en parte en cavidades y pueden alcanzar tamaños de cristal como los que normalmente pueden encontrarse en placas maduras de cristales muy gruesos. En el marco expuesto del tamaño de partícula de especialmente de aproximadamente 20 a $80\ nm$ y muy especialmente de aproximadamente 40 a $60\ nm$ se impide la aglomeración de cristales iniciadores tetrabásicos finamente molidos. Además, se garantiza que en la maduración aparecen estructuras cristalinas homogéneas de sulfato de plomo tetrabásico finamente cristalino. El tamaño final de los cristales de sulfato de plomo tetrabásico se controla por la cantidad de microsulfato añadido. Por motivos económicos, para acumuladores de plomo con ácido sulfúrico libre como electrolitos ha demostrado ser ventajoso fijar la cantidad de manera que se logre una estructura cristalina tetrabásica de cristales pequeños con tamaños de cristal en un ancho de banda de aproximadamente 5 a $10\ \mu m$. Para una distribución de este tipo es posible una sencilla formación. En el caso de acumuladores de plomo cerrados con electrolitos fijados en geles o material no tejido de vidrio microporoso puede ser ventajoso un desplazamiento hacia tamaños de cristal más pequeños con aumento de la cantidad de microsulfato. Como valores indicativos, en la adición de aproximadamente del $0,5$ al $3,0\%$ en peso de la suspensión según la invención, los tamaños de cristal de sulfato de plomo tetrabásico después de la madu-

ración de la masa activa pueden controlarse en el intervalo de aproximadamente 2 a 10 μm . Debido a motivos económicos se propone fijar la cantidad de suspensión de manera que para (a) los denominados acumuladores de plomo húmedos se obtengan tamaños de cristal de aproximadamente 5 a 10 μm mediante adición de aproximadamente del 0,5 al 2% de suspensión y para (b) baterías cerradas de aproximadamente de 2 a 5 μm mediante adición de aproximadamente del 2 al 3% en peso. Por lo tanto, el efecto deseable se controla por la cantidad de microsulfato añadido y no por parámetros de proceso según forma de proceder habitual (temperatura, humedad y tiempo).

En el marco de la invención, el experto no está sujeto a ninguna restricción esencial referente a la elección del ácido silícico finamente dividido. Sin embargo, preferiblemente se utilizan ácidos silícicos pirógenos, y concretamente calidades "hidrófobas" y/o "hidrófilas".

No hay ninguna limitación crítica referente a la relación de cantidades de sulfato de plomo básico y ácido silícico finamente dividido en el aditivo según la invención. Evidentemente, la proporción de ácido silícico finamente dividido debe elegirse tan alta que tenga lugar el efecto deseable de impedir la aglomeración de las partículas de sulfato de plomo tetrabásico en la medida pretendida. De manera apropiada, la composición del aditivo según la invención se ajusta de manera que, referido al peso total de sulfato de plomo tetrabásico y ácido silícico finamente dividido, esté presente aproximadamente del 0,01 al 10% en peso, especialmente aproximadamente del 0,02 al 5% en peso de ácido silícico finamente dividido. El intervalo se elige muy especialmente de aproximadamente el 0,05 al 0,5% en peso. Por debajo del valor del 0,01% en peso de ácido silícico finamente dividido ya no se impide suficientemente la aglomeración. En el caso de un valor de más del 10% en peso ya no tiene lugar ningún aumento esencial de este efecto deseado.

Según el procedimiento según la invención descrito todavía más adelante, el aditivo se obtiene en forma de una suspensión acuosa. Ésta se prefiere en posibilidades de uso expuestas todavía más adelante. No obstante, es posible secar las suspensiones acuosas obtenidas para dar un polvo, obteniéndose éste preferiblemente mediante secado por pulverización de la suspensión acuosa. Ha demostrado ser ventajoso que la suspensión acuosa expuesta, que se introduce sin secado al uso pretendido, presente un contenido de sólido de aproximadamente el 10 al 70% en peso, especialmente de aproximadamente el 20 al 50% en peso. Si se sobrepasa el valor máximo del 70% en peso, entonces se dificulta o excluye la incorporación uniforme en la masa activa positiva. La uniformidad y/u homogeneidad de la masa activa positiva acabada es necesaria para lograr mediante la maduración una distribución de tamaños de grano homogénea con ancho de banda estrecho. Teóricamente, la limitación inferior del contenido de sólido de la suspensión acuosa según la invención sólo se limita por la formulación de pastas en lo referente al contenido de agua.

