



Inventor: HOLM	429340
----------------	--------

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, Pensil-
vania, U.S.A., relativa a:

"MEJORAS EN LAS PILAS ELECTRICAS Y SIMILA
RES"

=====

Inventores: El Sayed Megahed y Randall W. Peters



MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

1) Campo de la Invención

5. Esta invención se refiere a una pila o "batería" eléctrica que tiene una barrera orgánica interelectrodo con un substrato orgánico del que por lo menos un lado o cara tiene adherida una mezcla de un material aglomerante y de un material inorgánico en un medio de dispersión. - - -

10. La barrera se fabrica por medio de la preparación de una mezcla de tipo pasta que comprende un material aglomerante y un material inorgánico en un medio de dispersión y por adhesión de esta mezcla de tipo pasta a por lo menos un lado o cara de un substrato orgánico. La barrera y la pila de esta invención, serán particularmente útiles en sistemas de pila alcalina en los que se deseen un alto mantenimiento de la capacidad de régimen y una gran vida en almacén. - - - - -

15. 2) Descripción de la Técnica Anterior

Los sistemas electroquímicos de alta densidad de energía, tales como plata-zinc, mercurio-zinc, níquel-cadmio, plata-cadmio, manganeso-



-zinc y mercurio-cadmio, son bien conocidos en la técnica y se utilizan en pilas de electrolito alcalino en las que se requiere alta densidad de energía. Tales pilas de alta densidad de energía son en general sistemas de pilas que tienen una energía substancialmente mayor por peso unitario que las pilas convencionales, por ejemplo las pilas de acumuladores de plomo. Tales pilas de alta densidad de energía pueden desarrollar, por ejemplo, de 100 a 140 watios hora de energía por libra (aprox., 0,45 kg). Estas pilas tienen numerosas aplicaciones tales como en herramientas portátiles y aparatos electrodomésticos, televisiones, radios, audífonos, y relojes eléctricos y electrónicos. - - - - -

En las baterías o pilas de este tipo, la barrera empleada realiza la función de retener el electrolito, por ejemplo hidróxido potásico, de separar los electrodos y de retardar la migración de iones de electrodo, tales como iones de plata, o el crecimiento de cristales dendríticos de iones de electrodo, tales como iones de zinc, que puedan cortocircuitar la pila. El uso de barreras orgánicas con esta capacidad es conocida en la técnica pero, sin embargo, tal uso resulta afectado por algunos problemas. Por ejemplo, tales barreras orgánicas pueden no ser químicamente estables, particularmente a temperaturas superiores a 50°C; pueden tender a hincharse excesivamente o a degradarse de otra forma. Adicionalmente, los productos orgánicos no son inertes a los agentes oxidantes en disoluciones cáusticas; pueden ser fácilmente perforados por el crecimiento dendrítico y pueden no impedir eficazmente la migración de iones que originará la autodescarga de la pila. La técnica está complicada



da además por el hecho de que los sistemas de barrera y los otros parámetros de proyecto que originan una batería con alta capacidad de régimen, son típicamente subóptimos por lo que se refiere a las características de vida en almacén. Esto es, las pilas alcalinas de alta capacidad de régimen tienen típicamente una vida en almacén peor que las pilas alcalinas de baja capacidad de régimen e inversamente las pilas de larga vida en almacén no tienen típicamente una alta capacidad de régimen. Como resultado de ello, se ha pensado en sistemas separadores que logran un compromiso óptimo de las características de capacidad de régimen y de vida en almacén para un sistema dado de pila. - - - - -

Hasta ahora se han propuesto varios métodos para preparar o fabricar tales barreras orgánicas; por ejemplo, un material laminar celulósico permeable puede reticularse con alcohol polivinílico en presencia de un ácido carboxílico bibásico que contiene de 4 a 14 átomos de carbono (U.S. 3.013.100). Sin embargo, se piensa constantemente en otros métodos para preparar barreras orgánicas con el fin de producir ya sea un producto final mejor o proporcionar un producto final conocido de una forma más eficaz y económica. - - - - -

Se ha descubierto ahora una nueva barrera de pila que mejorará grandemente las características de vida en almacén de los sistemas de pilas de alto régimen al tiempo que mantendrá la alta capacidad de régimen. La barrera permitirá también proyectar sistemas de bajo régimen para lograr alta capacidad de régimen al tiempo que se mantengan las buenas caracte



terísticas de vida en almacén. Asimismo, se ha descubierto un nuevo método que producirá eficazmente una barrera de pila capaz de mejorar grandemente las características de vida en almacén de los sistemas de pila de alto régimen, al tiempo que de mantener la alta capacidad de régimen. - -

5.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se refiere a una pila que comprende, en combinación:

un electrodo positivo,

un electrodo negativo,

un electrolito alcalino en contacto con dichos electrodos, y

10.

una barrera orgánica entre los electrodos.

La barrera orgánica de esta invención comprende: un substrato orgánico del que por lo menos una cara tiene adherida una mezcla compuesta esencialmente por un material aglomerante y un material inorgánico en un medio de dispersión. El aspecto de método de esta invención comprende preparar una mezcla de tipo pasta que comprende un material inorgánico y un material aglomerante en un medio de dispersión y adherir dicha mezcla de tipo pasta a por lo menos una cara de un substrato orgánico. Una vez se ha preparado la barrera orgánica, puede disponerse o montarse en una pila entre sus electrodos positivo y negativo. - - - - -

15.

20.



DESCRIPCION DE LOS PLANOS

La Figura 1 es una vista en sección transversal de una pila de plata-zinc según esta invención, fabricada según la invención. - - - - -

5. La Figura 2 es una vista en sección transversal de otra pila de plata-zinc según esta invención, fabricada según esta invención. - - - - -

La Figura 3 es una vista en sección transversal de una barrera de pila según esta invención, fabricada según esta invención. - - - - -

La Figura 4 es una vista en sección transversal de otra barrera de pila según esta invención, fabricada según el método de esta invención.

10. La Figura 5 es una vista en sección transversal de otra barrera de pila según esta invención, fabricada según esta invención. - - - - -

DESCRIPCION DE LA INVENCION

15. Una pila según esta invención comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito alcalino en contacto con dichos electrodos y una barrera orgánica empastada entre los electrodos. - - - - -

El material del electrodo negativo o ánodo de esta invención puede elegirse entre metales tales como zinc, magnesio, aluminio o cualquier otro metal electronegativo, incluyendo sus mezclas y aleaciones. El enten



dido en la materia puede determinar fácilmente qué material anódico debe utilizarse según la aplicación particular de la pila que se está produciendo. El zinc o las aleaciones de zinc son los materiales anódicos preferidos en general. - - - - -

5. El material del electrodo positivo (cátodo) puede comprender cualquier agente oxidante adecuado y asimismo puede ser determinado fácilmente por el entendido en la materia. Los materiales catódicos adecuados incluyen AgO , Ag_2O , MnO_2 , $NiOOH$ y similares. - - - - -

10. Puede utilizarse cualquier disolución acuosa adecuada de electrolito alcalino y, desde luego, los materiales activos particulares de ánodo y de cátodo y la aplicación de la pila determinarán el electrolito adecuado. Se prefieren el hidróxido sódico y el hidróxido potásico. - - - - -

15. La barrera orgánica empastada de esta invención comprende un substrato orgánico del que por lo menos una cara tiene adherida una mezcla de un material aglomerante y un material inorgánico en un medio de dispersión y, según la presente invención, se prepara primero una mezcla de tipo pasta que comprende un material inorgánico y un material aglomerante en un medio de dispersión. Esta mezcla de tipo pasta se adhiere entonces a por lo menos una cara de un substrato orgánico para formar la barrera orgánica de la pila y esta barrera se dispone o monta entonces en
20. una pila deseada entre los electrodos positivo y negativo de esta pila. -



