(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 259 549**

(21) Número de solicitud: 200500383

(51) Int. Cl.:
H01M 4/42 (2006.01)
C22C 18/00 (2006.01)
H01M 4/24 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación: **21.02.2005**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2006**

Fecha de la concesión: **13.09.2007**

Fecha de modificación de las reivindicaciones: **21.06.2007**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2007**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente: **16.12.2007**

(73) Titular/es:
CELAYA EMPARANZA Y GALDÓS, S.A. (CEGASA)
Artapadura, 11
01013 Vitoria, Álava, ES

(72) Inventor/es: **Alday Lesaga, Francisco Javier**

(74) Agente: **Zea Checa, Bernabé**

(54) Título: **Una pila alcalina con zinc aleado como material activo del ánodo.**

(57) Resumen:
Una pila alcalina con zinc aleado como material activo del ánodo; esta invención usa zinc micro-maleado con Al, Bi, In, Mg, Pb y metales alcalinos y para el ánodo de una pila alcalina la cual emplea zinc como material activo del ánodo, una solución acuosa como electrolito, y dióxido de manganeso, óxido de plata, oxígeno o similares como material activo del cátodo. El uso de dicha aleación de zinc consigue mejor inhibición de la corrosión del ánodo.

ES 2 259 549 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Una pila alcalina con zinc aleado como material activo del ánodo.

Campo de la invención

Esta invención consiste en una mejora para pilas alcalinas usando zinc como material activo del ánodo, una solución acuosa alcalina como electrolito, y dióxido de manganeso, oxido de plata, oxigeno o similares como material activo del cátodo.

Estado de la técnica anterior

Un problema común de las pilas alcalinas es la corrosión del ánodo de zinc causada por el electrolito, no solo en estado sin descargar sino también especialmente después de una descarga parcial. Ciertas trazas de impurezas, que son comúnmente inevitables en el zinc comercial de alto grado, dejan el zinc suficientemente reactivo en un electrolito alcalino.

El gas hidrógeno generado por la corrosión causa una presión de gas en la pila, con el peligro de causar fuga de electrolito, reventones, o hinchamientos. Por consiguiente, hasta ahora el objetivo de la producción de polvo de zinc ha sido producir aleaciones de polvo de zinc con baja corrosión.

Ya hay un gran número de patentes de diferentes aleaciones de polvo de zinc, las cuales reivindican conseguir baja corrosión en pilas.

Hay algunas patentes antiguas, que mencionan Al, Bi, In, Pb y Mg. La Patente USA nº 4.735.876 de Miura *et al*. del 5 de Abril de 1988 y sus correspondientes Patentes Japonesas mencionan Al y Mg en el resumen.

Puede haber elementos mencionados en estas patentes, pero sin mencionar en qué rangos son útiles. Además, añadir Fe, Cr, Sb, Ni, Mn a las aleaciones de zinc de las pilas puede haber sido útil para polvos amalgamados pero es claramente perjudicial para polvos libres de mercurio. Cualquier estudio sobre el actual estado de la técnica muestra claramente que dichos elementos llevan a la producción de gas, como por ejemplo el Sb, o llevan a la producción de gas después de una descarga parcial, como el Fe.

Las reivindicaciones de la Patente USA Nº 4.735.876 no mencionan de ninguna manera al Mg. El resumen menciona ciertos componentes de la aleación como Al, Pb, In, Bi, y sin embargo las reivindicaciones de la patente no incluyen el uso del Mg. De hecho la patente no revela de qué manera el Mg puede ser útil. Las reivindicaciones no incluyen ningún elemento alcalino ni alcalinotérreo.

Aunque la citada patente de Miura es para polvos de zinc amalgamados, porque en aquella época, debido a los problemas de corrosión, los expertos solo se atrevían a soñar con polvos de zinc libres de mercurio, la patente contiene una frase que puede ser malinterpretada cuando dice que, con la mencionada aleación, las pilas libres de mercurio son posibles: "*Aunque esta invención fue ilustrada con referencia a una pila de oxido de plata en los ejemplos, la aleación de polvo de zinc de acuerdo con esta invención también puede ser aplicada a otras pilas alcalinas que usen zinc como ánodo. Particularmente en el caso de las pilas de aire de tipo abierto o las pilas alcalinas de manganeso de tipo cerrado provistas con un sistema de absorción de hidrógeno en el cual la cantidad permitida de gas hidrógeno producido es relativamente grande, la aleación de zinc puede ser usada con un grado bajo de concentración de mercurio, y en determinadas circunstancias, incluso sin amalgamación*".