Además, es objeto de la invención un procedimiento para fabricar el aditivo según la invención, como se describió anteriormente. Este procedimiento está caracterizado porque se muele en húmedo sulfato de plomo tetrabásico en medio acuoso hasta un tamaño de partícula inferior a aproximadamente 3 μm , en

el que al sulfato de plomo tetrabásico que va a molerse o molido se añade ácido silícico finamente dividido del tipo anteriormente descrito. En este sentido, el molido en húmedo se lleva a cabo preferiblemente en molinos de bolas con mecanismos agitadores, especialmente en molinos de bolas con mecanismos agitadores cerrados. Los molinos de bolas con mecanismos agitadores cerrados muestran la ventaja de que la energía de molienda se incorpora optimizada.

A continuación debe explicarse todavía más detalladamente el procedimiento según la invención, así como los usos ventajosos del aditivo según la invención, también en lo referente a las ventajas que pueden lograrse:

Según la invención, mediante molienda de sulfato de plomo tetrabásico en medio acuoso con adición de ácido silícico finamente dividido especial se produce una suspensión, que a continuación se llamará "microsulfato". Un sulfato de plomo tetrabásico habitual comercialmente o un sulfato de plomo tetrabásico obtenido a partir de placas maduras de manera tetrabásica se muele como sustancia de partida en un procedimiento de molienda en húmedo, por ejemplo con molinos de bolas con mecanismos agitadores, especialmente en la forma cerrada, preferiblemente hasta un tamaño medio de cristal de menos de 1 μm . En este sentido, un punto esencial es que se mantengan los parámetros adicionales expuestos referentes al "ácido silícico". Así, el ácido silícico debe estar finamente dividido. Preferiblemente tiene carácter hidrófobo. En este sentido se prefiere el ácido silícico pirógeno expuesto. El ácido silícico pirógeno muestra la ventaja especial de que presenta una pureza deseable, de manera que ninguna sustancia extraña perturba el funcionamiento del acumulador de plomo. En este sentido es ventajoso añadir ya el ácido silícico finamente dividido en la mezcla básica del sulfato de plomo tetrabásico que va a molerse. No obstante, también es posible una dosificación posterior en una instalación de dosificación adecuada. Sin embargo, esto conduce a un gasto económico adicional y a un alargamiento del tiempo total de proceso.

Es técnicamente ventajoso en el proceso de molienda en húmedo usar suspensiones producidas como adición al proceso de mezcla de las masas positivas activas en la fabricación de acumuladores de plomo. Así, la suspensión puede añadirse fácilmente al proceso de mezcla mediante un sencillo dispositivo de dosificación. Es posible y adecuado en casos de aplicación especiales un secado y producción de un polvo a partir de la suspensión, especialmente en el marco de un secado por pulverización. En general, como consecuencia del gasto adicional y de la consideración de las normas de seguridad en el trabajo, en lo referente a posibles cargas de polvo no se recomienda la producción de un polvo en comparación con la utilización de una suspensión acuosa.

La sucesiva exposición según la invención también está en buena concordancia con las consideraciones según la invención, como se presentaron anteriormente, según la que el ácido silícico finamente dividido, especialmente en forma hidrófoba y/o hidrófila, especialmente en forma pirógena, se usa junto con sulfato de plomo tetrabásico finamente dividido de un tamaño medio de partícula inferior a aproximadamente 3 μm y estos dos componentes se añaden a una masa activa positiva para acumuladores de plomo. En este sentido, ambos componentes se añaden

preferiblemente de forma sucesiva en la masa activa positiva para acumuladores de plomo, prefiriéndose especialmente añadir al principio a la masa positiva el sulfato de plomo tetrabásico finamente dividido y después el ácido silícico finamente dividido. Una manera de proceder de este tipo requiere generalmente una alta adición de ácido silícico finamente dividido.

