

72.257
EX-FR-II

425.957



nº 425.957

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ESB INCORPORATED

entidad norteamericana, domiciliada en
5 Penn Center Plaza, Filadelfia, Pensilva
nia, U.S.A., relativa a:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LAS PILAS HERMETI-
ZADAS"

= = = = =

Inventor: El Sayed Megahed

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
354.782 de fecha 26 abril 1973.



Int. Cl. H01M // G04C

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención.- Esta invención se refiere a una pila seca y hermética, de bajo régimen de salida, que tiene

5. un despolarizador de óxido de plata divalente estable y, más particularmente, a una pila para aplicaciones de bajo régimen de salida y que utiliza un electrolito de hidróxido de metal a concentraciones molares de unos 0,5 molar a unos

10. 6,0 molar. Esta pila tendrá utilidad particular como fuente de energía en campos tales como la industria de los relojes eléctricos o electrónicos. - - - - -

2. Descripción de la técnica anterior.- Las industrias tales como la industria de los relojes eléctricos o electrónicos conocen y son sensibles a la fuente de energía específica utilizada en su producto final, exigiendo, por ejemplo,

15. de cualquier fuente portátil de energía, por lo menos dos años de almacenaje a temperatura ambiente y un año de servicio, si se utiliza en relojes eléctricos o electrónicos. Así, es de la mayor importancia la densidad de energía por

20. unidad de volumen de la pila utilizada. Además de la alta densidad de energía por unidad de volumen, una pila que pueda ser útil en un campo como la industria de los relojes



eléctricos y electrónicos o similares debe asimismo descar
gar la totalidad de su energía útil con un régimen de sali
da de un microamperio a un miliamperio de corriente media.-

- Las pilas de-óxido de plata monovalente-zinc son
5. conocidas en la técnica anterior. Estas pilas se fabrican
normalmente con altas concentraciones de productos cáusti-
cos "en su mayor parte hidróxidos potásico y sódico" debido
a razones tales como el alto régimen de salida, las fugas y
la vida en almacén ("shelf life"). Ello es debido a que las
10. pilas con baja concentración de productos cáusticos tienen
normalmente poca vida en almacén, lo que está motivado por
las fugas y el deterioro de las barreras y por la poca ca-
pacidad de conservación, provocada por cortocircuitado de
la pila y por migraciones iónicas hacia el ánodo. Por estas
15. razones, ni las pilas de óxido de plata monovalente-zinc ni
las pilas de óxido de plata divalente-zinc se han fabricado
comercialmente con concentraciones de cáusticos inferiores
al 20% en peso de hidróxido sódico o equivalente de hidróxi
do potásico, hidróxido lítico, hidróxido rubídico o hidróxi
20. do césico. - - - - -

- Teóricamente, un sistema de óxido de plata divalent
te-zinc tiene 1,87 veces más capacidad por gramo que el de
óxido monovalente y tiene 1,95 veces más capacidad por uni-
dad de volumen que el de óxido monovalente. En la práctica,
25. las pilas fabricadas con despolarizadores de óxido de plata
divalente darán del 30 al 40% más de capacidad que las pilas
equivalentes fabricadas con despolarizadores de óxido de pla



25

ta monovalente. -----

La construcción de pilas de óxido de plata divalente-zinc con altas concentraciones de cáusticos (es decir, superiores al 20% de NaOH o equivalente de otros hidróxidos

5. de alcalino) producirá normalmente pilas con un serio problema provocado por la inestabilidad del óxido de plata divalente in situ, es decir en las pilas. El óxido de plata divalente desprende oxígeno gaseoso en presencia de un álca

10. li, lo que conduce a la ruptura de la pila y, por consiguiente, las pilas herméticas de óxido de plata divalente-zinc no han sido hasta ahora realizables comercialmente.

Además, se sabe que el inestable óxido de plata divalente en pilas de óxido de plata divalente-zinc tiene una baja vida en almacén y una baja capacidad de conservación, en pilas almacenadas en estanterías ("almacén") o a elevadas temperaturas. -----

20. Se ha descubierto ahora una pila estable y hermética, que contiene óxido de plata divalente y que utiliza un ánodo de metal electronegativo, un electrolito de hidróxido de metal en concentración diluida y despolarizador de óxido de plata divalente estable in situ, es decir, en la pila. Esta pila es útil para aplicaciones de baja salida; tiene buena vida en almacén; tiene mayor capacidad que las pilas comparables despolarizadas con óxido de plata monovalente y tiene una alta capacidad de retención. -----

25.



RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a una pila seca y hermética, de bajo régimen de salida, que comprende, en combinación: - - - - -

- 5. (a) un ánodo de metal electronegativo; - - - - -
- (b) un electrolito a base de hidróxido de metal;-
- (c) una barrera para la pila; y - - - - -
- (d) un despolarizador de óxido de plata divalente estable in situ; - - - - -

10. en la cual la concentración molar del hidróxido de metal en el electrolito es de unos 0,5 molar a unos 6,0 molar. - - -

DESCRIPCION DE LOS PLANOS

- 15. 1. La Figura 1 es una representación gráfica de la descomposición del AgO y del desprendimiento de gases en un aparato de desprendimiento de gases, de laboratorio, en función del tiempo. En esta Figura, A significa "Descomposición y desprendimiento de gases de óxido de plata divalente, en un aparato de desprendimiento de gases, mantenido constantemente a 165°F, con 18% NaOH más 1,25% de ZnO"; a significa "Descomposición de AgO (%)"; b significa "Tiempo (horas)"; c significa "Oxígeno desprendido (cc/gramo)". - - - - -
- 20.



2. La Figura 2 es una representación gráfica de la dilatación en altura de la pila, debida al desprendimiento de gases en las pilas de fuera del alcance de esta invención, en función del tiempo. En esta Figura, A significa
5. "Dilatación diametral de pilas de tamaño 41, fabricadas con 46% de KOH más 7% de ZnO como electrolito de la pila"; a significa "Dilatación en altura (pulgadas)"; b significa "Tiempo (semanal)"; c significa "Dilatación máxima permisible". - - - - -
10. 3. La Figura 3 es una representación gráfica de la dilatación en altura de las pilas, debida al desprendimiento de gases en las pilas de esta invención, en función del tiempo. En esta Figura, A significa "Dilatación de pilas de tamaño 41, fabricadas con 10% de KOH más 1% de ZnO como electrolito de la pila; a significa "Dilatación en altura (pulgadas)"; b significa "Tiempo (semanal)"; c significa "Dilatación máxima permisible"; d significa "Proyectada". - - - - -
15. 4. La Figura 4 es una representación gráfica de la dilatación diametral en pilas de esta invención, en función del peso medio del cátodo en gramos. En esta Figura, A significa "Dilatación diametral de la pila después de 3 días a 165°F; electrolito de la pila: 18% de NaOH más 1,25% de ZnO"; a significa "Dilatación de la pila (pulgadas)"; b significa "Peso medio del cátodo (g)"; c significa "Pilas con un diámetro exterior de 0,310 pulgadas"; d significa "Pilas con un diámetro exterior de 0,455 pulgadas"; e significa pilas con un diámetro exterior de 0,610 pulgadas". - - - - -
- 20.
- 25.



