

AÑO 1958

Expediente núm.



244187

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE INVENCION**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por **VEINTE** años, en España

a favor de

UNION CARBIDE CORPORATION,

de nacionalidad

norteamericana

domiciliado en 30 East Forty-second Street,

ciudad Nueva York, N.Y., E.U.A.

núm. XXXX

por:

MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE PILAS SECAS  
RECARGABLES"

Nº 9553

Agente Sr. ELZABURU



1167

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E        D E        I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 30 East Forty-second Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:  
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE PILAS SECAS RECARGABLES".

La presente invención se refiere en general a pilas secas recargables y más especialmente a pilas secas de las que utilizan un despolarizante de óxido en unión de un electrólito alcalino. La invención concierne de modo especial a una pila seca del carácter indicado, adaptada para ser eléctricamente recargada haciendo pasar a su través una corriente continua de una tensión o voltaje mayor que la fuerza electromotriz interna de la pila y en oposición con ésta.

Ya con anterioridad se han venido proponiendo y sugiriendo en abundancia métodos para recargar las pilas del tipo Le-

5  
10c



44 167

clanché. Hablando en términos rigurosos, estos intentos no han  
tenido éxito, principalmente porque la existencia de reaccio-  
nes irreversibles en el sistema de dióxido de manganeso, clo-  
ruro amónico y cinc presentaba problemas que no podían resol-  
ver. Entre tales problemas se encuentran la no descomposición  
al paso de la corriente de carga de ciertos precipitados produci-  
dos en la pila, y la desintegración del cátodo durante la descar-  
ga.

Se ha descubierto, conforme a la presente invención que  
es posible utilizar un sistema a base del empleo de un despola-  
rizante de óxido, un ánodo de cinc y un electrólito alcalino,  
en la construcción de una pila seca, la cual puede ser recargada  
muchas veces durante su vida sin que tenga lugar una aprecia-  
ble reducción de su elevada relación de capacidad a volumen.

La pila seca de la presente invención tiene una baja re-  
sistencia interna, que se mantiene durante toda la vida de la  
misma. Puede asimismo funcionar ventajosamente con una mezcla  
despolarizante barata, de un dióxido de manganeso de baja ca-  
lidad.

En los dibujos que se acompañan,

- la figura 1 representa una sección recta de la pila  
de la presente invención;

- la figura 2 es una sección recta de un separador uti-  
lizado en la pila de la fig. 1;

- las figuras 3, 4 y 5 son una gráficas que presentan  
ciertos datos de funcionamiento de la pila de la fig. 1; y

- la figura 6 es un alzado parcial lateral que represen-  
ta algunos detalles de una variante de la invención particular-  
mente adecuada para su empleo en condiciones duras de funcio-  
namiento.



244167

Conforme a la presente invención, una pila seca recar-  
gable comprende un recipiente metálico que sirve de terminal  
positivo de la misma, un cátodo en dicho recipiente, un sepa-  
rador elástico que separa el extremo inferior del cátodo con  
5 respecto al fondo del recipiente y normalmente define un espa-  
cio de dilatación o expansión entre el extremo inferior del  
cátodo y el fondo del recipiente, unas partículas anódicas  
finamente divididas mezcladas con un electrólito alcalino, un  
separador dispuesto entre las partículas anódicas y el cátodo,  
10 un colector de ánodo en contacto con las partículas anódicas,  
un separador elástico que descansa en la parte alta del cáto-  
do, un cierre para el recipiente, un espacio de expansión entre  
el separador elástico y el cierre, y unos medios de contacto  
que pasan a través del cierre y del separador elástico hacien-  
15 do contacto con el colector de ánodo.

Con referencia ahora a la fig. 1, se representa en ella  
una pila que comprende un recipiente 10 cilíndrico de acero  
que sirve de terminal positivo de la misma. Como se indica, es-  
te recipiente tiene un extremo abierto y un fondo enterizo  
20 con el mismo, estando dotado de una protuberancia 12 provis-  
ta de un respiradero de seguridad 14. En el interior del reci-  
piente ajusta ceñidamente un cátodo 16 cilíndrico moldeado,  
adherido con un cemento, separado del fondo de dicho recipien-  
te mediante un separador elástico 18 que se halla normalmente  
25 dispuesto de manera curvilínea, tal como se indica, con el  
fin de definir un espacio de expansión 20 para los productos  
secundarios de la reacción de la pila.