Después de la adición de la suspensión obtenida según la invención a la masa activa positiva durante el proceso de mezclado, en la maduración posterior aparece en las formas de realización mencionadas a continuación sulfato de plomo tetrabásico de cristales especialmente pequeños. De esto resulta la ventaja de que las instalaciones existentes pueden aprovecharse ventajosamente sin modificaciones en la utilización del aditivo según la invención. En este sentido se prefiere que el aditivo anteriormente descrito se use en la masa activa positiva para la maduración y secado de placas aisladas y no aisladas en la fabricación de acumuladores de plomo. La maduración de las placas se lleva a cabo de manera especialmente ventajosa en pilas, en horizontal, en vertical o colgadas, con acción de vapor a una temperatura de aproximadamente más de 60°C, especialmente a una temperatura de aproximadamente 80 a 95°C, en el plazo de aproximadamente 1 hora. También se logran buenos resultados cuando la maduración de las placas se realiza en pilas, en horizontal, en vertical o colgadas, en cámaras por cargas o con acción de vapor a temperaturas inferiores a aproximadamente 60°C y en el plazo de 12 a 24 horas.

Sin embargo, la maduración de las placas también puede tener lugar en un proceso de maduración y secado continuo. En este sentido se logran resultados especialmente buenos cuando la maduración de las placas se realiza en pilas, en horizontal, en vertical o colgadas, en un proceso de maduración y secado continuo con acción de vapor en el plazo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente de 80 a 95°C. En el proceso de maduración y secado continuo descrito se prefiere especialmente que la maduración y secado

tenga lugar en un secado de varias etapas a temperaturas crecientes. En este sentido ha demostrado ser especialmente ventajoso que el secado a temperaturas crecientes empiece a aproximadamente 50°C y se realice de manera creciente hasta aproximadamente 90°C, durante aproximadamente de 1 a 4 horas, especialmente durante aproximadamente 2 a 3 horas.

La buena capacidad de distribución de los cristales iniciadores tetrabásicos en la masa activa positiva por los ácidos silícicos finamente divididos conduce en la maduración a una estructura cristalina tetrabásica que se caracteriza por un ancho de banda especialmente estrecho de tamaños de cristal y está compuesta muy homogéneamente. Esto sirve para placas en pilas, como también para placas aflojadas en la maduración. Mediante el estrecho ancho de banda de tamaños de cristal tetrabásicos se alcanza una superficie más alta a igual volumen de poros, expresado de otra manera, un volumen de poros más alto en la misma superficie de cristales tetrabásicos. La ventaja consiste en un aumento de la cantidad absorción de ácido sulfúrico en los poros libres de la placa. Mediante esto mejoran los datos de potencia eléctrica. Para el usuario de microsulfato resulta como ventaja económica la posibilidad de ahorrar masa positiva activa a iguales datos de potencia de los acumuladores de plomo.

En la aplicación de la exposición según la invención se cubre todo el espectro de tecnología de instalaciones actual y desarrollo de procesos habituales. Pueden utilizarse sin modificación las líneas de empastado habituales con las instalaciones de apilado posteriormente conectadas, así como todas las cámaras de maduración y secado corrientes. Además, en lo sucesivo puede representarse una técnica de maduración y secado continua en un periodo de tiempo total de aproximadamente 3 a 4 horas. En todos los casos de aplicación expuestos aparecen como producto final sulfatos de plomo tetrabásicos de cristales pequeños con tamaños de cristal inferiores a 10 μm . Las placas así producidas también pueden formarse fácilmente, como las acabadas a partir de sulfato de plomo tribásico.

REIVINDICACIONES

1. Aditivo para la fabricación de masas activas positivas para acumuladores de plomo a base de sulfato de plomo tetrabásico finamente dividido, **caracterizado** porque el aditivo contiene un sulfato de plomo tetrabásico de un tamaño medio de partícula de menos de aproximadamente $3\ \mu\text{m}$, así como ácido silícico finamente dividido para impedir la aglomeración de las partículas de sulfato de plomo tetrabásico.

2. Aditivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ácido silícico finamente dividido es hidrófobo y/o hidrófilo.

3. Aditivo según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el ácido silícico finamente dividido es pirógeno.

4. Aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el tamaño medio de partícula del sulfato de plomo tetrabásico es inferior a aproximadamente $1,5\ \mu\text{m}$ y especialmente está entre aproximadamente $0,2$ y $0,9\ \mu\text{m}$.