5. La Figura 5 es una representación gráfica de la capacidad práctica de la pila en miliamperios horas por pila, en función de la concentración de electrolito de hidróxido de metal. En esta Figura, A significa "Capacidad de las pilas de tamaño 76"; a significa "Capacidad práctica de la pila (mah/pila)"; b significa "Concentración de NaOH (% peso)"; c significa "Porcentaje de capacidad práctica"; d significa "Proyectada"; e significa "Gama recomendada de concentración". - - - - -

10. 6. La Figura 6 es una vista en sección transversal de una pila primaria de plata-zinc según esta invención. -

7. La Figura 7 es una vista en sección transversal de otra pila primaria de plata-zinc según esta invención.

Observaciones:

15. 1.- Con objeto de no dificultar la comprensión de los planos, se omite dar las unidades particulares según el sistema legal español. A los efectos oportunos se dan las siguientes equivalencias, que permiten efectuar la conversión: $^{\circ}C = (^{\circ}F - 32) \times 0,555$; 1 pulgada = 25,4 mm; 1 pulgada² = 6,45 cm²; 1 pulgada³ = 16,38 cm³. - - - - -

20.

2.- En todas las Figuras, "RH" debe entenderse equivalente a "HR", o sea "Humedad relativa". - - - - -

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Se ha descubierto ahora una nueva pila seca, hermé



5. tica y de bajo régimen de salida para aplicaciones de bajo régimen de salida. La pila comprende, en combinación, un ánodo de metal electronegativo, un electrolito a base de hidróxido de metal, una barrera para la pila y un despolarizador de óxido de plata divalente estable in situ. - - - - -

10. El electrodo negativo o ánodo de la pila de esta invención puede fabricarse de cualquier metal electronegativo adecuado y los entendidos en la técnica pueden determinar fácilmente cuáles son los metales electronegativos que deben utilizarse, según la aplicación particular de la pila que se produzca. Son ejemplos de metales electronegativos útiles el magnesio, el aluminio, el titanio, el manganeso, el cadmio y el indio pero el zinc, que se utiliza comunmente en las pilas o baterías alcalinas por razones prácticas tales como coste, disponibilidad, etc., es un material preferido para el ánodo. El zinc el gel o en semigel es el más preferido y puede prepararse por cualquier método conocido por los entendidos en la técnica, por ejemplo, por medio de la adición de 0,2% de carboximetilcelulosa (CMC) a zinc tamizado y amalgamado. - - - - -

15.

20.

25. La barrera de las pilas de esta invención puede ser de cualquier material semipermeable adecuado pero debe permitir el paso libre de iones durante la descarga ya sea a través de los poros del cuerpo de la barrera ya sea a través del electrolito absorbido dentro de la zona de la misma barrera. Al mismo tiempo, la barrera elegida debe retrasar



la migración de iones y el crecimiento dendrítico durante los períodos de no uso o uso escaso y/o intermitente, retrasando así la autodescarga resultante y alargando la vida en almacén. El material preferido para la barrera es un

5. Permion # 2291 (polietileno extruido injertado con ácido metacrílico, por ejemplo por radiación atómica). - - - - -

Se ha descubierto ahora que, con la nueva pila de esta invención, la utilización de un electrolito acuoso a base de hidróxido de metal que tiene una gama de concentraciones molares de unos 0,5 molar a unos 6,0 molar origina

10. una pila seca que, de forma totalmente inesperada, es útil y eficaz al tiempo que soporta un régimen de salida de un miliamperio por centímetro cuadrado o menos. El régimen preferido de salida es de unos 1 microamperio a unos 1 miliamperio por cm^2 de material activo. - - - - -

15.

Era totalmente inesperado que la energía deseada pudiera derivarse de las pilas según esta invención con su baja concentración de cáustico, o sea que la capacidad o eficacia de la pila era inesperada e imprevisible. Por el contrario, se podía esperar que la polarización, es decir la

20. polarización del zinc, en pilas de plata-zinc según esta invención que tienen la baja concentración de cáustico según esta invención fuese tan grande que originara bajo rendimiento que no lograra soportar el deseado régimen de salida. - -

25. Por medio de la expresión "hidróxido de metal", tal



25 MAR

como se utiliza aquí, se designan hidróxidos de los metales litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y sus mezclas. Según el hidróxido de metal particular empleado en una pila específica, las gamas útiles de concentración para cada uno de los hidróxidos de metal indicados anteriormente dentro de la concentración general de unos 0,5 molar a 6,0 molar y expresadas en porcentaje de peso, basado en el peso total del electrolito, son como sigue: - - - - -

5.

10.

hidróxido sódico unos	2,0-20,0
hidróxido lítico unos	1,2-13,0
hidróxido potásico unos	3,0-25,0
hidróxido rubídico unos	5,0-40,0
hidróxido césico unos	7,5-50,0

15.

Los electrolitos por debajo de estas concentraciones no soportarán los regímenes que se acercan a un miliamperio por centímetro cuadrado, mientras que los electrolitos por encima de estas concentraciones soportarán el régimen de salida pero provocarán también que el óxido de plata divalente desprenda muchos gases en las pilas. - - - - -

20.

Dado que los electrolitos comerciales a base de hidróxido de metal contienen frecuentemente pequeñas cantidades de otros materiales, es decir contaminantes, y dado también que se añaden frecuentemente otros materiales tales como óxido de zinc, incluso hasta su punto de saturación, para suprimir el desprendimiento de gases del ánodo, tales materiales pueden también hallarse presentes en el electrolito de esta

25.



invención pero no son necesarios para la misma ni para los resultados beneficiosos de la invención. Por ello, la expresión "electrolito a base de hidróxido de metal", tal como se utiliza en la presente, está destinada a incluir electrolitos que comprendan materiales de este tipo, así como disoluciones alcalinas sin tales materiales aditivos. - - - - -