Sin embargo parece ser de común conocimiento hoy en día, que sin el conocimiento enseñado por posteriores patentes, como se mostrará más adelante, era imposible hacer pilas cilíndricas cerradas con baja corrosión fiable en la época en la que la Patente USA nº 4.735.876 fue registrada. Por lo tanto las reivindicaciones de usar Mg-In-Al-Bi conteniendo aleaciones sin mercurio tienen que ser tomadas más como un deseo que como una realidad y no están respaldadas por experimentos.

Otra Patente USA nº 4.861.688 de Miura *et al*. fechada 29 de Agosto de 1989 reivindica en el resumen el uso de Mg, Al, In y Bi como elementos de aleación. Se tiene que tener en cuenta que esta patente no menciona Mg en las reivindicaciones, por lo que no queda claro por qué el Mg es mencionado en el resumen. Las reivindicaciones de la patente no incluyen ningún elemento alcalino o alcalinotérreo mientras que el resumen menciona Ba, Ca, Mg, y Sr.

Sin embargo, un breve estudio de esta patente revela que está limitada al uso de aleaciones de Zn-Ni con adicciones de Al, Bi, etc. Además, la patente fue hecha para polvos de zinc amalgamados, aunque otra vez hay una reivindicación ambigua, de que el polvo de acuerdo con la invención puede ser usado en pilas libres de Hg.

Cualquier polvo de zinc libre de mercurio, que contenga más de 10 ppm de Ni fallará en todos los ensayos de corrosión, independientemente de si el polvo de zinc contiene alguna de las cantidades dadas de Al, Bi, In, etc., tal y como se puede ver en muchas patentes más recientes.

La Patente USA nº 5.108.494 de Uemura *et al*, fechada el 28 de Abril de 1992, menciona en su resumen el uso de aleaciones con contenidos de Al, Bi e In. Sin embargo con limitaciones estrictas: "*Una aleación de polvo de zinc no amalgamado para el uso en pilas alcalinas la cual conste de 1 ppm o menos de hierro y un componente elemental seleccionado entre las siguientes combinaciones (1) a (5): (1) de 0,01 a 0,5% en peso de bismuto, de 0,01 a 0,5% en peso de Indio, y de 0,01 a 0,5% en peso de plomo, (2) de 0,01 a 0,5% en peso de bismuto, de 0,01 a 0,5% en peso de indio y de 0,01 a 0,5% en peso de calcio, (3) de 0,01 a 0,5% en peso de plomo y de 0 a 1,0% en peso en total de al menos un miembro seleccionado de entre bismuto, aluminio y calcio. (4) de 0,01 a 0,5% en peso de calcio, de 0,01 a 0,5% en peso de bismuto y de 0 a 0,5% en peso de aluminio y (5) de 0,01 a 0,5% en peso de plomo, de 0,01 a 0,5% en peso de indio, de 0,01 a 0,5% en peso de calcio y de 0 a 0,5% en peso de aluminio, y la cual pueda suprimir ampliamente la evolución de gas hidrógeno y mantener el desarrollo de la descarga en un nivel práctico, y un método para la producción de la misma*".

Se hace una lista de todos los tipos de combinaciones de Al, In, Bi, Ca pero no Mg, no obstante, con la limitación adicional de que el contenido de Fe del polvo deber estar por debajo de 1 ppm.

Las reivindicaciones de la patente no incluyen ningún elemento alcalino ni alcalinotérreo, excepto calcio. Es más, esta patente esta basada en el uso de los llamados cátodos de zinc.

El uso de los cátodos de zinc limita el suministro de zinc para la producción de polvo de zinc. Además la fundición de los cátodos requiere el uso de las llamadas "sales" para reducir la pérdida de zinc. Es mucho más conveniente usar lingotes de zinc, en lugar de fundir cátodos de zinc para la producción de polvo de zinc. Los cátodos de zinc pueden incluso contener restos de líquidos, que hacen la fundición peligrosa ya que esos líquidos puede vaporizarse de forma explosiva.

Más patentes, que deben ser estudiadas para describir el estado de la técnica, han sido concedidas a un productor belga de polvo de zinc, ahora conocido como Umicore.

