

SECCION TECNICA
ASOCIACION I.P.C
CLASE H 01
SUBCLASE M

P.-42.364

Pos-18876 Matsushita

369775

21 JUL 69

Memoria descriptiva



21 A

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

entidad / ~~nacionalidad~~ japonesa

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

por: "UNA PILA SECA"
(Clase Internacional H01m)



La presente invención se refiere a mejoras en el separador utilizado en las pilas secas, y más particularmente se refiere a una pila seca que tiene un excelente rendimiento, en la cual una membrana de tal carácter que se disuelve cuando la concentración del ión zinc en el electrolito se ha elevado más allá de un valor predeterminado se interpone entre una capa catódica y una envoltura de zinc que constituye un electrodo negativo, y más específicamente, entre una capa de pasta y la mezcla de cátodo, actuando dicha membrana como una barrera durante el almacenamiento de la pila, bloqueando la transferencia de agua y de la pasta al lado de la mezcla catódica, como una barrera en la primera etapa de descarga de la pila, bloqueando análogamente la transferencia de agua y de la pasta, y disolviéndose en un estado que se asemeja a una pasta en la última etapa de descarga de la pila cuando la concentración de ión zinc en el electrolito aumenta a consecuencia de la disolución del electrodo que constituye el electrodo negativo como resultado de la descarga, aumentando así la capacidad de descarga y mejorando de este modo el rendimiento de la pila.

Una pila seca se compone de un despolarizador del electrodo positivo, un separador que contiene un electrolito, y un metal que constituye un electrodo negativo.. En este tipo de pila seca, que recibe el nombre de pila Leclanché, se utilizó dióxido de manganeso natural como despolarizador del electrodo positivo. No obstante, como el dióxido de manganeso natural tiene un bajo porcentaje de oxígeno efectivo con respecto a la descarga de la pila y una pequeña capacidad de descarga,



ha sido costumbre utilizar dióxido de manganeso electro-
lítico para mejorar el rendimiento de descarga de la pi-
la, la cual tiene un alto porcentaje de oxígeno efectivo.
por otra parte, en lo que se refiere al separador, se ha
5 utilizado el denominado separador de tipo de pasta que
consiste en un almidón gelatinizado con un electrolito
contenido en el mismo. Una pila Leclanché que se consi-
dera actualmente como pila de alto rendimiento, se compo-
ne de una mezcla catódica constituida esencialmente por
10 dióxido de manganeso electrolítico, negro de humo, clo-
ruro amónico, cloruro de zinc y agua; un separador de
tipo de pasta, impregnado con un electrolito constitui-
do esencialmente por cloruro amónico, cloruro de zinc
y agua; y una envoltura de zinc amalgamado que constitu-
15 ye un electrodo negativo. Con el desarrollo de la civi-
lización y el desarrollo de la electrónica en los años
recientes, está aumentando cada vez más la demanda de
una pila seca de manganeso económica, y se desean ulte-
riores mejoras en el rendimiento de descarga de la pila,
20 con todas las técnicas.

La demanda industrial de pilas es varia-
ble y el número de pilas secas, o sus tipos, que existen
actualmente resulta ya excesivo. El consumo y la demanda
de pilas secas de manganeso depende de mejoras en el
25 rendimiento de descarga intermotante de las mismas, y las
mejoras en el rendimiento de descarga intermitente están
influenciadas evidentemente por la cantidad de dióxido
de manganeso contenida en la mezcla catódica. Es decir,
que la manera de aumentar la cantidad de dióxido de man-
30 ganeso en la capacidad limitada de la pila, teniendo en