La mezcla de tipo pasta puede prepararse por cualesquiera medios adecuados teniendo en cuenta el tamaño de la cantidad a fabricar y la aplicación a la que debe destinarse la pila. Por ejemplo, sus componentes secos, es decir el material aglomerante y el material inorgánico, pueden mezclarse conjuntamente, por ejemplo a mano o mecánicamente, y los medios de dispersión pueden añadirse a los mismos con agitación hasta que se forma una mezcla pegajosa de tipo pasta. Los medios de dispersión, por ejemplo un electrolito alcalino, pueden prepararse por cualesquiera medios conocidos en la técnica o pueden adquirirse comercialmente. - - -

10. El substrato orgánico que puede ser, por ejemplo, en forma de lámina o de bobina, puede cortarse a cualquier longitud y anchura deseadas y la mezcla de tipo pasta preparada anteriormente se adhiere entonces al mismo. La mezcla de tipo pasta puede adherirse al substrato de cualquier forma adecuada; por ejemplo, si se utiliza un substrato orgánico en una sola capa la mezcla de tipo pasta puede esparcirse con cualquier dispositivo adecuado tal como una barra de vidrio o una espátula. Asimismo, si el substrato orgánico es en varias capas, la mezcla de tipo pasta puede adherirse de cualquier forma adecuada; por ejemplo, utilizando un substrato en dos capas, la mezcla de tipo pasta podría disponerse en una bomba de pistón presurizado que podría depositar una película continua de pasta entre dos capas de un substrato orgánico que se alimentarían a partir de bobinas de substrato y entonces podría aplicarse presión a la superficie de las capas de substrato haciendo que la mezcla de tipo pasta se adheriera a ambas superficies. La mezcla de tipo pasta no impregna profundamente



el substrato orgánico ni reacciona con el substrato orgánico de forma tal que cambie su entidad, estructura o integridad. - - - - -

5. El espesor de la capa de mezcla de tipo pasta sobre el substrato orgánico puede regularse y controlarse fácilmente por cualesquiera medios adecuados tales como, por ejemplo, haciendo pasar el substrato orgánico empastado sobre una paleta aplicadora, utilizando una barra de vidrio con muescas, dependiendo el tamaño de las muescas del espesor de la capa de pasta deseado o haciendo pasar el substrato empastado sobre una paleta aplicadora ajustada para el espesor deseado. - - - - -

10. La barrera orgánica así preparada puede entonces montarse o disponerse en la pila deseada entre sus electrodos positivo y negativo, dependiendo el método particular de montaje o disposición del tamaño y tipo de la pila que se fabrica. Como se ha indicado anteriormente, el tipo típico de pila que se prepararía utilizando la presente invención sería una pila que empleara un material de electrodo negativo o ánodo elegido entre metales tales como zinc, magnesio, aluminio o cualquier otro metal electronegativo incluyendo sus mezclas y aleaciones, un material de electrodo positivo que comprendiera cualquier agente oxidante adecuado tal como AgO , Ag_2O , HgO , MnO_2 y $NiOOH$ y similares, y un electrolito acuoso alcalino adecuado, por ejemplo hidróxido sódico o hidróxido potásico. - - - - -

20. El medio de dispersión utilizado en la preparación de una barra orgánica según esta invención puede ser cualquier composición adecuada



- da en tanto sea compatible con el sistema de la pila en el que se utiliza. Debe servir para dispersar uniformemente tanto el material aglomerante como el material inorgánico de la barrera orgánica empastada y debe producir, cuando se mezcla con el material aglomerante y el material inorgánico, una mezcla del tipo pasta que es pegajosa, viscosa y separable y que puede esparcirse sobre por lo menos una superficie del substrato orgánico y adherirse a la misma. Los medios adecuados de dispersión incluyen electrolitos alcalinos, agua y otros disolventes que no degradan inherentemente el substrato orgánico ni deterioran de otra forma el funcionamiento electroquímico satisfactorio de la pila que se fabrica. Se prefieren los electrolitos alcalinos debido a sus propiedades de conductividad relativamente buenas y lo más preferido es el uso de la misma composición del electrolito que se utiliza en la misma pila para asegurar la compatibilidad. Los más preferidos son los electrolitos de hidróxido potásico y de hidróxido sódico. Dado que los electrolitos alcalinos comerciales contienen frecuentemente pequeñas cantidades de otros materiales, por ejemplo un supresor de gases (ZnO), puede hallarse presente también en los medios dispersantes una pequeña cantidad de tales materiales, pero no son necesarios para producir una barrera o pila eficaz según el método de esta invención. La expresión electrolito alcalino, tal como se utiliza aquí, está por ello destinada a incluir electrolitos que tienen pequeñas cantidades de tales materiales además de disoluciones alcalinas sin tales materiales aditivos. La concentración de un medio alcalino de dispersión puede ser de unos 18% de hidróxido hasta la saturación, pero preferentemente es
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.



17

de unos 30 a unos 46% de hidróxido. - - - - -

El material aglomerante utilizado en la preparación de una barrera orgánica según esta invención puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica en tanto su adición al medio de dispersión proporcione la pegajosidad y coherencia que permitirá que la mezcla resultante se aplique, por ejemplo por esparcido y adhesión, al substrato orgánico y en tanto sea compatible con el sistema de la pila. El aglomerante debe ser en forma de polvo, mejor que fibroso, para facilitar la aplicación o esparcido de la mezcla resultante. Los materiales aglomerantes adecuados incluyen agentes típicos de gelificación, hinchamiento o suspensión que tienen propiedades hidrófilas, incluyendo hidróxido de magnesio, carboximetilcelulosa, goma de guar, carbopol y sus mezclas y otras resinas adecuadas. Se prefieren el hidróxido de magnesio o el hidróxido de magnesio combinado con Carbopol 941. - - - - -

El material inorgánico utilizado en la preparación de una barrera orgánica según la presente invención sirve para proteger el substrato orgánico y subsiguientemente la pila con respecto a los mecanismos que típicamente provocan un deterioro de la vida en almacén, al tiempo que permite el mantenimiento de una alta capacidad de régimen dentro de la pila. Por ello debe elegirse para que cumpla con tal función de protección y en cantidades suficientes para ello. Los materiales inorgánicos que son útiles incluyen, por ejemplo, bióxido de titanio, bióxido de circonio, sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, cloruro de bario, cloruro de cromo y



óxido de aluminio. El material inorgánico más preferido es el bióxido de titanio. Como sucedía con el material aglomerante, el material inorgánico debe ser en forma de polvo y compatible con el sistema de la pila. - - -

- Como se ha discutido en detalle anteriormente, la mezcla de
5. tipo pasta se adhiere a por lo menos una cara de un substrato orgánico. La porción del substrato orgánico de una barrera empastada preparada según esta invención debe permitir el libre paso de los iones durante la descarga ya sea a través de los poros del cuerpo del substrato orgánico o por medio del electrolito absorbido dentro de su área orgánica. Al mismo tiempo, el material del substrato orgánico elegido debe retardar la migración de los iones y el crecimiento dendrítico durante los periodos de no uso o de uso escaso y/o intermitente, retardando así la autodescarga resultante y prolongando la vida en almacén. Entre los materiales que tienen tales propiedades pueden incluirse la celulosa, la celofana y el alcohol polivinílico así como los polímeros similares. Pueden mencionarse otros polímeros incluyendo los ésteres de celulosa, los acetatos, los butiroles, los nitratos, los ésteres polivinílicos parcialmente hidrolizados y los polímeros modificados que son normalmente hidrófobos pero que se han alterado químicamente para neutralizar las características hidrófobas por medio de la introducción de agrupaciones hidrófobas sin alterar la estructura. Los materiales orgánicos preferidos son la celofana Pudo (celofana no tratada con glicerina), Acropor (base de nylon tejida tratada con cloruro de polivinilo), Colgard (polipropileno microporoso), Permion (polietileno injertado con cloruro de polivinilo), Viskon (celulo
 - 10.
 - 15.
 - 20.