La primera patente a considerar es "Polvo de zinc para pilas alcalinas", Número de patente: WO9607765. El resumen no menciona ninguna impureza inevitable en el polvo. Las reivindicaciones definen los elementos de la aleación y especifican que el resto es zinc. Nada se dice sobre las inevitables impurezas. El Fe es mencionado como una impureza, sin embargo niveles hasta 20 ppm no pueden ser clasificados como inevitables. Niveles tan altos son perfectamente evitables. Nada se dice sobre las dos impurezas inevitables más comunes, a saber, Cd y Pb. Por lo tanto, el contenido de Pb del polvo de acuerdo con las reivindicaciones se mantiene indefinido. Un elemento más, que es a menudo considerado como una impureza inevitable, el Fe, es descrito como si fuera un elemento añadido intencionadamente.

Resumiendo se puede decir que estas reivindicaciones no incluyen ninguna aleación zinc con Al-Mg-Pb ni incluyen ninguna aleación con Al-Sr-Pb.

La siguiente patente a estudiar es "Polvo de zinc para pilas alcalinas", Número de patente: WO9606196. El resumen obvia la mención a las impurezas que son inevitables. Las reivindicaciones no mencionan las impurezas inevitables como Pb y Cd ni mencionan la aleación intencionada con Pb. Fe parece ser un elemento añadido intencionadamente, como parece ser demostrado por las reivindicaciones 14, 15 y 16. Esto parece extraño, ya que es bien conocido gracias a la patente US 5.168.018 de Yoshizawa *et al*. fechada Diciembre 1992 lo importante que es el bajo contenido de Fe.

Las reivindicaciones muestran que esta patente no excluye el uso de la aleación de Al-Mg-Pb.

La reivindicación no incluye ningún elemento alcalino ni alcalinotérreo además de Ca, por lo que la patente no incluye aleación con Al-Sr-Pb

La siguiente patente a estudiares la número WO9419502. El resumen no menciona ni Mg ni Sr como elementos de aleación. Las reivindicaciones no incluyen ninguna aleación ni con Mg ni con Sr.

Otra patente que menciona Mg es la Patente USA nº 5,240,793 "Pilas alcalinas que contiene polvo de zinc con indio y bismuto" de Glaeser *et al*. La reivindicación 9 menciona elementos alcalinos y alcalinotérreos, por lo que se incluye la aleación con Mg o Sr. Sin embargo, no hay ninguna mención al Al. Por lo tanto la patente se refiere a aleaciones del tipo llamado BIM (en el que B es abreviatura de Bismuto, 1 de Indio y M de Magnesio), pero ni al tipo ABIM (Aluminio, Bismuto, Indio y Magnesio), ni al tipo ABI (Aluminio, Bismuto e Indio).

El estudio de las patentes citadas muestra que el estado de la técnica no incluye aleaciones de zinc más impurezas inevitables con la combinación de elementos Al, Bi, In, Mg, Sr, y Pb.

Explicación de la invención y ventajas

El objeto de esta invención es obtener una pila alcalina de baja producción interna de gas y un excelente rendimiento, incluido el rendimiento en descarga, propiedades de almacenaje y prevención de la fuga de electrolito alcalino mediante el uso de un ánodo de aleación de zinc conteniendo Al, Bi, In, Mg, Sr, y Pb, y posiblemente más elementos alcalinos y alcalinotérreos en una combinación específica.

Se ha descubierto que el objeto de esta invención puede ser conseguido usando una aleación con la combinación de los elementos Al, Bi, In, Mg, Sr y Pb con zinc más las impurezas inevitables. Esta aleación específica no ha sido considerada hasta ahora, como se deduce del análisis de las patentes anteriormente citadas.

De acuerdo con un aspecto de la invención, en una pila alcalina se usa como material activo del ánodo polvo de zinc aleado con 0,0000 a 0,1% en peso de Al, 0,0005 a 0,5% en peso de Bi, 0,0005 a 0,5% en peso de In, 0,0005 a 0,1% en peso de Mg, siendo el resto zinc e inevitables impurezas a las cuales adicionalmente se les añade de 0,00 a 0,01% en peso de Pb.

En una realización, a la pila alcalina se les añade de 0,000001 a 0,05% en peso de al menos uno o más elementos del grupo de metales alcalinos Li, Na, K, y Sr.

En una realización, a la pila alcalina se les añade de 0,000001 a 0,05% en peso de al menos uno o más elementos del grupo de metales alcalinotérreos como Ca, y Ba.

En una realización, a la pila alcalina se les añade de 0,000001 a 0,05% en peso de al menos uno o más de los elementos del grupo de metales alcalinos y/o alcalinotérreos como Li, Na, K, Sr, Ca, Ba.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, en una pila alcalina se usa como material activo del ánodo polvo de zinc aleado con 0,0000 a 0,1% en peso de (Al-10% Sr), 0,0005 a 0,5% en peso de Bi, 0,0005 a 0,5% en peso de In, 0,0005 a 0,1% en peso de Mg, siendo el resto zinc e inevitables impurezas a las cuales adicionalmente se les añade de 0,00 a 0,01% en peso de Pb.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, en una pila alcalina se usa como material activo del ánodo polvo de zinc aleado con 0,0000 a 0,1% en peso de (Al-3% Sr), 0,0005 a 0,5% en peso de Bi, 0,0005 a 0,5% en peso de In, 0,0005 a 0,1% en peso de Mg, siendo el resto zinc e inevitables impurezas a las cuales se les añade de 0,00 a 0,01% en peso de Pb.

El polvo puede ser obtenido por técnicas de atomización estándar, sin que haya restricción de la distribución del tamaño de las partículas o de la forma de las partículas o de características de las partículas como la densidad aparente.

Una de las principales ideas de la invención es que ciertos elementos son conocidos por ser útiles en la reducción de la corrosión del polvo de zinc, como por ejemplo Li, Sr, Ca, Mg, Al, pero es mucho más simple introducir In o Bi en la fundición del zinc que esos elementos. Los elementos Li, Sr, Ca, Mg, Al, son específicamente más ligeros que el zinc y algunos de ellos tienden a arder a temperaturas de la fusión de zinc o incluso su punto de fusión es mucho más alto que el punto de fusión del zinc.

Mientras que por ejemplo añadir In al zinc se lleva a cabo simplemente añadiendo pastillas de In a la fundición, intentar lo mismo con Al o Mg no hace más que producir un fracaso. Los metales flotan en el fundido del zinc y se oxidan antes que alearse.

Por lo tanto se debe encontrar un método para introducir los elementos que se quiera en la fundición de zinc. Obviamente se puede pensar en usar una aleación patrón, que puede reducir el punto de fusión. De la misma manera se puede imaginar usar Al-Sr como un aleante o añadir Mg junto con Pb, por ejemplo llenando escamas de Mg en láminas de plomo del mismo peso. De esta manera, la microaleación con Sr y Mg se vuelve más sencilla.

Por supuesto, las ventajas de la aleación obtenida son independientes de la manera en que el aleante sea introducido en el zinc.

Se describen a continuación una serie de ejemplos ilustrativos del objeto de la presente invención, sin que en ningún caso supongan limitación de la misma.

Un método de cualificar el polvo de zinc para su uso en pilas alcalinas es la determinación de la producción de gas del polvo de zinc en el electrolito tal y como se usa en la pila pero llevando a cabo este ensayo fuera de la pila en un matraz de vidrio especialmente diseñado. El ensayo será descrito detalladamente.

Se han realizado diferentes pruebas de producción de polvo de zinc.

Los polvos de zinc para las pruebas fueron obtenidos fundiendo el zinc en un horno y añadiendo elementos a la fundición, homogeneizando el fundido y haciendo pasar dicho fundido a través de una disposición de canaletas hasta un recipiente refractario, desde donde entra en la cámara de atomización. La atomización se hace con aire comprimido.

La aleación se hace añadiendo elementos si es posible en pastillas que no floten en la fundición.

El método preferido para la adición de Al es usar aleaciones patrón de Al-10% Sr.

El método preferido para la adición de Mg es usar aleaciones patrón de Al-Mg.

El método preferido para la adición Ca es usar aleaciones patrón de Ca-Al.

Tales aleaciones patrón pueden estar en composiciones eutécticas de forma que su punto de fusión esté más cerca de la temperatura del fundido de zinc. Esto facilita la aleación.

Usar aleaciones patrón en forma de varillas facilita la disolución evitando que los aleantes floten sobre el zinc.

La composición química de los ensayos se da en la primera tabla, la cual lista solo los elementos aleantes y no las inevitables impurezas.