El despolarizador de una pila según la presente invención comprende óxido de plata divalente como material catódico activo. Se prefiere que el material activo de óxido de plata divalente comprenda por lo menos 50% en peso del material catódico total, para proporcionar un material activo para la pila que tenga una mayor capacidad. El resto del despolarizador catódico podría ser uno o varios componentes inertes, es decir, carbón, Teflon, etc., u otro material activo que pueda dar una capacidad útil, incluyendo óxido de plata monovalente (Ag_2O), bióxido de manganeso (MnO_2) oxihidróxido níquelico ($NiOOH$), óxido mercuríco (HgO), óxidos cúprico o cuproso (CuO ó Cu_2O) y similares. Los ejemplos de material activo que no pueden dar una capacidad útil incluyen polvo de plata (Ag), hidrato de níquel ($Ni(OH)_2$), mercurio (Hg), polvo de cobre (Cu) y similares. - - - - -

Muchas personas entendidas en esta técnica han estudiado la estabilidad del óxido de plata divalente y el artículo de Paul Ruetschi en ("Estudios recientes sobre la naturaleza y la estabilidad de los óxidos de plata"), páginas 117 a 131, en Zinc-Silver Oxide Batteries, editado por



Arthur Fleischer y John J. Lander, resume el efecto de los cáusticos, particularmente del hidróxido potásico, sobre la estabilidad del óxido de plata divalente. En este artículo, se indicó que el desprendimiento de gases del óxido de plata divalente aumentaba linealmente con el tiempo a la vez que aumentaba la concentración de hidróxido potásico de 1 a 50% en peso y que el efecto es más pronunciado a temperaturas más altas. Estos resultados se deducieron en un aparato de desprendimiento de gases, construido para laboratorio, y habían sido confirmados utilizando hidróxido sódico y óxido de plata divalente en un aparato similar de desprendimiento de gases (véase la Fig. 1 correspondiente). Esta relación lineal entre el gas desprendido de óxido de plata divalente en función del tiempo ha desaconsejado el uso del óxido de plata divalente como despolarizador en pilas. Se temía que las pilas herméticas se romperían cuando la presión de oxígeno alcanzaba un alto límite y ello se había confirmado en pilas fabricadas con concentraciones de hidróxido potásico más altas que la gama especificada en esta invención (véase la Figura 2 correspondiente; en estas figuras HR significa humedad relativa). - - - - -

Las concentraciones de cáustico especificadas en esta invención producen in situ, es decir en la pila, pilas de óxido de plata divalente estable-zinc. La dilatación de la pila no es lineal con el tiempo en las pilas de esta invención. Las pilas de esta invención demostraron alcanzar una dilatación máxima permisible de menos de 0,010 pulgadas



después de que cesara la dilatación de la pila (Figura 3). Esta dilatación máxima permisible está influenciada por el tiempo, por la concentración de cáusticos, por la temperatura y por la estructura de la pila (es decir por la cantidad de óxido de plata divalente en las pilas). Cuanto menor es la concentración de cáusticos menos tiempo requiere la pila para que cese la dilatación. Por ejemplo, las pilas fabricadas con 10% de hidróxido potásico más 1% de óxido de zinc dejan de dilatarse después de una semana de almacenaje en una estufa a 113°F y al 50% de humedad relativa, mientras que las pilas fabricadas con 46% de hidróxido potásico más 7% de óxido de zinc siguen dilatándose después de una semana en el mismo ambiente hasta que tiene lugar la ruptura de la pila después de 6 semanas. La dilatación máxima de la pila está también afectada por las concentraciones de cáustico y por las elevadas temperaturas y ello lo demuestran las Figuras 2 y 3 correspondientes. Aunque los datos ilustrados en la Figura 2 para pilas secas, preparadas con 46% de hidróxido potásico más 7% de óxido de zinc como electrolito de la pila, no alcanzaron la dilatación máxima permisible (0,010") en un tiempo de 6 semanas a 70°F, los datos indican que las pilas mantenidas durante 24 meses a la misma temperatura sobrepasarían muy probablemente este límite de las 0,010", haciendo así que estas pilas no se adaptaran al uso práctico. Además, los entendidos en la técnica comprenderán que las temperaturas elevadas de 113°F a 165°F se hallan dentro del orden de la realidad para aplicaciones de pilas, especialmente durante los meses de verano en zonas



tropicales y subtropicales del mundo y tales condiciones ne-
cesitan el uso de las gamas de electrolito indicadas en es-
ta invención, de modo que la dilatación máxima de la pila
sea tolerable. - - - - -

5. Utilizando las gamas de electrolito especificadas, los técnicos en pilas pueden equilibrar el diseño de las pi-
las de modo que pueda determinarse la cantidad de gases des-
prendidos expresada en función de la dilatación de la pila. La Figura 4 anexa a la presente ilustra los resultados de
10. ensayo deducidos de pilas construidas con 18% de hidróxido
sódico más 1,25% de óxido de zinc como electrolito de la pi-
la, expuestas a la temperatura más alta razonable con que
pueda enfrentarse una pila en el uso práctico (165°F). La
15. dilatación diametral de estas pilas depende, en este caso,
de la cantidad de material de cátodo y del diámetro de la
pila (área superficial del cátodo). Siendo constante el diá-
metro de la pila, el aumento de la altura de la pila (canti-
dad de cátodo) provocará un aumento de la dilatación diame-
20. tral de la pila. Con una cantidad constante de material de
cátodo, el aumento del diámetro de la pila provocará una
disminución de la dilatación diametral de la pila. Variando
la concentración de electrolito dentro de las gamas especi-
ficadas o variando el hidróxido de metal como se ha indica-
do en la presente al utilizar el electrolito de la pila,
25. pueden realizarse pilas de varios tamaños y configuraciones
que sirvan para aplicaciones especificadas de bajo régimen
de salida. - - - - -



- El despolarizador de las pilas anteriores compre
de óxido de plata divalente estable "in situ", es decir en
la pila. Tal como se utiliza aquí, la expresión "óxido de
plata divalente estable" significa Ag_2O que tiene un régimen
5. máximo de desprendimiento de gases de 500 microlitros por
gramo y por hora en una disolución de hidróxido potásico
al 2% a $165^{\circ}F$. Este óxido se clasifica como "inestable" en
pilas preparadas con concentraciones de hidróxido sódico su
periores al 20% en peso o equivalente de otro metal alcali-
10. no y se hace "estable" en pilas preparadas con la concentra
ción de electrolito especificada en la realización de esta
invención. Se preferirá como despolarizador cualquier mate
rial de óxido de plata divalente que origine un régimen de
desprendimiento de gases inferior al nivel de 500 microlitros,
15. en las baterías o pilas de plata-zinc, y los más preferidos
son valores de 100 microlitros o inferiores. El óxido de pla
ta divalente útil puede adquirirse (por ejemplo, Ames, GAF
Corporation, Glens Falls, N.Y., etc.) o puede prepararse por
cualquiera de los distintos métodos conocidos en la técnica
20. en tanto el producto resultante cumpla los criterios de la
definición anterior. Por ejemplo, el óxido de plata monova
lente puede ozonarse en seco o en suspensión en una disolu
ción de hidróxido sódico al 18% o sinterizarse de persulfa
to a Ag_2O (véase la patente norteamericana 3.655.450 (Soto
25. -Krebs)). Como se ha indicado anteriormente, cualquier óxido
de plata divalente que cumpla los criterios indicados en la
presente es útil en esta invención. El óxido de plata diva
lente ozonado en suspensión se prefiere para el uso en pi-



