

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 950 142**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 4/56** (2006.01)

**H01M 10/06** (2006.01)

**H01M 4/20** (2006.01)

**C01G 21/10** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2019** **PCT/EP2019/086290**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020** **WO20127720**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2019** **E 19832358 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2023** **EP 3900083**

54 Título: **Óxido de plomo en polvo recubierto, un proceso para su producción y usos**

30 Prioridad:

**19.12.2018 DE 102018132898**

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

**05.10.2023**

73 Titular/es:

**PENOX GMBH (100.0%)**

**Gothaer Straße 39**

**99885 Ohrdruf, DE**

72 Inventor/es:

**KIRCHGESSNER, MICHA;**

**BUSSAR, RAINER y**

**KLEIN, IAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 950 142 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

Óxido de plomo en polvo recubierto, un proceso para su producción y usos

La invención se refiere a un óxido de plomo en polvo recubierto, en particular en forma de plomo rojo y/u óxido de batería, ya un procedimiento para su producción y para su uso para la producción de pastas activas para baterías de plomo-ácido.

La invención se basa en el siguiente estado de la técnica más cercano:

En la actualidad, solo se conocen métodos para mezclar componentes de óxido de plomo y sulfato de plomo en polvo. Estos métodos se basan en el uso de unidades de mezcla más o menos adecuadas, que deberían conducir a mezclas en gran medida homogéneas. Lo que todos estos procesos tienen en común es que cuando se mezclan proporciones muy pequeñas (<1 % en peso) de un componente dentro de la mezcla total, generalmente no se distribuye de manera homogénea después del proceso de mezclado. La consecuencia de esto es que las ventajas esperadas para la capacidad de ciclo, la duración de la formación y la energía, así como la vida útil de la batería de plomo-ácido cuando se usan mezclas de este tipo, se obtienen solo parcialmente y con grandes dispersiones.

Otra metodología técnica se basa en un proceso de mezcla de dos etapas, en el que los componentes de sulfato de plomo y óxido de plomo en polvo se mezclan primero en el primer paso para formar el llamado lote maestro con un contenido de sulfato de plomo más alto de aproximadamente el 10 % en peso y este lote maestro, en un segundo paso de mezcla para formar el producto final, se "diluye" añadiendo la proporción apropiada del componente de óxido de plomo. El producto obtenido de esta manera tiene una homogeneidad mejorada que cumple ampliamente con los requisitos del uso descrito anteriormente. Una cierta desventaja de este proceso es el mayor consumo de energía, causado por la mezcla en dos tiempos y el aumento de las emisiones de polvo debido al mayor esfuerzo de manipulación.

Una desventaja general de los métodos mencionados anteriormente es la producción de una mezcla que puede separarse nuevamente durante el transporte y la manipulación. Esto se debe particularmente a las diferencias en el tamaño de las partículas y la densidad específica.

Además, se debe hacer referencia al siguiente estado de la técnica: La US 2,803,532 A describe un método para recubrir partículas de óxido de plomo con sulfuro de plomo (reivindicación 1). El recubrimiento se realiza mecánicamente y en estado seco. Se utiliza material sinterizado como material de partida. Se utiliza un molino de bolas para el recubrimiento, de modo que la temperatura de la mezcla aumenta con el aporte de energía. No se describe el óxido de plomo en polvo recubierto según la invención descrita a continuación, que tiene un sulfato de plomo tetrabásico que tiene un tamaño medio de partícula de menos de 3 µm. En la US 2,803,532 A las partículas descritas tienen un diámetro de 5 a 30 mm y no son adecuadas para la producción de pastas activas para acumuladores en el campo técnico aquí abordado. A partir de la RU 2 256 258 C2 (Referencia a la traducción automática) es conocida la utilización de una mezcla de óxido de plomo, sulfato de plomo y silicato para producir pastas de material activo (§§ [0002], [0012], [0013], [0015] y [0023] y reivindicaciones 1-3 y 5). La RU 2 256 258 C2 no especifica cómo se debe hacer una mezcla o pasta final. Finalmente la WO 01/26170 A, muestra cómo se preparan las mezclas en presencia de agua a partir de óxido de plomo y ácido sulfúrico. El método de acuerdo con la invención descrito a continuación, que funciona con una extensa exclusión de agua, no se aborda.

El objeto de la invención es proporcionar un óxido de plomo modificado que, cuando se procesa adicionalmente en el proceso de mezcla de pasta, conduce a una masa activa que permite el menor tiempo de formación y consumo de energía posibles en el procesamiento posterior en el proceso de placa. Además, conduce a una vida útil más larga para las baterías de plomo-ácido y mejora la estabilidad del ciclo.

La invención consigue el objetivo anterior con un óxido de plomo en polvo recubierto, en particular en forma de plomo rojo y/u óxido de batería, que se caracteriza porque el sulfato de plomo tetrabásico con un tamaño medio de partícula inferior a aproximadamente 3 µm se adhiere a la superficie del óxido de plomo en polvo recubierto y el contenido de agua del óxido de plomo en polvo recubierto es inferior al 3,5 % en peso, particularmente inferior al 3,0 % en peso.

La invención se presenta como si fuera en forma de un principio de núcleo-cubierta de un óxido de plomo en polvo recubierto, representando el óxido de plomo el núcleo y representando el recubrimiento la cubierta. Además, no tiene que estar completamente desarrollado. Sin embargo, se deben considerar los detalles de información ventajosos que se presentan a continuación, es decir, las respectivas condiciones marco cuantitativas.

El óxido de plomo en polvo usado según la invención para recubrir básicamente no está restringido. Puede ser un óxido de plomo que es común en el campo técnico actual. Está en particular en forma de plomo rojo y/u óxido de batería. Cuando se menciona aquí óxido de batería, es en particular el "óxido de Barton" y el "óxido de molino" familiares para los expertos en la técnica, prefiriéndose el óxido de Barton al óxido de molino. La razón de esto es que un óxido de Barton típico tiene una proporción significativamente mayor de óxido de plomo ortorrómbico, lo que tiene un efecto positivo en la estabilidad del ciclo del material activo positivo. Además, el óxido de Barton se divide menos finamente que el óxido de molino y típicamente tiene una distribución de partículas d50 de 3 µm a 6 µm o un diámetro de partícula promedio de 4 µm a 15 µm, en particular de 12 µm a 15 µm. Esto reduce significativamente la pérdida de

masa activa durante el proceso de llenado en húmedo de las bolsas tubulares debido a que las partes finamente divididas de los óxidos se suspenden en la pasta.