TABLA 1

Tipo	Ensayo Nº.	Al	Bi	In	Mg	Pb
ABI + P	P 2272	114	206	207	0	70
ABI + P	P 2273	144	211	213	0	69
ABI + P	P 2274	118	211	213	0	63
ABI + P	P 2275	115	225	225	0	67
ABI + P	P 2276	125	245	242	0	69
ABI + P	P 2277	161	275	274	0	70
ABI + P	P 2278	170	266	264	0	75
ABI + P	P 2279	164	253	248	0	78
BIM	P-2858	0	333	279	61	18
BIM	P-2859	1	317	267	52	17
BIM	P-2860	0	300	249	37	17
BIM	P-2861	0	314	264	43	16
BIM	P-2862	1	320	268	51	17
BIM	P-2863	0	320	270	55	17
BIM	P-2864	1	319	272	46	17
ABIM+P	P-2923	132	220	208	10	47
ABIM+P	P-2924	137	225	213	10	48
ABIM+P	P-2925	122	224	212	9	47
ABIM+P	P-2926	113	223	208	9	45
ABIM+P	P-2927	123	229	213	10	46
ABIM+P	P-2928	121	232	215	9	44
ABIM+P	P-2929	114	226	215	10	43
ABIM+P	P-2930	113	238	224	8	48
ABIM+P	P-2931	113	213	199	8	44

Donde:
ABI + P = Aluminio, Bismuto, Indio + Plomo
BIM = Bismuto, Indio y Magnesio
ABIM + P = Aluminio, Bismuto, Indio, Magnesio + Plomo

La tabla 2 muestra los resultados de la producción de gas en el ensayo “fuera de pila”. El ensayo de gas “fuera de pila” se realiza con 135 ml de electrolito estándar de pila y 25 g de polvo de zinc en un matraz de vidrio cerrado, que está equipado con un tubo U graduado. La temperatura de reacción es 70ºC, la temperatura de referencia es 25ºC.

TABLA 2

		Producción de gas		
Ensayo Nº.	Tipo	[ml después 24 h]	[ml después 48 h]	[ml después 72 h]
P-2272	ABI + P	0,38	0,78	
P-2273	ABI + P	0,40	0,80	
P-2274	ABI + P	0,38	0,76	
P-2275	ABI + P	0,46	0,94	
P-2276	ABI + P	0,48	1,10	
P-2277	ABI + P	0,68	1,46	
P-2278	ABI + P	0,62	1,28	
P-2279	ABI + P	0,44		
Promedio		**0,48**	**1,02**	
P-2858	BIM	0,20	0,34	0,40
P-2859	BIM	0,26	0,44	0,56
P-2860	BIM	0,18	0,32	0,38
P-2861	BIM	0,18	0,32	0,38
P-2862	BIM	0,22	0,36	0,44
P-2863	BIM	0,22	0,36	0,44
P-2864	BIM	0,20	0,38	0,44
Promedio		**0,21**	**0,36**	**0,43**
P-2923	ABIM + P	0,52	0,88	1,22
P-2924	ABIM + P	0,38	0,66	0,92
P-2925	ABIM + P	0,50	0,92	1,28
P-2926	ABIM + P	0,42	0,76	1,06
P-2927	ABIM + P	0,46	0,86	1,30
P-2928	ABIM + P	0,42	0,76	1,10
P-2929	ABIM + P	0,42	0,76	1,88
P-2930	ABIM + P	0,26	0,52	0,78
P-2931	ABIM + P	0,20	0,56	0,86
Promedio		**0,40**	**0,74**	**1,16**

Como demuestra la tabla la producción de gas “fuera de pila” del polvo ABIM+P es de alrededor de un 79% a un 83% de la producción de gas del polvo ABI+P.

Puede ser posible atribuir esta baja producción de gas del BIM a la diferente distribución del tamaño de las partículas, pero esto puede, sin embargo, no explicar la baja producción de gas de los polvos ABIM+P, tal y como se puede ver en la tabla 3 que muestra la granulometría de los polvos en diferentes rangos, siempre en micras y % en peso.

TABLA 3

	Nº Fab	<75	75-150	150-250	250-500	>500	D (g/ml)
ABIM+P	2923	24,0	37,6	24,1	14,2	0	2,81
ABIM+P	2924	22,2	39,6	25,0	13,3	0	2,79
ABIM+P	2925	30,7	37,5	21,3	10,6	0	2,84
ABIM+P	2926	22,5	40,9	24,5	12,1	0	2,79
ABIM+P	2927	25,1	37,3	25,3	12,4	0	2,84
ABIM+P	2928	18,3	40,0	27,8	14,0	0	2,81
ABIM+P	2929	24,5	39,3	24,5	11,7	0	2,80
ABIM+P	2930	16,1	34,6	28,9	20,4	0	2,87
ABIM+P	2931	20,8	34,9	26,2	18,0	0	2,84
BIM	2858	4,3	23,2	36,8	35,6	0	2,69
BIM	2859	2,7	21,1	35,9	40,2	0	2,63
BIM	2860	3,9	29,2	36,9	30,0	0	2,75
BIM	2861	6,1	31,0	35,9	27,0	0	2,78
BIM	2862	7,4	33,6	35,7	23,4	0	2,77
BIM	2864	8,3	42,0	33,9	15,8	0	2,79
ABI+P	2272	21,2	32,1	26,7	20,0	0	2,80
ABI+P	2273	17,7	29,9	28,6	23,8	0	2,81
ABI+P	2274	9,7	27,3	32,1	30,9	0	2,80
ABI+P	2275	7,6	25,9	33,6	32,9	0	2,77
ABI+P	2276	4,6	20,3	35,3	39,8	0	2,74
ABI+P	2277	7,1	23,8	34,1	34,9	0	2,66
ABI+P	2278	10,5	25,8	32,5	31,1	0	2,77
ABI+P	2279	11,9	27,6	31,9	28,6	0	2,80

La tabla 3 también muestra la densidad aparente de los polvos. Dado que los polvos obtenidos de acuerdo con la invención son más finos que los polvos de referencia, uno podría esperar una mayor producción de gas “fuera de pila”, debido a la mayor área superficial relativa. La menor producción de gas “fuera de pila” del polvo obtenido de acuerdo con la invención muestra la superioridad de este polvo.

En un ensayo posterior, la expansión relativa de geles hechos a partir de polvos que han sido sometidos a electrolisis fue determinante.

Para este ensayo se prepara un gel de acuerdo con la formulación de 63% de polvo de zinc y 0,5% de Carbopol y 36,5% de electrolito. El electrolito está hecho de 37% KOH disuelto en agua junto con 42,5 g/l de ZnO. 100 g de dicho gel son electrolizados en un recipiente de plástico con una corriente constante de 2,88 A durante 2 horas y 41 minutos.

Después de esto el gel es transferido a un cilindro graduado y se pone en la parte superior del gel una pequeña cantidad de parafina liquida para evitar la evaporación. Los niveles de gel y de parafina son registrados. Entonces los cilindros son colocados en un horno calentado a 70ºC y se deja a esta temperatura durante 24 horas. Después de enfriar hasta la temperatura de referencia los niveles son registrados y el desplazamiento de los niveles relativos de expansión de los geles puede ser medido. Este método electrolítico es una buena forma de simular el efecto de la evolución del gas en la pila semidescargada por un método "fuera de pila". En la Tabla 4 aparecen los resultados de algunos de los ensayos de polvo.

TABLA 4

	25ºC	25ºC	25ºC	25ºC	Expansión relativa
			Después de 24 horas		
ABIM + P					
	nivel gel	nivel parafina	nivel gel	nivel parafina	
Nº lote	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	
P-2923	27	29	28	30	0,04
	29	31	30	32	0,03
P-2926	27	29	28	30	0,04
	29	31	30	32	0,03
P-2930	25	27	26	28	0,04
	27,5	29,5	28,5	30,5	0,04
				promedio	**0,037**
				máx	**0,040**
				mín	**0,034**
BIM					
	nivel gel	nivel parafina	nivel gel	nivel parafina	
Nº lote	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	
P-2853	21	23	22	24	0,05
	27	29	28,5	30,5	0,06
P-2856	31	33	32,5	34,5	0,05
	28	30	29,5	31,5	0,05
P-2860	30 29,5	32 31,5	33 32	35 34	0,10 0,08
				promedio	**0,065**
				máx	**0,10**
				mín	**0,05**

TABLA 4 (continuación)

	25ºC	25ºC	25ºC	25ºC	Expansión relativa
			Después de 24 horas		
ABI					
	nivel gel	nivel parafina	nivel gel	nivel parafina	
Nº lote	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	
P-2296	33	35	35	37	0,06
	33	35	35	37	0,06
P-2300	34,5	36,5	36	38	0,04
	32	34	34	36	0,06
P-2301	34	36	35,5	37,5	0,04
	30,5	32,5	32,5	34,5	0,07
				promedio	**0,056**
				máx	**0,07**
				mín	**0,04**

La tabla 4 demuestra otra vez el comportamiento superior de los polvos ABIM+P.