25 ABR.

las herméticas de baja salida respecto al óxido de plata di
valente ozonado en seco, sintetizado de persulfato o consti-
tuido electroquímicamente. - - - - -

- Un sistema de energía de baja salida que podría
5. utilizar una pila de esta invención comprende un dispositivo que consuma energía, tal como un reloj electrónico, y la misma pila hermética seca de baja producción. El dispositivo que consume energía estará en contacto eléctrico con una pila de esta invención y este contacto eléctrico podrá lo-
 10. grarse por cualesquiera medios conocidos en la técnica. Usualmente, en el uso con relojes electrónicos, por ejemplo, el contacto físico y eléctrico entre la pila y el dispositivo que consume energía se logra por medio de un solo dispositivo, es decir que la pila se ajusta en el dispositivo de ma-
 15. nera que determine un contacto de presión, tanto eléctrico como físico, entre ambos. En esta situación, la baja salida real de la pila estará dictada por la misma estructura de la pila y por la necesidad de energía del dispositivo que la consume y será determinada antes del montaje del sistema e
 20. invariable por toda la vida útil de la pila. Por ello la pila se descargará y alimentará, a régimen bajo y constante de salida, al dispositivo de consumo. Sin embargo, si se utiliza un dispositivo independiente de contacto eléctrico entre el dispositivo y la pila, el régimen de salida de la pila
 25. puede hacerse variar durante el trabajo del dispositivo colocando en el conector eléctrico de contacto un dispositivo tal como una resistencia variable. La pila se descarga



rá por ello y alimentará al dispositivo de consumo a un bajo régimen de salida dictado por la resistencia variable. Si se utiliza una resistencia fija la pila se descargará a un régimen constante según lo dicte la resistencia fija.

5. Los entendidos en la técnica pueden determinar fácilmente el contacto eléctrico particular a utilizar a partir del uso al que está destinada la pila, a partir de la naturaleza del dispositivo de consumo y a partir de las necesidades particulares de energía del dispositivo. - - - - -

10. Además de variar el régimen de salida de la pila del sistema gracias a la introducción de un medio tal como una resistencia variable, el régimen de salida puede también hacerse variar, desde luego, por colocación de más de una de tales pilas en una disposición en paralelo, si así lo permitiera la configuración física del dispositivo de consumo. El régimen de salida de tales pilas en paralelo sería el régimen de salida total de las pilas individuales. -

20. La pila estable de la invención, cuando se utiliza para aplicaciones de baja salida (es decir, relojes eléctricos o electrónicos) debe suministrar la mayor parte de su capacidad teórica, si no la totalidad de ésta. Por ejemplo, una pila del tamaño 76 (diámetro exterior 0,455", altura 0,210" y volumen 0,033 pulgadas³) fabricada con 18% de hidróxido sódico más 1,25% de óxido de zinc como electrolito de la pila, suministrará la totalidad de su capacidad teórica cuando se descargue a través de cualquier carga superior a 5K ohmios (salidas bajas). La misma pila suministrará parte

25.



25 - 11/13

de su capacidad teórica cuando se descargue a través de cualquier carga inferior a 5K ohmios (salidas altas). Las pilas fabricadas con otras concentraciones de electrolito entre 2,0 y 20% en peso de hidróxido sódico o equivalente de los otros cáusticos suministrarán varias cantidades de capacidad según la carga a que se conecten (véase la Figura 5 anexa). Estas pilas suministrarán toda su capacidad teórica cuando se descarguen a través de 100 K ohmios o más, lo que las hace idealmente adecuadas para la industria de relojería. - - - - -

Con referencia ahora a la Figura 6, esta Figura es una vista en sección transversal de una pila primaria de plata-zinc según esta invención. La pila tiene un receptáculo en dos partes que comprende una sección superior o tapa 1 que aloja el electrodo negativo o ánodo y una sección inferior o vaso 2 que aloja el electrodo positivo o cátodo. El vaso inferior 2 puede fabricarse de cualquier material adecuado, tal como acero niquelado, y la tapa 1 puede asimismo fabricarse de cualquier material adecuado, tal como acero es tañado. La tapa 1 está aislada del vaso 2 por medio de un collarín aislante y hermetizador 3 que puede fabricarse de cualquier material adecuado y elástico resistente al electrolito, tal como polietileno o neopreno de alta densidad, y que puede moldearse formando una sola pieza alrededor de los bordes de la tapa 1 para aislar la tapa respecto al vaso 2 y también para constituir un recinto estanco al aire en los mismos.



- El electrodo negativo 4 de la pila comprende, por ejemplo, un zinc en gel o semigel. El electrodo 4 de zinc está separado del electrodo positivo por medio de una capa 5 absorbente del electrolito y de una barrera 6 de membrana.
5. La capa 5 absorbente del electrolito puede fabricarse de sustancias altamente absorbentes resistentes al electrolito tales como fibras de algodón afieltradas. Tal material se halla comercialmente disponible bajo la marca "Webril". La capa 6 de barrera puede ser cualquier material semipermeable adecuado, tal como celofana, en combinación con polietileno injertado por iniciadores químicos con ácido metacrílico, o celofana en combinación con "Permion" # 2291 (polietileno extruido injertado con ácido metacrílico por radiación atómica). Tal material es descrito por Vicent
10. D'Agostino, J. Lee y G. Orban "Grafted Membranes" ("Membranas injertadas"), páginas 271 a 281 en Zinc-Silver Oxide Batteries, editado por Arthur Fleischer y J.J. Lander, John Wiley & Sons, Inc. Un anillo 7 de guarda, fabricado de cualquier material plástico adecuado, tal como poliestireno, polietileno y polipropileno, está situado entre el collarín hermetizador 3 y la barrera 6 para impedir que el conjunto superior 1-5 corte la barrera 6 cuando la pila se cierra bajo presión. - - - - -
15. - - - - -
20. - - - - -

25. El electrodo positivo 10 de la pila es óxido de plata divalente y está aislado del vaso 2 por medio de un manguito mixto 8 zincado y de un forro 9 en el fondo del vaso que puede ser de zinc o de un material adecuado tal como