Cuando se utiliza óxido de batería en forma de óxido de Barton, este tiene preferiblemente un contenido de plomo de 15 % en peso a 35 % en peso, en particular de 20 % en peso a 25 % en peso.

- 5 Cuando se utiliza plomo rojo, éste presenta preferentemente un contenido de  $\text{PbO}_2$  del 20 % en peso al 33 % en peso, en particular del 25 % en peso al 30 % en peso, y un diámetro medio de partícula de 2  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , en particular 3  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$ .

El óxido de plomo en polvo recubierto según la invención puede tener una variedad de configuraciones ventajosas, como sigue:

- 10 Así, es preferible que el contenido de agua del óxido de plomo en polvo recubierto sea del 1 % en peso al 2 % en peso, particularmente del 1,3 % en peso al 1,8 % en peso. Además, se prefiere que el tamaño medio de partícula del sulfato de plomo tetrabásico sea inferior a 1,5  $\mu\text{m}$  y, en particular, esté entre aproximadamente 0,2  $\mu\text{m}$  y 0,9  $\mu\text{m}$ . El óxido de plomo en polvo recubierto tiene preferentemente un tamaño medio de partícula de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$ .

- 15 El óxido de plomo según la invención se caracteriza por diversas propiedades ventajosas, que se discutirán a continuación: Es ventajoso que la capacidad de vertimiento/fluidez, medida como ángulo de reposo según DIN ISO 4324/diciembre de 1983, sea de 38° a 43°, en particular de 39° a 42°. El cumplimiento de estos valores límite significa que el plomo rojo recubierto es comparable o mejor vertible y fluido que un plomo rojo no modificado del mismo tipo y contenido de humedad. (En las pruebas comparativas, el ángulo de reposo del plomo rojo sin modificar es de 2° a 4° mayor).

- 20 Es particularmente ventajoso si, utilizando un volúmetro compactado, el óxido de plomo en polvo recubierto tiene un valor de densidad compactada de 3,2 g/ml a 3,4 g/ml cuando se utilizan 2000 golpes. Si se observan estas condiciones básicas de la densidad compactada, la siguiente ventaja es evidente a través de la observancia de rangos de valores especificados para la densidad compactada, que son particularmente beneficiosos para el llenado en seco de placas tubulares.

- 25 Es conveniente que el óxido de plomo en polvo recubierto tenga una densidad aparente de 1,5 g/ml a 2,2 g/ml, en particular de 1,7 g/ml a 1,9 g/ml. Esta densidad aparente tiene la ventaja de que el material se puede dosificar y manejar de manera comparable al plomo rojo, que se usa ampliamente en el sector industrial. En particular, el cliente no tiene costos de inversión adicionales en el área de manejo de productos.

- 30 El óxido de plomo según la invención se caracteriza porque tiene una estabilidad tal que no se produce segregación durante el transporte y/o agitación en placas tubulares llenas y secas.

- El ácido silícico se usa ventajosamente como sustancia de recubrimiento acompañante: Por lo tanto, se prefiere que el ácido silícico finamente dividido con un tamaño de partícula promedio de alrededor de 10 nm a 120 nm, en particular alrededor de 20 nm a 80 nm, esté presente en la superficie del óxido de plomo en polvo recubierto además del sulfato de plomo tetrabásico. Aquí es ventajoso que el ácido silícico finamente dividido sea hidrófobo y/o hidrófilo, en particular pirógeno. En relación con el ácido silícico, también debe mencionarse el siguiente desarrollo cuantitativamente ventajoso: Por tanto, es conveniente que la cantidad de sílice finamente dividida, basada en el peso total de sulfato de plomo tetrabásico y sílice finamente dividida, sea de aproximadamente 0,01 % en peso a 10 % en peso, en particular de aproximadamente 0,02 % en peso a 5 % en peso, más preferiblemente alrededor de 0,05 % a 5 % en peso.

- 40 El objeto de la presente invención es también un proceso para la producción de un óxido de plomo en polvo recubierto según la invención, como se ha presentado anteriormente. Este método se caracteriza porque el plomo rojo en polvo y/o el óxido de batería en polvo, en particular el óxido de Barton, y una suspensión acuosa de una composición de recubrimiento prevista para este fin, basada en una suspensión acuosa de sulfato de plomo tetrabásico y, opcionalmente, sílice finamente dividida, se mezclan íntimamente bajo la acción de grandes fuerzas de cizallamiento, lo que conduce a un aumento de la temperatura, siendo el aumento de la temperatura hasta aproximadamente 80 °C, preferiblemente hasta aproximadamente 90 °C y en particular hasta aproximadamente 100 °C, y durante el proceso mezclar el contenido de agua en el óxido de plomo en polvo recubierto resultante haciéndolo fluir con aire caliente, en particular a una temperatura de 40 a 90 °C, hasta menos del 3,5 % en peso, en particular menos del 3 % en peso. La aplicación de un vacío, ya sea después o sola, es particularmente ventajosa. Aquí se prefiere que el vacío aplicado sea de aproximadamente 400 mbar a 900 mbar, en particular de aproximadamente 600 mbar a 700 mbar.

- 45 Es ciertamente ventajoso en particular, cuando se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, utilizar sílice finamente dividida en la suspensión además del sulfato de plomo tetrabásico, lo que se discutirá más adelante. Sin embargo, el uso de ácido silícico finamente dividido además de sulfato de plomo tetrabásico en la suspensión puede omitirse en casos individuales, pero esto generalmente no es ventajoso.

- 55 Debido a la inclusión de ácido silícico finamente dividido, este es un proceso particularmente ventajoso, que contribuye a la homogeneidad del producto del proceso y, además, también estabiliza la suspensión de manera deseable. De

esta manera se evitan aglomeraciones desventajosas de las partículas suspendidas. Aunque el ácido silícico es particularmente ventajoso en el procedimiento según la invención, no se puede descartar que otros agentes estabilizantes muestren efectos de la misma forma correspondientemente ventajosos.

5 El proceso según la invención se puede diseñar ventajosamente de muchas maneras para producir un producto de proceso óptimo:

Por lo tanto, es ventajoso que el contenido de agua del óxido de plomo en polvo recubierto resultante sea del 1 % en peso al 2 % en peso, en particular del 1,3 % en peso al 1,8 % en peso. También es conveniente que al aumentar la temperatura se sobrepase una temperatura de al menos aproximadamente 60 °C, en particular de aproximadamente 70 °C.