En otro ejemplo de la invención, se prepararon polvos de zinc aleados del tipo ABIM + Sr + P, donde A es abreviatura de Aluminio, B de Bismuto, M de Magnesio, Sr de Estroncio y P de plomo. Al caldo fundido se le añade una pequeña cantidad entre 5 y 10 ppm de Plomo.

Estos polvos fueron comparados con otros polvos de zinc aleados del tipo ABI + Sr + P.

El análisis químico (en ppm) de los polvos se refleja en la tabla 5:

TABLA 5

Análisis químico de los polvos, expresados en ppm

Tipo	ABIM + Sr + P	BIM	ABIM + Sr + P	ABI + Sr + P
Lotes	P 2881	P 2950	P 3030	P 3076
	Hasta	Hasta	Hasta	hasta
	P 2928	P 3029	P 3075	P 3126
elemento	promedio	promedio	promedio	promedio
Fe	1,3	1,0	1,3	1,2
Cu	2,6	2,2	2,6	2,4
Bi	226	322	226	230
In	214	297	214	214
Pb	29	15	26	21

TABLA 5 (continuación)

Tipo	ABIM + Sr + P	BIM	ABIM + Sr + P	ABI + Sr + P
Lotes	P 2881	P 2950	P 3030	P 3076
	Hasta	Hasta	Hasta	hasta
	P 2928	P 3029	P 3075	P 3126
elemento	promedio	promedio	promedio	promedio
Mg	5	52	4	0
Al	100	1	96	57
Li	0,02	0,00	0,01	0,00
Cr	0,08	0,11	0,08	0,09
Ni	0,25	0,25	0,25	0,19
Sr	0,0	0,0	2,9	1,7

La tabla muestra que a pesar de las adiciones de plomo, los polvos cumplen los estándares requeridos para el "Cisne Blanco".

La distribución granulométrica de los diferentes polvos de zinc es determinada en % en peso para los diferentes intervalos (que se pueden ver en la tabla 6) en micras. Para ello se utilizan tamices CISA con bastidor de acero inoxidable de 200 mm de diámetro y 50 mm de altura en tejido de "nylon", Tamizadora Retsch AS200 Control "g", y manteniendo constante durante el ensayo los siguientes parámetros seleccionables:

- Tiempo de tamizado: 5 minutos
- Amplitud: 1,5 mm/"g"
- Tamizado en intervalos: Apagado.

TABLA 6

La siguiente tabla muestra los promedios de distribución granulométrica de los lotes:

Nº Fab	Tipo	<75	75-150	150-250	250-500	>500	Densidad aparente
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[g/ml]
3030	ABIM + Sr + P	21,8	34,0	26,1	18,1	0,0	2,8
hasta	ABIM + Sr + P						
3075	ABIM + Sr + P	16,2	39,4	28,8	15,7	0,0	2,8
Promedio		**20,8**	**37,0**	**26,3**	**15,9**	**0,0**	**2,9**
3076	ABI + Sr + P	14,1	37,9	30,6	17,4	0,0	2,9
hasta	ABI + Sr + P						
3126	ABI + Sr+ P	13,3	35,5	31,1	20,1	0,0	2,8
promedio		**18,9**	**38,5**	**27,7**	**14,9**	**0,0**	**2,8**

La siguiente tabla muestra la ventaja de la aleación con Mg de los polvos ABI observando los datos de la evolución de gas "fuera de pila", descrita anteriormente.

TABLA 7

La medición de gas “fuera de pila” ha sido realizada con el procedimiento estándar (25 gramos de polvo de zinc, 135 gramos de electrolito cuya composición es 37% KOH, 41,5% ZnO, temperatura de lectura 25ºC, temperatura de reacción 70ºC, tiempo de reacción: de 24 a 72 horas realizando lecturas cada 24 horas).