25 ABR. 1974

polietileno. En el caso de que el forro 9 del fondo del vaso 2 sea de zinc, la pila se descarga al nivel de tensión de óxido de plata monovalente a través del forro 9 de zinc del fondo del vaso y a través del manguito mixto zincado 8, reduciéndose el óxido de plata divalente a óxido de plata monovalente con el contacto con el manguito de zinc y/o el forro. En el caso de que el forro 9 del fondo del vaso 2 sea de un material tal como polietileno, la pila se descarga al nivel de tensión del óxido de plata monovalente sólo a través del manguito mixto zincado y, en este caso, se ahorra la capacidad que absorbería el forro de zinc. - - - - -

La Figura 7 es una vista en sección transversal de otra pila primaria de plata-zinc según esta invención. En esta Figura, las referencias 21-27 corresponden, tanto en su funcionamiento como en su material de construcción, a las referencias 1-7 de la Figura 6. - - - - -

El electrodo positivo 20 es una pastilla de óxido de plata divalente rodeada por una capa delgada 29 de plata metálica con una capa delgada 30 de óxido de plata monovalente situada entre ambas. Esta pastilla cuando se coloca en la pila incluso sin forro de zinc o sin manguito mixto zincado originará una descarga de la pila a un nivel de tensión del óxido de plata monovalente. El manguito mixto 28 de esta pila puede por ello fabricarse de cualquier material adecuado tal como acero niquelado y no es necesario un forro en el fondo del vaso. - - - - -



25

5. En ambas Figuras 6 y 7 existe, por toda la pila y concentrado particularmente en la capa absorbente 5 ó 25, un electrolito acuoso de hidróxido de metal según esta invención, el cual electrolito se halla en las concentraciones indicadas en la presente. - - - - -

EJEMPLOS

10. Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente las mejores características de las pilas de esta invención. Estos ejemplos están destinados simplemente a ilustrar la invención y no a limitarla. A menos que se indique lo contrario, todas las cantidades lo son en peso. - - - - -

EJEMPLO 1

15. Se construyeron pilas (tamaño 76; diámetro 0,455", altura 0,210" y volumen 0,034 pulgadas³) según la Figura 6 utilizando óxido de plata divalente con un régimen medio de desprendimiento de gases de aproximadamente 100 microlitros por gramo y por hora en una disolución de hidróxido sódico al 18% a 165°F. El electrolito de la pila era una disolución de hidróxido sódico a concentraciones de 2% a 42% en peso como se ve a continuación y estaba saturado con óxido de zinc. La altura de la pila se midió inicialmente y después de nueve meses de almacenaje a temperatura ambiente (70°F) y a humedad ambiente. Algunas pilas se dispusieron a una elevada temperatura de 113°F y 50% de HR (humedad relativa) durante 25. 12 semanas. Se registró la siguiente dilatación de las pilas: - - - - -



Dilatación de las pilas (pulgadas) después de

Concentración de hidróxido sódico (% en peso)	9 meses a 70°F	12 semanas a 113°F/50% HR
2	0,0010	0,002
6	0,0020	0,003
12	0,0025	0,005
18	0,0030	0,007
24	0,0060	0,013
30	0,0070	0,016
36	0,0090	0,018
42	0,0105	0,025

5. Los resultados demuestran que las pilas almacenadas durante 12 semanas a 113°F/50% HR y fabricadas con concentración de hidróxido sódico inferior a 24% se dilataron diametralmente menos de 0,010" mientras que las que tenían una concentración superior al 24% se dilataron diametralmente más de 0,010".

10. Dado que una pila para reloj no debe dilatarse más de 0,010" en dos años de almacenaje a temperatura ambiente y dado que la temperatura elevada de 113°F/50% HR es equivalente a dos años de almacenaje a temperatura ambiente es evidente que las pilas que emplean la gama de concentración de electrolito de esta invención, es decir desde unos 2 a unos 20% de hidróxido sódico, satisfacen este requisito mientras que las pilas con concentraciones de fuera del alcance de la invención no lo hacen. Puede por ello esperarse que las pilas fabricadas con concentraciones de hidróxido sódico superiores a 20% en peso se dilatarán más de 0,010" después de dos años de almacenaje a temperatura ambiente.

EJEMPLO 2

20. Se construyeron pilas de la presente invención tales como las

25 ABT



- del Ejemplo 1 con hidróxido sódico al 18% más 1,25% de óxi
do de zinc como electrolitos de la pila y se descargaron a
cargas de 6,5K, 10K, 50K y 100K ohmios a temperatura ambien
te (equivalente aproximadamente a 240, 157, 316 y 159 micro
5. amperios por pila, respectivamente) y se comprobaron por lo
que se refiere a la capacidad y a la tensión de servicio.
Las pilas que se descargaban a 6,5K y a 10K suministraron
su plena capacidad a 1,56 y 1,57 voltios por pila mientras
que las pilas que se descargaban a 50K y 100K suministraron
10. más del 75% de su capacidad a 1,58 voltios por pila sin fa
llos. Se espera que estas pilas sigan suministrando toda
su capacidad al mismo nivel de tensión (1,58V/pila). - - - -

EJEMPLO 3

- Se construyeron pilas (tamaño 41; diámetro 0,455", altura
15. 0,160" y volumen 0,026 pulgadas³) según la Figura 6 utili
zando óxido de plata divalente con un régimen medio de des
prendimiento de gases de 120 microlitros por gramo y por ho
ra en disolución de hidróxido sódico al 18% a 165°F. El
electrolito de la pila era hidróxido potásico a concentra
20. ciones de 5 a 46% en peso como se ve a continuación y esta
ba saturado con óxido de zinc. La altura de la pila se midió
inicialmente y luego después de 6 semanas a temperatura y hu
medad ambientes. Además, algunas pilas se dispusieron a ele
vadas temperaturas de 113°F/50% HR, 130°F/50% HR y 145°F/50%
25. HR durante 6 semanas. Se registró la siguiente dilatación
de las pilas. - - - - -



Dilatación de las pilas (pulgadas) después de 6 semanas a

5.	Concentración de hidróxido potásico (% en peso)	Temperatura ambiente	Dilatación de las pilas (pulgadas) después de 6 semanas a		
			113°/50%	130°/50%	145°/50%
	5	0	0	0	0,0005
	10	0	0	0,0005	0,0015
	15	0	0,0005	0,0010	0,0025
	20	0	0,0015	0,0025	0,0040
10.	25	0,0005	0,0025	0,0050	0,0100
	30	0,0005	0,0050	0,0070	0,0180
	35	0,0010	0,0075	0,0095	rotura pila
	40	0,0030	0,0090	0,0125	"
	46	0,0050	0,0160	0,0185	"

15. El almacenaje de pilas a elevadas temperaturas es una de las formas de acelerar la valoración de la esperanza de vida en almacén de una pila. Con pilas de óxido de plata divalente-zinc el almacenaje de las pilas a 113°F/50%, 130°F/50% y 145°F/50% durante 6 semanas es equivalente al almacenaje de las mismas pilas durante un año, 1,5 años y dos años a temperatura ambiente, respectivamente. Teniendo en cuenta esta relación, los datos de la tabla indican claramente que las pilas fabricadas con concentración de hidróxido potásico inferior a 25%, es decir las pilas de la presente invención, en peso, se dilatarán diametralmente menos que la dilatación máxima permisible de 0,010" después de 6 semanas a 145°F/50% o el equivalente de dos años de almacenaje a temperatura ambiente. Las pilas fabricadas con concentración de hidróxido potásico superior al 25% en peso se dilatarán diametralmente más de la dilatación máxima permisible de 0,010" después de dos años de almacenaje a temperatura ambiente. - - - - -
- 20.
- 25.
- 30.