10 También se prefiere que se usen de 2 a 20 partes en peso, en particular de 5 a 10 partes en peso, de una composición de recubrimiento de sulfato de plomo básico y sílice finamente dividida, en particular precipitada desde una suspensión acuosa, por 100 partes en peso de polvo de plomo rojo y/o polvo de óxido de batería.

15 La suspensión acuosa especificada, que se usa para el recubrimiento, contiene aproximadamente del 20 % en peso al 60 % en peso, en particular del 40 % en peso al 50 % en peso, de la composición de recubrimiento. Además, se considera ventajoso que la composición de recubrimiento, que se basa en sulfato de plomo tetrabásico y sílice finamente dividida, contenga aproximadamente 0,01 % en peso a 10 % en peso, en particular aproximadamente 0,02 % en peso a 5 % en peso de contenido de sílice.

20 También se debe prestar atención al tamaño medio de partícula de las sustancias esenciales mencionadas anteriormente con miras a la optimización. En consecuencia, se prefiere que el polvo de plomo rojo tenga un tamaño de partícula promedio de 2 µm a 10 µm, en particular de 3 µm a 8 µm, el óxido de batería en polvo tenga un tamaño de partícula promedio de 4 µm a 15 µm, en particular de 5 µm a 10 µm, el sulfato de plomo tetrabásico tenga un tamaño de partícula promedio de menos de 3 µm, preferiblemente menos de 1,5 µm y en particular entre alrededor de 0,2 µm y 0,9 µm, y/o la sílice finamente dividida tenga un tamaño de partícula promedio tamaño de 10 nm a 120 nm, en particular de 20 nm a 80 nm. En casos individuales se ha encontrado que es preferible si el polvo de plomo rojo tiene un tamaño de partícula promedio de 8 a 15 µm, en particular de 10 a 13 µm, y/o el óxido de batería en polvo tiene un tamaño de partícula promedio de 6 a 15 µm, en particular de 8 a 12 µm.

Como se muestra arriba, las fuerzas de cizallamiento actúan cuando se lleva a cabo el método de acuerdo con la invención. Es ventajoso que el aporte de energía debido a las fuerzas de cizallamiento sea de aproximadamente 350 kJ a 480 kJ, preferiblemente de 400 kJ a 430 kJ, en particular de 410 kJ a 420 kJ, por kg de sustrato.

30 El valor especial de la invención es particularmente evidente cuando se usa el óxido de plomo en polvo recubierto de acuerdo con la invención. Por lo tanto, la invención también se refiere a su uso para la producción de pastas activas positivas para baterías de plomo-ácido a base de óxido de plomo en polvo recubierto a base de plomo rojo y para la producción de pastas activas positivas y negativas para baterías de plomo-ácido a base de óxido de plomo recubierto óxido de plomo en polvo basado en óxido de batería, en particular óxido de Barton. En este caso, se prefiere especialmente que el óxido de plomo en polvo recubierto se utilice tanto en el contexto del llenado en seco como en húmedo de bolsas de tubos de baterías de plomo-ácido.

40 Como se discutió anteriormente, la presente invención proporciona una variedad de ventajas. La inclusión ventajosa de ácido silícico conduce a una estabilización deseable de la suspensión acuosa utilizada con el componente principal de sulfato de plomo tetrabásico, preferiblemente en las cantidades y tamaños especificados y rangos de diámetro de partícula. El proceso de acuerdo con la invención es una forma particularmente ventajosa de obtener el producto de proceso deseado con sus propiedades especiales de una manera simple, en particular de lograr un producto homogéneo con capacidad de vertido deseable y valores favorables para la densidad compactada.

45 Si el objetivo es usar sulfato de plomo tetrabásico y ácido silícico finamente dividido juntos, se hacen evidentes otras propiedades ventajosas. Aquí, la combinación de sulfato de plomo tetrabásico (4BS)/sílice finamente dividida debe denominarse TBLS + (TBLS +: EP 1 576 679 B1: Additiv zur Herstellung der positiven aktiven Masse für Bleiakumulatoren - ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung). La EP 2 577 778 B1 se refiere a un aditivo para la producción de masas activas positivas para baterías de plomo-ácido, que también incluye plomo rojo.

50 El óxido de plomo en polvo recubierto según la invención, en particular en forma de plomo rojo y/u óxido de batería, combina las propiedades del plomo rojo con las del TBLS +, pero a diferencia del material que se encuentra en la EP 2 577 778 B1, se describe como más ventajoso para usar en materiales activos positivos debido a su tamaño de partícula alterado, puesto que en la EP 2 577 778 B1 A diferencia del óxido de plomo recubierto según la invención, el producto descrito tiene un tamaño de partícula < 1 µm, lo que puede conducir a un tamaño de poro más pequeño en el material activo positivo después de la maduración y, por lo tanto, a valores de capacidad más bajos para la batería de plomo. En contraste con TBLS +, que es preferiblemente una suspensión en uso, el producto según la invención es una sustancia en polvo. El óxido de plomo en polvo recubierto según la invención no es sensible a las heladas (a diferencia de TBLS +) y puede ser utilizado por el cliente en los procesos habituales de mezcla de pasta de batería sin

ningún equipo adicional. El esfuerzo de mezclado por parte del cliente se reduce con proporciones tetrabásicas bajas en la mezcla de material activo, ya que el producto según la invención ya está cargado con la cantidad adecuada de sulfato de plomo tetrabásico (el agente de nucleación) en su superficie. La cantidad de aditivo por utilizar en el óxido de plomo en polvo recubierto según la invención es de aproximadamente 0,1 en peso a 5 % en peso, en particular de aproximadamente 0,25 % en peso a 1 % en peso. Las investigaciones por SEM de las láminas producidas a partir del mismo muestran una estructura optimizada de sulfato de plomo tetrabásico y una composición activa más porosa en comparación con las mezclas estándar sin el agente de nucleación. Este último tiene un efecto positivo sobre la capacidad inicial.

La invención se explicará con más detalle a continuación utilizando varios ejemplos, incluidos ejemplos comparativos:

#### **Ejemplo 1: Breve descripción del proceso de fabricación a escala de laboratorio**

La mezcla se llevó a cabo en un mezclador Eirich R01 con un volumen de mezcla de 5 litros utilizando un agitador de agujas y varios portadores de energía mecánica. Ha demostrado ser útil que al plomo rojo presentado a aproximadamente 500 a 1000 rev/min se agregue lentamente la suspensión de TBLS + y, una vez completada la adición, se mezcle intensamente a 3000 a 4000 rpm aplicando alta energía mecánica. La temperatura aumentó rápidamente a >50 °C durante el proceso de mezclado y, a temperaturas superiores a 60 °C, el agua se puede eliminar continuamente hasta alrededor del 3 % de humedad residual aplicando un vacío de alrededor de 600 a 700 mbar.