Estando en su sitio los elementos anteriormente descritos,  
la etapa siguiente en el montaje de la pila de la presente in-  
30 vención es la de introducir una bolsa separadora 22, preferible-



244167

mente consistente en tres capas de material, tal como más adelante se describe. El separador está cerrado por el fondo y puede estarlo también por la parte alta. Después se coloca un colector de ánodo 24 en forma de tela de cobre en el centro de la pila, y el espacio que queda a su alrededor se llena de cinc pulverizado 25 recubierto de carboximetil-celulosa. Entonces se vierte el electrólito alcalino sobre este polvo. En cuanto deja de aparecer líquido libre en la parte superior del polvo, la bolsa separadora se dobla sobre sí misma, sobre la parte superior del polvo. Entonces se coloca un separador circular elástico 26 en la pila, con su periferia externa descansando en la parte alta del cátodo y con su centro opriniendo hacia abajo la parte alta del colector de ánodo 24, de modo que define un espacio de dilatación o expansión 28 entre el separador y el disco plástico de cierre 30, el cual cierra herméticamente la pila por completo impidiendo el escape de oxígeno de la misma. El disco plástico de cierre y el separador 26 son atravesados por un alambre de cobre 32 que se halla en contacto con el colector de ánodo y va soldado en 33 a un terminal negativo de forma de placa 34 cogida en el disco 30. La pila adecuadamente cerrada al ser rebordeados los extremos del recipiente de acero sobre el disco de cierre 30, tal como se indica en 36 y 38.

En general el cátodo comprende:

- 100 gramos de dióxido de manganeso electrolítico.
- 25 20 gramos de grafito,
- 10 gramos de cemento Portland,
- 5 gramos de viruta fina o lana de acero, y
- 12 mililitros de solución 9 normal de hidróxido potásico.

La inclusión de la viruta fina de acero en estos cátodos es potestativa. Pueden utilizarse hasta 40 gramos de grafito con los 100 gramos de dióxido de manganeso. De modo semejante, en lugar del dióxido de manganeso electrolítico puede utilizarse un



24

mineral de baja calidad.

La capacidad del ánodo de la pila excede en un 50% de la del cátodo. La tela cilíndrica 24 de cobre amalgamado que sirve de colector de ánodo previene el empleo de cinc en el interior de la tela. De ese modo queda cinc pulverizado, sin alterar, como base para la recarga al cabo de muchísimos ciclos. Una fórmula típica para un ánodo adecuado para la pila de la invención es la que sigue:

- 10           150 gramos       de cinc en polvo (de malla 35 a 100, amalgamado al 4%)
- 5 gramos       de carboximetil-celulosa de sodio, de alta viscosidad.
- 75 mililitros de agua.

15           En la preparación del ánodo, dichos componentes se mezclan por completo, formando con ellos por extrusión delgadas láminas que se ponen a secar. El material seco es luego triturado hasta obtener un tamaño de partícula comprendido entre malla 10 y 20. Se agregan al material triturado unos 10 ml de solución 9 normal de hidróxido potásico hasta formar un gel. Es necesario, en la pila de la invención, que el ánodo sea introducido en la misma en forma de gel. Tal estado físico impide la emisión de pequeñas partículas de cinc. Esto se ha visto que es especialmente importante con cinc recargado que por lo general, tiene la apariencia de un fino polvo adherido a unas partículas de cinc mayores, salidas del primitivo material de cinc. Además, el gel reduce el transporte de ion cincato, así como la posibilidad de formación de cinc libre.

30           Como se indica en la fig. 2, el separador utilizado en la



14

24

pila de la invención consta preferiblemente de tres capas, y se asemeja a una bolsa. La capa intermedia puede ser una membrana semipermeable, tal como una membrana semipermeable no fibrosa hecha de acetato de celulosa. Preferiblemente, las dos capas pueden hacerse de "Vinyon", un copolímero de acrilonitrilo y cloruro de vinilo registrado con este nombre comercial. La excelente resistencia en estado húmedo, de las dos capas de Vinyon protege al material no fibroso, más bando, de la membrana, contra el deterioro mecánicamente producido, por ejemplo, por la viruta fina de acero, los contactos de alambre o las partículas afiladas de cinc.

Los datos de funcionamiento de la presente pila se expondrán a continuación señalando su comportamiento con respecto a intensidades de corriente de descarga fuertes y débiles. La fig. 4 representa el funcionamiento cíclico de una pila tamaño D, conforme a la invención, con fuertes corrientes de descarga. Para efectuar esta determinación, se fijó una intensidad de 0,5 amperios como corriente de descarga razonablemente fuerte para una pila de tamaño D, por ser extraído continuamente durante un periodo de seis horas. En comparación con la pila del presente invento, una pila Leclanché del mismo tamaño soportaría esta carga durante unas tres horas solamente con una variación de tensión mucho más amplia. La capacidad total de la pila de la invención a este régimen de descarga fué de 8 a 10 amperio-horas. Es, no obstante, ventajoso para la vida cíclica de una pila extraer solamente el 30% de su capacidad de régimen, y recargar después. Naturalmente, siempre se puede disponer de su capacidad total a costa de nueva recargabilidad. Una pila nueva tiene una capacidad total de unos 8 amperio-horas; en una pila que haya sido sometida 20 veces a ciclos de descarga y carga, queda un total de unos 4 a 5 amperio-horas a una



tensión de corte de 0,75 voltios.