EJEMPLO 4

Se descargaron las pilas del Ejemplo 3 a una carga de 625, 6.500 y 50.000 ohmios a temperatura ambiente (equivalente a 2,4, 0,24 y 0,03 miliamperios por pila ó 4,2, 0,42, 0,052 miliamperios por centímetro cuadrado de material activo, respectivamente) y se comprobaron por lo que se refiere a la capacidad inicial. - - - - -

10.	<u>Concentración de hidróxido potásico (% en peso)</u>	Capacidad inicial de la pila (MAH/pila) a desconexión de 0,90V		
		<u>625</u>	<u>6.500</u>	<u>50.000</u>
	5	42	70	142
	10	72	142	142
	20	136	142	142
15.	30	139	142	142

Los datos de la tabla indican claramente que cuanto menor es el régimen de salida (carga elevada) mayor capacidad se obtiene. Las pilas con hidróxido potásico al 5% como electrolito presentaron una dilatación mínima (Ejemplo 3) y una capacidad máxima a una carga de 50.000 ohmios. Las pilas con hidróxido potásico al 10% como electrolito presentaron una dilatación aceptable (Ejemplo 3) y una capacidad máxima a una carga de 6.500 ohmios. Las pilas con hidróxido potásico al 30% como electrolito presentaron una capacidad aceptable pero se dilataron diametralmente de una forma considerable después de 6 semanas a 145^o/50% durante 6 semanas (Ejemplo 3).

EJEMPLO 5

Para comprobar la retención de la capacidad, se descargaron



las pilas del Ejemplo 3 a través de una carga de 6.500 ohmios a temperatura ambiente después de ser almacenadas a temperatura y humedad ambientes, 113°F/50% HR y 130°F/50% HR durante 6 semanas. Los datos de la tabla siguiente indican una retención de la capacidad de 97 a 98% para pilas almacenadas a temperatura ambiente durante 6 semanas y con una concentración de electrolito de hidróxido potásico del 10% al 46% en peso. Las pilas con 10 a 30% de hidróxido potásico y almacenadas a 113°F/50% durante 6 semanas retuvieron 93 a 94% de su capacidad original. Las mismas pilas con 46% de hidróxido potásico presentaron sólo un 60% de su capacidad original. - - - - -

15.	Concentración de hidróxido potásico (% en peso)	Retención porcentual de la capacidad después de 6 semanas de almacenaje a		
		Temperatura ambiente	113°/50%	130°/50%
	10	98	94	93
	15	97	93	93
20.	20	97	94	90
	30	97	93	70
	46	97	60	--

La baja capacidad de retención de las pilas fabricadas con 46% de hidróxido potásico se atribuyó a la severa dilatación diametral de las pilas almacenadas a 113°F/50% durante 6 semanas. Las pilas de esta invención con 10 a 20% de hidróxido potásico y almacenadas a 130°F/50% durante 6 semanas retuvieron 90 a 93% de su capacidad original. Las mismas pilas con 30% de hidróxido potásico, fuera del alcance de esta inven-



ción, presentaron sólo 70% de su capacidad original debido a la dilatación diametral de la pila. Las pilas fabricadas con 46% de hidróxido potásico, fuera del alcance de esta invención, no lograron descargar a través de una carga de 6.500 ohmios después de 6 semanas de almacenaje a 130°/50%. Estas pilas estaban severamente dañadas por los gases desprendidos. En resumen, sólo las pilas de esta invención, fabricadas con el 10 al 20% de hidróxido potásico como electrolito, dieron una capacidad aceptable de retención después de almacenaje a elevadas temperaturas. - - - - -

La anterior descripción detallada se ha dado solamente por claridad de comprensión y no deben desprenderse de ella limitaciones innecesarias. La invención no está limitada a los detalles exactos ilustrados y descritos puesto que los entendidos en la técnica podrán imaginar modificaciones obvias. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

20. R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Perfeccionamientos en las pilas hermetizadas, de bajo régimen de salida, caracterizados porque la pila comprende, en combinación: - - - - -



25 ABR.

- (a) un ánodo de metal electronegativo; - - - - -
- (b) un electrolito a base de hidróxido de metal; -
- (c) una barrera para la pila; y - - - - -
- (d) un despolarizador de óxido de plata divalente
estable in situ, - - - - -

5.

siendo la concentración molar del hidróxido de metal en el electrolito de unos 0,5 molar a unos 6,0 molar. - - - - -

10. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque se actúa de forma que la pila tenga un régimen de salida de unos 1 microamperio a unos 1 miliamperio/cm² de material activo. - - - - -

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el metal del ánodo es zinc. - - - - -

15. 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque el zinc es un zinc gelificado. - - - - -

5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque el zinc es un zinc semigelificado. - - - - -

20. 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el hidróxido de metal del electrolito es hidróxido sódico. - - - - -

7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque la concentración porcentual en peso



del hidróxido sódico en el electrolito es de unos 2% a unos 20%. - - - - -

5. 8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el hidróxido de metal del electrolito es hidróxido potásico. - - - - -

9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 8, caracterizados porque la concentración porcentual en peso del hidróxido potásico en el electrolito es de unos 3% a unos 25%. - - - - -

10. 10.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el hidróxido de metal del electrolito es hidróxido lítico. - - - - -

15. 11.- Perfeccionamientos según la reivindicación 10, caracterizados porque la concentración porcentual en peso de hidróxido lítico en el electrolito es de unos 1,2% a unos 13%. - - - - -

12.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el hidróxido de metal del electrolito es hidróxido rubídico. - - - - -

20. 13.- Perfeccionamientos según la reivindicación 12, caracterizados porque la concentración porcentual en peso del hidróxido rubídico en el electrolito es de unos 5% a unos 40%. - - - - -

76



14.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el hidróxido de metal del electrolito es hidróxido césico. - - - - -