De esta forma, se podrían producir por mezcla hasta 5 kg de plomo rojo modificado con hasta un 10 % en peso de sulfato de plomo tetrabásico soportado en la superficie del plomo rojo. Las primeras pastas positivas se produjeron con este material y se pudo demostrar que se forma una estructura tetrabásica de la masa activa cuando las placas maduran a 85 °C y alta humedad (>98 % HR).

#### **Ejemplo 2: Escalamiento a mezclador de 50 litros - producción de lote maestro**

Para las pruebas industriales, el proceso de mezcla se transfirió a una mezcladora industrial Lödige FM-50. Una rejilla y una mezcladora de cabeza de cuchilla estaban disponibles como agitadores. La producción de un plomo rojo modificado con hasta un 10 % en peso de 4BS (en lo sucesivo, "lote maestro") se investigó en varios experimentos, y se optimizó la adición de TBLS +.

Se describe la producción de un lote maestro con 4,4 % en peso de sulfato de plomo tetrabásico (4BS). El proceso de fabricación se dividió en cuatro pasos: i) adición del TBLS + (suspensión acuosa), ii) mezcla íntima de los materiales, iii) mezcla de los materiales a temperaturas más altas y con inicio de pérdida de agua, y iv) secado a un producto final en polvo.

Se introdujeron 40 kg de plomo rojo y se mezclaron durante unos 5 minutos. Para ello se dosificaron 4,95 kg de TBLS + (suspensión) con un contenido de sólidos de sulfato de plomo tetrabásico del 42 % en peso. Aquí ha resultado útil limitar la adición de TBLS + a aproximadamente 1 kg por paso de adición en estas condiciones técnicas y mezclar los aproximadamente 40 kg de plomo rojo proporcionado durante aproximadamente 5 a 10 minutos después de cada adición parcial de la suspensión de TBLS +. Durante la adición de la suspensión de TBLS +, se tomaron muestras para comprobar la homogeneidad de la mezcla en función del contenido de humedad y el contenido de sulfato de plomo tetrabásico.

Después de que se completó la adición de la suspensión TBLS +, la temperatura en el segundo paso, la mezcla íntima, aumentó rápidamente a 50 °C con un aporte continuo de energía mecánica de alrededor de 420 kJ por kg de mezcla, la mezcladora de rejilla trabajó a alrededor de 100 revoluciones por minuto y luego aumentó aún más hasta 80 °C. El alto aporte de energía mecánica aseguró una mezcla muy completa de los materiales y un secado rápido de la película de agua sobre el plomo rojo, de modo que el sulfato de plomo tetrabásico se adhiere permanentemente a la superficie del plomo rojo; en particular, no es una mezcla de polvo de plomo rojo y sulfato de plomo tetrabásico, sino un plomo rojo recubierto con sulfato de plomo tetrabásico.

Se investigaron varios métodos de secado y se demostró que es particularmente adecuado, en el tercer paso de producción, liberar primero el contenido de agua al medio ambiente a temperaturas de hasta 90 °C a presión normal y con agitación constante a través de un filtro de tela filtrante a prueba de polvo. Se secó o a aproximadamente 6 % en peso. El plomo rojo recubierto se secó finalmente a un vacío de unos 600 mbar y se obtuvieron 42,09 kg de un polvo fino que contenía un 4,4 % en peso de sulfato de plomo tetrabásico (4BS) a partir de los materiales presentados en este ejemplo. El contenido de agua se ajustó así al 2,5 % en peso.

En las condiciones técnicas actuales, con este método se pueden producir hasta unos 50 kg de plomo rojo recubierto con un alto contenido de tetrabásicos (4BS) en aproximadamente 1,5 horas. Se han preparado con éxito lotes maestros que contienen aproximadamente un 4 % en peso de 4BS, un 7 % en peso de 4BS y un 9 % en peso de 4BS. El ejemplo anterior describe en detalle la producción de 42 kg de plomo rojo recubierto con un contenido de 4BS del 4,4 % en peso.

#### **Ejemplo 3: Escalamiento hasta mezclador de 300 kg: fabricación de RL + con nivel 4BS personalizado a partir de un lote maestro**

Se ha desarrollado un proceso de "combinación" simple pero eficiente que permite convertir el lote maestro alto en 4BS en plomo rojo con un contenido 4BS predefinido por el cliente. Para este propósito, el lote maestro en polvo y un plomo rojo en polvo adecuado, seleccionados de acuerdo con las especificaciones del cliente, se mezclaron en una mezcladora de rejilla de 300 kg. Los detalles se ilustran utilizando las siguientes explicaciones.

- 5 Para producir un plomo rojo dopado con un 1 % en peso de 4BS a partir de un lote maestro con un 4,4 % en peso de 4BS, se tomaron inicialmente 120 kg de plomo rojo normal y se añadieron 40 kg del lote maestro. Se mezcló en sentido contrario a las agujas del reloj durante unos 15 minutos a 18 revoluciones por minuto para mezclar el material lo mejor posible y optimizar el proceso de mezcla de los dos componentes. Se obtiene un producto específicamente ajustado con un contenido en 4BS de 1 % en peso  $\pm 0,1$  % en peso, y se analizaron un total de 12 muestras del producto final diluido (RL +).

#### **Ejemplo 4: Resultados de caracterización física y química de RL+**

##### **[0041]**

- 15 1. Se llevaron a cabo micrografías electrónicas de barrido (SEM) de la RL + (contenido en 4BS del 8 % en peso). El RL + estaba en forma de polvo y las imágenes SEM no mostraron cambios significativos en las partículas de plomo rojo (el material portador) debido al proceso de fabricación. En particular, se utilizó difracción láser para comprobar que el diámetro medio de partícula del plomo rojo no había cambiado, lo que tendría efectos negativos sobre la función del plomo rojo como parte estructurante de la materia activa.