cuenta la propiedad de almacenamiento y la propiedad de ausencia de escapes o pérdidas, es el factor vital para mejorar el rendimiento de descarga intermitente en la pila. Tebiendo esto en cuenta, el uso de un separador de papel en lugar del separador de tipo de pasta y un método de postinserción del carbón que se describirá más adelante, están siendo estudiados. Este es un método en el que un separador constituido por un papel japonés, un papel de filtro o un papel Kraft que tiene una pasta de almidón, dispersado en un electrolito, revestido y seco por una o ambas caras del mismo, se interpone entre un cátodo y una envoltura de zinc que constituye un electrodo negativo, y después de ello se inserta una varilla de carbón que constituye un electrodo positivo en el centro de dicha mezcla catódica, gelatinizándose dicha pasta con cloruro de zinc y agua presente en la mezcla catódica o en el electrolito a añadir. No obstante, el material de pasta en la capa de pasta así formada es susceptible de descompinarse por oxidación y deteriora la capacidad de despolarización del dióxido de manganeso, con lo cual resultaba inevitable el empeoramiento del rendimiento de descarga y de la duración de la pila en el almacenamiento. Por esta razón, llegó a emplearse un derivado de celulosa soluble en agua, es decir, una pasta sintética, en lugar de una pasta natural, pero tal pasta sintética es deficiente por el hecho de que es menos capaz de retener el agua y además se desplaza hacia la mezcla catódica penetrando a través del papel, junto con el agua del separador, cuando dicha agua se transfiere hacia el cátodo durante la descarga y el almacenamiento



de la pila. El método de post-inserción del carbón tiene el siguiente inconveniente, a saber: Cuando se inserta un carbón en el centro de la mezcla catódica, se ejerce una presión considerablemente grande sobre la superficie de la porción inferior del separador de papel, con lo cual existe el peligro de que la mezcla catódica resulte forzada a través del separador y se ponga en contacto directa con la envoltura de zinc que constituye el electrodo negativo. Tal indeseable fenómeno no sería eliminado por grande que fuera el espesor de la capa de papel, debido a que la capa de papel se hace de una densidad de fibras adecuada para impartir a la misma una propiedad de absorción de agua suficiente, y de la resistencia que se requiere para la fabricación. En vista de lo anterior, se propuso utilizar una película permeable a los iones, por ejemplo, de poli (alcohol vinílico), poli (acetato de vinilo), o análogos, de bajo grado de saponificación, como barrera para impedir la transferencia del material de la pasta hacia el lado de la mezcla catódica, y se han producido hasta ahora unos cuantos tipos de pilas, que incorporan una tal película de barrera. Sin embargo, una vez que se requiere que la película de barrera posea suficiente absorbabilidad, poder de retención y capacidad de hinchamiento con respecto al electrolito y no sea soluble ni dispersable, las que se han utilizado en la práctica no satisfacen por entero tales requisitos. Por tanto, el uso de una tal película de barrera interior del separador no sólo incrementa la resistencia interna de la pila, sino que también conduce a la aparición de una fuerza contra-electromotriz dentro de la pila y a la



formación de compuestos de zinc en la proximidad de la envoltura de zinc que constituye el electrodo negativo, debido a que la velocidad de difusión de los iones de zinc a través de la película de barrera es tan lenta que el brusco aumento en la concentración de los iones de zinc en la capa de pasta, como resultado de la disolución de la envoltura de zinc que constituye el electrodo negativo, durante la descarga de la pila no puede ser aminorado. Así, pues, el rendimiento de descarga de la pila se ve apreciablemente degradado. Tal fenómeno es evidentemente muy perjudicial para el rendimiento de descarga continua de la pila, pero es también no menos perjudicial para el rendimiento de descarga intermitente de la pila. Con las películas de barrera de la técnica anterior, la condición indeseable antes dicha se veía ulteriormente agravada porque todas ellas son insatisfactorias con respecto a propiedades de absorbabilidad, capacidad de hinchamiento y adhesividad. Además, las mismas imponían un efecto adverso sobre el rendimiento de descarga y las propiedades de almacenamiento de la pila porque no siempre producían una unión satisfactoria entre ellas y la mezcla catódica o la envoltura de zinc que constituye el electrodo negativo. Lo que resulta particularmente importante para observarlo aquí es que las películas de la técnica anterior no se disuelven sino que permanecen en su forma completa entre la mezcla catódica y la envoltura de zinc que constituye el electrodo negativo, incluso en la última etapa de descarga de la pila, haciendo así más evidente el inconveniente arriba descrito. Es por esta razón por la que sólo unas cuantas clases de pilas



secas que incorporan una tal película de barrera se encuentran en uso actualmente, y estas pilas secas no son totalmente satisfactorias.