sa regenerada tratada con cloruro de polivinilo), materiales Pellon (basados en poliéster), Dynel (copolímero acrílico) y similares; el más preferido es la celofana Pudo. - - - - -

5. Al preparar una barrera o pila según esta invención, la densidad superficial del material inorgánico en la barrera de la pila es de unas 0,01 a unas 7,00 veces 10^{-3} g/cm². Por densidad superficial, tal como se utiliza aquí, se designa la cantidad, en gramos, de un material inorgánico por centímetro² de área superficial activa del electrodo (es decir área superficial del electrodo que puede participar en la actividad electroquímica del elemento de la pila o batería. La densidad superficial preferida es de unas 0,10 a unas 1,00 veces 10^{-3} g/cm². La densidad superficial óptima se determinará fácilmente una vez se hayan determinado el espesor y el uso final de la barrera y de la pila. - - - - -

15. Al preparar la mezcla de tipo pasta utilizada según esta invención, la relación en peso del material aglomerante respecto al material inorgánico en la mezcla de tipo pasta de la barrera es de unos 7:1 a unos 40:1 y, preferentemente, de unos 15:1 a unos 25:1. Sin embargo, estas relaciones dependen del tipo de sustancias utilizadas para los tres componentes de la mezcla de tipo pasta y por consiguiente deben optimizarse para cada formulación dada. - - - - -

20. Los materiales utilizados como substratos orgánicos según esta invención, o bien se hallan comercialmente disponibles de forma fácil o



pueden prepararse fácilmente por parte de los entendidos en la técnica por medio de la utilización de procesos conocidos. Pueden emplearse en una so la capa (véanse las Figuras 2 y 3) o en dos o más capas (véase las Figuras 1, 4 y 5). - - - - -

5. En el caso de que se emplee un substrato orgánico en una sola capa, la mezcla de tipo pasta se aplica preferentemente y se adhiere al substrato, por ejemplo se esparce sobre la superficie o cara del substrato en contacto directo con el material catódico como en la Figura 2. - -

10. Si se emplea un substrato orgánico en dos capas, la pasta puede adherirse a las caras de cada capa del substrato que mira a la otra, es decir en las caras enfrentadas, y las dos capas del substrato pueden comprimirse conjuntamente para formar un "emparedado" con la mezcla de pasta entre las dos capas del substrato orgánico como en la Figura 1. La pasta puede adherirse adicionalmente a la cara de la capa del substrato orgánico

15. que está en contacto directo con el material catódico. Cuando se emplean capas de substrato orgánico adicionales, la pasta puede adherirse de una manera similar, es decir entre las capas del substrato orgánico y, si se desea, también sobre la cara de la capa del substrato orgánico que está en contacto directo con el material del cátodo. - - - - -

20. Si bien el espesor de la barrera orgánica empastada según esta invención no determina necesariamente la migración de iones, vida en alma cén o impedancia, se prefiere, por facilidad de manipulación y de prepara



ción, un espesor de unas 4 a unas 15 milésimas de pulgada (aprox., 0,10 a 0,38 mm). Asimismo, si bien la densidad y la viscosidad de la mezcla de tipo pasta no es un factor de control, la densidad es en general de unos 1,2 a unos 2,0 g/cc y, preferentemente, de unos 1,4 a unos 1,8 g/cc.

5. La barrera orgánica empastada puede cortarse a cualquier tamaño y configuración deseados por medio de cualesquiera medios conocidos en la técnica y luego montarse en la pila deseada entre los electrodos positivo y negativo. - - - - -

10. Con referencia ahora a la Figura 1, esta figura es una vista en sección transversal de una pila primaria de plata-zinc según una realización de esta invención. La pila tiene un recipiente 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 estañado. La tapa 1 está aislada del vaso 2 por medio de un collarín aislante y hermetizador 3 que puede fabricarse de cualquier material adecuado resistente al electrolito y elástico, tal como polietileno o neopreno o nylon de alta densidad y puede moldearse formando una sola pieza alrededor de los bordes de la tapa 1 para aislar la tapa del vaso 2 y también para constituir con ellos un recinto estanco a los líquidos. - - - - -



El electrodo negativo 4 de la pila comprende un zinc en polvo ge
lificado, semigelificado o prensado. El electrodo 4 de zinc está separado
del electrodo positivo por medio de una capa 5 absorbente del electrolito
y de una barrera orgánica empastada 6. Esta barrera orgánica empastada 6
5. se prepara según la presente invención y está compuesta por un substrato
orgánico en dos capas, es decir las capas 6 y 9, que tienen emparedada en
tre ellas una mezcla 8 de tipo pasta de acuerdo con esta invención. Las
capas de los substratos orgánicos 6 y 9 pueden ser de cualquier material
adecuado como se indica en la memoria, por ejemplo celofana, y la mezcla
10. de tipo pasta puede ser, por ejemplo, una mezcla de hidróxido de magnesio
y de bióxido de titanio en una disolución de hidróxido de potasio. El elec
trodo positivo 10 de esta pila es óxido de plata. El manguito 7 de la pi
la puede ser de cualquier material adecuado tal como acero niquelado. - -

La Figura 2 es una vista en sección transversal de otra pila
15. primaria de plata-zinc según una realización de esta invención. En esta
Figura, los elementos 21 a 25 corresponden tanto en función como en es
tructura de material a los elementos 1 a 5 de la Figura 1. La barrera or
gánica empastada utilizada según esta invención emplea un substrato orgá
nico 28 en una sola capa de un material adecuado tal como celofana que
20. tiene adherido a una de sus caras el material de cátodo como se ha defini
do en la presente, con el cual la cara queda en contacto directo, siendo
este material por ejemplo hidróxido de magnesio y bióxido de titanio mez
clados en una disolución de hidróxido de potasio. El electrodo positivo



29 y el manguito 27 son como se ha definido con respecto a la anterior Fi
gura 1. - - - - -

5. La Figura 3 es una vista en sección transversal algo ampliada de una barrera de pila según esta invención, tal como se halla en la pila de la Figura 2. Se trata de una barrera orgánica empastada que comprende un substrato orgánico 31 de una sola capa que tiene adherida a una de sus caras una mezcla de tipo pasta de material aglomerante y material inorgánico en un medio adecuado de dispersión. - - - - -

10. La Figura 4 es una vista en sección transversal algo ampliada de una barrera orgánica empastada empleada según esta invención, tal como la que se halla en la Figura 1. Esta barrera orgánica empastada comprende un substrato orgánico 41 en dos capas que tiene "emparedada" entre ambas una mezcla de tipo pasta de un material aglomerante y de material inorgánico en un medio adecuado de dispersión. - - - - -

15. La Figura 5 es una vista en sección algo ampliada de una barrera multicapa empleada según esta invención. Se representan con 51 y 53 tres capas de un substrato orgánico que pueden ser de cualquier material adecuado. Las tres capas del substrato orgánico pueden prepararse del mismo material o pueden ser de materiales diferentes. Por ejemplo, la capa 51 del substrato orgánico puede ser de celofana mientras que la capa 53, por ejemplo, puede ser de algún otro material adecuado tal como Acropor. En
20. esta figura, 52 representa una mezcla de tipo pasta de material aglomeran



te y un material inorgánico en un medio adecuado de dispersión que se adhiere y empareda entre las caras del substrato orgánico enfrentadas entre sí según una realización específica del método de esta invención. - - - -

EJEMPLOS

5. Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar simplemente la invención y no a limitarla. A menos que se indique de otra forma, todas las cantidades lo son en peso. - - - - -

Se describen a continuación tres variantes del método empleado para realizar la presente invención y las barreras y pilas empleadas en los ejemplos y designadas como "variantes" se prepararon según los siguientes métodos generales: - - - - -

METODO 1

15. Se mezclan conjuntamente a mano, utilizándose un mortero cuando es necesario para obtener uniformidad, los componentes secos, es decir el material aglomerante y el material inorgánico. Los medios de dispersión se añaden con agitación hasta que se forma una mezcla pegajosa de tipo pasta. La mezcla de tipo pasta se agita hasta que resulta de una consistencia uniforme, es decir de una consistencia substancialmente libre de grumos y libre de bolsas de aire. En este momento, la mezcla de tipo pasta puede almacenarse en un recipiente adecuado o aplicarse al substrato orgánico. - - - - -



Un substrato orgánico de una sola capa se corta a la longitud y a la anchura deseadas y se coloca sobre una superficie plana, lisa y limpia fijándose a la misma para impedir el deslizamiento. La mezcla de tipo pasta se esparce entonces sobre el substrato orgánico con un dispositivo adecuado tal como una barra de vidrio o una espátula originando una capa discontinua de pasta que se adhiere al substrato. Se pasa entonces una barra de vidrio con muescas, dependiendo el tamaño de las muescas del espesor deseado de la capa de pasta, a través del substrato cubierto con pasta, lo que origina una película continua y uniforme de pasta adherida en el substrato orgánico. La barrera orgánica empastada preparada así puede utilizarse inmediatamente o almacenarse, preferentemente en un ambiente húmedo. - - - - -

15. Cuando está lista para el uso, la banda de barrera orgánica se corta, se troquela o se conforma de otro modo a la forma deseada para la aplicación a la pila particular utilizada y se monta en la misma. La barrera empastada se coloca entonces en la pila entre el ánodo y el cátodo con la cara empastada de la barrera preferentemente hacia el cátodo. - -

METODO 2

20. La mezcla de tipo pasta se prepara como en el Método 1 y se aplica a un substrato orgánico de una sola capa como en el Método 1 originando de nuevo una capa discontinua de pasta sobre el substrato. Sin embargo, en este momento, se corta una segunda capa de substrato orgánico, es



decir del mismo o diferente material que el substrato orgánico original, a las mismas dimensiones que el substrato orgánico original y se alinea con este substrato sobre la parte superior de la capa empastada discontinua a través de la capa del substrato orgánico original. Un rodillo adecuado, por ejemplo los rodillos de caucho duro utilizados en fotoimpresión, se hace pasar entonces sobre la segunda capa de substrato orgánico originando una película uniforme y continua de mezcla de tipo pasta entre las dos capas del substrato orgánico. El espesor se controla por presión. Alternativamente, el espesor puede controlarse por estirado de la barrera orgánica por una paleta de aplicación ajustada al espesor deseado. Si se desea, la barrera orgánica puede utilizarse como un substrato subsiguiente para otras capas de substrato orgánico a las que puede adherirse como anteriormente una mezcla de tipo pasta. - - - - -

La barrera orgánica se monta entonces en la pila deseada entre sus electrodos, con cualquiera de las caras hacia el cátodo, según el género de substrato orgánico utilizado en la capa más externa. - - - - -

METODO 3

En este método, se añade el medio de dispersión a la mezcla de componentes secos con agitación mecánica. Hasta la mitad o dos tercios de la mezcla de componentes secos, es decir del material aglomerante y del material inorgánico, puede añadirse rápidamente, añadiéndose la mitad o el tercio restantes más lentamente, para asegurar la uniformidad. La mez-



17

cla de tipo pasta resultante se mezcla adicionalmente de forma mecánica hasta que se obtiene una mezcla libre de grumos y también uniforme por lo demás, de tipo pasta. La mezcla de tipo pasta se trata entonces al vacío para eliminar el exceso de aire. - - - - -

- 5. En este método, se emplean dos bobinas de substrato orgánico, cortadas a la anchura deseada, en el substrato orgánico de dos capas. - -

El equipo incluye una rueda de bobinado accionada por motor que estira el substrato orgánico a través de varios rodillos de alimentación, de la paleta de aplicación ajustable que controla el espesor de la barrera empastada orgánica resultante y de una bomba de pistón presurizado que dosifica la mezcla de tipo pasta. - - - - -

10.

La mezcla de tipo pasta se coloca en una bomba de pistón presurizado que evita las bolsas de aire; la paleta de aplicación se ajusta al espesor deseado y la rueda de bobinado accionada por motor es hecha girar y ajustada a la velocidad deseada. Los extremos de las dos bobinas de capas de substrato se alimentan entonces a través del sistema, a través de la paleta de aplicación y se fijan sobre la rueda de bobinado, teniendo cuidado de asegurar una alineación adecuada de las capas. Se activa la bomba y se ajusta a un caudal que origina una película continua de pasta que se adhiere a la capa inferior del substrato entre las dos capas del substrato. Al avanzar a través del sistema la capa inferior del substrato a la que se ha adherido la pasta y la capa superior del substrato se esti

15.

20.



17 AGO. 1974

ran conjuntamente a través de la paleta de aplicación eliminando así el exceso de pasta y adheriendo la pasta a la capa superior. La barrera orgánica resultante se bobina entonces sobre la rueda de bobinado. - - - -

5. Cuando está lista para el uso, la barrera orgánica empastada se alimenta a través de una operación automática de troquelado y se dimensiona o conforma subsiguientemente a la forma deseada para la aplicación particular de la pila. La barrera orgánica conformada se coloca entonces en la pila entre el ánodo y el cátodo. - - - - -

10. La variante 1 que se halla en los ejemplos se preparó utilizando el método general 1 descrito anteriormente. Las variantes 2-10, 14 y 17-23, que se hallan en los ejemplos, se prepararon utilizando el método general 2. Las variantes 11-13 y 15 y 16 se prepararon utilizando el método general 3. - - - - -

EXPLICACION GENERAL

15. A continuación se presentan en forma de Tabla datos que representan ejemplos de pilas que emplean barreras y pilas de esta invención preparadas según la invención. Para cada ejemplo, las pilas o barreras de referencia (o "control") y las correspondientes "variantes" son tan iguales en todos los parámetros de componentes y de proceso de las pilas como lo permiten las técnicas de producción normales, excepto que las "variantes" representan pilas preparadas según esta invención y que utilizan

20.



barreras a las que se refiere esta invención, mientras que los "contro-
les" utilizan otras pilas. El resultado es que es posible una comparación
directa de los datos. Una descripción general de los encabezamientos uti-
lizados es como sigue: - - - - -

5. Substratos orgánicos - El tipo y número de substratos orgánicos utiliza-
dos en las pilas se dan tanto para los controles como para las variantes.

Composición de la pasta - La mezcla de tipo pasta se descompone en sus
componentes y su relación de mezcla: - - - - -

- (1) medios de dispersión
- 10. (2) material aglomerante
- (3) material inorgánico

Relación de mezcla (1): (2): (3) - Basado en 100%. - - - - -

15. Densidad superficial (g/cm² x 10⁻³) - Los números se refieren aquí a gra-
mos de material inorgánico (3) por cm² de área superficial activa de elec-
trodo. Esta cantidad se calcula basada en la densidad de la mezcla de ti-
po pasta, la relación de la mezcla y el espesor de la barrera empastada.
Este valor y el tipo de material orgánico utilizado son los factores prin-
cipales responsables de la generación de los beneficios manifestados por
las pilas y barreras según esta invención. Las variaciones de medios de
20. dispersión, aglomerantes y relación de mezcla se orientan más hacia la ca



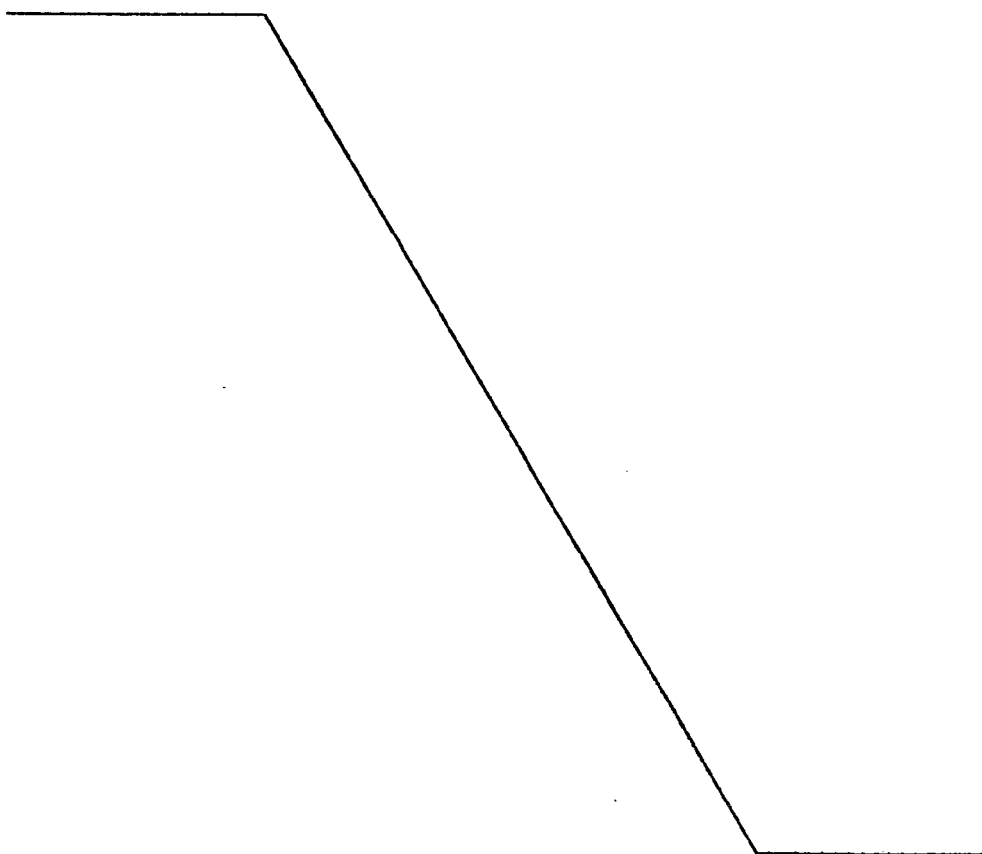
pacidad de manipulación y de producción. - - - - -

Las últimas líneas de un ejemplo dado se refieren a criterios de ensayo y a descripciones detalladas de los criterios de ensayo, proporcionándose también tipo, tamaño y sistema de pila utilizados para cada

5. ejemplo con cada tabla de ejemplo pertinente. - - - - -

- - - - -

A los efectos oportunos se señala que 1 pulgada (") equivale a 25,4 mm y que $^{\circ}F = (^{\circ}C-32)\times 0,555$, aproximadamente. - - - - -



Tamaño batería - 41G (diám. 0,455")
 Sistema batería - Ag₂O-Zn
 Electrolito batería - KOH
 Aplicación batería - Audifono
 alto régimen

EJEMPLO - 1

Denominación	Composición pasta				Relación mezcla	Densidad superficial (g/cm ² x 10 ⁻³)	Criterios vida en almacén	Rechazos	Ret. Cap.
	Substrato orgánico	Medios dispersión	(2)	(3)					
Control 1	una capa Pudo	Ninguno	Ninguno	Ninguno	----	0,0	1,502	93,0	10,0
Variante 1	una capa Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	TiO ₂	46,7:46,7:6,6	0,32 - 1,20	1,480	0,0	80,0

Los criterios de ensayo se establecieron como sigue:

- 1) Capacidad de régimen - Los valores indicados representan niveles medios de tensión de descarga en una carga de 625 ohmios, ensayo normalizado para audifonos, tres pilas/ensayo. Cuanto mayor es este nivel de tensión mayor es la capacidad de régimen de la pila.
- 2) % Rechazos - Los valores indicados representan el número de pilas con una tensión en circuito abierto inferior a 1,55V después de 8 semanas de almacenaje a 130°F - 50% HR, dividido por el número total ensayado, 100 veces. Cuanto menor es este valor mejor es la vida en almacén de la pila.
- 3) % Retención de capacidad - Los valores indicados representan la capacidad media obtenida en una carga de 625 ohmios después de 8 semanas de almacenaje a 130°F - 50% HR, dividido por la capacidad obtenida en esta carga inicialmente, 100 veces. Las capacidades iniciales eran similares para el control y la variante. Tres pilas/ensayo. Cuanto mayor es este valor mejor es la vida en almacén de la pila.

Este ejemplo presenta un substrato orgánico de una sola capa en un sistema de Ag₂O-Zn de alto régimen que utiliza KOH para el electrolito de la pila. Puede verse de los datos que el uso de la barrera de esta invención mejora notoriamente la vida en almacén de la pila mientras que al mismo tiempo mantiene la alta capacidad de régimen.



Tamaño batería - 41G (diám. 0,455")
 Sistema batería - Ag₂O-Zn
 Electrolyto batería - KOH
 Aplicación batería - Audífono
 bajo régimen

EJEMPLO-2

Denominación	Composición pasta			Relación mezcla (1):(2):(3)	Densidad superficial (g/cm ² x 10 ⁻³)	Criterios vida en almacén		
	Substrato orgánico	Medios dispersión	Agglomerante			Material inorgánico	Criterios capacidad régimen	% Rechazos
Control 2	dos capas Pudo	Ninguno	Ninguno	Ninguno	0,0	1,409	10,0	70,0
Variante 2	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	TiO ₂	2,1 - 4,2	1,480	9,0	95,0

Los criterios de ensayo se establecieron como sigue:

- 1) Capacidad de régimen - Igual que para el Ejemplo 1.
- 2) % Rechazos - Igual que para el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de almacenaje se da por ensayos a alta temperatura que se prolongaron a 2 años, 3 meses a temperatura ambiente, 70°F.
- 3) % Retención de capacidad - Igual que para el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de almacenaje de preensayo se da por ensayos a alta temperatura que se prolongaron a 2 años, 3 meses a temperatura ambiente, 70°F.

Este ejemplo presenta el substrato orgánico preferido en dos capas en un sistema de Ag₂O-Zn de bajo régimen que utiliza KOH para el electrolito de la pila. Puede verse de los datos que el uso de la barrera de la invención aumenta notoriamente la capacidad de régimen mientras que al mismo tiempo mantiene la vida en almacén de la pila (en este caso, el nivel de 1,409V para el control 2 indica baja capacidad de régimen, mientras que, como en el Ej. 1, el nivel de 1,480V para la variante 2 indica alta capacidad de régimen).



Tamaño batería - 41G (diám. 0,455")
 Sistema batería - Ag₂O-Zn
 Electrolyto batería - KOH
 Aplicación batería - Audifono de alto régimen

EJEMPLO - 3

Denominación	Composición pasta				Relación mezcla (1):(2):(3)	Densidad superficial ³ (g/cm ² x 10 ⁻³)	Criterios vida en almacén		
	Substrato orgánico	Medios dispersión	Aglomerante	Material inorgánico			Criterios capacidad régimen	% Rechazos	% Ret. Cap.
Control 3	dos capas Pudo	Ninguno	Ninguno	Ninguno	----	0,0	1,463	90,0	00,0
Variante 3	dos capas Pudo	30% KOH	Mg(OH) ₂	TiO ₂	60,9:38,1:1,0	0,36 - 0,47	1,480	00,0	91,9
Variante 4	dos capas Pudo	30% KOH	Mg(OH) ₂	TiO ₂	63,2:35,0:1,8	0,26 - 0,51	1,480	00,0	87,0
Variante 5	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	TiO ₂	63,6:35,4:1,0	0,13 - 0,26	1,470	00,0	88,0
Variante 6	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	TiO ₂	60,3:37,7:2,0	0,36 - 0,71	1,469	00,0	94,5

Los criterios de ensayo se establecieron como sigue:

- 1) Capacidad de régimen - Igual que para el Ejemplo 1.
- 2) % Rechazos - Igual que para el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de almacenaje fue de 16 semanas a 130°F - 50% HR.
- 3) % Retención de capacidad - Igual que para el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de almacenaje de preensayo fue de 16 semanas a 130°F - 50% HR.

Este ejemplo presenta el substrato orgánico preferido en dos capas en un sistema de Ag₂O-Zn de alto régimen que utiliza KOH para el electrolyto de la pila. Substancialmente es una repetición del Ejemplo 1 pero los ensayos de descarga se realizaron por duplicado y los ensayos de vida en almacén utilizaron 12-16 pilas/ensayo y se realizaron también por duplicado. Las variantes 3 - 6 cubren dos medios de dispersión, varias relaciones de mezcla y una serie de densidades superficiales y demuestran claramente que cualquiera de las variantes 3 - 6 (presente invención) mantienen una alta capacidad de régimen al tiempo que mejoran notoriamente la vida en almacén.



Tamaño batería - 41G (diám. 0,455")
 Sistema batería - Ag₂O-Zn
 Electrolito batería - KOH
 Aplicación batería - Audifono de bajo régimen

EJEMPLO - 4

Denominación	Composición pasta				Relación mezcla (1):(2):(3)	Densidad superficial ³ (g/cm ² x 10 ⁻³)	Criterios vida en almacén		
	Substrato orgánico	Medios dispersión	Aglomerante	Material inorgánico (3)			Rechazos	% Ret. Cap.	
								Rechazos	% Ret. Cap.
Control 4	dos capas Pudo	Ninguno	Ninguno	Ninguno	----	0,0	14,3	67,3	
Variante 7	dos capas Pudo	30% KOH	Mg(OH) ₂	TiO ₂	60,9:38,1:1,0	0,32 - 0,54	00,0	79,4	
Variante 8	dos capas Pudo	30% KOH	Mg(OH) ₂	TiO ₂	63,2:35,0:1,8	0,19 - 0,52	00,0	76,7	
Variante 9	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	TiO ₂	63,6:35,4:1,0	0,13 - 0,45	00,0	86,1	
Variante 10	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	TiO ₂	60,3:37,7:2,0	0,27 - 1,06	00,0	80,3	

Los criterios de ensayo se establecieron como sigue:

- 1) Capacidad de régimen - Igual que para el Ejemplo 1.
- 2) % Rechazos - Igual que para el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de almacenaje fue de 22 semanas a 130oF - 50% HR.
- 3) % Retención de capacidad - Igual que para el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de almacenaje de preensayo fue de 22 semanas a 130oF - 50% HR.

Este ejemplo presenta el substrato orgánico preferido en dos capas en un sistema de Ag₂O-Zn de bajo régimen que utiliza KOH para el electrolito de la pila. Substancialmente es una repetición del Ejemplo 2 pero los ensayos de descarga se realizaron por duplicado y los ensayos de vida en almacén utilizaron 12-16 pilas/ensayo y se realizaron también por duplicado. Las variantes 7 - 10 cubren dos medios de dispersión, varias relaciones de mezcla y una serie de densidades superficiales de la presente invención y demuestran claramente que cualquiera de las variantes 7 - 10 (presente invención) mantienen o mejoran la vida en almacén al tiempo que mejoran la capacidad de régimen.



Tamaño batería - RW-11 (diám. 0,605")
 Sistema batería - Ag₂O-Zn
 Electrolito batería - KOH
 Aplicación batería - Reloj de alto régimen

EJEMPLO - 5

<u>Denominación</u>	<u>Composición pasta</u>				<u>Densidad superficial³</u> <u>(g/cm² x 10⁻³)</u>	<u>Criterios capacidad régimen</u>	<u>% Rechazos</u>
	<u>(1)</u> <u>Medios dispersión</u>	<u>(2)</u> <u>Material inorgánico</u>	<u>(3)</u> <u>Relación mezcla (1):(2):(3)</u>	<u>Criterios vida en almacén</u>			
Control 5	dos capas Pudo Ninguno	Ninguno	Ninguno	0,0	1,0 - 1,5	45,0	
Variante 11	dos capas Pudo 46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	TiO ₂	0,50 - 0,71	0,8 - 1,5	00,0	

Los criterios de ensayo se establecieron como sigue:

- 1) Capacidad de régimen - Los valores indicados representan lecturas de amperaje instantáneo, en amperios, tomadas inicialmente en las pilas. La gama representa 60-100 pilas. Cuanto mayor es este valor mayor es la capacidad de régimen.
- 2) % Rechazos - Igual que para el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de almacenaje fue de 12 semanas a 130°F - 50% HR.

Este ejemplo presenta el substrato orgánico preferido en dos capas en un sistema de Ag₂O-Zn de alto régimen que utiliza KOH para el electrolito de la pila pero siendo el tamaño y la aplicación de la pila diferentes de los Ejemplos 1-4. Puede verse de los datos que se mantiene la alta capacidad de régimen mientras se mejora notoriamente la vida en almacén utilizando la barrera y la pila de la presente invención.



Tamaño batería - RW-12 (diám. 0,455")
 Sistema batería - Ag₂O-Zn

Electrolito batería - KOH
 Aplicación batería - Reloj de bajo régimen

EJEMPLO - 6

Denominación	Composición pasta			Relación mezcla (1):(2):(3)	Densidad superficial (g/cm ² x 10 ⁻³)	Criterios capacidad régimen	Criterios vida en almacén
	(1) Medios dispersión	(2) Aglomerante	(3) Material inorgánico				
Control 6 dos capas Pudo/ una capa Viskon	Ninguno	Ninguno	Ninguno	----	0,0	0,14	00,0
Variante 12 dos capas Pudo solamente	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	TiO ₂	60,3:37,7:2,0	0,36	0,42	00,0

Los criterios de ensayo se establecieron como sigue:

1) Capacidad de régimen - Los valores indicados representan lecturas medias de amperaje instantáneo, en amperios, tomadas inicialmente en las pilas, 6 pilas/medio. Cuanto mayor es este valor mayor es la capacidad de régimen.

2) % Rechazos - Igual que para el Ejemplo 1, excepto que las condiciones de almacenaje fueron de 12 semanas a 130°F - 50% HR. Seis pilas/ensayo.

