



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 628**

51 Int. Cl.:
B22F 1/00 (2006.01)
H01M 4/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03813554 .7**
86 Fecha de presentación : **28.11.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1572401**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc con densidad a granel inhomogénea para baterías alcalinas.**

30 Prioridad: **21.12.2002 EP 02028828**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

73 Titular/es: **Grillo-Werke AG.**
Weseler Strasse 1
D-47169 Duisburg, DE

72 Inventor/es: **Melzer, Armin;**
Merkel, Petra;
Spiestersbach, Jochen;
Kube, Rudi y
Schulz, Norbert

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc con densidad a granel inhomogénea para baterías alcalinas.

5 El objeto de la invención es un polvo de cinc o un polvo de aleación de cinc graduado para baterías alcalinas con una distribución inhomogénea de la densidad a granel en función de la distribución granulométrica, mezclas de polvos de cinc y polvos de aleaciones de cinc, así como una batería alcalina en la que se emplean los polvos de cinc o los polvos de aleación de cinc o sus mezclas como electrodo.

10 En el estado de la técnica se describen numerosos polvos de cinc aleados distintos para su empleo en baterías alcalinas. En ello, los polvos de cinc se alean de manera diferente. Normalmente se emplean polvos de cinc que no contienen mercurio ni cadmio y que en lo posible tampoco contienen plomo. Tales polvos de cinc tienen la desventaja de que, al emplearse en baterías alcalinas, debido a distintos procesos de reacción se descomponen gradualmente con la producción de gas y, de este modo, influyen negativamente en la durabilidad, en la capacidad de almacenamiento y también en las propiedades eléctricas de la batería. Para evitar esto, por lo general se han empleado para baterías 15 aleaciones de polvo de cinc con pequeñas cantidades de otros metales. Como elementos de aleación que reducen el gaseo de la batería, en el estado de la técnica se especifican fundamentalmente indio, bismuto, aluminio, magnesio y calcio. La finalidad de estas adiciones por aleación es, al emplearlas en baterías, obtener un gaseo de la batería lo más reducido posible y con ello aumentar la capacidad de almacenamiento, así como la seguridad de aplicación de dichas 20 baterías.

Sin embargo, los requisitos técnicos para las baterías han aumentado considerablemente en los últimos años. En particular, los requisitos para baterías y sus prestaciones eléctricas han aumentado considerablemente por el considerable incremento de los aparatos móviles en el ámbito de la electrónica digital de comunicación y entretenimiento, 25 como las cámaras digitales, teléfonos móviles, reproductores de CD, reproductores de MP3, ordenadores portátiles, etc. Además esto ha conducido a que ahora ya no se intenta mejorar las propiedades eléctricas solamente por medio de la técnica de las aleaciones, sino también mediante la modificación de la morfología del polvo de cinc o de las aleaciones de polvo de cinc, como por ejemplo, por modificaciones de las distribuciones de polvo, de las formas de las partículas y de las densidades a granel del polvo de cinc o polvo de aleación de cinc usados. Normalmente, según 30 el estado de la técnica se usan hoy día polvo de cinc o polvo de aleación de cinc cuyo tamaño de partícula se halla en un amplio intervalo de aproximadamente 20 a 500 μm .

Así, el documento WO 00/74157 A1 describe una mezcla de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc y un medio electrolítico líquido, en el que el volumen del medio corresponde aproximadamente a los espacios intermedios entre 35 las partículas en amontonamiento en seco. Estas partículas poseen una densidad a granel inferior a 2,8 g/cm³. Con este desarrollo debe lograrse que exista un contacto directo entre prácticamente todas las partículas, pero no obstante haya suficiente medio electrolítico líquido para disolver las partículas del metal y/o de la aleación y en ello generar electricidad.

40 El documento WO 01/03209 A1 describe de manera similar una mezcla de partículas de cinc o de aleación de cinc y un medio electrolítico líquido, en lo que aquí la densidad a granel es aún inferior, aproximadamente de 2,3 g/cm³.

El documento WO 99/07030 A1 describe un polvo de cinc o polvo de aleación de cinc para su aplicación en baterías alcalinas, en lo que se añaden al cinc o a la aleación de cinc distintas cantidades de partículas muy finas de un tamaño 45 de malla 200 o inferior (correspondiente a $\leq 74 \mu\text{m}$ de diámetro de partícula). Se ha encontrado que esta adición de partículas finas de cinc conduce a mejores propiedades eléctricas de la batería, en particular a una mejora de la tasa de descarga máxima. Ésta define el tiempo en el que puede obtenerse tensión eléctrica de una batería bajo carga, sin que la tensión de la batería decaiga por debajo de un valor determinado. Esta magnitud es especialmente importante para la aplicación en el intervalo de alta corriente, en particular en los teléfonos móviles y en otros productos electrónicos. 50 Estos miden normalmente la tensión de la batería y cuando la tensión bajo carga decae avisan al usuario de que las baterías deben sustituirse. Esto también se produce en las baterías convencionales cuando la batería de por sí todavía tiene suficiente capacidad, pero la tensión decae ya bajo carga en el intervalo de alta corriente. Debido al aviso del aparato, estas baterías se sustituyen entonces anticipada e innecesariamente, a pesar de una capacidad disponible de por sí todavía suficiente.

55 En el documento EP 02009501.4, una solicitud del solicitante de la presente invención, se propone como solución a este problema un polvo de cinc o un polvo de aleación de cinc en el que el 60 al 100% en peso de las partículas del polvo de cinc o del polvo de aleación de cinc posee un diámetro de 40 a 140 μm . Preferentemente este polvo posee una densidad relativamente alta, con densidades a granel en el intervalo de 2,9 a 4,5 g/cm³ y presenta propiedades de gaseo favorables. 60

Los requisitos del polvo de cinc o polvo de aleación de cinc para su aplicación en baterías eléctricas son muy diferentes y hasta hoy no se ha conseguido desarrollar un polvo de cinc o un polvo de aleación de cinc que pudiera lograr una mejora en todos los procedimientos de ensayo y que, en particular, presente un gaseo reducido de la batería. Esto 65 se muestra también, por ejemplo, en el documento WO 99/07030 descrito anteriormente. En los ejemplos descritos en dicho documento no se investiga el gaseo de la batería de los polvos de cinc o polvos de aleación de cinc adecuados para aplicaciones de alta corriente y puede suponerse que las propiedades de gaseo de la batería no son óptimas.

ES 2 298 628 T3

Por tanto, el objetivo técnico de la invención fue hacer disponible un polvo de cinc o un polvo de aleación de cinc que poseyera unas propiedades eléctricas excelentes para su aplicación en baterías alcalinas, presentara un gaseo de la batería reducido y fuera adecuado en particular para aplicaciones de alta corriente.

Este objetivo se consigue mediante un polvo de cinc o un polvo de aleación de cinc graduado para baterías alcalinas, con una distribución inhomogénea de la densidad a granel en función del tamaño de partícula, en que la diferencia de la densidad a granel medida según la norma ASTM B212 en la fracción granulométrica menor que $75\ \mu\text{m}$ frente a la fracción granulométrica mayor que $150\ \mu\text{m}$ es de al menos $0,5\ \text{g/cm}^3$, preferentemente de $0,5\ \text{g/cm}^3$ a $2,0\ \text{g/cm}^3$ y la densidad a granel media del polvo, medida según la norma ASTM B212, se halla en el intervalo de $1,8$ a $4,0\ \text{g/cm}^3$.