5 La presente invención considera la eliminación del citado inconveniente que presentan las pilas secas convencionales. A saber, el objeto de la presente invención es mejorar el rendimiento de una pila seca, particularmente el rendimiento de descarga y las propiedades de almacenamiento de la pila, por interposición
10 como barrera, de una membrana entre una capa de pasta y una mezcla catódica, membrana que posee excelentes propiedades de absorbabilidad, poder de retención, capacidad de hinchamiento y adhesividad con respecto al electrolito o se compone de una o más clases de materiales exce-
15 lentes al menos en una de las propiedades de absorbabilidad, poder de retención, capacidad de hinchamiento y adhesividad con respecto al electrolito y que es soluble al aumentar la concentración de iones de zinc en el electrolito.

20 La presente invención se describirá en detalle más adelante para dar las referencias de los dibujos que se acompañan, en los cuales:

25 La Figura 1 es un diagrama que muestra, gráficamente, la relación entre la cantidad de sílice coloidal contenida en una membrana de barrera formada de poli(alcohol vinílico) y la velocidad de difusión de los iones zinc;

30 la Figura 2 es un diagrama que muestra gráficamente la solubilidad de una membrana de barrera de poli(alcohol vinílico) que contiene almidón con rela-



ción a un electrolito compuesto de cloruro amónico, cloruro de zinc y agua;

la Figura 3 es un alzado lateral de una pila seca de acuerdo con la presente invención, mostrándose en corte la mitad de un lado de la misma;

la Figura 4 muestra curvas de rendimiento de descarga obtenidas por el Ensayo Industrial A.S.A. Heavy ("Pesado"), en las cuales la descarga ha sido realizada sobre un resistor de carga 4Ω durante 30 minutos diarios; y

la Figura 5 muestra curvas de rendimiento de descarga obtenidas por en Ensayo Industrial A.S.A. Heavy (Pesado), donde la descarga intermitente ha sido repetida sobre un resistor de carga 4Ω descargando durante 4 minutos y parando durante 11 minutos, continuándose el ciclo de descarga intermitente durante 8 horas diarias.

Una membrana de barrera que posee propiedades excelentes de absorbabilidad, poder de retención, capacidad de hinchamiento y adhesividad puede formarse, por ejemplo, de poli (alcohol vinílico), polietilenglicol o poli(óxido de etileno), y modificando el grado de saponificación y el grado de polimerización de tal polímero es posible obtener una membrana que es soluble en un estado pastoso para cualquier concentración de electrolito con un máximo de capacidad de descarga cuando se desea que se disuelva la membrana. Por ejemplo, el poli(alcohol vinílico) es insoluble en electrolito en el campo de grados de saponificación de 0 a 75, pero se vuelve soluble en el campo de grados de saponificación de 75 a 95,



cuando la concentración de iones zinc ha alcanzado un nivel que excede de un valor predeterminado . El polietilén-glicol) y el poli(óxido de etileno) se vuelven también solubles para una concentración de iones zinc solubilizadora del poli(alcohol vinílico), por ejemplo, de 10% aproximadamente cuando aumenta el grado de polimerización, aunque esto es algo variable dependiendo de la cantidad de cloruro amónico.

Como material que posee al menos una de las propiedades de absorbabilidad, poder de retención, capacidad de hinchamiento y adhesividad, pueden tenerse en cuenta sílice coloidal, pasta de papel, agar, poli-acrilamida, hidroxipropilcelulosa; pastas naturales, tales como almidón, harina de trigo, almidón de maiz y goma Karaya; pastas sintéticas, tales como metil celulosa, metil etil celulosa y carboximetil celulosa; y sales inorgánicas , tales como cloruro amónico, cloruro de cin, cloruro potásico, cloruro sódico, cloruro cálcico o cloruro de litio, las cuales se utilizan para controlar la solubilidad de la membrana de barrera y aumentar la velocidad de difusión de los iones a través de la membrana de barrera. Una membrana de barrera que se disuelve formando pasta a cualquier concentración de electrolito con un máximo de capacidad de descarga cuando se desea que se disuelva dicha membrana, puede obtenerse fácilmente incorporando uno o más de estos materiales en la membrana arriba descrita, en forma de polvo o solución en un disolvente adecuado.