- 20 2. Se adquirieron imágenes de espectrometría de rayos X de dispersión de energía (EDX) de una muestra RL + dopada con 4,4 % en peso de sulfato de plomo tetrabásico. Se llevó a cabo un "mapeo de elementos" en esta muestra para determinar las proporciones de sulfato de plomo tetrabásico (el agente de nucleación) en la superficie del plomo rojo (el plomo rojo es un óxido de plomo especial que se investigó como material portador). Con el mapeo de elementos, solo se puede usar la proporción de azufre (S) para evaluar la distribución de agentes de nucleación en la superficie del plomo rojo, ya que los otros componentes del sulfato de plomo tetrabásico son plomo (Pb) y oxígeno (O). Estos también se pueden encontrar en el material de soporte en forma de plomo rojo ( $Pb_3O_4$ ) de nuevo.

- 25 En resumen, se puede afirmar lo siguiente sobre los resultados del análisis EDX: El azufre (S) del sulfato de plomo tetrabásico se pudo detectar mediante la técnica EDX. La señal de azufre se distribuyó casi uniformemente sobre la sección examinada. Los puntos pequeños indican la presencia de agentes de nucleación tetrabásicos en la superficie de plomo rojo. Esta es una clara evidencia del dopaje de la superficie del plomo rojo (material portador) con sulfato de plomo tetrabásico.

- 30 Solo unas pocas áreas mostraron señales de azufre disminuidas. En general, se observó una distribución satisfactoria del sulfato de plomo tetrabásico, lo que significa que se puede esperar un alto efecto específico de sulfato de plomo tetrabásico para las placas de batería maduras.

El sulfato de plomo tetrabásico se fija en la superficie del material portador de plomo rojo y no se encuentra en los poros parcialmente existentes del plomo rojo.

#### **35 Ejemplo 5: Resultados de placas de batería maduras utilizando óxido de plomo recubierto (RL+) de la invención**

- 40 La funcionalidad del RL + de óxido de plomo recubierto según la invención se comprobó utilizando placas de batería positivas envejecidas que se produjeron con diferentes proporciones de RL + conservando todos los demás componentes de la fórmula. Se ejecutaron diversas metodologías de prueba para probar la reproducibilidad de los resultados de la prueba y, por lo tanto, la funcionalidad de RL +.

Se realizaron mediciones con las siguientes características:

1. 0 % en peso de TBLS + (referencia) (cristales grandes de hasta 50  $\mu m$ )
2. 0,5 % en peso de TBLS + (cristales de hasta 20  $\mu m$ )
3. 1 % en peso de TBLS + (cristales: 10-15  $\mu m$ )
- 45 4. 1,5 % en peso de TBLS + (cristales < 10  $\mu m$ )
5. 15 % en peso de RL + (equivalente a 0,5 % en peso de sulfato de plomo tetrabásico)

- 50 Todos los tableros maduros contenían un 30 % en peso de plomo rojo (composición: 15 % en peso de plomo rojo estándar y 15 % en peso de RL + con 1 % de sulfato de plomo tetrabásico como agente de nucleación). Los tamaños de los cristales en la composición activa madurada correspondían a los tamaños de los cristales en una composición activa madurada con 1 % en peso de TBLS +.

Las micrografías electrónicas de barrido (imágenes SEM) y las mediciones de porosidad demuestran que el uso de RL + proporciona resultados reproducibles para la estructura de las placas de batería positivas maduras.

- 5 La porosidad y la distribución del tamaño de poro de las placas positivas maduras se examinaron mediante porosimetría de Hg. Aquí se encontró una porosidad de 49 a 51 %. El diámetro medio de los poros estaba muy por encima de 1  $\mu\text{m}$ . Los resultados demuestran el efecto de RL + para aumentar la porosidad de la masa activa positiva y crear así una distribución de poros homogénea.

#### **Ejemplo 6: investigación del efecto de diferentes agentes de nucleación tetrabásicos en comparación con el producto según la invención**

- 10 En una serie de pruebas, se llevaron a cabo series de pruebas con el producto RL + según la invención, conservando todos los demás componentes de la fórmula, y luego se compararon las placas de batería positivas maduras con placas de referencia positivas: Las placas curadas con RL + se compararon con placas curadas con TBLS + y como segunda referencia con un sulfato de plomo tetrabásico en polvo (aditivo nucleante). En todos los casos, la proporción de sulfato de plomo tetrabásico se fijó en 0,5 %.

Identificación de tres pruebas realizadas:

- 15 1. (Variante 1) RL + 0,5 % 4-agente de nucleación básico (4BS), porosimetría de Hg 51,7 %,  
2. (Variante 2) TBLS + equivalente a 0,5 % de agente de nucleación tetrabásico (4BS), porosimetría de Hg 51,7 % y  
3. (Variante 3) 0,5 % de agente de nucleación en polvo tetrabásico (4BS), porosimetría de Hg 47,6 %.

- 20 El efecto de los tres aditivos del agente de nucleación sobre la estructura del material activo madurado se examinó en imágenes SEM. La maduración se llevó a cabo de forma idéntica para las tres variantes. Se encontró una estructura de composición activa tetrabásicatípica en las imágenes SEM de las composiciones activas maduras. El tamaño de los cristales tetrabásicos fue comparable al de los cristales de los materiales activos producidos con TBLS + (variante 2). Los materiales activos que se produjeron usando el agente de nucleación pulverulento (variante 3) muestran cristales significativamente más grandes en la estructura del material activo madurado.

- 25 Es deseable un tamaño medio más bajo de los cristales tetrabásicos en el material activo madurado con la misma dosificación de agente de nucleación tetrabásico. El efecto se puede lograr con un menor uso del aditivo: el efecto específico del aditivo es mayor. El producto RL + según la invención en la variante 1 mostró este efecto de manera especial.

- 30 Además, RL + mostró un efecto positivo sobre la porosidad del material activo madurado: Con una dosificación de 0,5 % en peso de sulfato de plomo tetrabásico, se midieron valores de porosidad altos del 52 % con una intrusión igualmente alta del mercurio (Hg). Los resultados de las muestras con TBLS + (variante 2) como agente de nucleación fueron similares al producto RL + según la invención en términos de porosidad y distribución del tamaño de poro del material activo madurado. Las masas activas que se produjeron con el agente de nucleación pulverulento (variante 3) presentaron la menor porosidad y la menor intrusión del mercurio. Aquí el óxido de plomo en polvo recubierto según la invención es claramente superior.

- 35 Es deseable una estructura de poros homogénea. Usando el ejemplo de la dosificación de 0,5 % en peso de sulfato de plomo tetrabásico (4BS), RL + mostró una porosidad de 49 a más de 51 % en la composición activa madurada. La estructura de los poros estuvo en el rango de 1 a 2  $\mu\text{m}$  y mostró una distribución estrecha y homogénea de los diámetros de los poros. La homogeneidad de la estructura de los poros es claramente superior a la del agente de nucleación en polvo (variante 3).