5. Aditivo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el ácido silícico finamente dividido presenta una superficie específica según BET de menos de aproximadamente $300\ \text{m}^2/\text{g}$, especialmente de menos de aproximadamente $150\ \text{m}^2/\text{g}$.

6. Aditivo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el ácido silícico finamente dividido presenta un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 a $120\ \text{nm}$, especialmente de aproximadamente 20 a $80\ \text{nm}$.

7. Aditivo según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el tamaño medio de partícula del ácido silícico finamente dividido está entre aproximadamente 40 y $60\ \text{nm}$.

8. Aditivo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el aditivo, referido al peso total de sulfato de plomo tetrabásico y ácido silícico finamente dividido, contiene aproximadamente del $0,01$ al 10% en peso, especialmente aproximadamente del $0,02$ al 5% en peso de ácido silícico finamente dividido.

9. Aditivo según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el ácido silícico finamente dividido está presente en una cantidad de aproximadamente el $0,05$ al $0,5\%$ en peso.

10. Aditivo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el aditivo está presente en forma de una suspensión acuosa.

11. Aditivo según la reivindicación 10, **caracterizado** porque la suspensión acuosa presenta un contenido de sólido de aproximadamente el 10 al 70% en peso, especialmente de aproximadamente el 20 al 50% en peso.

12. Procedimiento para la fabricación de un aditivo según al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 11, **caracterizado** porque se muele en húmedo sulfato de plomo tetrabásico en medio acuoso hasta un tamaño de partícula inferior a aproximadamente $3\ \mu\text{m}$, en el que al sulfato de plomo tetrabásico que va a molerse o molido se añade ácido silícico finamente dividido, especialmente en forma hidrófila y/o hidrófoba.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **ca-**

racterizado porque el ácido silícico es ácido silícico pirógeno.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el sulfato de plomo tetrabásico se muele en húmedo en molinos de bolas con mecanismos agitadores, especialmente en molinos de bolas con mecanismos agitadores cerrados.

15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado** porque la suspensión acuosa obtenida del producto de molienda se convierte mediante secado en un polvo.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque la suspensión acuosa se seca por pulverización.

17. Uso de aditivo según al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 13 en la masa activa positiva para la maduración y secado de placas aisladas y no aisladas en la fabricación de acumuladores de plomo.

18. Uso según la reivindicación 17, **caracterizado** porque la maduración de las placas se realiza en pilas, en horizontal, en vertical o colgadas, con acción de vapor a una temperatura de más de aproximadamente 60°C , especialmente a una temperatura entre aproximadamente 80 y 95°C , en el plazo de aproximadamente 1 hora.

19. Uso según la reivindicación 17, **caracterizado** porque la maduración de las placas se realiza en pilas, en horizontal, en vertical o colgadas, en cámaras por cargas o con acción de vapor a temperaturas inferiores a aproximadamente 60°C y en el plazo de 12 a 24 horas.

20. Uso según la reivindicación 17, **caracterizado** porque la maduración de las placas se realiza en pilas, en horizontal, en vertical o colgadas, en un proceso de maduración y secado continuo con acción de vapor en el plazo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 80 a 95°C .

21. Uso según la reivindicación 20, **caracterizado** porque el secado de las placas se realiza en pilas, en horizontal, en vertical o colgadas, en un proceso de maduración y secado continuo en un secado de varias etapas a temperaturas ascendentes.

22. Uso según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el secado se realiza a temperaturas ascendentes, empezando a aproximadamente 50°C y ascendiendo hasta aproximadamente 90°C , durante aproximadamente de 1 a 4 horas, especialmente durante aproximadamente 2 a 3 horas.

23. Uso de ácido silícico finamente dividido, especialmente en forma hidrófoba y/o hidrófila, junto con sulfato de plomo tetrabásico finamente dividido de un tamaño medio de partícula inferior a aproximadamente $3\ \mu\text{m}$, en el que estos dos componentes se añaden a una masa activa positiva para acumuladores de plomo.

24. Uso según la reivindicación 23, **caracterizado** porque ambos componentes se aportan sucesivamente en la masa activa positiva para acumuladores de plomo.

25. Uso según la reivindicación 23 ó 24, **caracterizado** porque en primer lugar se añade a la masa activa positiva para acumuladores de plomo el sulfato de plomo tetrabásico finamente dividido y luego el ácido silícico finamente dividido.