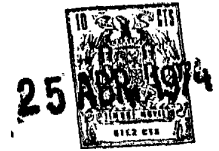
5. 15.- Perfeccionamientos según la reivindicación 14, caracterizados porque la concentración porcentual en peso del hidróxido césico en el electrolito es de unos 7,5% a unos 50%. - - - - -

10. 16.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el despolarizador de óxido de plata divalente estable in situ tiene un régimen máximo de desprendimiento de gases de 500 microlitros/gramo/hora en una disolución de hidróxido potásico al 2% a 165°F (aprox., 74°C). - -

15. 17.- Perfeccionamientos según la reivindicación 16, caracterizados porque el régimen máximo de desprendimiento de gases es de 100 microlitros/gramo/hora. - - - - -

20. 18.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7, caracterizados porque el despolarizador de óxido de plata divalente estable in situ tiene un régimen máximo de desprendimiento de gases de 500 microlitros/gramo/hora en una disolución de hidróxido potásico al 2% a 165°F (aprox., 74°C). - -

19.- Perfeccionamientos según la reivindicación 9, caracterizados porque el despolarizador de óxido de plata divalente estable in situ tiene un régimen máximo de desprendimiento de gases de 500 microlitros/gramo/hora en una disolu-



ción de hidróxido potásico al 2% a 165°F (aprox., 74°C). - -

20.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LAS PILAS HERMETIZADAS". - - - - -

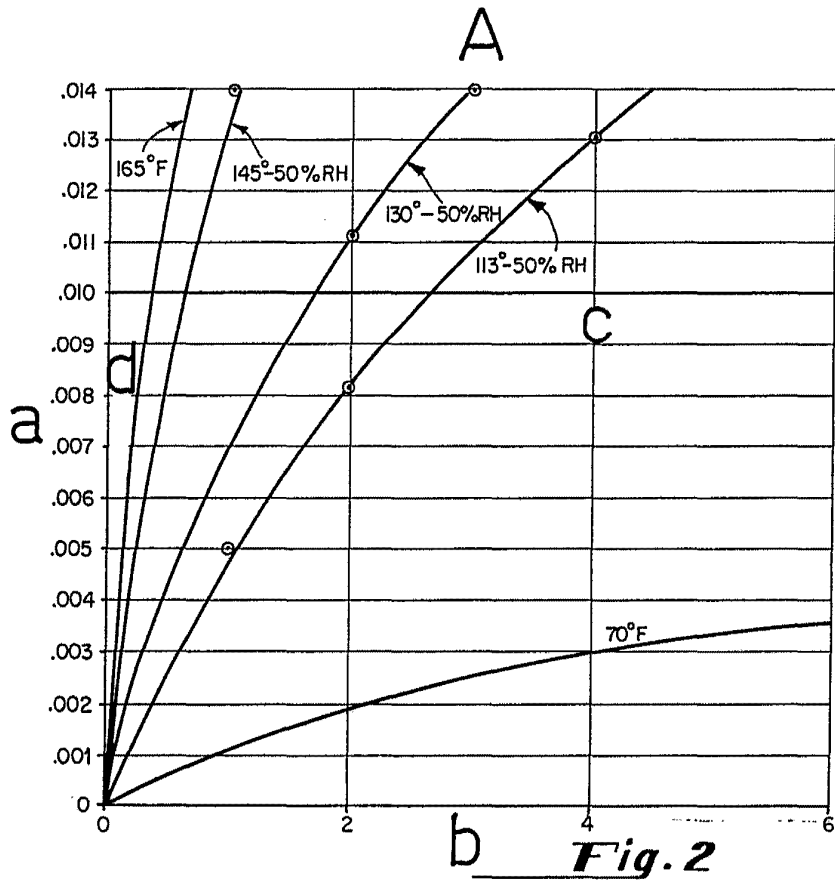
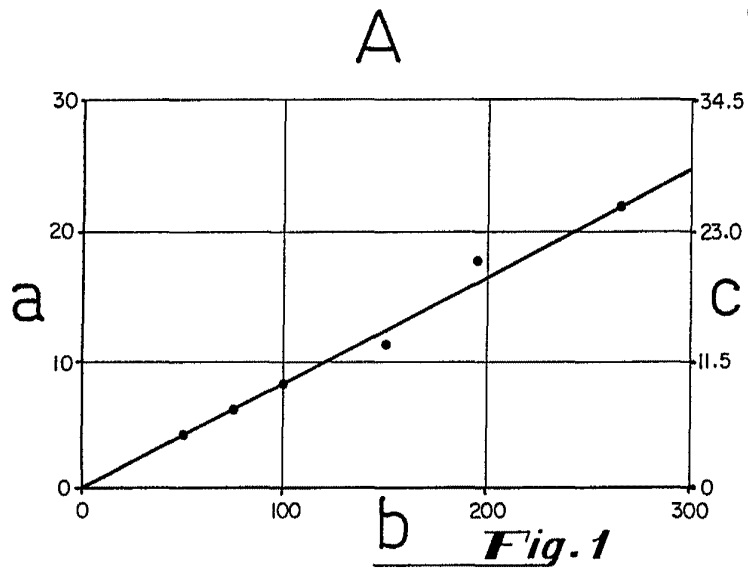
5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y una hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de cuatro láminas de dibujos que la ilustran.

BARCELONA, 25 ABR. 1974
P.A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

maf.

