

P-38.235

Pos-13736 Matsushita

353406

Memoria descriptiva



31 MAY 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA por 20 años

a nombre de MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD.

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

con domicilio en 1006, Oasa Kadoma, Kadoma-shi, Osaka, Japón

por: "UN DISPOSITIVO DE PILA SECA" (Clase Internacional
HO1m)



El presente invento se refiere a una pila seca con un separador mejorado que constituye un retenedor para el electrolito y mediante el cual están separadas entre sí una mezcla catódica y una caja de zinc que sirve como electrodo negativo. Más concretamente, el presente invento se refiere a una de tales pilas secas que comprende una caja de zinc que sirve como electrodo negativo, una mezcla catódica dispuesta en dicha caja de zinc, un separador interpuesto entre dicha caja de zinc y dicha mezcla catódica, y un electrolito retenido en dicho separador, estando compuesto dicho separador de un polvo en pasta y de un polvo de resina termoplástico que formará, al ser fundido por calor, una estructura reticular capaz de retener dicho polvo en pasta en ella, y siendo retenido dicho electrolito por dicho polvo en pasta gelatinizada dentro de dicha estructura reticular.

Hasta el presente se han usado varios métodos para la producción de pilas secas. Uno de esos métodos, que se ha usado para producir la llamada pila seca del tipo de pasta, comprende verter en una caja de zinc que constituye el electrodo negativo una suspensión de almidón natural en un electrolito consistente principalmente en cloruro amónico y cloruro de zinc, introducir en dicha caja de zinc una mezcla catódica que tiene la superficie de la misma recubierta con una película soluble en agua tal como de poli(alcohol vinílico) para llenar con ello el espacio que hay entre dicha caja de zinc y dicha mezcla catódica con dicho electrolito y gelatinizar el almidón con calor para fijar el electrolito en posición.



La pila seca producida por el método descrito, sin embargo, tiene como inconveniente que el separador que tiene fijo en el mismo el electrolito mediante el almidón gelatinizado es desplazado quedando excéntrico al eje de la caja de zinc al ser introducida la mezcla catódica, a menos que dicho separador tenga un espesor mayor que un cierto valor que es de 2 mm. en la actualidad, y como resultado se produce un cortocircuito interno en la pila o bien se acelera el consumo natural de la caja de zinc.

Si se aumenta el grosor del separador, es imposible hacer grande el diámetro de la mezcla catódica, y se limita por tanto la capacidad de la pila seca. Incluso aunque sea factible hacer grande el diámetro de la mezcla catódica y pequeño el grueso del separador, resulta difícil la operación de introducir la mezcla catódica en la caja de zinc. En efecto, ha sido inevitable que el borde inferior de la mezcla catódica se rompa por contacto con el borde superior de la caja de zinc y que el fragmento de mezcla catódica caiga en el separador, originando el cortocircuito interno antes mencionado.

Además, el recubrimiento de un material tal como el poli (alcohol vinílico), que se aplica sobre la superficie periférica de la mezcla catódica con el fin de evitar un cortocircuito interno originado por partículas finas conductoras de la electricidad que son llevadas en la superficie de la mezcla catódica y que flotan en la superficie del electrolito al ser introducida dicha mezcla catódica en el electrolito, ha sido causa frecuentemente de una mayor resistencia interna que disminuye la ca-



5 pacidad de la pila seca. Además, a fin de reducir las par-
 tículas finas conductoras eléctricas que flotan en el elec-
 trolito, ha sido esencial que el grueso del recubrimiento
 sea uniforme y, en consecuencia, se ha exigido un gran
 cuidado en el procedimiento de formar el recubrimiento y
 en el mantenimiento del aparato para llevar a la práctica
 tal procedimiento. Debido a tales inconvenientes, la de-
 tección de las pilas secas defectuosas, que ha supuesto
 la más importante limitación en la producción de pilas
 10 secas, se ha venido efectuando hasta el presente enveje-
 ciendo las pilas secas producidas, durante aproximadamente
 una a dos semanas, como preparación para una prueba de ten-
 sión, para esperar hasta comprobar la posible existencia
 de cortocircuito interno, en particular de los que puedan
 15 ser atribuidos al procedimiento de producción, y enviar
 luego a la operación sucesiva de acabado solamente aque-
 llas pilas secas que hayan pasado la prueba de tensión.

Tal método de inspección no solamente re-
 quiere espacio y mano de obra para el almacenamiento de
 20 las pilas secas gelatinizadas durante un período de una
 a dos semanas, sino que además complica el procedimiento
 de producción, ya que las operaciones anteriores a la gela-
 tinización del separador no pueden ser combinadas directa-
 mente con la operación de acabado, y por consiguiente se
 25 disminuye el rendimiento de la producción.

Además, para fijar el separador gelatini-
 zando el almidón natural en suspensión en el electrolito,
 se han empleado los dos métodos siguientes. Uno de ellos
 consiste en calentar la pila seca a una temperatura de
 30 aproximadamente 80°C durante un período de 2 a 3 minutos,



5 y otro consiste en aumentar la cantidad de cloruro de zinc en el electrolito, o en usar un almidón que previamente haya sido tratado de modo que pueda ser gelatinizado a la temperatura normal, con objeto de producir la gelatinización del almidón sin calentar la pila seca.

10 El primer método, en que el almidón es gelatinizado con calor, exige combinar una operación de enfriamiento con la operación de calentamiento para enfriar la pila seca después de calentar durante un período pre-

10 determinado, a fin de evitar una gelatinización excesiva del almidón, y tal operación de enfriamiento hace evidente más complicado el procedimiento de producción y exige además espacio para la operación de enfriamiento.

15 Por otra parte, el segundo método, en que el almidón es gelatinizado naturalmente sin calentar el mismo, es defectuoso por cuanto requiere un dispositivo de enfriamiento en gran escala para retardar la gelatinización del electrolito ya que de otro modo el almidón quedaría gelatinizado en 20 ó 30 minutos a temperatura nor-

20 mal con una viscosidad tan alta que haría inservible el electrolito. No obstante, incluso cuando el electrolito que contiene almidón se enfría por el dispositivo de enfriamiento a una temperatura de -5 a -15°C , es imposible retardar satisfactoriamente la gelatinización y el electrolito puede ser mantenido en un estado satisfactorio

25 de 2 a 3 horas como máximo.

30 Además, el método de gelatinizar el almidón con calor tiene todavía como grave inconveniente el de que la mezcla catódica se afloja o tiende a desecarse, con el consiguiente aumento de resistencia interna.



5 Esto ocurre con las pilas secas gelatinizadas naturalmente, es decir que la mezcla catódica se afloja o se aumenta la resistencia interna con el electrolito absorbido por ella durante un período de 15 a 23 minutos que se requiere para la gelatinización del almidón después de introducir la mezcla catódica en la caja de zinc.

10 Con objeto de obviar los anteriores inconvenientes, se ha propuesto la pila seca del tipo llamado de papel, en la cual se envuelve la mezcla catódica con papel de envolver antes de ser introducida en la caja de zinc que contiene electrolito preparándose dicho papel de envolver recubriendo una cara de un papel separador, tal como de un papel Kraft o de un papel de filtro, con un material de tipo de almidón, a saber, una pasta, y desecando el mismo.

15 Por consiguiente, en la pila seca del tipo de papel, el grueso del separador es la suma del grueso del papel Kraft o del papel de filtro y el grueso de la capa de pasta formada en una cara de dicho papel, y es de aproximadamente 0,5 a 1,0 mm., el cual es muy inferior al del separador en la pila seca del tipo de pasta. Además, debido a que la mezcla catódica está envuelta con papel de envolver, no hay peligro de que la misma se rompa por contacto directo con la caja de zinc durante la introducción de aquella en ésta, y la mezcla catódica y la caja de zinc pueden ser separadas entre sí de manera imperativa, con lo que pueden evitarse por completo fenómenos indeseables tales como el de cortocircuito interno. Además, por otra parte, puesto que el separador en este tipo de pila seca es de grueso sustancialmente inferior al de la



pila seca del tipo de pasta, es posible aumentar la cantidad de mezcla catódica a ser dispuesta en la caja de zinc y mejorar con ello las propiedades de carga de la pila. Además de lo anterior, con la pila seca del tipo descrito, el cortocircuito interno producido por las partículas finas conductoras de la electricidad que flotan en el electrolito, como el que se ha experimentado con la pila seca del tipo de pasta, puede evitarse debido a que la superficie de la mezcla catódica está envuelta con papel de envolver, y además no hay necesidad de cubrir la superficie periférica de la mezcla catódica con una película soluble en agua tal como de poli (alcohol vinílico), de modo que puede evitarse el aumento de resistencia interna.

En la pila seca del tipo de papel, el papel de envolver, tal como papel Kraft o papel de filtro, sirve solamente como separador y, por consiguiente, se desea que el grueso de papel sea el mínimo posible para evitar el aumento de resistencia interna.

En la práctica, sin embargo, el grueso de papel de envolver no puede hacerse menor de 0,15 mm desde el punto de vista de su resistencia, pues el uso de un papel excesivamente delgado daría por resultado la ruptura durante la operación de recubrimiento con pasta, o la formación de arrugas durante la operación de desecado, y por tanto el papel ha seguido siendo causa de aumento de la resistencia interna.

Por otra parte, en el caso de la pila seca del tipo de papel, las operaciones de cortar el papel de envolver cubierto de pasta a un tamaño predeterminado y



curvar dicho papel a una forma cilíndrica, son necesarias para facilitar la envoltura de la mezcla catódica con el mismo, y es posible que el material de pasta se desprenda parcialmente del papel separador durante esas operaciones. Como resultado, el papel deja de cumplir su función como material de retención del electrolito, originándose corrosión local de la caja de zinc. Adicionalmente, este método requiere la operación de envolver la mezcla catódica con el papel, lo cual complica más el procedimiento. Por consiguiente, el método no es conveniente para la producción en serie.

En estas circunstancias se ha propuesto la pila seca del tipo llamado de película, que supone otra mejora de la pila seca del tipo de pasta. La pila seca del tipo de película es del tipo en que se usa una película permeable a los iones, por ejemplo, de acetil celulosa, o una película de derivado de celulosa soluble en agua esponjable por el agua, tal como de metil celulosa o carboximetil celulosa, formada sobre la superficie interior de la caja de zinc, como separador para retener el electrolito en ella. Con esta pila seca, puesto que la película se forma sobre la superficie interior de la caja de zinc que sirve como electrodo negativo, la mezcla catódica puede ser introducida en la caja de zinc sin hacer contacto directamente con dicha caja de zinc y por consiguiente no podrá producirse en absoluto cortocircuito interno. Además, reduciendo el grueso de la película que sirve como separador, puede aumentarse la cantidad de la mezcla catódica en la caja de zinc, y puede mejorarse el rendimiento de producción ya que no hay ne-



cesidad de envolver la mezcla catódica con papel de envolver como en la pila seca del tipo de papel. Por otra parte, sin embargo, es esencial formar la película sobre la superficie interior de la caja de zinc con un grueso uniforme, y para este fin es absolutamente necesario preparar una solución de material permeable a los iones, tal como de acetil celulosa o de un derivado de celulosa, tal como metil celulosa o carboximetil celulosa, con una viscosidad considerablemente baja, y aplicarlo uniformemente.

No obstante, la caja de zinc no absorbe tal solución en absoluto, y aplicando el recubrimiento de la solución de una sola vez no se obtiene una película de un grueso sustancial que produzca un efecto suficiente de separación y que no se rompa durante la introducción de la mezcla catódica. En vista de esto, debe aplicarse el recubrimiento de solución repetidamente 2 ó 3 veces. No obstante, la formación de una película uniforme por recubrimiento repetido de la solución sobre la superficie interior de la caja de zinc es en la práctica sumamente difícil, ya que como la caja de zinc no absorbe la solución como anteriormente se ha descrito, la solución fluye sobre la superficie de la caja de zinc y tal flujo de la solución es tanto más acusado cuanto más se aumenta el número de operaciones de recubrimiento, dando por resultado un grueso desigual de la película formada que, a su vez, acelerará el consumo natural de la caja de zinc.

Además, la película formada en la superficie interior de la caja de zinc debe ser desecada a una



temperatura de 50 a 70°C durante un período de aproximada-
mente 3 a 6 horas antes de ser introducida la mezcla catódica en la caja, de modo que se obtenga suficiente resistencia mecánica en dicha película, puesto que si se introduce la mezcla catódica en la caja inmediatamente después de la formación de la película, la mezcla catódica rompe la película al hacer contacto con ella y, por consiguiente, resultará un corto circuito interno. Puesto que se requiere un largo período de tiempo para las operaciones de recubrir con la solución que forma película y desecar la película resultante, la película seca de este tipo no puede ser producida sobre una base de continuidad.

Todavía, por otra parte, cuando se usa como material para formar la película una pasta soluble en agua que se esponja por la acción del agua, tal como de metil celulosa o de carboximetil celulosa, se produce la hidrólisis del material de la pasta durante la descarga de la pila seca debido a una disminución del pH del separador que retiene el electrolito o de un aumento en la concentración del cloruro de zinc, y el agua resultante es absorbida por la mezcla catódica. Por consiguiente, el separador no cumple su función principal como separador, y se produce un cortocircuito interno en el curso de la descarga.

Por otra parte, cuando se usa para la formación de una película un material permeable a los iones tal como de acetil celulosa, que es insoluble en agua y en electrolito, la película retiene deficientemente el electrolito, y no es absorbida el agua que resulta de la reacción de descarga, de modo que aumenta la resis-



tencia interna de la pila y se pierden en particular propiedades de descarga de la pila después de almacenamiento.

Un objeto del presente invento es proporcionar una pila seca de excelente capacidad de trabajo en que un separador está formado de un polvo derivado de la celulosa, de un polvo en pasta sintético, de polvo de almidón tratado, de polvo de almidón natural, o de polvo de caucho natural o de una mezcla de los mismos, con adición de polvo de resina termoplástica.

Otro objeto del presente invento es proporcionar una pila seca que tiene buenas propiedades de almacenamiento y buenas propiedades de descarga, en que se aumenta la cantidad de mezcla catódica mediante el uso de un separador entre la mezcla catódica y una caja de zinc que sirve como el electrodo negativo, cuyo separador es delgado y de excelente efecto de separación.

Todavía otro objeto del presente invento es proporcionar una pila seca que puede ser producida a escala industrial, y que está adaptada para la producción en serie y es barata.

Otras características y ventajas del presente invento se pondrán de manifiesto de la descripción detallada que sigue, considerada juntamente con los dibujos que se acompañan, en los cuales:

La fig. 1 es una vista lateral, con una mitad representada en corte, de una pila seca de acuerdo con el presente invento;

La fig. 2 es una vista en corte transversal, fragmentaria, ampliada, de una parte de la caja de zinc de la pila seca representada en la fig. 1;



La fig. 3 es una vista frontal de la parte representada en la fig. 2;

5 La fig. 4 es un gráfico que ilustra las relaciones entre el grueso de una película separadora y el tiempo de calentamiento;

La fig. 5 es un gráfico que ilustra las curvas de descarga intermitentes de la pila seca de este invento y de la pila seca del tipo llamado de pasta; y

10 La fig. 6 es un gráfico que ilustra las relaciones entre la absorción de líquido y el tiempo, para la pila seca del invento y para la pila seca del tipo llamado de película.

En una realización preferida del presente invento, el separador está formado de una mezcla de
15 un material de pasta consistente en un polvo de derivado de celulosa, tal como de metil celulosa o de carboximetil celulosa, y de un polvo de resina termoplástica, tal como polvo de polietileno, polvo de copolímero de polietileno y poli (acetato de vinilo) o polvo de poli (acetato
20 de vinilo) que tiene un punto de fusión de 90 a 180°C y un tamaño comprendido entre los tamices de 177 micras a 41 micras de abertura de malla. El polvo mezclado es unido por fusión a la superficie interior de una caja de zinc de modo que forma parte integrante de la misma,
25 llenando dicha caja de zinc con dicho polvo mezcla y calentando la caja de zinc hasta una temperatura superior a la del punto de fusión antes citado de la resina termoplástica, con lo que se forma una estructura reticular de resina termoplástica con el polvo en pasta retenido en ella.

30

La metil celulosa o la carboximetil ce-



lulosa es un material de pasta que se disuelve o se esponja por absorción de agua, sin ser calentado. El polvo de polietileno, de copolímero de polietileno y poli(acetato de vinilo) o de poli(acetato de vinilo) es insoluble en agua o en electrolito y es estable químicamente. Esa resina termoplástica se mezcla de preferencia con el polvo en pasta en una cantidad de 50 a 80 partes por cada 50 a 20 partes de esta última, a la vista del hecho de que una cantidad mayor de la especificada dará por resultado una elevada resistencia interna del separador, mientras que una cantidad menor de la especificada dará por resultado una cantidad insuficiente del polvo en pasta retenido por dicho separador. La mezcla del polvo en pasta y del polvo de resina termoplástica puede ser unida a la superficie interior de la caja de zinc calentando previamente la caja de zinc a una temperatura superior al punto de fusión de dicho polvo de resina termoplástica, por ejemplo, a una temperatura superior a 180°C, llenando la caja de zinc con dicho polvo mezclado y reteniendo el mismo en ella de dos a tres segundos y eliminando luego el exceso de polvo mezclado desde dicha caja de zinc, o bien, alternativamente, llenando la caja de zinc con el polvo mezclado, calentando la caja de zinc a una temperatura de 90 a 180°C durante 5 a 15 segundos y eliminando luego de dicha caja de zinc el exceso de polvo que no se haya unido a la superficie interior de la caja de zinc.