Este ejemplo demuestra que el sustrato orgánico preferido en dos capas en un sistema de Ag₂O-Zn de bajo régimen que utiliza KOH como electrolito de la pila tiene una vida en almacén equivalente pero una mejor capacidad de régimen que un control que tiene tres capas orgánicas (es decir una capa adicional de Viskon).



Tamaño batería - 675RP (diám. 0,455")
 Sistema batería - HgO-Zn

Electrolito batería - KOH
 Aplicación batería - Audifono

EJEMPLO - 7

Denominación	Composición pasta			Relación mezcla (1):(2):(3)	Densidad superficial (g/cm ² x 10 ⁻³)	Criterios capacidad régimen	Rechazos	Criterios vida en almacén
	Substrato orgánico	Medios dispersión	Aglomerante					

Control 7	dos capas Pudo	Ninguno	Ninguno	Ninguno	0,0	0,012	82,6	91,3
Variante 12	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	TiO ₂	0,36 - 0,71	0,017	26,1	96,6

Los criterios de ensayo se establecieron como sigue:

- 1) Capacidad de régimen - Los valores indicados representan los amperios-hora obtenidos a un punto final de 1,20 voltios en una carga de descarga inicial de 300 ohmios. Cuanto más alto es este valor más alta es la capacidad de régimen. Tres pilas/ensayo.
- 2) % Rechazos - Los valores indicados representan el número de pilas con una tensión en circuito abierto inferior a 1,40V después de 12 semanas de almacenaje a 1139F - 50% HR, dividido por el número total ensayado, 100 veces. Cuanto menor es este valor, mejor es la vida en almacén de la pila. Veintitrés pilas/ensayo.
- 3) % Retención de capacidad - Los valores indicados representan la capacidad media obtenida en una carga de 300 ohmios después de 12 semanas de almacenaje a 1139F - 50% HR, dividido por la capacidad obtenida en esta carga inicialmente, 100 veces. Las capacidades iniciales eran similares para el control y para la variante. Tres pilas/ensayo. Cuanto mayor es este valor mejor es la vida en almacén de la pila.

Este ejemplo presenta el substrato orgánico preferido en dos capas en un sistema de HgO-Zn que utiliza KOH para el electrolito de la pila. De los datos puede verse que en sistemas distintos de los de los Ejemplos anteriores, por ejemplo HgO-Zn, puede mantenerse la alta capacidad de régimen o mejorarse mientras se mejora la vida en almacén utilizando la barrera y la pila de la presente invención.



Tamaño batería - 41G (diám. 0,455")
 Sistema batería - Ag_2O-Zn

Electrolito batería - KOH
 Aplicación batería - Audifono de alto régimen

EJEMPLO - 8

Denominación	Composición pasta				Relación mezcla (1):(2):(3)	Densidad superficial $(g/cm^2 \times 10^{-3})$	Criterios capacidad régimen	% Rechazos	% Ret. Cap.
	Substrato orgánico	Medios dispersión	(2) Aglomerante	(3) Material inorgánico					
Control 8	dos capas Pudo	Ninguno	Ninguno	Ninguno	----	0,0	0,096	43,8	66,6
Control 9	dos capas Cel-guard 2400W	Ninguno	Ninguno	Ninguno	----	0,0	0,000	100,0	00,0
Variante 14	dos capas Cel-guard 2400W	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	TiO ₂	65,5:32,8:1,7	0,44 - 0,52	0,017	11,8	69,5
Variante 15	una capa Pudo/ una capa Acropor	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂ + Carbopol 941	TiO ₂	70,9:27,7:1,4	0,44 - 0,74	0,098	0,0	77,0

Los criterios de ensayo se establecieron como sigue:

- 1) Capacidad de régimen - Los valores indicados representan los amperios-hora obtenidos a un punto final de 1,45 voltios en una carga de descarga inicial de 625 ohmios. Cuanto mayor es este valor mayor es la capacidad de régimen. Tres pilas/ensayo.
- 2) % Rechazos - Igual que para el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de almacenaje fue de 6 semanas a 130°F - 50% HR.
- 3) % Retención de capacidad - Igual que para el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de almacenaje de preensayo fue de 10 semanas a 130°F - 50% HR.

Este ejemplo demuestra varias cosas:

- 1) La variante 15 demuestra que pueden combinarse substratos orgánicos diferentes dentro del alcance de esta invención para generar el efecto de mantenimiento de la alta capacidad de régimen al tiempo que se mejora la vida en almacén.
- 2) La variante 15 comparada con el control 9 demuestra una importante mejora tanto en alta capacidad de régimen como en alta vida en almacén con el substrato orgánico preferido en dos capas diferentes de Pudo.
- 3) La variante 15 empleó también con éxito un aglomerante modificado.



Tamaño batería - 41G (diám. 0,455")
 Sistema batería - Ag₂O-Zn

Electrolito batería - KOH
 Aplicación batería - Audífono de alto régimen

EJEMPLO - 9

Denominación	Composición pasta			Relación mezcla (1):(2):(3)	Densidad superficial ₂₋₃ (g/cm ² x 10 ⁻³)	Criterios capacidad régimen	Rechazos	Criterios vida en almacén
	Substrato orgánico	(1) Medios dispersión	(2) Aglomerante					
Control 8	dos capas Pudo	Ninguno	Ninguno	Ninguno	0,0	0,096	43,8	0,0
Variante 16	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂ + Carbopol 941	TiO ₂ 70,9:27,7:1,4	0,19 - 0,25	0,098	5,9	63,6

Los criterios de ensayo se establecieron como sigue:

- 1) Capacidad de régimen - Igual que para el Ejemplo 8.
- 2) % Rechazos - Igual que para el Ejemplo 8.
- 3) % Retención de capacidad - Igual que para el Ejemplo 8, excepto que las condiciones de almacenaje de preensayo fueron de 8 semanas a 1459F - 50% HR.

Este ejemplo demuestra que una realización preferida de esta invención con una composición modificada de aglomerante dentro del alcance de esta invención puede también generar el beneficio de un alto mantenimiento de la capacidad de régimen al tiempo que mejorar la vida en almacén.



EJEMPLO - 10

Tamaño batería - 41G (diám. 0,455")
 Sistema batería - Ag_2O-Zn
 Electrolyto batería - KOH
 Aplicación batería - Audifono de alto régimen

Denominación	Composición pasta				Relación mezcla (1):(2):(3)	Densidad superficial ₃ (g/cm ² x 10 ⁻³)	Criterios capacidad régimen	Criterios vida en almacén
	Substrato orgánico	(1) Medios dispersión	(2) Aglomerante	(3) Material inorgánico				
Control 8	dos capas Pudo	Ninguno	Ninguno	Ninguno	----	0,0	0,096	43,8
Variante 17	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	TiO ₂	65,5:32,8:1,7	0,22 - 0,30	0,098	00,0
Variante 18	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	ZrO ₂	65,5:32,8:1,7	0,22 - 0,30	0,095	23,6
Variante 19	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃	65,5:32,8:1,7	0,22 - 0,30	0,098	29,4
Variante 20	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	AlCl ₃	65,5:32,8:1,7	0,22 - 0,30	0,100	41,2
Variante 21	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	BaCl ₂	65,5:32,8:1,7	0,22 - 0,37	0,099	23,6
Variante 22	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	CrCl ₃	65,5:32,8:1,7	0,22 - 0,37	0,100	00,0

Los criterios de ensayo se establecieron como sigue:

- 1) Capacidad de régimen - Igual que para el Ejemplo 8.
- 2) % Rechazos - Igual que para el Ejemplo 8.