La membrana de barrera formada de la manera descrita posee absorbabilidad, poder de retención



y capacidad de hinchamiento excelentes. Por tanto, cuando la membrana está dispuesta en el interior de la pila, contiene una gran cantidad de agua en la misma, la cual es difícilmente movable en dicha membrana. Es decir,

5 que un electrolito es abundantemente retenido por la membrana de barrera y la resistencia interna ocasionada por la membrana es muy pequeña y aún menor cuando la membrana incorpora el ingrediente o ingredientes citados. Además, el agua presente en las proximidades del

10 ingrediente o ingredientes sirve como medio para la difusión de los iones zinc a través de la membrana de barrera, de tal manera que la velocidad de difusión es muy alta, como puede verse en la Figura 1, que muestra que la velocidad de difusión a través de una membrana de polialcohol vinílico con 10% de sílice coloidal incorporada en la misma es 5 veces, o más, mayor que la velocidad

15 a través de una membrana que consista únicamente en un poli(alcohol vinílico) de un grado de saponificación bajo. Así, un aumento agudo en la concentración de iones zinc en la capa de pasta, resultante de la disolución de la envoltura de zinc constitutiva del electrodo negativo durante la descarga de la pila, puede considerarse

20 remediado. Además, la característica más importante de la membrana de barrera de acuerdo con la presente invención es que la membrana de barrera se disuelve cuando la concentración de iones zinc ha alcanzado un nivel mayor que un valor predeterminado debido a la disolución de la envoltura de zinc que constituye el electrodo negativo durante la descarga de la pila, resultante en un

25 aumento de la concentración de iones zinc, en conjunción

30



con la relación de mezcla de cloruro amónico, cloruro de zinc y agua de la que el electrolito está compuesto y se carga en la pila durante su producción. Esto se ilustra en la Figura 2 con referencia a membranas de poli(alcohol vinílico) que incorporan 5%, 15% y 30% de almidón, respectivamente. A saber, de acuerdo con la presente invención, una membrana de barrera que es soluble convirtiéndose en pasta en el momento de un nivel deseado de consumo de energía durante la operación de descarga, puede obtenerse variando la relación de mezclado de cloruro amónico, cloruro de zinc y agua de la que se compone el electrolito y se carga en el momento de la producción de la pila; el tipo, el grado de saponificación y el grado de polimerización de un material del que se forma la membrana de barrera; y el tipo y la cantidad de aditivo o aditivos a incorporar en dicha membrana, si se conoce el tipo de descarga. La membrana de barrera de acuerdo con la invención que incorpora un material o materiales que poseen excelentes absorbabilidad, poder de retención, capacidad de hinchamiento y adhesividad con respecto al electrolito, presenta propiedades equivalentes o incluso superiores a las de una capa de pasta en el separador convencional de tipo de pasta, cuando se disuelve convirtiéndose en una pasta. La membrana de barrera así disuelta, hace posible que se obtenga una velocidad de difusión de los iones todavía mayor, y por consiguiente produce una influencia altamente favorable sobre el rendimiento de descarga de la pila. Además, la membrana de barrera de acuerdo con la invención produce un enlace satisfactorio entre ella y la mezcla catódica o la envoltura de



zinc que constituye el electrodo negativo, no solo en el estado de pasta después de la disolución, sino también en su forma y es, por tanto, altamente adecuada para la reacción de descarga.

5 Como se ha descrito arriba, la membrana de barrera de esta invención es capaz de retener una gran cantidad de electrolito en si misma a lo largo de un período de tiempo prolongado y adicionalmente es muy efectiva para prevenir la descomposición de la pasta y
10 el desplazamiento de la misma hacia el lado de la mezcla catódica lo cual se considera como una de las causas de la brusca caída de voltaje de una pila durante el almacenamiento y la operación de descarga. Teniendo en cuenta lo anterior, puede decirse que la membrana de ba-
15 rreira de acuerdo con esta invención es altamente valiosa para la fabricación de pilas secas del tipo que incorpora una película destinada a disolverse durante la operación de descarga. Ulteriormente, la membrana de barrera de esta invención alcanza por completo los objetivos primarios de este tipo de membrana, es decir, impedir la penetración de la mezcla catódica a través del papel separador e impedir la transferencia de agua y material de la pasta hacia la mezcla catódica.