Por contacto con la superficie interior caliente de la caja de zinc, el polvo de resina termoplástica en el polvo mezclado es reblandecido y las partículas individuales de dicha resina son unidas por fusión

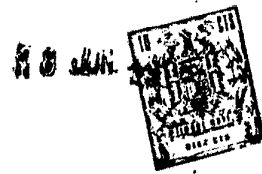


entre sí formando una estructura reticular. Simultáneamente, esas partículas son unidas a la superficie interior de la caja de zinc en las caras que están en contacto con dicha superficie de la caja de zinc. El polvo en pasta y las partículas no fundidas del polvo de resina termoplástica son retenidos en la estructura reticular así formada, con lo que se produce un separador. Inmediatamente después de unido el polvo mezclado a la superficie interior de la caja de zinc, el polvo mezclado es laminado bajo presión o calentado de nuevo, con objeto de eliminar los poros y producir con ello un separador delgado de un grueso uniforme.

La laminación del polvo mezclado, unido a la superficie interior de la caja de zinc, bajo presión o recalentando el mismo, hace temer que dicho polvo forme una película o que las mallas de la estructura reticular sean reducidas a un tamaño excesivamente pequeño, perdiendo con ello el separador final propiedades de absorción y de retención del electrolito. Tal temor puede eliminarse por completo añadiendo al polvo mezclado del 10 % al 20 % de polvo de pulpa de tamaño comprendido entre los de las aberturas de los tamices de 177 micras y 105 micras de abertura de malla con buenas propiedades de absorción de líquidos, como material de retención del electrolito. Además del polvo de pulpa, puede también usarse como material de retención de electrolito un almidón tratado en polvo, tal como almidón reticulante, o un polvo de almidón natural, tal como fécula de maiz, harina de trigo o arroz glutinoso.

Aunque el separador puede ser formado sobre la superficie interior de la caja de zinc usando una resi

8-6-68



na termoplástica que tenga un punto de fusión superior a 150°C, el punto de fusión de la resina termoplástica usada no debe ser de preferencia superior a 150°C para así evitar el deterioro del polvo en pasta. La caja de zinc que sirve como el electrodo negativo puede ser calentada en un desecador por calentamiento, o similar, o mediante un acero que se pone en contacto con la superficie exterior de la caja de zinc. Cuando la caja de zinc es moldeada a partir de nódulos de zinc por moldeo por impacto, la temperatura de la caja de zinc moldeada disminuye desde la temperatura de moldeo de 220°C a 260°C hasta una temperatura de 140° a 150°C unos 15 a 25 segundos después de moldear, de modo que también puede ser usado ese calor residual en la caja de zinc moldeada.

Con objeto de fijar el polvo mezclado uniformemente sobre la superficie interior de la caja de zinc, es esencial efectuar el vertido y la extracción del polvo mezclado a o desde la caja de zinc suavemente, como también comunicar una buena fluidez al polvo mezclado. Para este fin, es recomendable añadir al polvo mezclado, entre aproximadamente el 0,1 % y el 3 % de un polvo de dióxido de silicio fino que tiene un tamaño de partículas de 5 a 50 milimicras. Mediante la adición de tal polvo de dióxido de silicio, es posible mejorar la fluidez del polvo mezclado, para efectuar la operación de verter y extraer el polvo mezclado a y desde la caja de zinc suavemente y para unir con ello el polvo mezclado uniformemente sobre la superficie interior de dicha caja de zinc. Además, de la adición de polvo de dióxido de silicio, puede también obtenerse una capa uniforme de polvo



mezclado sobre la superficie interior de la caja de zinc usando una resina termoplástica, por ejemplo de polietileno, de copolímero de polietileno y poli(acetato de vinilo), o de poli(acetato de vinilo) en forma de una fibra corta, de preferencia de una fibra corta de 0,1 a 0,5 mm de longitud, con lo que puede fijarse el polvo mezclado sobre la superficie interior de la caja de zinc uníór memente.

Como se ha descrito anteriormente, la formación de poros en el separador final formado sobre la superficie interior de la caja de zinc puede evitarse laminando bajo presión o recalentando el polvo mezclado fijado a dicha superficie. Alternativamente, puede añadirse polietilenglicol al polvo mezclado, de modo que cuando se forma la estructura reticular sobre la superficie interior de la caja de zinc con el polvo de resina sintética fijado a ella y calentado, el polvo en pasta y el polvo de resina sintética no fundido, retenido en las mallas de dicha estructura reticular, puede ser recubierto con dicho polietilenglicol, con lo que los espacios que hay entre las partículas de polvo son llenados con dicho polietilenglicol. El polietilenglicol usado para este fin tiene de preferencia un peso molecular de 4.000 a 6.000, y un punto de fusión de 50 a 65°C, y se usa en una cantidad del 5 % al 20 % con respecto a la cantidad de polvo mezclado. Si la cantidad de polietilenglicol añadido es demasiado pequeña, los espacios que hay entre las partículas no pueden ser llenados lo suficiente, mientras que si la cantidad es demasiado grande, la cantidad relativa de polvo en pasta disminuirá y no puede obtenerse un efecto satisfactorio de separación en el separador resultante. Además



de por los medios anteriormente descritos, pueden eliminarse los poros en el separador esponjando el separador, formado sobre la superficie interior de la caja de zinc, con agua o con electrolito, para así cerrar los espacios que hay entre las partículas de polvo con las partículas de pasta esponjada, y desecando luego el separador para producir una película, o bien añadiendo un activador de superficie al polvo mezclado para acelerar la disolución o el esponjamiento del polvo en pasta. Por uno u otro método, las partículas de polvo en pasta quedan fuertemente unidas en las mallas de la estructura reticular formada sobre la superficie interior de la caja de zinc con el polvo de resina termoplástica, y no se desprenderán fácilmente desde ellas.

La mezcla catódica a ser introducida en la caja de zinc, con el polvo mezclado fijado a la superficie interior de la misma, está compuesta principalmente de dióxido de manganeso, negro de acetileno, grafito y cloruro amónico, y está moldeada en forma de columna con una varilla de carbón empotrada centradamente en la misma, sirviendo dicha varilla de carbón como electrodo positivo. Alternativamente, la mezcla catódica puede ser previamente humidificada excesivamente y ser provista en forma de columna sin varilla de carbón empotrada en la misma. Para producir una pila seca usando una mezcla catódica que tenga una varilla de carbón empotrada en el centro de la misma, el electrolito compuesto de cloruro amónico, cloruro de zinc y agua es vertido en una caja de zinc que tiene un separador formado sobre la superficie interior de la misma fijando a ella el polvo mezclado, y



Además del alginato de zinc, puede usarse también una película de acetil celulosa como película permeable a los iones.