- 40 Resumen de los resultados obtenidos con las placas de batería envejecidas:

En la producción de placas de batería positivas maduras, RL + (variante 1) y el agente de nucleación tetrabásico puro TBLS + como suspensión (variante 2) proporcionaron estructuras cristalinas y tamaños de cristal casi idénticos cuando se usaron en la misma cantidad. El agente de nucleación en polvo (variante 3) se queda atrás aquí con cristales significativamente más grandes que son desventajosos para la batería de plomo-ácido.

- 45 Los estudios comparativos del modo de acción de RL + (variante 1), el agente de nucleación tetrabásico TBLS + (variante 2) y el agente de nucleación tetrabásico en polvo (variante 3) muestran que el agente de nucleación en polvo (variante 3) tiene valores de intrusión de Hg significativamente más bajos y porosidad en la placa de batería positiva madurada, medidos para el producto de la invención RL + (variante 1) y el agente de nucleación tetrabásico TBLS + (variante 2).

- 50 RL + proporcionó una buena reproducibilidad de sus propiedades de nucleación, de modo que se cumplió completamente el objeto de la invención de preparar un plomo rojo dopado con un agente de nucleación tetrabásico, lo que puede controlar el tamaño de cristal de las placas positivas maduras.

#### **Ejemplo 7: Resultados de ensayos de baterías de plomo-ácido utilizando el producto RL + según la invención**

Las propiedades eléctricas de las placas positivas producidas con RL + (variante 1) se probaron en las denominadas pruebas de placa única, que consisten en una placa de batería positiva y dos negativas. A modo de comparación, se prepararon placas de batería que contenían el agente de nucleación TBLS + (variante 2) y placas de batería que contenían el agente de nucleación en polvo (variante 3) de la misma forma para pruebas de placa única. La Tabla 1 a continuación contiene una descripción detallada de la prueba de ciclo como parte del estudio comparativo.

Tabla 1

| Celda                                                                  | Capacidad de 5 horas | Número de ciclos                       | Rendimiento Ah | Relajación de descarga |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------|----------------|------------------------|
|                                                                        |                      | Ciclos en carga IUa (100 % ciclos DoD) |                |                        |
| TBLS + 1 % <sup>1)</sup> (Variante 2)                                  | 2,5 Ah               | 31                                     | 77,5 Ah        | <1,4 V                 |
| TBLS + 1 % <sup>1)</sup> (Variante 2)                                  | 2,5 Ah               | 33                                     | 82,5Ah         | <1,4 V                 |
| RL + 0,5 % (Variante 1)                                                | 2,5 Ah               | 31                                     | 77,5 Ah        | <1,4 V                 |
| RL + 0,5 % (Variante 1)                                                | 2,5 Ah               | 34                                     | 85Ah           | <1,4 V                 |
| Pintura en polvo al 0,5 %. Agente de nucleación (Variante 3)           | 2,5 Ah               | 23                                     | 57,5 Ah        | <1,4 V                 |
| Pintura en polvo al 0,5 %. Agente de nucleación (Variante 3)           | 2,5 Ah               | 24                                     | 60 Ah          | <1,4 V                 |
| <sup>1)</sup> equivalente al 0,5 % de agente de nucleación tetrabásico |                      |                                        |                |                        |

#### Resumen de los resultados de las pruebas eléctricas

Las placas individuales que contenían RL + o el agente de nucleación tetrabásico TBLS + mostraron un comportamiento de carga inicial significativamente mejor (comportamiento de formación) en comparación con las placas individuales con el agente de nucleación en polvo. Todas las placas individuales contenían la misma cantidad de agente de nucleación tetrabásico.

Las placas individuales que contenían RL + o el agente de nucleación tetrabásico TBLS + mostraron casi el mismo comportamiento cíclico.

La conversión de carga total lograda (medida en Ah) es una medida del rendimiento en la operación cíclica de carga y descarga del material activo positivo. En estas condiciones de prueba, las placas individuales que contienen el producto RL + (variante 1) o el agente de nucleación tetrabásico TBLS + (variante 2) muestran resultados comparables y, en particular, números de ciclos más altos que las placas con el agente de nucleación tetrabásico en polvo (variante 3)

#### Resumen general

A partir de la descripción anterior y a la luz de los ejemplos presentados, la presente invención, incluyendo sus ventajas, se caracteriza de la siguiente manera:

1. El óxido de plomo en polvo recubierto según la invención es un material aditivo en polvo estable sobre el que se deposita un sulfato de plomo tetrabásico (4BS) en forma de cristales finos, en particular a partir de una suspensión acuosa de TBLS +. El material de muestra del RL + se produjo con éxito como un lote maestro con proporciones en peso ("cargas") de agentes de nucleación básicos de 4 entre el 2 % en peso y el 9 % en peso. Para las pruebas de los clientes, estos lote maestros se diluyeron con plomo rojo sin modificar de la misma especificación para lograr las dosis solicitadas por el cliente de agentes de nucleación tetrabásicos. El sulfato de plomo tetrabásico recubierto según la invención o aplicado al óxido de plomo, es decir, el sulfato de plomo tetrabásico "soportado", puede analizarse analíticamente en proporciones superiores al 1 % en peso, con respecto al plomo rojo (el material portador preferido) por medio de espectroscopía de vibración IR detectable. La detección por medio de difracción de rayos X también es posible por debajo del 1 % en peso y se ha llevado a cabo. El sulfato de plomo tetrabásico soportado se hizo visible



como una señal para el elemento azufre (S) usando espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX). El análisis es exigente debido a la superposición de las líneas espectrales de plomo (Pb) y azufre (S). Con el método según la invención, los cristales de sulfato de plomo tetrabásico se acumulan en forma finamente dividida sobre la superficie del plomo rojo. El material está firmemente adherido y se conserva el efecto del sulfato de plomo tetrabásico.

- 5 2. Los modos de acción conocidos del TBLS + en la masa activa positiva durante la maduración tetrabásica de la placa de la batería positiva se investigaron en el RL + para comparar. Con la misma dosis efectiva de sulfato de plomo tetrabásico, el TBLS + mostró mejores resultados en algunos aspectos. Los detalles se explican a continuación. Entre otras cosas, se examinaron las diferencias estructurales debidas a los aditivos y el efecto en términos de datos de rendimiento eléctrico de los paneles optimizados con el aditivo.