Con referencia ahora a las curvas de la fig. 3, puede verse que durante los primeros cinco ciclos, se cargaron las pilas a un potencial de 1,70 voltios con circulación de corriente, y en los cinco ciclos siguientes se sacaron las pilas del cargador a 1,60 V. El resultado de ello fué obtener una menor tensión inicial, pero también una menor tensión final en la descarga. Las curvas indicadas representan los valores medios de cuatro pilas. Al cabo del décimo ciclo, la variación de resistencia de la pila quedaba entre 0,15 a 0,30 ohmios.

Si se deja la pila en carga una vez agotado su cátodo, el sobrante de zinc que aún queda entra en solución con desarrollo de hidrógeno en el cátodo. Este efecto comienza a una tensión de pila inferior a 0,4 voltios. Por esta razón se incorpora un respiradero o válvula de seguridad a las pilas.

La fig. 5 representa el funcionamiento cíclico de las pilas de la invención en régimen de trabajo ligero o carga en "flotación". En este tipo de prueba, las pilas se descargaron a una corriente de 0,2 amperios durante el tiempo indicado por las curvas de la gráfica. Empezando con un periodo de descarga de 16 horas, se reservó  $1/3$  de la capacidad inicial de la pila, a partir de lo cual se empezaron los ciclos de carga en "flotación". Al cabo de un total de 110 horas de servicio dando corriente se hizo una descarga final para determinar la capacidad que quedaba. El resultado pone de manifiesto que el procedimiento de carga en flotación mantenía las baterías en un estado de carga correspondiente a, aproximadamente, la mitad de la capacidad de la pila nueva. Unas experiencias de trabajo cíclico, comenzadas paralelamente con pilas nuevas,



terminaron aproximadamente al mismo nivel que el obtenido con las pilas descargadas inicialmente en 1/3 de su capacidad.

5 El rendimiento en amperio-horas de los ciclos de carga indicados en la fig. 2 (0,5 amperios de descarga durante 6 horas y 0,2 amperios de carga durante 6 horas) es bastante bueno apreciablemente superior al 80%.

10 Una investigación acerca de los desarrollos y resultados expuestos, puso de manifiesto que el sistema de pila examinado produce gas oxígeno en su cátodo y se mantiene demasiado tiempo al régimen de carga, y que ese oxígeno así engendrado puede oxidar el ánodo, si se le da acceso al mismo. Por medio de la disposición de la fig. 6, cualquier oxígeno producido por exceso de carga puede alcanzarse fácilmente  
15 un área de cinc en polvo suficientemente grande, evitándose o al menos reduciéndose cualquier formación de presión en el interior de la pila. Esto se logra introduciendo en el cilindro 24 colector de ánodo un cilindro 40 de esponja de polietileno, a la que se le comunican propiedades extremadas de repulsión del electrólito sumergiéndola en una solución al  
20 1% de parafina en eter de petróleo y secándola después al aire.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 9 de Octubre de 1.957, bajo el Núm. 689.083, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

30 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan



para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años con los siguientes:

5 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de pilas secas recargables que comprenden un recipiente metálico que sirve de terminal positivo de la misma, un cátodo en dicho recipiente, un separador elástico que separa el extremo inferior del cátodo con respecto al fondo del recipiente y normalmente define un espacio de dilatación o expansión entre el extremo inferior del cátodo y el fondo del recipiente, unas partículas anódicas finamente divididas mezcladas con un electrolito alcalino, un separador dispuesto entre las partículas anódicas y el cátodo, un colector de ánodo en contacto con las partículas anódicas, un separador elástico que descansa en la parte alta del cátodo, un cierre para el recipiente, 10 un espacio de expansión entre el separador elástico y el cierre, y unos medios de contacto que pasan a través del cierre y del separador elástico haciendo contacto con el colector de ánodo.

20 2.- Mejoras conforme a la reivindicación 1, según las cuales el recipiente está hecho de acero.

3.- Mejoras conforme a la reivindicación 1 ó 2, según las cuales el recipiente tiene una parte superior abierta y un fondo enterizo estando dotado de una protuberancia provista de un respiradero o válvula de seguridad.

25 4.- Mejoras conforme a la reivindicación 3, según las cuales la protuberancia sirve de medio de contacto.

5.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales, el cátodo está compuesto de grafito y dióxido de manganeso, y está adherido por medio de un cemento.

30



244167

6.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales el cátodo está compuesto de dióxido de manganeso, grafito, viruta fina o lana de acero e hidróxido potásico, y está adherido por medio de un cemento.