5 Se describirá una realización del presente invento con referencia a los dibujos que se acompañan.

Con referencia a la Fig. 1, una caja de zinc 1 que constituye el electrodo negativo tiene un separador 2 formado en la superficie interior de la misma. El separador 2 se forma mezclando 30 partes de metil celu-
10 losa, 20 partes de poli (alcohol vinílico), 10 partes de polvo de pulpa y 40 partes de copolímero de polietileno y poli (acetato de vinilo) como resina termoplástica, añadién-
dose a la mezcla 0,1% de polvo de dióxido de silicio, llenando con la mezcla resultante la caja de zinc que previa-
15 mente ha sido calentada en un desecador por calentamiento a una temperatura de 110 °C durante 10 minutos, manteniéndose la mezcla en dicha caja de zinc de 2 a 3 segundos y eliminándose inmediatamente el exceso de mezcla desde dicha caja de zinc.

20 El polvo de pulpa se usa con el fin de mejorar las propiedades de absorción y retención de líquido del separador 2, mientras que el polvo de dióxido de silicio se usa, como se ha explicado anteriormente, para mejorar la fluidez del polvo mezclado y para fijar con ello
25 uniformemente el polvo mezclado sobre la superficie interior de la caja de zinc 1. Una mezcla catódica 3 está compuesta principalmente de dióxido de manganeso, negro de acetileno y cloruro amónico, y está moldeada en forma de columna con una varilla de carbón 4 empotrada centradamente en la misma
30 antes de la introducción en la caja de zinc. La superficie



de la mezcla catódica está recubierta con una película de alginato sódico 5. Esa mezcla catódica 3 es introducida en la caja de zinc 1 después de verter en dicha caja de zinc un electrolito compuesto de cloruro amónico, cloruro de zinc y agua. El número de referencia 6 designa una placa inferior situada en el fondo de la caja de zinc 1, el número 7 designa un papel en forma de pestaña y el número 8 designa un compuesto de obturación consistente, por ejemplo, en brea, y vertido sobre la parte superior del papel 7 de pestaña en estado fundido. Al verter el compuesto de obturación 8, la parte del separador que está situada por encima del papel 7 de pestaña es puesta en contacto con el compuesto de obturación fundido, de modo que el polvo de resina sintética que hay en el separador es completamente fundido por el calor de dicho compuesto para producir un contacto íntimo entre dicho compuesto y la superficie interior de la caja de zinc 1, obturando el interior de la caja de zinc herméticamente al aire. Esto evitará que el contenido de agua de la mezcla catódica 3 disminuya y, en consecuencia, es posible superar el inconveniente de que aumente la resistencia interna y disminuya la conductividad de electrones debido a la desecación de la mezcla catódica durante el almacenamiento o la operación de descarga.

En el extremo superior de la varilla de carbón 4 hay provista una tapa 9 de terminal de electrodo positivo. Entre una pestaña 11 de la tapa 9 de terminal de electrodo positivo y una placa de obturación metálica 12 hay interpuesto un anillo aislante 10. El extremo inferior de la caja de zinc 1 descansa sobre una placa 13 terminal



de electrodo negativo. La superficie exterior de la caja
de zinc 1 está cubierta por un cilindro 14 de papel Kraft,
el cual tiene los bordes superior e inferior del mismo so-
lapando al resalto del compuesto de obturación 8 y a la
5 parte de borde periférico de la placa 13 terminal de elec-
trodo negativo, respectivamente, El cilindro 14 de papel
Kraft está además rodeado por una envuelta exterior metá-
lica 15.

Con referencia a las figs. 2 y 3, el
10 número de referencia 16 designa las partículas de copolíme-
ro de polietileno y poli (acetato de vinilo) fundidas por
calor, el número 17 designa las partículas de resina sin
fundir y el número 18 designa las partículas de metil ce-
lulosa. Como se vé claramente en la fig. 3, las partículas
15 18 de metil celulosa y las partículas 17 de resina sin fun-
dir están retenidas entre las mallas de una estructura
reticular formada de partículas 16 de resina fundida.

La pila seca producida de la manera descrita,
es ventajosa por cuanto puede formarse el separador en un
20 período de tiempo muy breve mediante la simple operación
de calentar la caja de zinc y fijar el polvo mezclado de
la resina termoplástica y de la pasta a la superficie in-
terior de dicha caja de zinc. Es decir que la pila seca de
acuerdo con el presente invento no exige las operaciones de
25 ajustar la viscosidad de un electrolito en el cual hay al-
midón en suspensión, calentar el electrolito para gelatini-
zar dicho almidón y enfriar el electrolito calentado, ni
dispositivos para llevar a cabo esas operaciones, los cua-
les se requieren en la producción de las pilas secas del
30 tipo llamado de pasta.



La pila seca de este invento tiene además la ventaja, sobre la pila seca del tipo llamado de papel, de que pueden eliminarse por completo una serie de operaciones que incluyen cortar un separador consistente en
5 papel de Kraft o en papel de filtro que tiene una cara cubierta de un electrolito, a un tamaño predeterminado, conformar dicho papel a una forma cilíndrica y envolver con dicho papel cilíndrico una mezcla catódica, como se requiere en el procedimiento de producción de las citadas pilas
10 del tipo de papel.

La pila seca del presente invento tiene además ventajas sobre la pila seca del tipo llamado de película, dado que en la producción de las primeras, pueden omitirse las operaciones de ajustar la viscosidad de
15 una solución de pasta, aplicar la solución de pasta sobre la superficie interior de una caja de zinc repetidamente y desecar la capa resultante del material de pasta, como se requieren en la producción de las últimas.