Se ha comprobado que precisamente la distribución inhomogénea de la densidad a granel conduce a propiedades de la batería extraordinariamente positivas. Las propiedades de la batería pueden mejorarse aún más mediante mezclas de los polvos entre sí, pero también con los polvos estándar. Cuanto mayor sea la inhomogeneidad del polvo de cinc, tanto más favorables pueden ser las propiedades de la batería, precisamente en el intervalo de alta corriente.

En una forma de realización preferida las diferencias de las densidades a granel se distribuyen de la manera siguiente en función de los tamaños de partícula:

menor que $75\ \mu\text{m}$ frente a menor que 100 hasta $75\ \mu\text{m}$, al menos $0,13\ \text{g/cm}^3$, preferentemente de $0,15$ a $0,5\ \text{g/cm}^3$,

menor que 100 hasta $75\ \mu\text{m}$ frente a menor que 150 hasta $100\ \mu\text{m}$, al menos $0,13\ \text{g/cm}^3$, preferentemente de $0,15$ a $0,5\ \text{g/cm}^3$,

menor que 150 hasta $100\ \mu\text{m}$ frente a 250 hasta $150\ \mu\text{m}$, al menos $0,13\ \text{g/cm}^3$, preferentemente de $0,15$ a $0,5\ \text{g/cm}^3$.

En ello, el tamaño de partícula de las partículas, respecto al polvo de zinc o al polvo de aleación de cinc, puede ser de 20 a $1.000\ \mu\text{m}$.

Además se prefiere que las partículas de un diámetro de hasta $75\ \mu\text{m}$ del polvo de cinc o del polvo de aleación de cinc presenten una forma de grano más redonda y que al aumentar el tamaño de partícula sean de forma acicular y/o laminar.

Como distribución granulométrica en el sentido de la invención se entiende la distribución del tamaño de las partículas en el polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc, en lo que el tamaño de las partículas se indica como el diámetro en μm . La distribución granulométrica se determinó según la norma ASTM B214. Como densidad a granel en el sentido de la invención se entiende el cociente entre la masa y el volumen ocupado que incluye los espacios intermedios y los espacios huecos adicionales en caso de que los hubiera. Esta densidad a granel se mide según la norma ASTM B212.

Siempre que en la descripción se hable de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc, quiere indicarse tipos de cinc que, en cuanto a su pureza, son adecuados para su aplicación en baterías según el estado de la técnica. Los tipos de cinc usados normalmente poseen una pureza del 99,99% en peso, del 99,995% en peso o del 99,999% en peso. Los datos de las aleaciones que se dan en la descripción se refieren a la proporción de elementos añadidos por aleación, es decir, no a impurezas presentes eventualmente en el polvo de cinc. Los datos de cantidades en las aleaciones de cinc han de entenderse de modo que la cantidad correspondiente del elemento de aleación se añade por aleación y el resto es cinc.

El polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc según la invención poseen una distribución granulométrica específica, en la que la densidad a granel se modifica intensamente con el tamaño del grano. Cuentan con unas propiedades eléctricas excelentes, en particular para su aplicación en baterías alcalinas. El gaseo de la batería es inferior en comparación con los polvos de cinc convencionales del estado de la técnica. A partir de ello resultan una durabilidad y capacidad de almacenamiento considerablemente superiores para las baterías alcalinas en las que se emplean los polvos de cinc o los polvos de aleación de cinc según la invención.

El polvo de cinc no está sometido a ningún tipo de limitación en cuanto a la técnica de aleación y, de este modo, pueden emplearse como elementos de aleación los elementos de aleación normales para el polvo de cinc, indio, bismuto, plomo, aluminio, calcio, litio y magnesio o mezclas de los mismos. De manera preferente se hayan incluidos uno o varios elementos de aleación en las cantidades siguientes: indio, $0,1$ a $1.200\ \text{ppm}$, bismuto, $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$, plomo, $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$, aluminio, $0,1$ a $200\ \text{ppm}$, calcio, $0,1$ a $200\ \text{ppm}$, magnesio, $0,1$ a $200\ \text{ppm}$, así como metales alcalinos como sodio, $0,1$ a $200\ \text{ppm}$ y/o litio, $0,1$ a $200\ \text{ppm}$.

Se prefieren especialmente las aleaciones siguientes: $0,1$ a $1.200\ \text{ppm}$ de indio, preferentemente 100 a $850\ \text{ppm}$ de indio y $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de bismuto, preferentemente 50 a $500\ \text{ppm}$ de bismuto.

Se prefiere además la aleación con $0,1$ a $1.200\ \text{ppm}$ de indio, preferentemente 100 a $500\ \text{ppm}$ de indio y $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de bismuto, preferentemente 50 a $500\ \text{ppm}$ de bismuto y $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de plomo, preferentemente 400 a $600\ \text{ppm}$ de plomo.

ES 2 298 628 T3

Además se prefiere especialmente la aleación con 0,1 a 1.000 ppm de plomo, preferentemente 400 a 600 ppm de plomo y 0,1 a 1.000 ppm de indio, preferentemente 100 a 850 ppm de indio.

Como una aleación más se prefiere una aleación que contiene 0,1 a 1.000 ppm de plomo, en particular 400 a 600 ppm de plomo.

En estos datos de aleación el resto es cinc.

Las investigaciones han demostrado que la adición por aleación de estos elementos anteriormente mencionados no ocasiona ningún tipo de desventaja en cuanto a las propiedades eléctricas o las propiedades de gaseo de la batería. El polvo de cinc según la invención puede usarse para todas las aplicaciones y tipos de baterías incluso como polvo sin plomo. Los ensayos de baterías con el polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc han demostrado también sin el uso de plomo como elemento de aleación que el gaseo es extremadamente bajo, en particular en los tipos de pilas redondas alcalinas y que esto se aplica igualmente para los tipos de pilas de los tamaños C y D de la clasificación internacional.

Según la diferente densidad a granel media, tres polvos de cinc o aleaciones de polvos de cinc son formas de realización especialmente preferidas de la invención. Un polvo de cinc o un polvo de aleación de cinc con una densidad a granel media de 1,8 a 2,2 g/cm³, preferentemente de 1,9 a 2,1 g/cm³ y con preferencia muy especial de 2,0 g/cm³. Éste se designa en lo que sigue como polvo LD (low density). Este polvo de cinc o polvo de aleación de cinc del tipo LD posee de forma preferente la siguiente distribución de la densidad a granel en función de los intervalos de tamaño de grano (tabla A) y la siguiente distribución de tamizado (tabla B):

TABLA A

Intervalo de tamaño de grano [μm]	Densidad a granel [g/cm ³]
< 250 a 150	1,86 a 1,24
< 150 a 100	2,12 a 1,42
< 100 a 75	2,32 a 1,54
< 75	2,82 a 1,88

TABLA B

Intervalo de tamaños de grano [μm]	Cantidad [% en peso]
≥ 400	0
< 400 a 250	1,2 a 0,8
< 250 a 150	15,6 a 10,4
< 150 a 100	44,4 a 29,6
< 100 a 75	20,4 a 13,6
< 75 a 40	31,2 a 20,8
< 40	7,2 a 4,8

Otra forma especial de realización de la invención es un polvo de cinc o una aleación de polvo de cinc con una densidad a granel media de 2,5 a 2,9 g/cm³, preferentemente de 2,6 a 2,8 g/cm³ y con preferencia muy especial de 2,7 g/cm³. Éste se designa a continuación como polvo MD (middle density). Este polvo de cinc o polvo de aleación de cinc del tipo MD posee de forma preferente la siguiente distribución de la densidad a granel en función de los intervalos de tamaño de grano (tabla C) y la siguiente distribución de tamizado (tabla D):

ES 2 298 628 T3

TABLA C

Intervalo de tamaños de grano [μm]	Densidad a granel [g/cm^3]
< 250 a 150	2,47 a 1,65
< 150 a 100	2,78 a 1,86
< 100 a 75	3,34 a 2,22
< 75	4,02 a 2,68

TABLA D

Intervalo de tamaño de grano [μm]	Cantidad [% en peso]
≥ 400	0
< 400 a 250	1,2 a 0,8
< 250 a 150	39,6 a 26,4
< 150 a 100	31,2 a 20,8
< 100 a 75	12,0 a 8,0
< 75 a 40	24,0 a 16,0
< 40	12,0 a 8,0

Una tercera forma especial de realización de la invención es un polvo de cinc o un polvo de aleación de cinc con una alta densidad a granel de 3,0 a 3,4 g/cm^3 , preferentemente de 3,1 a 3,3 g/cm^3 y con preferencia muy especial de 3,2 g/cm^3 . Éste se designa a continuación como polvo HD (high density). Este polvo de cinc o polvo de aleación de cinc del tipo HD posee de forma preferente la siguiente distribución de la densidad a granel en función de los intervalos de tamaño de grano (tabla E) y la siguiente distribución de tamizado (tabla F):

TABLA E

Intervalo de tamaños de grano [μm]	Densidad a granel [g/cm^3]
< 250 a 150	2,96 a 1,98
< 150 a 100	3,37 a 2,25
< 100 a 75	3,67 a 2,45
< 75	4,01 a 2,67

TABLA F

Intervalo de tamaño de grano [μm]	Cantidad [% en peso]
≥ 400	0
< 400 a 250	1,2 a 0,8
< 250 a 150	12,0 a 8,0
< 150 a 100	30,0 a 20,0
< 100 a 75	27,6 a 18,4
< 75 a 40	42,0 a 28
< 40	7,2 a 4,8

Las figuras siguientes deberán explicar la invención con más detalle. Se muestran fotografías de microscopía electrónica de los polvos de cinc según la invención de los tipos LD, MD y HD con la morfología de toda la distribución y de los tamaños de grano específicos de las fracciones $< 75 \mu\text{m}$ y $> 150 \mu\text{m}$.

En la fig. 1 se representa el polvo de cinc según la invención del tipo LD (baja densidad a granel, $2,0 \text{ g/cm}^3$) a modo de ejemplo en toda su distribución, sin relación con la distribución cuantitativa real.

En la fig. 2 se representa la fracción $< 75 \mu\text{m}$ del tipo LD, sin relación con la distribución cuantitativa real. Esta fracción se caracteriza por una forma de partícula relativamente redonda, pero más larga que en el tipo MD.

En la fig. 3 se representa la fracción $> 150 \mu\text{m}$ del tipo LD, sin relación con la distribución cuantitativa real. Esta fracción se caracteriza por una forma de partícula muy laminar.

En la fig. 4 se representa el polvo de cinc según la invención del tipo MD (densidad a granel media $2,7 \text{ g/cm}^3$) a modo de ejemplo en toda su distribución, sin relación con la distribución cuantitativa real.

En la fig. 5 se representa la fracción $< 75 \mu\text{m}$ del tipo MD, sin relación con la distribución cuantitativa real. Esta fracción se caracteriza por una forma de partícula relativamente redonda.

En la fig. 6 se representa la fracción $> 150 \mu\text{m}$ del tipo MD, sin relación con la distribución cuantitativa real. Esta fracción muestra una forma de partícula muy acicular y laminar.

En la fig. 7 se representa el polvo de cinc según la invención del tipo HD (densidad a granel media $3,2 \text{ g/cm}^3$) a modo de ejemplo en toda su distribución, sin relación con la distribución cuantitativa real.

En la fig. 8 se representa la fracción $< 75 \mu\text{m}$ del tipo HD, sin relación con la distribución cuantitativa real. Esta fracción se caracteriza por una forma de partícula relativamente redonda.

En la fig. 9 se representa la fracción $> 150 \mu\text{m}$ del tipo HD, sin relación con la distribución cuantitativa real. Esta fracción posee una forma de partícula muy acicular y claramente más laminar.

En una forma de realización preferida de la invención es posible además combinar los polvos de cinc o polvos de aleación de cinc según la invención, en particular los polvos anteriormente mencionados de los tipos LD, MD y HD, con otros polvos de cinc o polvos de aleación de cinc convencionales del estado de la técnica o también entre sí, y preparar así mezclas como, por ejemplo, distribuciones dobles.

Por tanto, una forma de realización preferida son mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc que contienen polvos de cinc o polvos de aleación de cinc convencionales del estado de la técnica, con una densidad a granel de $2,8$ a $3,0 \text{ g/cm}^3$, mezclados con el polvo de los tipos LD, MD o HD. En ello se prefiere especialmente el mezclado del polvo del tipo LD. De forma preferente se mezcla al menos el 5% en peso, preferentemente del 10 al 80% en peso.

Estas distribuciones dobles conducen a muy buenas propiedades para alta corriente en la batería. En ello, en segundo polvo de cinc debe presentar una distribución granulométrica como los polvos o polvos de aleación de cinc usuales para baterías. Normalmente hoy día, según el estado de la técnica se usan polvos de cinc o polvos de aleación de cinc cuyo tamaño de grano se halla en un amplio intervalo de aproximadamente 20 hasta $500 \mu\text{m}$. De manera

preferente, esta distribución granulométrica, medida según la norma ASTM B214 deberá hallarse en un intervalo entre 75 y 500 μm . Un efecto positivo del empleo del polvo de cinc según la invención en las propiedades de la batería puede demostrarse ya claramente con la adición del 5% en peso. No existe ningún tipo de limitación para las proporciones de mezcla de estos polvos de cinc y polvos de aleación de cinc. La proporción de mezcla puede ajustarse dirigidamente en función de las propiedades deseadas para la batería.

Se prefieren especialmente también mezclas de los polvos de cinc o polvos de aleación de cinc según la invención entre sí con distinta densidad a granel media. A este respecto existe la posibilidad de ajustar controladamente la densidad a granel media a través de las proporciones de los polvos correspondientes.

De este modo pueden usarse mezclas de los tipos LD, MD y HD con distinta densidad a granel entre sí, en las que siempre el polvo con la menor densidad a granel es el que se añade. Así por ejemplo, puede añadirse polvo LD al polvo HD en cantidades de al menos el 5% en peso, preferentemente del 10 al 80% en peso. Pero también es posible mezclar polvo MD con polvo LD, en lo que en este caso también se añade el polvo LD en cantidades de al menos el 5% en peso, preferentemente del 10 al 80% en peso. Se prefiere además una mezcla de polvo HD con polvo MD, en la que entonces se añade el polvo MD, igualmente en cantidades de al menos el 5% en peso, preferentemente del 10 al 80% en peso.

El polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc o las mezclas de los mismos son adecuados para su aplicación en todas las pilas redondas alcalinas del tipo internacional AAAA, AAA, AA, C, D, etc., así como para todos los tipos de pilas de botón en los que se empleen polvos de cinc o polvos de aleación de cinc. Entre éstas se cuentan, por ejemplo pilas de botón de cinc-aire, pilas de botón de álcali-manganeso y pilas de botón de cinc-óxido de plata. Para la aplicación en pilas de botón todavía se emplea frecuentemente polvo de cinc amalgamado, que contiene mercurio en cantidades de aproximadamente el 0,15 al 6% en peso. En caso de que se desee esta amalgamación, puede someterse el polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc según la invención a una amalgamación superficial adicional. Sin embargo, debido a su gaseo reducido, pueden emplearse también sin adición de mercurio, en lo que el contenido de mercurio se halla por debajo de 1 ppm.

La preparación del polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc según la invención tiene lugar de manera en sí conocida. Las partículas de cinc o de aleaciones de cinc se preparan por distintos procedimientos a partir de cinc líquido o de aleaciones de cinc líquidas. Por ejemplo, tiene lugar un atomizado o un granulado sobre un plato granulador rotatorio, en lo que según las condiciones del procedimiento pueden ajustarse los tamaños de grano, las distribuciones granulométricas y la forma externa de las partículas. En este caso, no es imprescindible una cámara de gas protector. Si se desean determinadas distribuciones granulométricas, pueden prepararse también las fracciones de tamizado respectivas que contienen las partículas individuales con la distribución granulométrica correspondiente. Éstas pueden volver a mezclarse después para obtener la distribución granulométrica y la densidad a granel deseadas. Frecuentemente las fracciones de tamizado se separan también de la granulación superior y de la granulación inferior.

De manera preferente, el polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc según la invención o mezclas de los mismos se usan en una pila alcalina. Este tipo de pilas alcalinas se conocen en el estado de la técnica y se describen, por ejemplo en el documento WO 99/07030. Normalmente, estas pilas alcalinas poseen un ánodo de polvo de cinc o de polvo de aleación de cinc y cátodos de dióxido de manganeso o también otros materiales como aire u óxido de plata. Para el ánodo, el polvo de aleación de cinc alcalino se solidifica en un líquido electrolítico con gelificantes conocidos u otros aditivos, a fin de estabilizar el cinc particulado o la aleación de cinc particulada y obtener una distribución lo más ideal posible dentro del electrodo.

El polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc según la invención posee un intervalo de tamaño de grano favorable y una distribución favorable de la densidad a granel en función del tamaño de grano y puede emplearse para baterías en todas las pilas redondas y pilas de botón alcalinas. Además, mediante el polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc según la invención se consigue alcanzar también un reducido gaseo de la batería sin la adición de plomo, cadmio y mercurio como elementos de aleación y, por tanto, se logra un polvo que puede emplearse de forma universal en todos los tipos de baterías alcalinas.

Los ejemplos siguientes deberán explicar la invención en más detalle.

Ejemplos

Se prepararon polvos de cinc con distintos componentes de aleación según los procedimientos mencionados en la descripción. A este respecto se ajustaron tres densidades a granel medias diferentes mediante la técnica del procedimiento. Además, los polvos de cinc de la invención se emplearon junto con polvos de cinc estándar en diferentes proporciones de mezcla. Naturalmente, unas densidades a granel intermedias pueden ajustarse también sin problemas y son excelentemente adecuadas según la aplicación.

1. Tipo 1: LD (low density) con una densidad a granel media de aproximadamente 2,0 g/cm³

2. Tipo 2: MD (medium density) con una densidad a granel media de aproximadamente 2,7 g/cm³.

3. Tipo 3: HD (high density) con una densidad a granel media de aproximadamente 3,2 g/cm³.

ES 2 298 628 T3

Se realizaron ensayos de baterías con pilas LR6 (AA) y LR14 (C). A este respecto se prepararon y ensayaron también mezclas de los nuevos tipos de polvo de cinc con polvos de cinc estándar. Las pilas mostraron en todos los casos unas propiedades de batería excelentes en comparación con los polvos de cinc estándar y el gaseo de las baterías fue claramente inferior en todos los casos. El gaseo se determinó asimismo en pilas L14 (C) después de una carga-
5 descarga de 40 y 270 minutos a 2 Ohm y un almacenamiento posterior de las baterías durante 7 días a 70°C. En ello, los valores del gaseo en todos los casos fueron inferiores a 4 ml de gas por pila. Lllaman especialmente la atención los muy bajos valores del gaseo para la descarga de 40 minutos, que fueron asimismo inferiores a 4 ml por pila. Únicamente el polvo LD solo no muestra ninguna mejora, pero en combinación con polvos de cinc convencionales presenta muy buenas propiedades de descarga. En contraste con el polvo de cinc convencional se obtuvo una mejora de un factor de
10 hasta 20.

Además se realizó un gaseo estándar (out of cells gas test). A este respecto se preparan 25 g de polvo de cinc en un matraz de vidrio con 135 ml de KOH al 36% y el 4% de ZnO. El desarrollo de hidrógeno se determina después de un día a 45°C. Aquí, los valores del gaseo del polvo según la invención se hallaron en el intervalo de los del polvo de
15 cinc estándar, pero fueron claramente inferiores a los de polvo cinc estándar fino. La tasa de fluidez se midió según la norma ASTM B213 (50 g 1/10" (2,54 mm) n° 1-2288).

La tabla 1 muestra la distribución granulométrica, la densidad a granel de dos fracciones de tamizado específicas, la densidad a granel media y los resultados de los ensayos de gaseo para distintos polvos de aleación de cinc según la invención y para polvos de aleación de cinc estándar.
20

25 (Tabla pasa a página siguiente)

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 1:

Tipo de aleación ppm	< 75 µm	75-100 µm	100-150 µm	150-250 µm	250-400 µm	> 400 µm	< 75 µm densidad a granel g/cm³	> 150 µm densidad a granel g/cm³	densidad a granel media g/cm³	Tasa de fluidez segundos	LR 14 gaseo ml 270 min.	LR 14 gaseo ml 40 min.	Estándar 1 día a 45°C ml
LD 500Pb/ 500Bi/ 500In	32	17	37	13	1	0	2,35	1,55	2,0	61,9	9,8	22,0	0,12
LD 500Pb/ 300Bi/ 300In	13	11	24	43	9	0	2,62	1,72	2,0	86,1	9,8	21,3	0,08
LD 300Bi/ 300In	19	13	26	38	4	0	2,50	1,68	2,1	73,9	12,2	24,0	0,10
MD 200Bi/ 200In	30	10	26	33	1	0	3,35	2,06	2,6	52,9	5,0	13,0	0,11
MD 300Bi /300In	28	14	28	29	1	0	3,32	2,19	2,7	53,0	3,3	3,9	0,08
MD 500Pb/ 300Bi/	28	17	26	28	1	0	3,13	1,91	2,7	51,8	3,3	3,5	0,02

[illegible]

Aleación de polvo de cinc estándar ppm	< 75 µm	75-100 µm	100-150 µm	150-250 µm	250-400 µm	> 400 µm	< 75 µm densidad a granel g/cm ³	> 150 µm densidad a granel g/cm ³	densidad a granel media g/cm ³	Tasa de fluidez segundos	LR 14 gaseo ml 270 mín.	LR 14 gaseo ml 40 mín.	Estándar 1 día a 45°C ml
500Pb/ 500Bi/ 500In	2	5	24	44	25	0			2,78	51,9	6,8	20,5	0,06
300Bi/ 300In	12	15	24	38	11	0	2,82	2,82	2,86	44,2	6,8	17,5	0,07
250Bi/ 800In	25	12	27	28	8	0	2,87	2,74	2,80	42,1	9,3	31,7	0,08
500Pb/ 300Bi/ 300In	4	7	22	37	24	6	2,66	2,72	2,81	59,1	5,4	10,9	0,05

ES 2 298 628 T3

La tabla 2 muestra la distribución de tamizado en porcentaje en peso de los polvos de cinc según la invención de los tipos LD, MD y HD en comparación con los polvos de cinc estándar. Los tamaños de grano se indican en μm . Se aprecia que los polvos de cinc según la invención poseen una distribución de tamizado totalmente diferente de la de los polvos de cinc estándar. Llama la atención que, en particular, el tamaño de grano en el intervalo de 75 a 40 μm se encuentra presente en los polvos de cinc según la invención en mayor cantidad que en los polvos de cinc estándar. Lo contrario ocurre con los tamaños de grano de los intervalos de 250 a 150 μm , que están presentes en mayor cantidad en los polvos de cinc estándar.

TABLA 2

Distribución de tamizado

Tamaño de partículas [μm]	Polvo LD (densidad a granel media 2,0 g/cm ³) fracción de tamizado [% en peso]	Polvo MD (densidad a granel media 2,7 g/cm ³) fracción de tamizado [% en peso]	Polvo HD (densidad a granel media 3,2 g/cm ³) fracción de tamizado [% en peso]	Polvo de cinc estándar 1 fracción de tamizado [% en peso]	Polvo de cinc estándar 2 fracción de tamizado [% en peso]
> 400	0	0	0	0	0
400-250	1	1	1	8	11
250-150	13	33	10	28	36
150-100	37	26	25	27	24
100-75	17	10	23	12	15
75-40	26	20	35	21	12
< 40	6	10	6	4	0

La tabla 3 muestra la distribución de la densidad a granel en función del tamaño de grano para polvos de cinc de los tipos LD, MD y HD en comparación con polvos de cinc estándar. Llama la atención que la distribución de la densidad a granel en los distintos intervalos de tamaño de grano es muy inhomogénea en los polvos de cinc según la invención y disminuye marcadamente para los tamaños de grano mayores. Por el contrario, las densidades a granel comparables en los polvos de cinc estándar son relativamente homogéneas en todos los intervalos de tamaño de grano.

ES 2 298 628 T3

TABLA 3

Densidad a granel en g/cm³

Tamaño de partículas [μm]	Polvo LD (densidad a granel media 2,0 g/cm ³) densidad a granel [g/cm ³]	Polvo MD (densidad a granel media 2,7 g/cm ³) densidad a granel [g/cm ³]	Polvo HD (densidad a granel media 3,2 g/cm ³) densidad a granel [g/cm ³]	Polvo de cinc estándar 1 densidad a granel [g/cm ³]	Polvo de cinc estándar 2 densidad a granel [g/cm ³]
>400	-	-	-	-	-
400-250	-	-	-	2,73	2,87
250-150	1,55	2,06	2,47	2,74	2,82
150-100	1,77	2,32	2,81	2,81	2,89
100-75	1,93	2,78	3,06	2,84	2,89
<75	2,35	3,35	3,34	2,87	2,82

Estudio de los resultados de descarga en pilas LR 6

Se realizaron ensayos de descarga en pilas LR 6 según las normas ANSI para cámara digital y ANSI para flash fotográfico, en lo que como polvo de cinc de comparación se usó un polvo estándar convencional.

Ensayo 1: norma ANSI para cámara digital, 1.000 mA continuamente. Tensión de descarga final 1,0 V. El resultado de la descarga para el polvo de cinc estándar convencional se establece como el 100%. La cifra de porcentaje indicada da la capacidad del polvo medido en porcentaje.

Ensayo 2: norma ANSI para flash fotográfico, 1.000 mA 10 s/mín., 1 h/día. Tensión de descarga final 0,9 V. En este caso la cifra de porcentaje se refiere a los ciclos de descarga evaluados, ya que no se trata de una descarga continua como en el ensayo 1.

La tabla 4 muestra los ensayos de descarga. Puede apreciarse que los resultados de descarga para mezclas de los polvos de aleación de cinc entre sí o con polvos de aleación de cinc estándar son de dos a tres veces mejores. Esto demuestra que los polvos de aleación de cinc según la invención y las mezclas que los contienen se adecúan de manera excelente para su aplicación en pilas alcalinas y en particular poseen muy buenas propiedades para alta corriente.

ES 2 298 628 T3

TABLA 4

Resultados de descarga de LR 6

Aleación [ppm]	Densidad a granel [g/cm ³]	Ensayo 1 [%]	Ensayo 2 [%]
500Pb/500Bi/500In (estándar)	2,8	100	100
HD 500Pb/500Bi/500In	3,2	103	102
500Pb/500Bi/500In (estándar) + 10% LD 500Pb/500Bi/500In	2,7	118	174
500Pb/500Bi/500In (estándar) + 50% LD 500Pb/500Bi/500In	2,4	126	322
500Pb/500Bi/500In (estándar) + 70% LD 500Pb/500Bi/500In	2,2	132	338
HD 500Pb/500Bi/500In + 10% LD 500Pb/500Bi/500In	2,9	132	252
HD 500Pb/500Bi/500In + 20% LD 500Pb/500Bi/500In	2,7	136	295
HD 500Pb/500Bi/500In + 50% LD 500Pb/500Bi/500In	2,3	142	303
300Bi/300In (estándar)	2,9	100	100
HD 300Bi/300In	3,1	105	159
MD 300Bi/300In	2,7	107	161
300Bi/300In (estándar) + 20% LD 300Bi/300In	2,8	110	159
HD 300Bi/300In + 20% LD 300Bi/300In	2,9	110	204
200Bi/200In/80Al (estándar)	2,7	100	100
200Bi/200In/80Al (estándar) + 20% LD 300Bi/300In	2,7	105	136

ES 2 298 628 T3

REIVINDICACIONES

1. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc con una distribución inhomogénea de la densidad a granel en función del tamaño de partículas, en que la diferencia de la densidad a granel medida según la norma ASTM B212 en la fracción granulométrica menor que $75\ \mu\text{m}$ frente a la fracción granulométrica mayor que $150\ \mu\text{m}$ es de al menos $0,5\ \text{g/cm}^3$ y la densidad a granel media del polvo medida según la norma ASTM B212, se halla en el intervalo de 1,8 a $4,0\ \text{g/cm}^3$.
2. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 1, **caracterizados** porque la diferencia de la densidad a granel en la fracción granulométrica menor que $75\ \mu\text{m}$ frente a la fracción granulométrica mayor que $150\ \mu\text{m}$ es de $0,5\ \text{g/cm}^3$ a $2,0\ \text{g/cm}^3$.
3. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque las diferencias de las densidades a granel se distribuyen de la manera siguiente en función de los tamaños de partícula:
- menor que $75\ \mu\text{m}$ frente a menor que 100 hasta $75\ \mu\text{m}$, al menos $0,13\ \text{g/cm}^3$,
- menor que 100 hasta $75\ \mu\text{m}$ frente a menor que 150 hasta $100\ \mu\text{m}$, al menos $0,13\ \text{g/cm}^3$,
- menor que 150 hasta $100\ \mu\text{m}$ frente a 250 hasta $150\ \mu\text{m}$, al menos $0,13\ \text{g/cm}^3$.
4. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 3, **caracterizados** porque las diferencias de las densidades a granel se distribuyen de la manera siguiente en función de los tamaños de partícula:
- < $75\ \mu\text{m}$ frente a < 100 hasta $75\ \mu\text{m}$, de $0,15$ a $0,5\ \text{g/cm}^3$,
- < 100 hasta $75\ \mu\text{m}$ frente a < 150 hasta $100\ \mu\text{m}$, al menos de $0,15$ a $0,5\ \text{g/cm}^3$,
- < 150 hasta $100\ \mu\text{m}$ frente a 250 hasta $150\ \mu\text{m}$, al menos de $0,15$ a $0,5\ \text{g/cm}^3$.
5. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque como elementos de aleación contienen metales elegidos del grupo formado por indio, bismuto, plomo, aluminio, calcio, litio, sodio, magnesio o mezclas de los mismos.
6. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 5, **caracterizados** porque pueden contener uno o varios elementos de aleación elegidos del grupo de metales siguiente en las cantidades siguientes: $0,1$ a $1.200\ \text{ppm}$ de indio, $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de bismuto, $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de plomo, $0,1$ a $200\ \text{ppm}$ de aluminio, $0,1$ a $200\ \text{ppm}$ de calcio, $0,1$ a $200\ \text{ppm}$ de litio, $0,1$ a $200\ \text{ppm}$ de sodio, $0,1$ a $200\ \text{ppm}$ de magnesio.
7. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 5, **caracterizados** porque contienen $0,1$ a $1.200\ \text{ppm}$ de indio y $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de bismuto.
8. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 5, **caracterizados** porque contienen $0,1$ a $1.200\ \text{ppm}$ de indio, $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de bismuto y $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de plomo.
9. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 5, **caracterizados** porque contienen $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de plomo y $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de indio o bismuto.
10. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 5, **caracterizados** porque contienen $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de plomo.
11. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 5, **caracterizados** porque contienen $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de indio, $0,1$ a $1.000\ \text{ppm}$ de bismuto y $0,1$ a $200\ \text{ppm}$ de aluminio.
12. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizados** porque el polvo de cinc es un polvo de cinc amalgamado.
13. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 12, **caracterizados** porque el polvo de cinc está amalgamado con el $0,1$ al 7% en peso de Hg.
14. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizados** porque el polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc presentan una densidad a granel media de $1,8$ a $2,2\ \text{g/cm}^3$ (polvo LD).

ES 2 298 628 T3

15. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizados** porque el polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc presentan una densidad a granel media de 2,5 a 2,9 g/cm³ (polvo MD).
- 5 16. Polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizados** porque el polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc presentan una densidad a granel media de 3,0 a 3,4 g/cm³ (polvo HD).
- 10 17. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc que contienen polvo de cinc o polvo de aleación de cinc del estado de la técnica con una densidad a granel de 2,8 a 3,0 g/cm³ mezclados con el polvo según una o varias de las reivindicaciones 14 a 16.
- 15 18. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 17, **caracterizadas** porque la mezcla contiene el polvo según la reivindicación 14.
19. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según las reivindicaciones 17 ó 18, **caracterizadas** porque la mezcla contiene al menos el 5% en peso del polvo según las reivindicaciones 14 a 16.
- 20 20. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 17 a 19, **caracterizadas** porque la mezcla contiene del 10 al 80% en peso del polvo según las reivindicaciones 14 a 16.
21. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc que contienen el polvo de menor densidad a granel (polvo LD) según la reivindicación 14 y el polvo de mayor densidad a granel (polvo HD) según la reivindicación 16.
- 25 22. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 21, **caracterizadas** porque la mezcla contiene al menos el 5% en peso del polvo de menor densidad a granel (polvo LD).
- 30 23. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 22, **caracterizadas** porque la mezcla contiene del 10 al 80% en peso del polvo de menor densidad a granel (polvo LD).
24. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc que contienen el polvo de densidad a granel media (polvo MD) según la reivindicación 15 y el polvo de mayor densidad a granel (polvo HD) según la reivindicación 16.
- 35 25. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 24, **caracterizadas** porque la mezcla contiene al menos el 5% en peso del polvo de densidad a granel media (polvo MD).
26. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 25, **caracterizadas** porque la mezcla contiene del 10 al 80% en peso del polvo de densidad a granel media (polvo MD).
- 40 27. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc que contienen el polvo de menor densidad a granel (polvo LD) según la reivindicación 14 y el polvo de densidad a granel media (polvo MD) según la reivindicación 15.
28. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 27, **caracterizadas** porque la mezcla contiene al menos el 5% en peso del polvo de menor densidad a granel (polvo LD).
- 45 29. Mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según la reivindicación 28, **caracterizadas** porque la mezcla contiene del 10 al 80% en peso del polvo de menor densidad a granel (polvo LD).
- 50 30. Batería alcalina que contiene como ánodo el polvo de cinc o el polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 1 a 16.
31. Batería alcalina que contiene como ánodo mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 17 a 20.
- 55 32. Batería alcalina que contiene como ánodo mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 21 a 23.
33. Batería alcalina que contiene como ánodo mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 24 a 26.
- 60 34. Batería alcalina que contiene como ánodo mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 27 a 29.
35. Batería alcalina que contiene como ánodo mezclas de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc según una o varias de las reivindicaciones 21 a 23.
- 65

Fig. 1



Fig. 2.

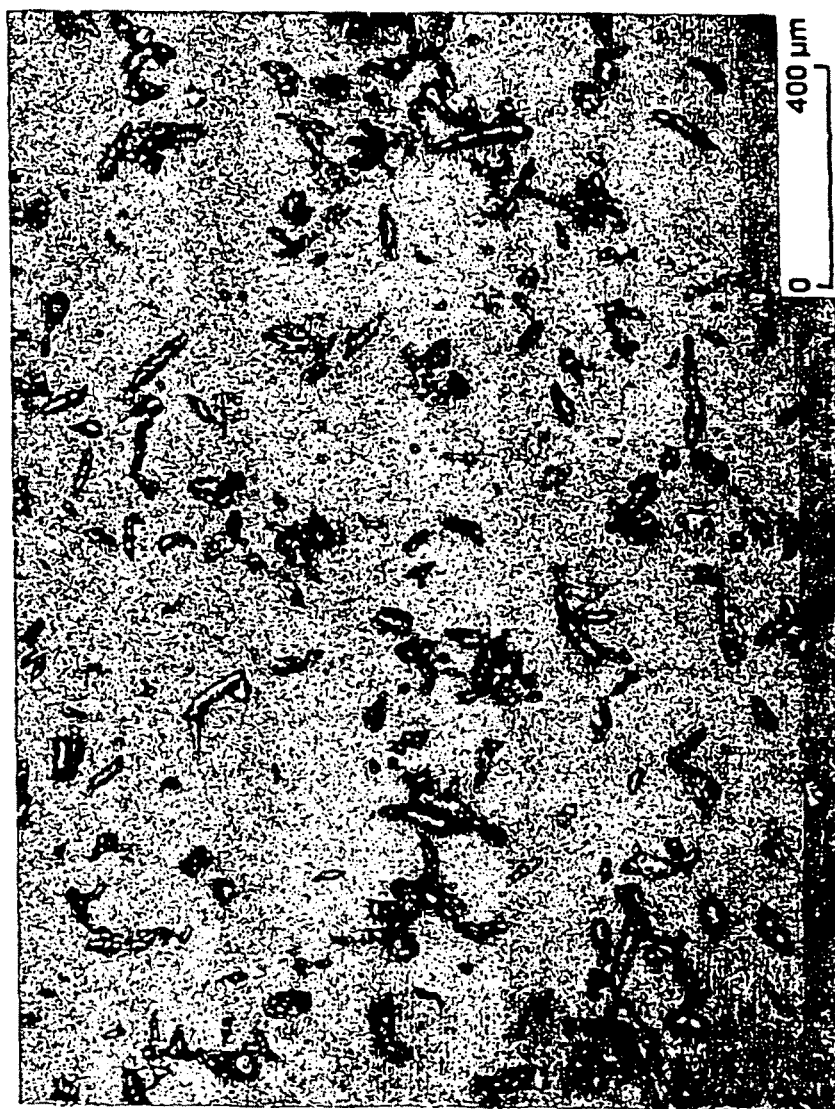


Fig. 3



Fig. 4

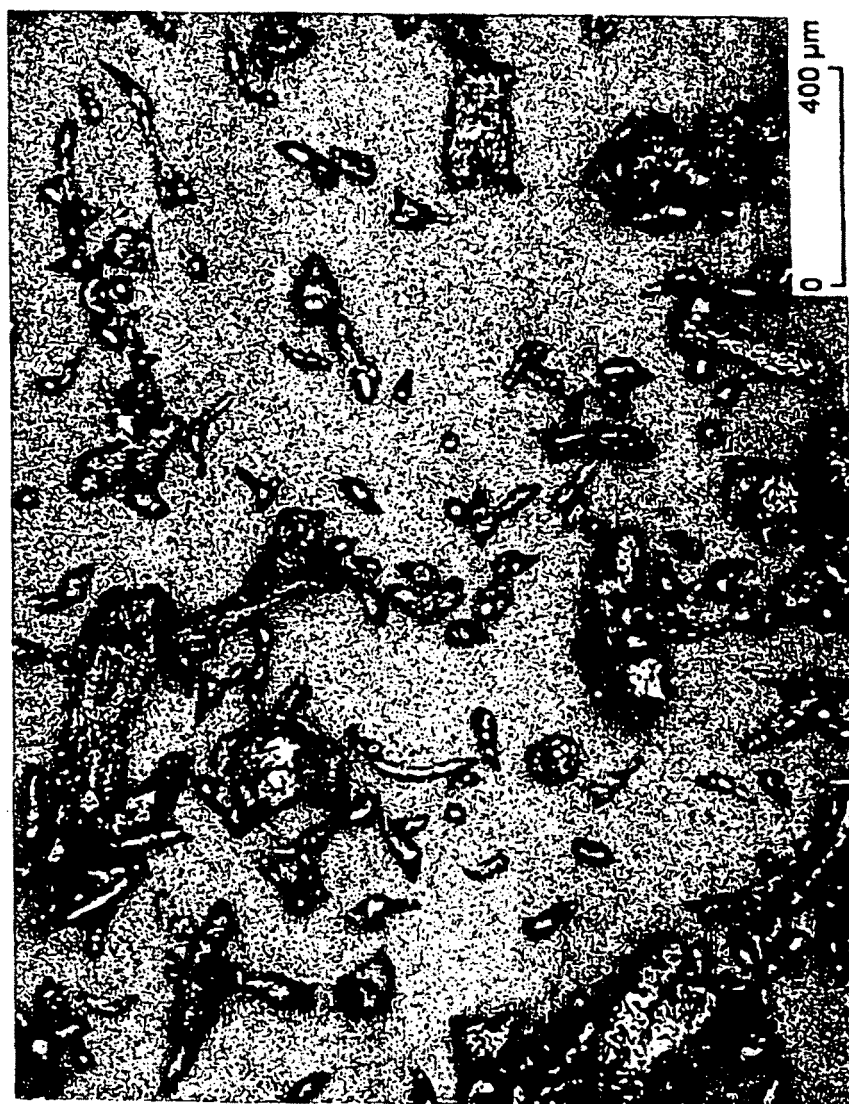


Fig. 5

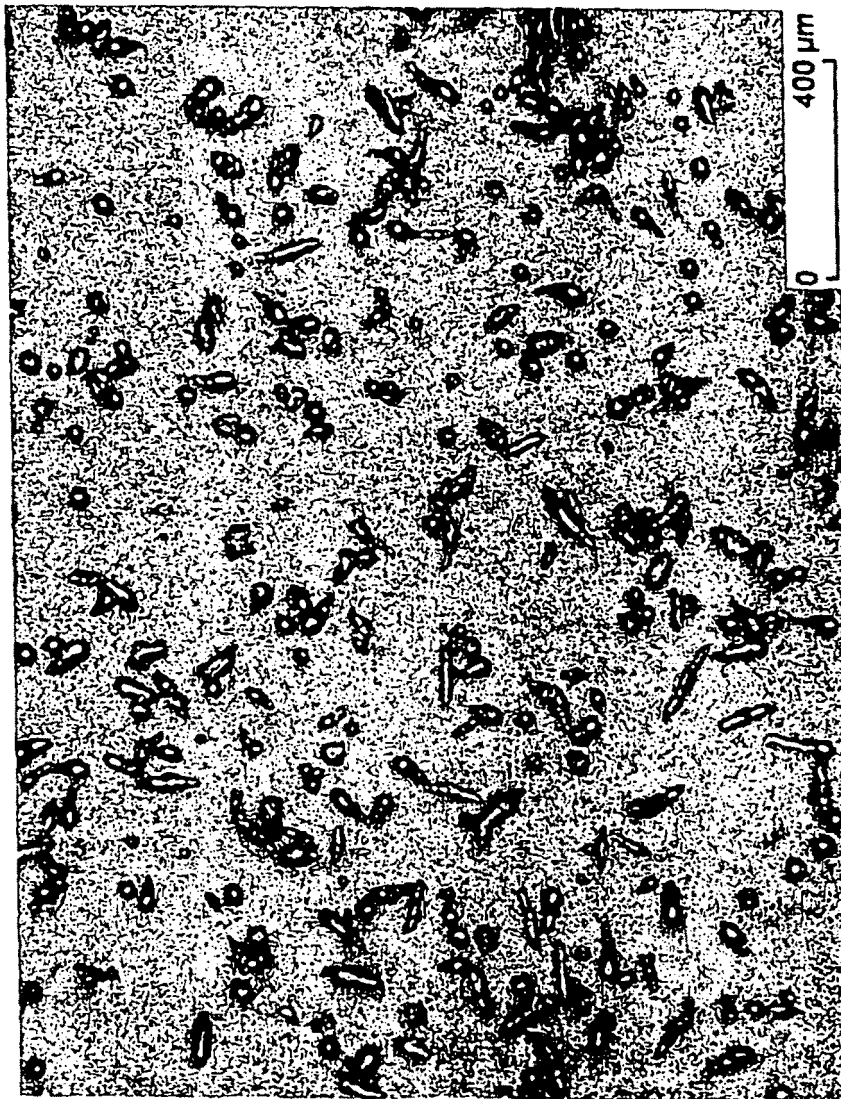


Fig. 6.



Fig. 7

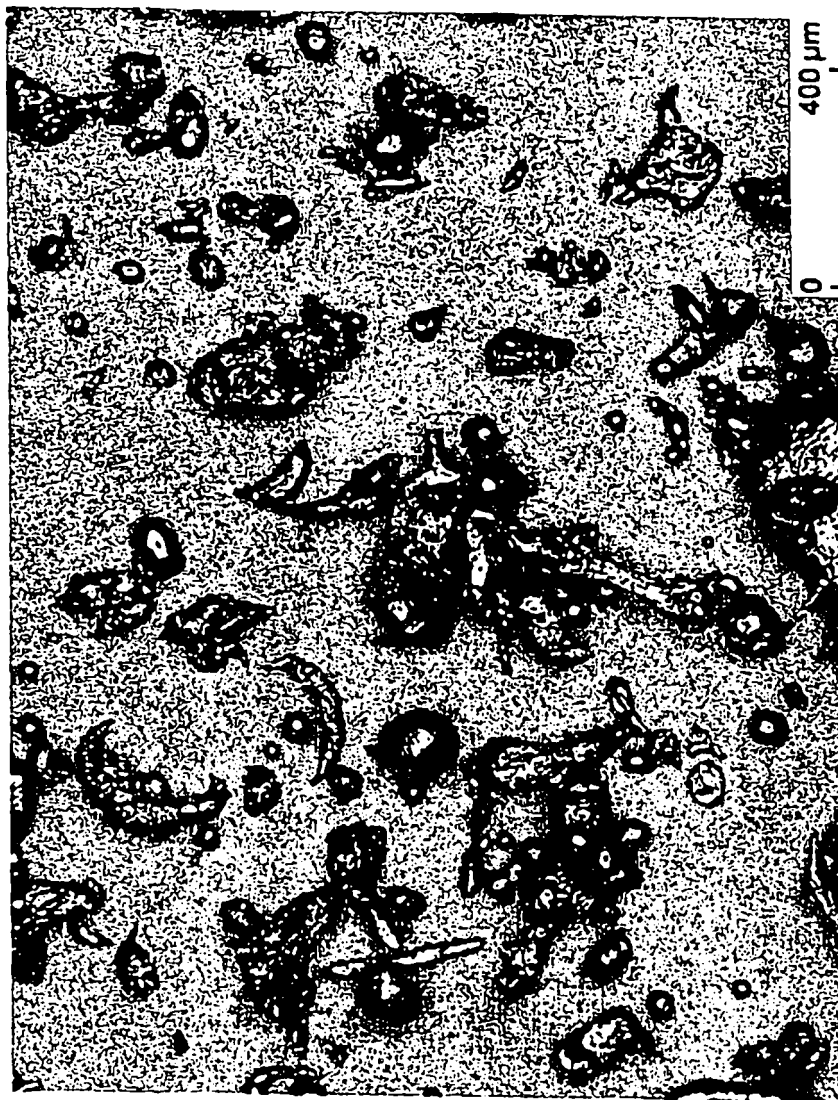


Fig. 8

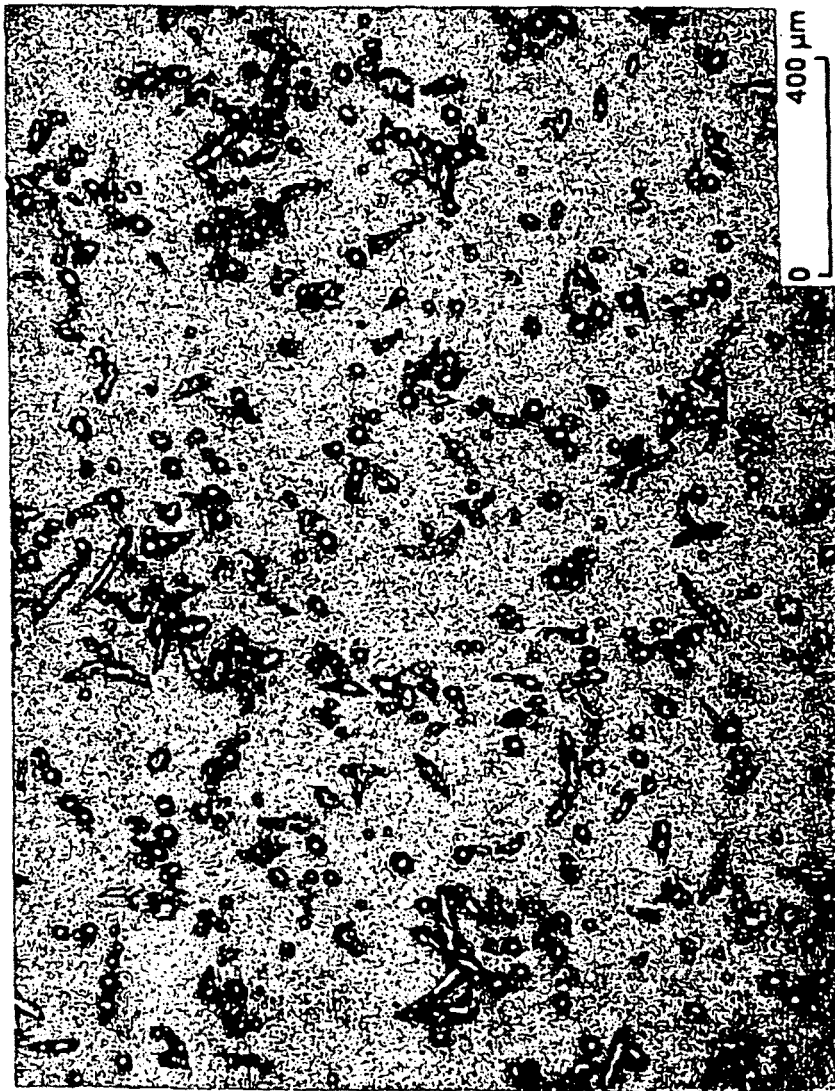


Fig. 9