20 La membrana de barrera de acuerdo con esta invención puede prepararse de tal manera que cuando
25 se utiliza en una pila seca como capa de separación, puede permanecer como tal, sin disolverse, durante todo el período de operación de descarga o puede disolverse convirtiéndose en pasta en el curso de la operación de
30 descarga, o bien puede retener su forma antes de la in-



corporación en una pila pero gelatinizarse en el mismo momento en que se produce la pila.

Un método de producir una pila seca que incorpora una membrana de barrera de acuerdo con la invención, que se prepara de tal manera que se disuelve a un voltaje de 1,0 volts., cuando se descarga la pila durante 30 minutos diarios con una carga de 4 ohms conectada a la misma. se describirá a continuación con referencia a la Figura 3.

80 partes de dióxido de manganeso, 10 partes de negro de humo de acetileno, 25 partes de cloruro amónico, 5 partes de cloruro de zinc y 20 partes de agua se mezclan en un grado adecuado y se moldea la mezcla para formar una mezcla catódica 1. La mezcla catódica 1 así moldeada se recubre con una membrana de barrera de 40 micras de espesor 2, de acuerdo con la presente invención, la cual se forma a partir de un poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de saponificación de 85 y un grado de polimerización de 1500 y que contiene 10% de sílice coloidal y 5% de almidón. Por otra parte, una pasta compuesta de 50 partes de polietileno, 35 partes de metil celulosa, 5 partes de poliacrilamida, 5 partes de pasta de papel y 5 partes de almidón se aplica a la superficie interior de una envoltura de zinc 3 que constituye el electrodo negativo en estado fundido a una temperatura de 100 a 150°C, para formar una capa de pasta 4, y después de colocar una hoja de papel 5 en el fondo de la envoltura de zinc 3, se carga en dicha envoltura de zinc un electrolito compuesto de 20 partes de cloruro amónico, 8 partes de cloruro de zinc y 72 partes de



agua. Después de ello, la mezcla catódica antes citada se inserta en la envoltura de zinc 3 y se inserta una varilla de carbón 6 que constituye el electrodo positivo en el centro de dicha mezcla catódica, con lo cual se forma una pila simple. La capa separadora así formada resiste suficientemente una gran presión impuesta sobre la porción inferior de la misma, en la práctica del método de post-inserción del carbono, debido a la presencia de la membrana de barrera flexible de acuerdo con la presente invención, y la pasta se gelatiniza suficientemente, y así se consigue plenamente el efecto de la membrana de barrera intentado por la presente invención. Teniendo presente lo que antecede, puede decirse que la membrana de barrera de esta invención es un separador ideal. En la Figura 3, el número de referencia 7 designa un casquete terminal del electrodo positivo, 8 un elemento de cierre constituido por una resina sintética, 9 un elemento de cierre metálico, 10 un tubo de resina sintética que se contrae por el calor, 11 una placa terminal del electrodo negativo, y 12 una envoltura externa.

Representando A la pila seca convencional de tipo de pasta descrita antes, y representando B la pila seca que incorpora la membrana de barrera de acuerdo con la presente invención, los rendimientos de descarga, las propiedades de almacenamiento y las propiedades de ausencia de escapes o pérdidas de las pilas respectivas se comparan entre sí sobre la base de un tipo UM-1, mostrándose los resultados de la comparación en las Tablas 1, 2 y 3, y representándose las curvas de



272

5 descarga de las pilas respectivas en las Figuras 4 y 5. Se verá, a partir de estos datos, que la pila seca que incorpora la membrana de barrera de acuerdo con la invención es superior a la pila convencional en lo que respecta a rendimiento de descarga, y a propiedades de almacenamiento y de ausencia de escapes o pérdidas.