10 Comparación de TBLS + y RL + (ventajas estructurales):

RL + permite influir en el tamaño de los cristales de sulfato de plomo tetrabásico en placas envejecidas de manera similar a TBLS + (esto ha sido confirmado por investigaciones por SEM comparativas).

- 15 La porosidad de la composición activa madurada aumenta y RL + logra aquí un efecto comparable con una proporción idéntica de sulfato de plomo tetrabásico en la mezcla de pasta (esto fue confirmado por mediciones comparativas de porosimetría de Hg).

Se mejora la estructura de poros de la masa activa madurada: Los microporos  $<1\ \mu\text{m}$  son empujados hacia atrás a favor de los macroporos  $>1\ \mu\text{m}$ . Aquí el efecto tiende a ser superior al TBLS +.

Las pruebas eléctricas muestran que RL + se puede usar para aumentar la capacidad mientras se usa la misma cantidad de material activo en la placa.

20 Comparación TBLS + y RL + (ensayos eléctricos):

Se llevaron a cabo pruebas de ciclo especiales con una gran profundidad de descarga ("pruebas de esfuerzo") para comparar. Se encontró que los paneles de maduración básica 4 con TBLS + y RL + tienen una estabilidad de ciclo similarmente alta.

- 25 Nota sobre la prueba: La prueba de ciclo se llevó a cabo en placas positivas individuales conectadas a dos placas negativas. Como resultado, solo la masa activa positiva limita la capacidad de la celda electroquímica. En consecuencia, las diferencias de rendimiento de la celda en términos de capacidad se atribuyen en gran medida al electrodo positivo. Debido a la gran profundidad de descarga, se prueba la estabilidad del ciclo de la placa positiva y la estructura de masa activa presente aquí.

- 30 En comparación, la estabilidad del ciclo a través de RL + y TBLS + aumenta al menos un 20 % en comparación con las placas de referencia sin sulfato de plomo tetrabásico como material de nucleación.

En esta selección con tetrabásicos, también se probó un sulfato de plomo con tetrabásicos en polvo para comparar. Esto mostró una estructura menos adecuada en las investigaciones estructurales. Los resultados de la selección con tetrabásicos se presentan arriba.

3. "Plomo Rojo Plus" - (RL +) combina los beneficios del plomo rojo (RL) y TBLS +:

- 35 El presente desarrollo de la invención de RL + se remonta, entre otras cosas, a la solicitud de un material de nucleación fácil de usar y altamente efectivo para la maduración tetrabásica de placas de batería. Se logra una masa activa positiva estable, altamente porosa (comparable al uso de TBLS +). Se reduce el requerimiento de energía para la carga inicial de la batería de plomo-ácido (comparable al uso de plomo rojo).

- 40 La concentración de agente de nucleación tetrabásico (4BS) aplicada a las partículas de plomo rojo puede variar. Los agentes de nucleación tetrabásicos están firmemente acoplados a la superficie del plomo rojo, lo que da como resultado un plomo rojo dopado tetrabásico.

Finalmente, debe enfatizarse que el plomo rojo es un ejemplo particularmente ventajoso de óxido de plomo dentro del alcance de la invención. Es fácilmente evidente que éste también puede ser reemplazado por otros óxidos de plomo, como óxido de batería, en particular óxido de Barton.

- 45 4. En comparación con el TBLS +, el producto RL + según la invención ofrece las siguientes propiedades ventajosas, que conducen a un rendimiento mejorado de la batería de plomo-ácido:

- 50 1. Las placas positivas en baterías de plomo-ácido para aplicaciones industriales y para submarinos a menudo se fabrican utilizando tecnología de placas tubulares. Para este propósito, se llena una bolsa de tela cilíndrica con un óxido de batería seco agitando el material en polvo. Hasta ahora, los agentes de nucleación no podían mezclarse con el óxido de la batería con una distribución óptima para garantizar un rendimiento eléctrico uniforme para cada placa de tubo. El uso del RL + brinda por primera vez la posibilidad de resolver este problema y obtener los mismos datos de rendimiento eléctrico de un panel a otro.

2. Además del llenado en seco de las placas positivas, una gran proporción de estas placas también se llenan con una pasta húmeda inyectando la pasta acuosa. En comparación con las pastas de batería positivas que se esparcen sobre rejillas de plomo, se deben utilizar pastas que contengan una mayor proporción de agua. En este caso, el uso de RL + evita que parte del sulfato de plomo tetrabásico (agente de nucleación) se eluya con el exceso de agua que se escapa por los poros de la bolsa de tejido. Con el RL + es posible lograr el tamaño de poro deseado del material activo positivo sin un exceso de agente de nucleación tetrabásico.