5 7.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales las partículas anódicas están en forma de gel.

10 8.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales las partículas anódicas son unas partículas de cinc recubiertas de carboximetil-celulosa.

9.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales el separador consta de tres capas, siendo la intermedia una membrana semipermeable, y las otras dos un copolímero de acrilonitrilo y cloruro de vinilo.

15 10.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales el colector de ánodo está compuesto de cobre.

20 11.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales el colector de ánodo es un cilindro de tela metálica.

12.- Mejoras conforme a la reivindicación 11, según las cuales el cilindro de tela contiene una esponja de polietileno que repele al electrólito.

25 13.- Mejoras introducidas en la fabricación de pilas secas recargables.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.



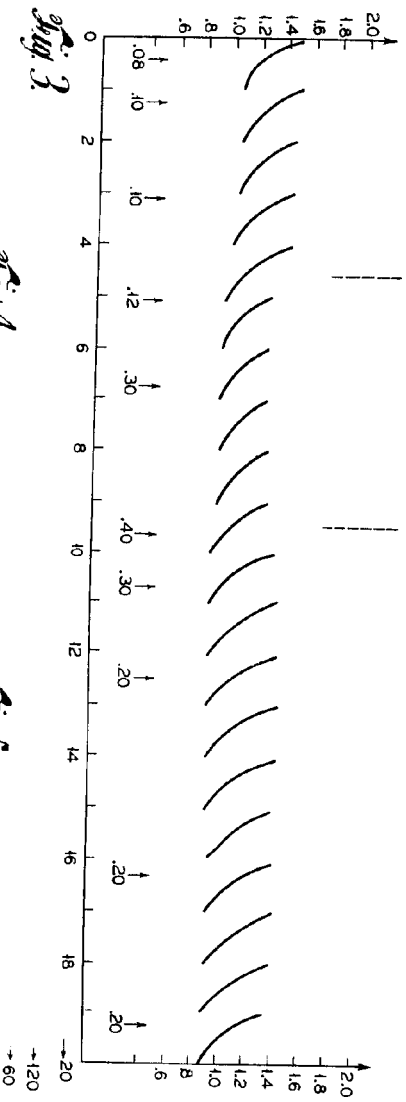
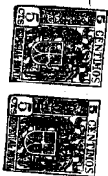
244167

La presente Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sólo cara.

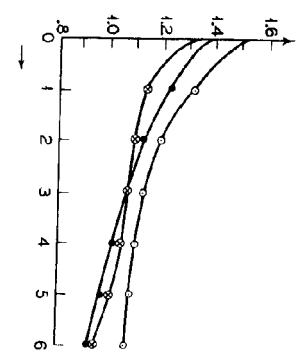
Madrid,

P. A.

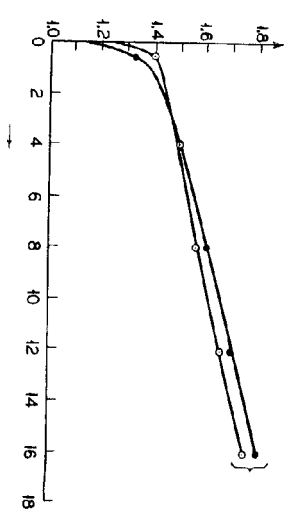
MCR//.



*Fig. 4.*



*Fig. 5.*



11

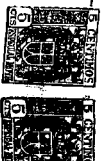


Fig. 1.

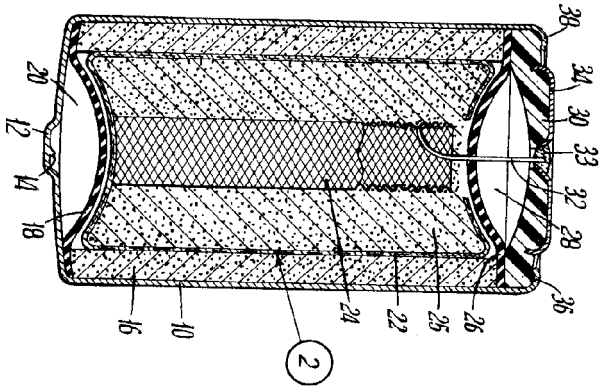
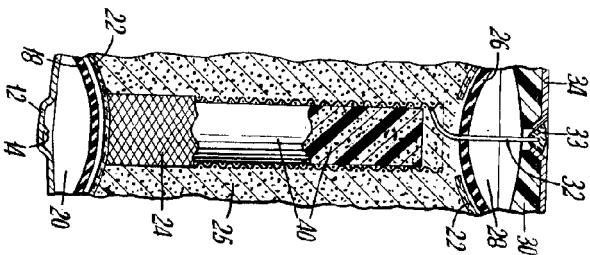


Fig. 2.



Fig. 6.



244167