Tabla 1

Comparación del Rendimiento de Descarga Intermitente
(30 min./día) con Carga de 4 Ohm

	Inmediatamente después de la Producción	Después de 6 meses de Almacenamiento a 45°C
A	1020 min.	840 min.
B	1400 "	1320 "

Tabla 2

Comparación de la Propiedad de Almacenamiento en Términos de Número de Pilas Secas Defectuosas en 100 Pilas Secas

	Al cabo de 6 meses de almacenamiento a 45°C	Al cabo de 12 meses de almacenamiento a 45°C
A	1	3
B	0	0

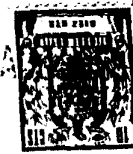


Tabla 3

Comparación de la Propiedad de Ausencia de Escapes o Pérdidas en Términos de Número de Pilas Secas Defectuosas en 50 Pilas Secas después de 24 horas de Descarga
Continua con una Carga de 4 Ohm.

	Después de Almacenamiento durante 30 días	Después de Almacenamiento durante 60 días
A	20	50
B	1	3

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en el Japón, el 24 de Julio de 1.968, con el número 52889/68 y el 31 de Julio de 1.968, con el número 54749/68, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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:

5 1.- Una pila seca que comprende una mezcla catódica, una caja de zinc que constituye un electrodo negativo y que recibe dicha mezcla catódica, una
10 capa de pasta formada en la superficie interior de dicha capa de zinc enfrente de la citada mezcla catódica, y una membrana de barrera, permeable a los iones, interpuesta entre dicha capa de pasta y la citada mezcla catódica para bloquear la transferencia de agua y pasta
15 hacia el lado de la mezcla catódica, y la transferencia de la mezcla catódica hacia la caja de zinc que constituye el electrodo negativo, siendo dicha membrana de barrera de un tipo tal que conserve su forma durante el
almacenamiento y en las etapas primeras de descarga de la pila, pero que sea disuelta en la última etapa de
descarga, cuando la concentración de iones de zinc en el electrolito haya alcanzado un nivel que sobrepase a un valor predeterminado.

20 2.- Una pila seca según la reivindicación 1, en la que dicha membrana de barrera, permeable a los iones, está formada de un poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de saponificación de 75 a 95.

25 3.- Una pila seca según la reivindicación 2, en la cual dicha membrana de barrera, permeable a los iones tiene sílice coloidal contenido en ella.

30 4.- Una pila seca según la reivindicación 2, en la cual dicha membrana de barrera permeable a los iones, tiene contenido en ella al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en pulpa, metilcelu-



losa, metiletilcelulosa, carboximetilcelulosa e hidroxipropilcelulosa.

5 5.- Una pila seca según la reivindicación 2, en la cual dicha membrana de barrera, permeable a los iones, tiene almidón contenido en ella.

6.- Una pila seca según la reivindicación 2, en la que dicha membrana de barrera permeable a los iones, tiene poliacrilamida contenida en ella.

10 7.- Una pila seca según la reivindicación 2, en la que dicha membrana de barrera permeable a los iones tiene caucho de karaya contenido en ella.

15 8.- Una pila seca según la reivindicación 2, en la cual dicha membrana de barrera permeable a los iones tiene contenida en ella una sal inorgánica, tal como cloruro de amonio, cloruro de zinc, cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de calcio, o cloruro de litio.

9.- Una pila seca.

20 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 dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

27 AGO. 1969

22.8.69

- 18 -

JJV.

369775



FIG. 1

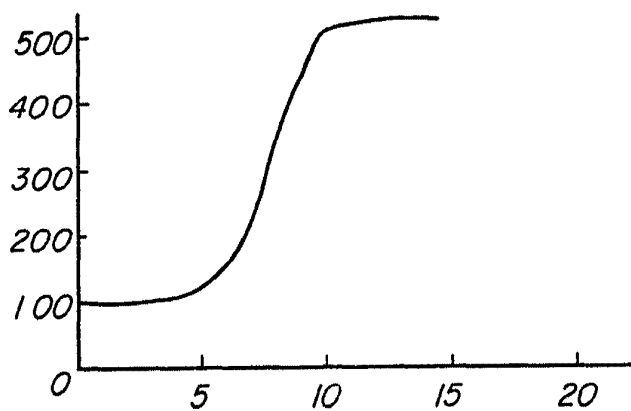
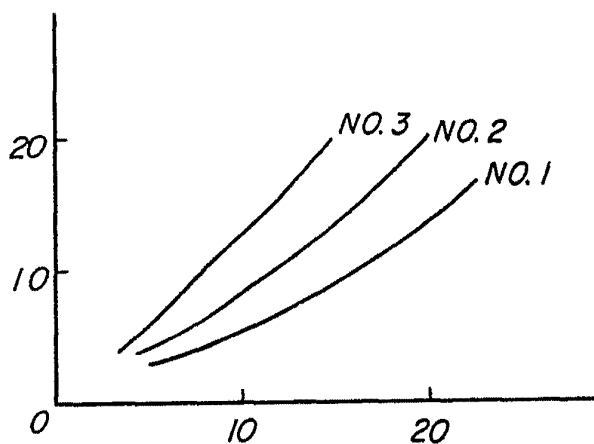


FIG. 2



No. 1 ... 5%

No. 2 ... 15%

No. 3 ... 30%

aw

369775



FIG. 3

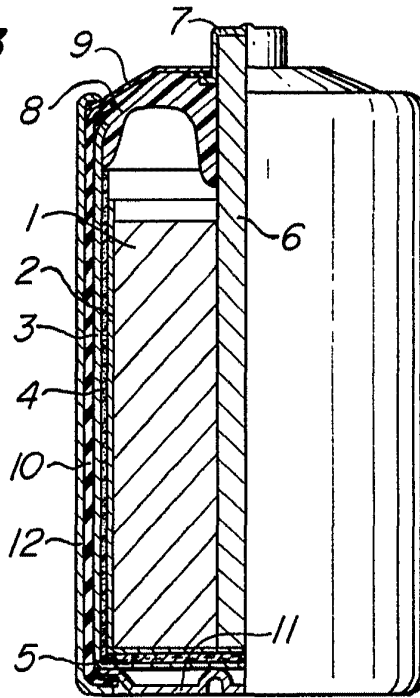


FIG. 4

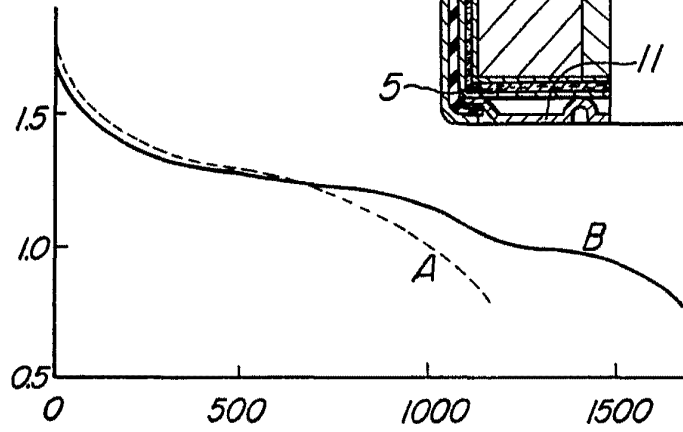
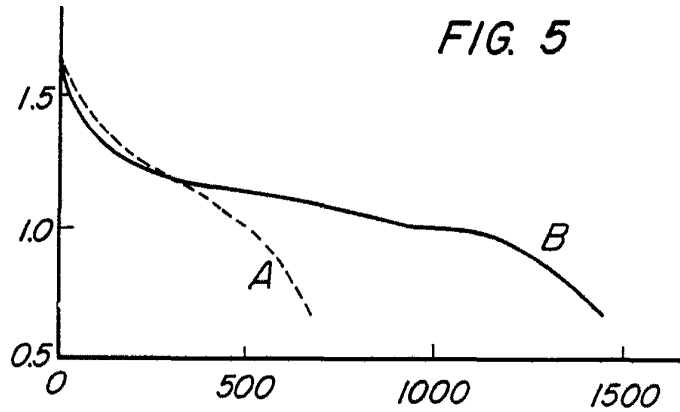


FIG. 5



aw