3. Al aplicar el sulfato de plomo tetrabásico (agente de nucleación) a la superficie de las partículas de plomo rojo, se pueden usar concentraciones más bajas de agentes de nucleación y distribuirlos homogéneamente en la mezcla de pasta sin necesidad de mezcladores de alto rendimiento. Con los agentes de nucleación tetrabásicos concentrados (variantes 1 y 3) existe un alto riesgo de producir pastas no homogéneas cuando se utiliza la tecnología de mezclador habitual en este segmento de la industria, lo que luego conduce a datos de rendimiento inconsistentes para las baterías. Además, las concentraciones de agente de nucleación tetrabásico por debajo del 0,5 % en peso no pueden distribuirse homogéneamente en la pasta de batería. Aquí RL + ofrece claras ventajas.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Óxido de plomo recubierto en polvo, en particular en forma de plomo rojo y/u óxido de batería, caracterizado porque el sulfato de plomo tetraabásico que tiene un tamaño medio de partícula inferior a aproximadamente 3 µm se adhiere a la superficie del polvo de óxido de plomo recubierto y el contenido de agua del polvo de óxido de plomo recubierto es inferior al 3,5 % en peso, en particular inferior al 3,0 % en peso.
2. Óxido de plomo en polvo recubierto según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de agua es del 1 % en peso al 2,7 % en peso, en particular del 1,3 % en peso al 2,2 % en peso.
- 10 3. Óxido de plomo en polvo recubierto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tamaño medio de partícula del sulfato de plomo tetraabásico es inferior a aproximadamente 1,5 µm y más preferentemente entre aproximadamente 0,2 µm y 0,9 µm.
4. Óxido de plomo en polvo recubierto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 1 µm a 8 µm, en particular de aproximadamente 3 µm a 6 µm.
- 15 5. Óxido de plomo en polvo recubierto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tiene capacidad de vertimiento/fluidez, medida como el ángulo de reposo según DIN ISO 4324/diciembre de 1983, de 38° a 43°, en particular de 39° a 42°.
6. Óxido de plomo en polvo recubierto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el uso de un volúmetro compactado (STAV II) da como resultado un valor de densidad compactada de 3,2 g/ml a 3,4 g/ml cuando se usan 2000 golpes.
- 20 7. Óxido de plomo en polvo recubierto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tiene una densidad aparente de 1,5 g/ml a 2,2 g/ml, en particular de 1,7 g/ml a 1,9 g/ml.
8. Óxido de plomo en polvo recubierto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se caracteriza por una estabilidad, después de la cual no se produce segregación durante el transporte y/o agitación en placas de tubos llenas en seco.
- 25 9. Óxido de plomo en polvo recubierto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido de plomo está presente como plomo rojo y/o como óxido de batería en forma de óxido de Barton, teniendo el óxido de Barton preferentemente un contenido de plomo del 15 % en peso al 35 % en peso, en particular del 20 % en peso al 25 % en peso.
- 30 10. Óxido de plomo en polvo recubierto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en su superficie, además del sulfato tetraabásico de plomo, se encuentra sílice finamente dividida con un tamaño de partícula medio de aproximadamente 10 nm a 120 nm, en particular de aproximadamente 20 nm a 80 nm.
11. Óxido de plomo en polvo recubierto según la reivindicación 10, caracterizado porque la sílice finamente dividida es hidrófoba y/o hidrófila, en particular pirogénica.
- 35 12. Óxido de plomo en polvo recubierto según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque la cantidad de sílice finamente dividida, basada en el peso total de sulfato de plomo tetraabásico y sílice finamente dividida, es de aproximadamente 0,01 % en peso a 10 % en peso, en particular de aproximadamente 0,02 % en peso a 5 % en peso, más preferiblemente aproximadamente 0,05 % en peso a 5 % en peso.
- 40 13. Óxido de plomo en polvo recubierto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polvo de plomo rojo tiene un tamaño medio de partícula de 2 µm a 10 µm, en particular de 3 µm a 8 µm, el óxido de batería en polvo tiene un tamaño medio de partícula de 4 µm a 15 µm, en particular de 5 µm a 10 µm, el sulfato de plomo tetraabásico tiene un tamaño medio de partícula inferior a 3 µm, en particular inferior a 1,5 µm, en particular entre aproximadamente 0,2 µm a 0,9 µm, y/o la sílice finamente dividida tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 nm a 120 nm, en particular de aproximadamente 20 nm a 80 nm.
- 45 14. Óxido de plomo en polvo recubierto según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque 100 partes en peso de polvo de plomo rojo y/o polvo de óxido de plomo contienen de 2 a 20 partes en peso, en particular de 5 a 10 partes en peso, de composición de recubrimiento en forma de sulfato de plomo tetraabásico, en particular incluyendo sílice finamente dividida.
- 50 15. Procedimiento para la producción de un óxido de plomo en polvo revestido según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el plomo rojo en polvo y/o el óxido de batería en polvo, en particular el óxido de Barton, y una suspensión acuosa de una composición de recubrimiento prevista para este fin, que se basa en polvo de sulfato de plomo tetraabásico y sílice finamente dividida, se mezclan íntimamente bajo la acción de altas fuerzas de cizallamiento, lo que conduce a un aumento de la temperatura, siendo la temperatura elevada hasta aproximadamente 80 °C, preferiblemente hasta aproximadamente 90 °C y en particular hasta aproximadamente 100

°C, y durante la mezcla el contenido de agua en el óxido de plomo en polvo recubierto resultante, en particular mediante aplicación de vacío, es al menos del 3,5 % en peso, en particular menos del 3 % en peso..

16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el contenido de agua es del 1 % en peso a 2 % en peso, en particular del 1,3 % en peso al 1,8 % en peso.

5 17. Procedimiento según la reivindicación 15 o 16, caracterizado porque cuando se aumenta la temperatura, se supera una temperatura de al menos aproximadamente 60 °C, en particular aproximadamente 70 °C.

10 18. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizado porque 100 g de plomo rojo en polvo y/u óxido de batería en polvo contienen de 2 a 20 partes en peso, en particular de 5 a 10 partes en peso, de una composición de recubrimiento a base de sulfato de plomo tetrabásico en polvo y sílice en polvo, utilizándose una suspensión acuosa para recubrimiento que contiene aproximadamente 20 en peso % a 60 % en peso, en particular 40 % en peso a 50 % en peso, de la composición de recubrimiento.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque la composición de recubrimiento, que se basa en sulfato de plomo tetrabásico y sílice finamente dividida, contiene aproximadamente 0,01 % en peso a 10 % en peso, en particular aproximadamente 0,02 % en peso a 5 % en peso de sílice.

15 20. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 15 a 19, caracterizado porque el aporte de energía a través de las fuerzas de cizallamiento es de 350 kJ a 480 kJ, preferiblemente de 400 kJ a 430 kJ, en particular de 410 kJ a 420 kJ, por kg de sustrato.

20 21. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 15 a 20, caracterizado porque el polvo de plomo rojo tiene un tamaño medio de partícula de 2 µm a 10 µm, en particular de 3 µm a 8 µm, el óxido de batería en polvo tiene un tamaño medio de partícula de 4 µm a 15 µm, en particular de 5 µm a 10 µm, el sulfato de plomo tetrabásico tiene un tamaño medio de partícula inferior a 3 µm, en particular inferior a 1,5 µm, en particular entre aproximadamente 0,2 µm a 0,9 µm, y/o la sílice finamente dividida tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 nm a 120 nm, en particular de aproximadamente 20 nm a 80 nm.

25 22. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 15 a 21, caracterizado porque el vacío aplicado es de aproximadamente 400 mbar a 900 mbar, en particular de aproximadamente 600 mbar a 700 mbar.

23. Uso del óxido de plomo en polvo recubierto según al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 14 para la fabricación de pastas activas positivas para acumuladores de plomo a base de óxido de plomo en polvo recubierto con plomo rojo y para la fabricación de pastas activas positivas y negativas para acumuladores de plomo a base de óxido de batería, en particular óxido de Barton, a base de óxido de plomo en polvo recubierto.

30 24. Uso según la reivindicación 23, caracterizado porque el óxido de plomo en polvo recubierto se utiliza tanto para el llenado en húmedo como en seco de bolsas de tubos para baterías de plomo-ácido, pero también para otros materiales activos de baterías, que se distribuyen especialmente en rejillas de plomo u otros colectores de corriente planos.