Lotes		Después de 24 h	Después de 48 h	Después de 72 h
		[ml/25 g]	[ml/25 g]	[ml/25 g]
P-3076	ABI + Sr + P	0,36	0,66	0,96
hasta	ABI + Sr + P			
P-3125	ABI + Sr + P	0,40	0,70	0,92
promedio		**0,42**	**0,65**	**1,21**
P-3030	ABIM + Sr + P	0,26	0,6	0,98
hasta	ABIM + Sr + P			
P-3073	ABIM + Sr + P	0,34	0,64	0,94
promedio		**0,33**	**0,67**	**0,97**
		[%]	**[%]**	**[%]**
Relativo al ABI		78	103	80

En promedio, los lotes con Mg tienen solamente un 80% de evolución de gas después de tres días, lo que justifica sobradamente la adición de Mg.

Hay que tener en cuenta que el gas fuera de pila se puede ver influenciado por contaminantes como Fe, Cu, Ni, Cr... en esta invención se están comparando polvos de zinc con cantidades casi idénticas para estos elementos.

También hay que tener en cuenta la influencia de la cantidad de finos en el gas fuera de pila, debido al aumento de la superficie específica de cada partícula, en esta invención se comparan polvos de zinc aleados ABI+P+Sr contra ABIM+P+Sr, los cuales se mueven en los mismos rangos de distribución granulométrica, es decir descartando los contaminantes así como la distribución granulométrica podemos concluir que la superioridad del polvo ABIM+P+Sr es debida a la adición de pequeñas cantidades de Mg.

REIVINDICACIONES

1. Una pila alcalina **caracterizada** porque en la cual se usa como material activo del ánodo polvo de zinc aleado con 0,0000 a 0,1% en peso de Al, 0,0005 a 0,5% en peso de Bi, 0,0005 a 0,5% en peso de In, 0,0005 a 0,1% en peso de Mg, 0,000001 a 0,05% en peso de Sr, siendo el resto zinc e inevitables impurezas a las cuales adicionalmente se les añade de 0,00 a 0,01 en peso de Pb.

2. Una pila alcalina de acuerdo con la reivindicación 1ª **caracterizada** porque se les añade de 0,000001 a 0,05% en peso de al menos uno o más elementos del grupo de metales alcalinos Li, Na y K.

3. Una pila alcalina de acuerdo con la reivindicación 1ª **caracterizada** porque se les añade de 0,000001 a 0,05% en peso de al menos uno o más elementos del grupo de metales alcalinotérreos como Ca, y Ba.

4. Una pila alcalina de acuerdo con la reivindicación 1ª **caracterizada** porque se les añade de 0,000001 a 0,05% en peso de al menos uno o más de los elementos del grupo de metales alcalinos y/o alcalinotérreos como Li, Na, K, Ca, Ba.

5. Una pila alcalina **caracterizada** porque en la cual se usa como material activo del ánodo polvo de zinc aleado con 0,0000 a 0,1% en peso de (Al-10% Sr), 0,0005 a 0,5% en peso de Bi, 0,0005 a 0,5% en peso de In, 0,0005 a 0,1% en peso de Mg, siendo el resto zinc e inevitables impurezas a las cuales adicionalmente se les añade de 0,00 a 0,01% en peso de Pb.

6. Una pila alcalina **caracterizada** porque en la cual se usa como material activo del ánodo polvo de zinc aleado con 0,0000 a 0,1% en peso de (Al-3% Sr), 0,0005 a 0,5% en peso de Bi, 0,0005 a 0,5% en peso de In, 0,0005 a 0,1% en peso de Mg, siendo el resto zinc e inevitables impurezas a las cuales se les añade de 0,00 a 0,01% en peso de Pb.

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 259 549

(21) Nº de solicitud: 200500383

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **21.02.2005**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2003/0203281 A1 (MELZER et al.) 30.10.2003, líneas 0022-0029; reivindicaciones 9-15.	1-4
Y		5,6
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, n 195 (E-1533), (05.04.1994) & JP 06 005284 A (TOSHIBA BATTERY CO LTD), 14.01.1994, resumen.	5,6
Y	WO 0077868 A1 (EVER READY LTD.) 21.12.2000, página 1, líneas 10-20; página 3, líneas 5-22; página 4, líneas 1-10; página 11, líneas 20-32; página 12, líneas 1-25; reivindicaciones 7-8.	1,3-4
Y	US 5122375 A (SKLARCHUCK et al.) 16.06.1992, columna 2, líneas 5-68; columna 3, líneas 10-25; reivindicaciones 1,8-20.	1,3-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
14.09.2006	V. Balmaseda Valencia	1/2

INFORME DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

Nº de solicitud: 200500383

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

H01M 4/42 (2006.01)
C22C 18/00 (2006.01)
H01M 4/24 (2006.01)