Este ejemplo presenta el substrato orgánico preferido en dos capas utilizado con varios aditivos inorgánicos útiles en esta invención cualquiera de los cuales genera cierto grado de beneficio según el mantenimiento de capacidad de alto régimen determinado previamente, al tiempo que mejora la vida en almacén.



17



Tamaño batería - 41G (diám. 0,455")
 Sistema batería - Ag₂O-Zn

Electrolito batería - KOH
 Aplicación batería - Audífono de alto régimen

EJEMPLO - 11

Criterios vida en almacén

Composición pasta

<u>Denominación</u>	<u>Composición pasta</u>			<u>Relación mezcla (1):(2):(3)</u>	<u>Densidad superficial³ (g/cm² x 10⁻³)</u>	<u>Criterios capacidad régimen</u>	<u>% Rechazos</u>
	<u>Substrato orgánico</u>	<u>(1) Medios dispersión</u>	<u>(2) Aglomerante</u>				

Control 8	dos capas Pudo	Ninguno	Ninguno	Ninguno	0,0	0,096	81,5
Variante 23	dos capas Pudo	46% KOH + 7% ZnO	Mg(OH) ₂	Al ₂ O ₃	65,5:32,8:1,7	0,091	68,8

Los criterios de ensayo se establecieron como sigue:

- 1) Capacidad de régimen - Igual que para el Ejemplo 8.
- 2) % Rechazos - Igual que para el Ejemplo 8, excepto que las condiciones de almacenaje fueron de 6 semanas a 145°F - 50% HR.

Este ejemplo presenta otro aditivo inorgánico útil en esta invención del tipo de los indicados en el Ejemplo 10.



N O T A

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

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

5. 1.- Mejoras en las pilas eléctricas y similares, caracterizadas porque la pila comprende, en combinación: - - - - -

a) un electrodo positivo, - - - - -

b) un electrodo negativo, - - - - -

c) un electrolito alcalino en contacto con dichos electrodos, y

10. d) una barrera orgánica entre dichos electrodos la cual barrera comprende un substrato orgánico del que por lo menos una cara tiene adherida una mezcla compuesta esencialmente por un material aglomerante y un material inorgánico en un medio de dispersión. - - - - -

15. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el substrato orgánico de (d) está compuesto esencialmente por un material elegido del grupo compuesto por celulosa, celofana, acetatos, butiroles, nitratos y polivinilésteres parcialmente hidrolizados. - - - - -

3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el material aglomerante de (d) se elige del grupo compuesto por hidróxido



magnésico, carboximetilcelulosa, goma de guar, carbopol y sus mezclas. - -

4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque el material aglomerante de (d) es hidróxido de magnesio. - - - - -

5. 5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el medio de dispersión de (d) se elige del grupo compuesto por agua y electrolitos alcalinos. - - - - -

6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque el medio de dispersión de (d) se elige del grupo compuesto por hidróxido sódico e hidróxido potásico. - - - - -

10. 7.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el medio de dispersión de (d) es igual que el electrolito alcalino de (c).-

15. 8.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el material inorgánico de (d) se elige del grupo compuesto por bióxido de titanio, bióxido de zirconio, sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, óxido de aluminio, cloruro de bario y cloruro de cromo. - - - - -

9.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque el material inorgánico de (d) es bióxido de titanio. - - - - -

10.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la densidad superficial del material inorgánico en la mezcla de (d) es



de unos 0,01 a unos $7,00 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ de área superficial activa de electrodo. -----

11.- Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque la densidad superficial del material inorgánico es de unos 0,10 a unos 1,00 $\times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$. -----
5.

12.- Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque la relación en peso del material aglomerante al material inorgánico de la mezcla es de unos 7:1 a unos 40:1. -----

13.- Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque la relación en peso del material aglomerante al material inorgánico de la mezcla es de unos 7:1 a unos 40:1. -----
10.

14.- Mejoras según la reivindicación 12, caracterizadas porque la relación en peso del material aglomerante al material inorgánico es de unos 15:1 a unos 25:1. -----

15.- Mejoras según la reivindicación 13, caracterizadas porque la relación en peso del material aglomerante al material inorgánico en la mezcla es de unos 15:1 a unos 25:1. -----
15.

16.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la barrera orgánica (d) comprende un substrato orgánico en dos capas, teniendo dicho substrato, emparedada entre dichas capas y adherida a las -----
20.



mismas, una mezcla compuesta esencialmente por un material aglomerante y un material inorgánico en un medio de dispersión. - - - - -

5. 17.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la barrera orgánica (d) comprende un substrato orgánico en una sola capa que tiene adherida a una de sus caras una mezcla compuesta esencialmente por un material aglomerante y un material inorgánico en un medio de dispersión. - - - - -

10. 18.- Mejoras según la reivindicación 17, caracterizadas porque la mezcla está adherida a la cara del electrodo positivo del substrato orgánico. - - - - -

19.- "MEJORAS EN LAS PILAS ELECTRICAS Y SIMILARES". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y nueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina de dibujos que la ilustra.

MADRID, 17 AGO. 1974

P. A. M. CURELL SUÑOL

maf/mcm.

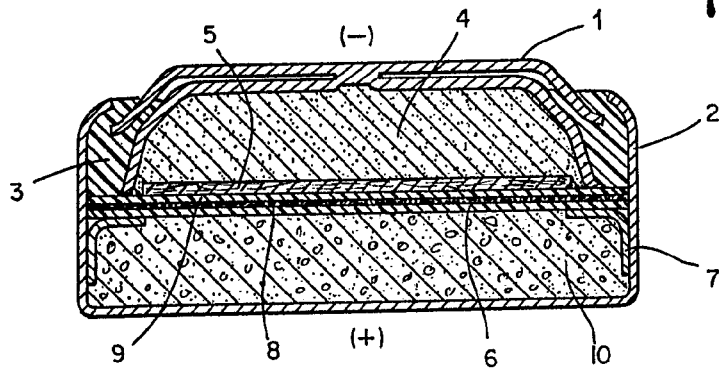


Fig. 1

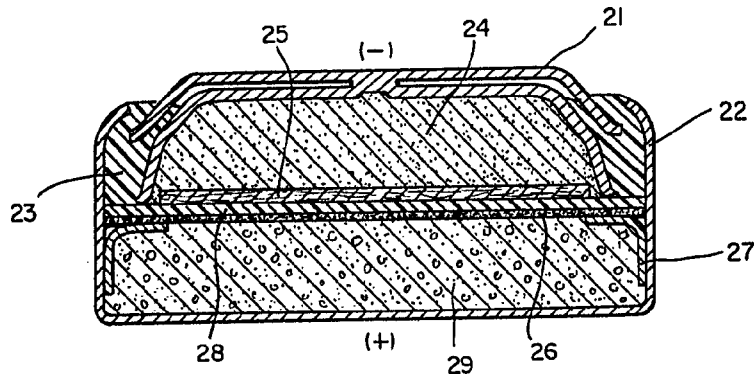


Fig. 2



Fig. 3

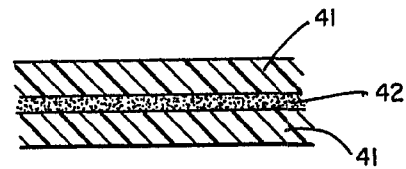


Fig. 4

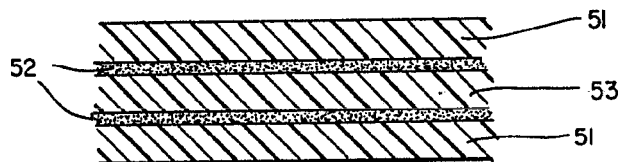


Fig. 5

MADRID, 17 AGO. 1974

P. A. M. TURELLI, INGENIERO

Alvarez