Por consiguiente, la pila seca de este invento puede ser producida por un procedimiento más sencillo y, por lo tanto, con mayor rendimiento que cualquiera de las usuales, y es apta para producción en serie.
20

Es también de hacer notar que de acuerdo con la pila seca de este invento, la cantidad del polvo mezclado que forma el separador para ser fijado a la superficie interior de la caja de zinc puede ser ajustada a voluntad a un grueso de 0,2 mm. o mayor, variando la temperatura a la cual se calienta la caja de zinc y el tiempo de retención del polvo mezclado en la caja de zinc.
25
30 Las relaciones entre la temperatura de la caja de zinc y el tiempo de retención del polvo mezclado se han repre-



5 presentado en la fig. 4. Esas relaciones se obtuvieron calentando la caja de zinc después de llenarla con el polvo mezclado, el cual está compuesto de 50 partes de partículas de polietileno de un peso molecular de 20.000 y un tamaño de partículas equivalente al de una abertura de 105 micras de un tamiz, y 50 partes de partículas de metil celulosa de un tamaño de partículas equivalente al de una abertura de 149 micras de un tamiz. En el gráfico de la fig. 4, la curva A representa la relación cuando la caja de zinc fué calentada a 160°C, la curva B representa la relación cuando la caja de zinc fué calentada a 140°C, y la curva C representa la relación cuando la caja de zinc fué calentada a 120°C.

15 Por consiguiente, incluso cuando se hace grande el diámetro de la mezcla catódica para aumentar la cantidad de la misma, disminuyendo el grueso del separador hasta ser de 0,2 a 0,3 mm., la superficie interior de la caja de zinc es cubierta por completo con el separador. Además, puesto que el separador tiene un efecto de separación suficiente con las partículas de resina termoplástica unidas por fusión a la superficie interior de la caja de zinc formando una estructura reticular, puede evitarse suficientemente el contacto directo entre la mezcla catódica y la caja de zinc durante la introducción de aquella en ésta, y mejorarse con ello las propiedades de almacenamiento de la pila seca. Además, de acuerdo con el presente invento, puede evitarse por completo el cortocircuito interno originado por contacto de partículas finas conductores de la electricidad, llevadas en la superficie de la mezcla catódica y que flotan en el



electrolito, con la caja de zinc, de modo que no hay necesidad de formar una película soluble en agua sobre la superficie de la mezcla catódica con el fin de evitar que tales partículas finas conductoras de la electricidad floten en el electrolito. Por consiguiente, es posible evitar un aumento de resistencia interna. Esto, más la gran cantidad de mezcla catódica, permiten mejorar espectacularmente la capacidad de descarga de la pila seca.

Luego se moldea una mezcla de 50 partes de dióxido de manganeso, 5 partes de negro de acetileno, 5 partes de grafito, 3 partes de cloruro de zinc, 17 partes de cloruro amónico y 20 partes de agua para formar una mezcla catódica en forma de columna de un diámetro de 28,0 mm., una altura de 42,0 mm. y un peso neto de 48 gramos. Por otra parte, se llena la caja de zinc con una mezcla de 30 partes de polvo de metil celulosa, 20 partes de polvo de poli (alcohol vinílico), 10 partes de polvo en pasta y 40 partes de polvo de copolímero de polietileno y poli (acetato de vinilo), y se calienta a 150°C. durante 10 segundos. Después de sacar el exceso de polvo mezclado, se calienta de nuevo la caja de zinc a 150°C durante 10 segundos y luego se lamina la capa de polvo mezclado, sobre la superficie interior de la caja de zinc, para formar un separador de 0,3 mm. de grueso. Se vierten en la caja de zinc 2,7 cm³ de electrolito compuesto de 15 partes de cloruro amónico, 15 partes de cloruro de zinc y 70 partes de agua, y luego se introduce la mezcla catódica antes citada en la caja de zinc, con lo que se produce una pila seca del tipo UM-1. La pila seca de este invento pro-

12-6-68



ducida de la manera descrita y la pila seca del tipo
llamado de pasta, que es del mismo tamaño que la prime-
ra, pero en que la capa de pasta es gruesa y, en conse-
cuencia, el diámetro de la mezcla catódica es aproxima-
5 damente un 10 % menor que el de la primera, fueron co-
nectadas a una resistencia de 4 ohmios y descargadas a
20°C durante 30 minutos por día y durante 6 días por
semana, hasta que las tensiones disminuyeron a 0,85 vol-
tios. Las relaciones entre el tiempo de descarga acumu-
10 lado y la tensión, en las respectivas pilas secas, se
han representado en la fig. 5. En la fig. 5, la curva D
representa una curva de descarga de la pila seca del
invento, y la curva E representa una curva de descarga
de la pila seca del tipo de pasta. Se verá de las ca-
15 racterísticas representadas en la fig. 5 que la pila
seca de acuerdo con este invento es superior con mucho
a la pila seca usual, por lo que respecta a la capacidad
de descarga.

En la pila seca de este invento, el polvo
20 en pasta no será hidrolizado excesivamente, y se impide
eficazmente la transferencia de material de pasta inclu-
so cuando se disminuye el pH o se aumenta la cantidad
de cloruro de zinc durante la descarga, debido al hecho
de que la resina termoplástica está fijada a la super-
35 ficie interior de la caja de zinc formando una estructu-
ra reticular, y el polvo en pasta está sujeto rigida-
mente en las mallas de dichas estructura reticular. In-
cluso si el material de pasta se hidroliza por comple-
to, el flujo del material de pasta al lado de la mezcla
catódica puede ser evitado por completo formando una
30



película permeable a los iones, tal como una película de alginato de zinc, sobre la superficie de dicha mezcla catódica. Además, puesto que el separador está compuesto de las partículas de resina termoplástica que están unidas por fusión entre sí para formar una estructura reticular, y está interpuesto entre la mezcla catódica y la caja de zinc para evitar el contacto directo entre ellas, puede evitarse suficientemente un cortocircuito interno y puede obtenerse una característica de descarga estable.

El separador para retener el electrolito en el mismo comprende como ingrediente absorbente de líquido y retenedor de electrolito polvo de pulpa o polvo de fécula de maíz como parte del material de pasta, de modo que el electrolito es absorbido en el separador rápidamente en una gran cantidad y, en consecuencia, puede evitarse el aumento de resistencia interna como resultado del desprendimiento de la mezcla catódica al verter el electrolito. Así, pueden mejorarse las propiedades de descarga de la pila seca.

Las relaciones entre el tiempo y la cantidad de absorción de líquido por el separador de la pila seca del invento y por un separador usual, formado recubriendo por tres veces con una solución de acetilcelulosa al 5 % en acetona la superficie interior de una caja de zinc, se han representado en la fig. 6. En la figura, la curva F es la curva de absorción de líquido del separador de la pila seca del invento, y la curva G es la del separador usual. Esas curvas se obtuvieron formando los respectivos separadores en cajas de zinc del tamaño correspondiente al tipo UM-1, vertiendo una cantidad predeterminada de electrolito en la respectiva caja de zinc y pesando el electrolito no



absorbido para cada unidad de tiempo. De los resultados representados en la fig. 6, se verá claramente que el separador de acuerdo con este invento absorbe el electrolito más rápidamente y en mayor cantidad que el separador usual que comprende acetilcelulosa.

Además del método anteriormente descrito, el separador de la pila seca del invento puede también obtenerse mezclando 30 partes de metilcelulosa, 20 partes de poli (alcohol vinílico), 10 partes de polvo de pulpa y 40 partes de polvo de copolímero de polietileno y poli (acetato de vinilo) como polvo de resina termoplástica; aplicando la mezcla resultante sobre una banda plana en un grueso predeterminado, por ejemplo de aproximadamente 1 mm.; haciendo pasar dicha banda a través de un horno de calentamiento a una temperatura de 150 a 180°C, con lo que las partículas de resina termoplástica en el polvo mezclado son unidas entre sí por fusión formando una estructura reticular, con las mallas de la misma llenas de las partículas de pasta; comprimiendo la capa sobre la banda hasta un grueso deseado (de 0,3 a 0,5 mm.) por medio de un rodillo, para obtener una hoja compuesta del polvo en pasta y la estructura reticular de resina; y envolviendo la mezcla catódica con dicha hoja antes de la introducción de dicha mezcla catódica en la caja de zinc, o fijando dicha hoja a la superficie interior de la caja de zinc usando un rodillo de calentamiento.

Alternativamente, el polvo mezclado puede ser moldeado en una forma cilíndrica a una temperatura de 150 a 180°C por moldeo por inyección, de modo que la mezcla catódica, pueda ser ajustada en dicho separador cilíndri-



drico. En este caso, la mezcla catódica puede, o no, tener la varilla de carbón empotrada centradamente en la misma. La unión entre el separador y la superficie interior de la caja de zinc puede además mejorarse añadiendo
5 polvo de caucho sintético, tal como de caucho butílico, al polvo de resina.

Como se ha descrito en lo que antecede, de acuerdo con el presente invento, el separador entre la caja de zinc y la mezcla catódica se forma de una mezcla de
10 un polvo en pasta y de un polvo de resina termoplástica, y por consiguiente puede producirse en grandes cantidades, a escala industrial, una pila seca que es sumamente eficaz y de excelentes propiedades de almacenamiento y de descarga.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón el día 6 de Mayo de 1967, bajo los Nos. 29291/67, 29.294/67 y 29.295/67 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30

1.- Un dispositivo de pila seca que comprende una caja de zinc que sirve como electrodo negativo, una mezcla catódica dispuesta en dicha caja de zinc, un separador interpuesto entre dicha caja de zinc y dicha mezcla catódica y un electrolito retenido por dicho separador, es



tando compuesto dicho separador de un polvo en pasta y de un polvo de resuba termoplástica, estando las partículas de dicho polvo de resina termoplástica unidas entre sí por fusión para formar una estructura reticular adaptada para retener dicho polvo en pasta en ella, y estando dicho polvo en pasta gelatinizado para retener dicho electrolito.

2.- Un dispositivo según la reivindicación 1, en que dicho polvo en pasta consiste en al menos uno de entre: polvo de derivado de celulosa, polvo de pasta sintética, polvo de almidón tratado y polvo de caucho natural.

3.- Un dispositivo según la reivindicación 1, en que dicho polvo de resina termoplástica consiste en al menos uno de entre: polietileno, copolímero de polietileno y poli (acetato de vinilo), y poli (acetato de vinilo).

4.- Un dispositivo según la reivindicación 1, en que dicha mezcla para formar el separador está compuesta de 50 a 80 partes en peso del polvo en pasta y de 50 a 20 partes en peso del polvo de resina termoplástica.

5.- Un dispositivo según la reivindicación 1, en que se añade del 5% al 12% de polietilenglicol a dicha mezcla del polvo en pasta y del polvo de resina termoplástica usada para la formación de un separador.

6.- Un dispositivo según la reivindicación 1, en que se añade un polvo en forma de pulpa a dicha mezcla del polvo en pasta y del polvo de resina termoplástica para la formación de un separador.

7.- Un dispositivo según la reivindicación 1, en que se forma una película permeable a los iones en-



tre la mezcla catódica y el separador.

8.- Un dispositivo de pila seca.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

31 MAY. 1969

Madrid,

P.A.

Alfonso de Elizaburu
Alfonso de Elizaburu
Por Poder.

353486
10
MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.
MILWAUKEE

FIG. 1

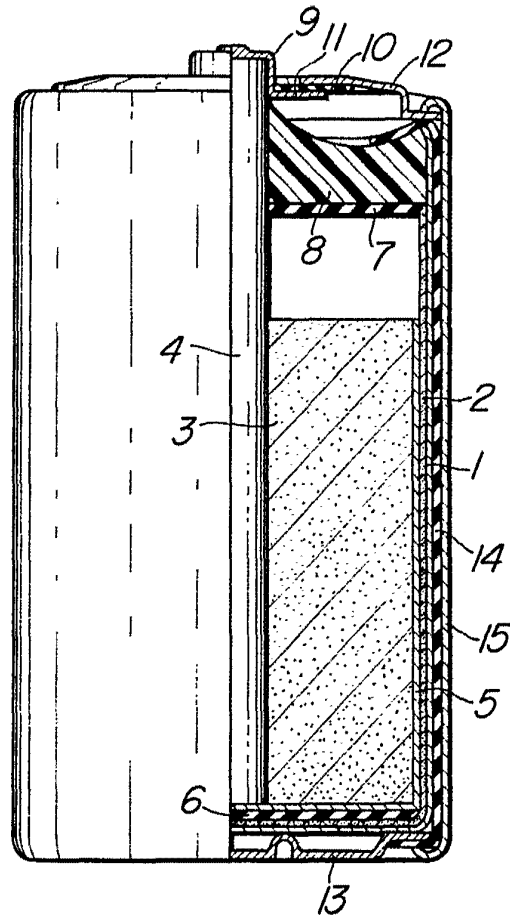


FIG. 2

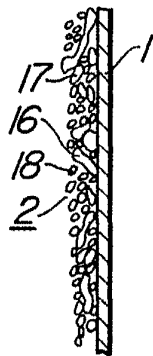
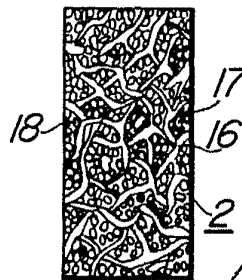


FIG. 3



Albena de Elizalde
Pat. Federa

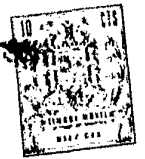


FIG. 4

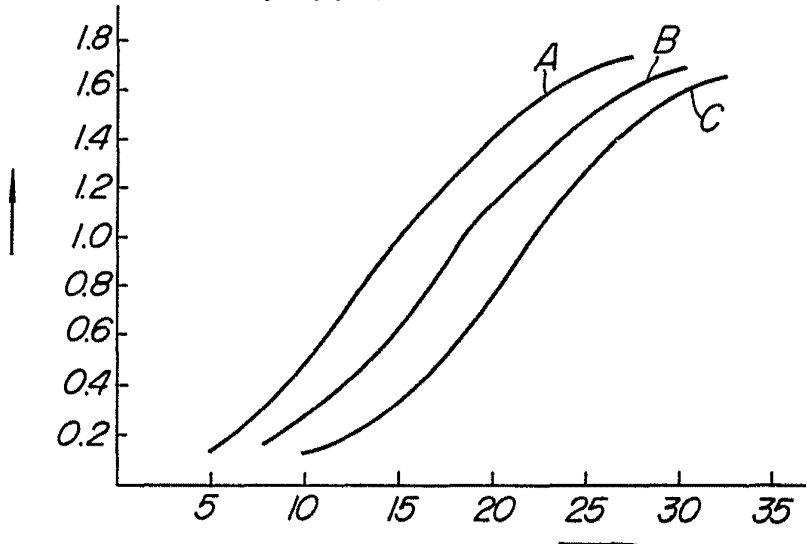
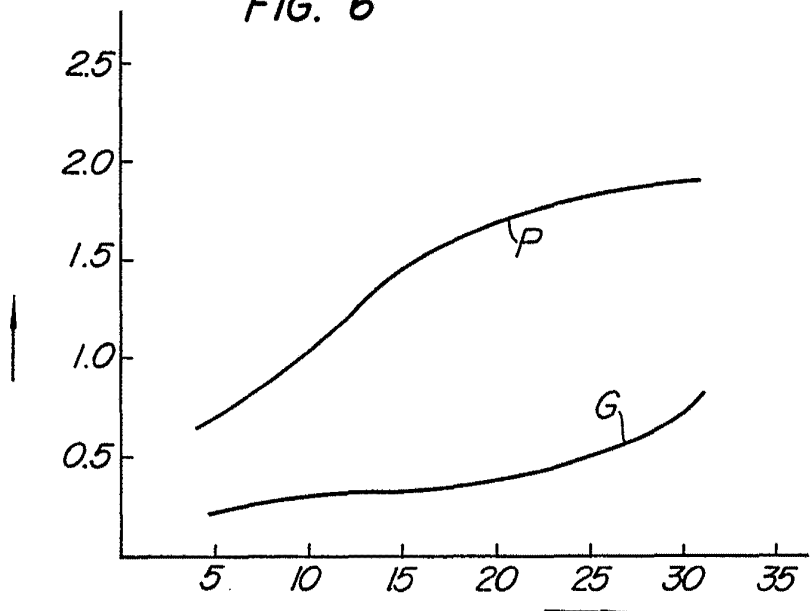


FIG. 6



[Handwritten signature]
Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
Tokyo, Japan

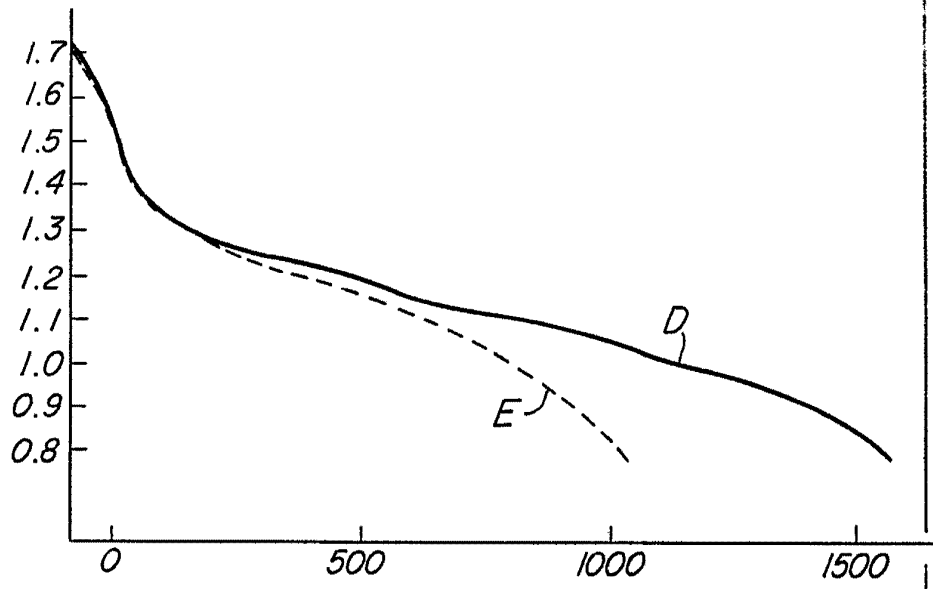


Fig 5

W. V. ...