25 APR 1974



BARCELONA, 25 APR 1974

M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol



A

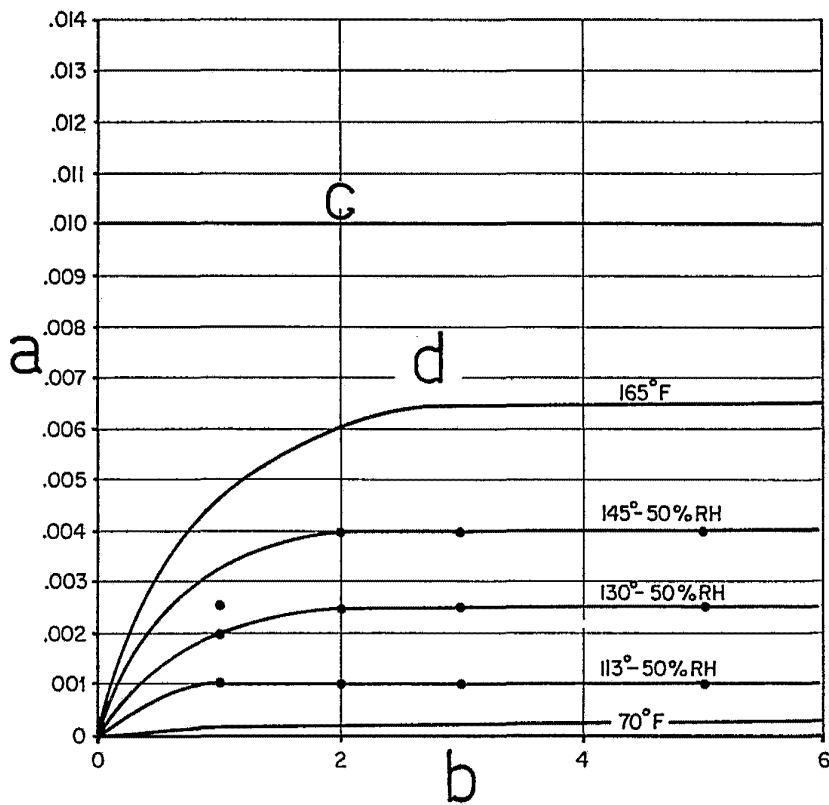


Fig. 3

BARCELONA, 25 APR 1974

M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

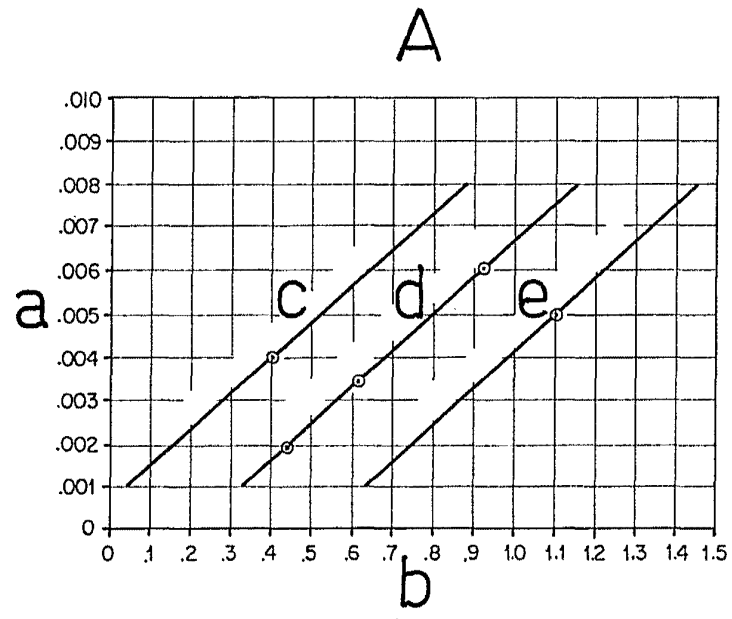


Fig. 4

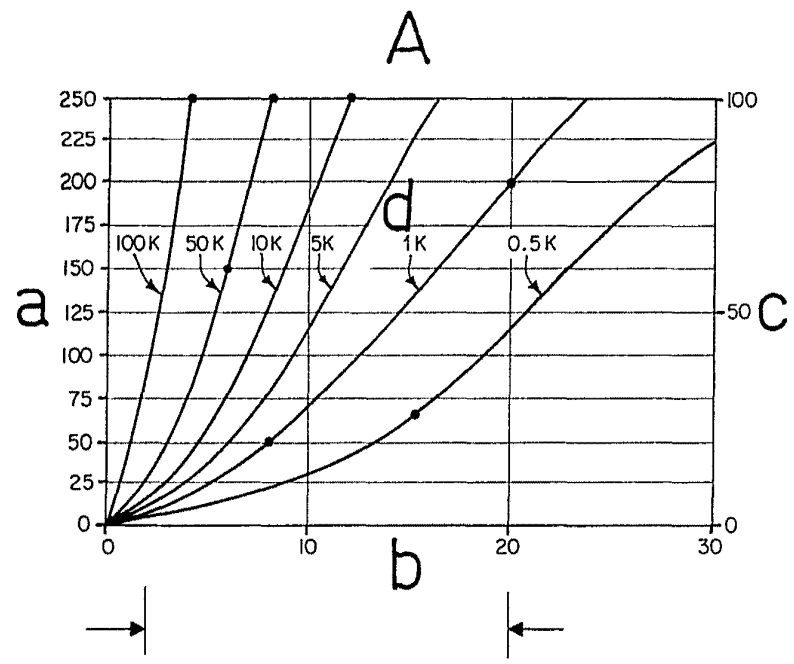


Fig. 5

BARCELONA, 25 APR 1974

M. CURELL SUÑO

Man. Curell

25  25

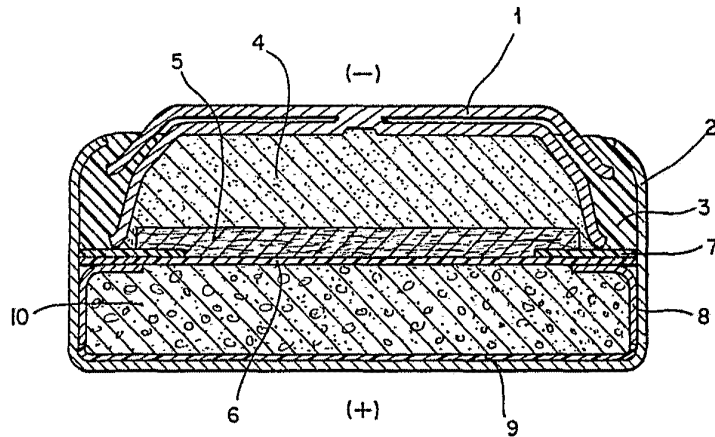


Fig. 6

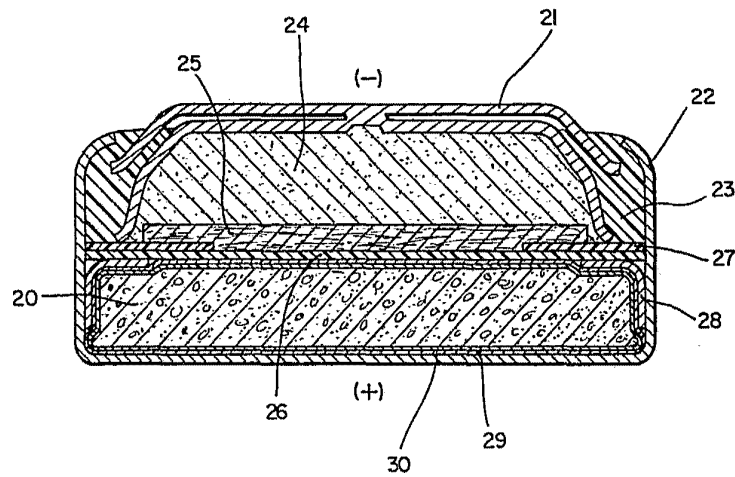


Fig. 7

BADAPTONA, 25 APR 1974

M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol