



PUBLIKATIENUMMER : 1003388A3

INDIENINGSNUMMER : 8901130

MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

Internat. klassif.:

Datum van verlening : 10 Maart 1992

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien inzonderheid artikel 22;

Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen, verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op 20 Oktober 1989 te 11u30

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : S.A. ACEC-UNION MINIERE N.V.
avenue Rousseau, 6001 MARCINELLE(BELGIE)

vertegenwoordigd door : SAELEMAEKERS Juul, N.V. METALLURGIE
HOBOKEN-OVERPELT, A. Greinerstraat, 14 - B 2660 HOBOKEN.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van de jaartaksen voor : ZINKLEGERINGEN VAN HULZEN VAN ELEKTROCHEMISCHE BATTERIJEN.

UITVINDER(S) : Skenazi André, Celestijnenlaan 35 - bus 32, 3001 Heverlee (BE); Strauven Ivan A.J., Hayenhoek 29, 3910 Neerpelt (BE); Baert Franck G.G.G., Fabriekstraat 76, 3900 Overpelt (BE)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van juistheid van de beschrijving der uitvindingen en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 10 Maart 1992
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

ZINKLEGERINGEN VOOR HULZEN VAN ELEKTROCHEMISCHE BATTERIJEN

Deze uitvinding heeft betrekking op een zinklegering voor hulzen
5 van elektrochemische batterijen.

Een gekende zinklegering voor batterijhulzen bevat, naast zink en onvermijdelijke onzuiverheden, 0,2-0,3 % lood en 0,05-0,07 % cadmium (met zink wordt hier en hierna bedoeld thermisch of elektrolytisch geraffineerde zink, en met % gewichtspersent). Deze gekende
10 legering heeft het nadeel het toxisch element Cd te bevatten. Bovendien heeft ze een hoog gehalte aan lood, dat, hoewel veel minder toxisch dan cadmium, toch ook een zeker gevaar inhoudt voor het milieu.

15

Een andere gekende zinklegering voor batterijhulzen bevat, naast zink en onvermijdelijke onzuiverheden, alleen maar 0,4-0,8 % lood. Deze legering bevat wel geen cadmium, maar ze heeft een geringere mechanische sterkte dan de legering met cadmium en ze heeft bovendien
20 een hoger loodgehalte dan deze laatste.

Het doel van deze uitvinding is een zinklegering voor batterijhulzen te brengen, die geen cadmium en weinig of geen lood bevat en toch een voldoende mechanische sterkte en korrosieweerstand heeft.

25

De legering volgens de uitvinding is vrij van cadmium en ze bevat minder dan 0,05 % Pb en
ofwel 0,005-1 % Al en 0,0005-0,1 % ZAM, ZAM zijnde een zeldzame aardmetaal of een mengsel van zeldzame aardmetalen,
30 ofwel 0,005-1 % Mn,
ofwel 0,005-1,5 % van een mengsel van Al, ZAM en Mn.

De overige bestanddelen van de legering volgens de uitvinding zijn ofwel zink en onvermijdelijke onzuiverheden, ofwel zink, onvermijdelijke onzuiverheden en geringe hoeveelheden andere elementen, zoals bijvoorbeeld 0,01-0,02 % In en/of 0,01-0,03 % Bi. Onvermijdelijke
35

onzuiverheden zijn de onzuiverheden, die aanwezig zijn in het zink en in de elementen, die toegevoegd worden aan het zink om de legering te bekomen. De hierboven gebruikte uitdrukking "De legering volgens de uitvinding is vrij van cadmium" dient dan ook begrepen te worden als
5 volgt : de legering volgens de uitvinding bevat geen cadmium, tenzij eventueel als onvermijdelijke onzuiverheid.

In verband met het loodgehalte van de legering volgens de uitvinding dient opgemerkt dat de aanvraagster nu verrassenderwijs gevonden heeft dat, in tegenstelling met wat zij vroeger meende, een legering van zink bevattende
10 ofwel 0,005-1 % Al en 0,0005-0,1 % ZAM,
ofwel 0,005-1 % Mn,
ofwel 0,005-1,5 % van een mengsel van Al, ZAM en Mn,
15 geen 0,05 % of meer Pb moet bevatten om zonder moeilijkheden verwerkt te kunnen worden.

Omdat lood een gevaar vormt voor het milieu, bedraagt het loodgehalte van de legering volgens de uitvinding dan ook minder dan 0,05 %. De legering kan dus ook loodvrij zijn, wel te verstaan in zover lood niet
20 als onvermijdelijke onzuiverheid aanwezig is, bijvoorbeeld in het zink.

Als er geen mangaan aanwezig is, moet het aluminiumgehalte minstens 0,005 % bedragen en het ZAM-gehalte minstens 0,0005 %; anders zijn mechanische sterkte en korrosieweerstand onvoldoende. Het aluminiumgehalte mag evenwel niet hoger liggen dan 1 %, omdat bij hogere gehalten een tweefasige structuur gevormd wordt, die onderhevig is aan intergranulaire korrosie. Het ZAM-gehalte bedraagt hoogstens 0,1 % om de eenvoudige reden dat de grote affiniteit van de zeldzame aardmeta-
30 len voor zuurstof het uiterst moeilijk maakt om hogere gehalten te verwezenlijken. Het aluminiumgehalte bedraagt bij voorkeur 0,01-0,1 % en het ZAM-gehalte 0,001-0,01 %.

Als Al en ZAM afwezig zijn, dient het mangaangehalte minstens
35 0,005 % te bedragen; zo niet zijn ook weer de mechanische sterkte en korrosieweerstand onvoldoende. Het mangaangehalte mag de 1 % niet

overschrijden, omdat er bij hogere mangaangehalten intermetallische Zn-Mn-verbindingen gevormd worden die scheuren kunnen veroorzaken bij het walsen van de legering. Het mangaangehalte bedraagt bij voorkeur 0,01-0,1 %.

5

Als aluminium, ZAM en mangaan samen aanwezig zijn, dient hun globale gehalte minstens 0,005 % te bedragen om voldoende mechanische sterkte en korrosieweerstand te verzekeren. Hun globale gehalte mag de 1,5 % niet overschrijden om problemen van scheurvorming bij walsen en/of intergranulaire corrosie te voorkomen. De atomaire verhouding Al:Mn bedraagt bij voorkeur 0,3-10 en de atomaire verhouding Al:ZAM 30-200. Het globale gehalte aan Al, ZAM en Mn bedraagt bij voorkeur 0,01-0,1%.

15 ZAM kan eender welk zeldzaam aardmetaal zijn, zoals bijvoorbeeld La of Ce, of eender welk mengsel van zeldzame aardmetalen, zoals bijvoorbeeld een mengsel van La en Ce. Om economische redenen is ZAM bij voorkeur mischmetaal, een legering met ongeveer 45 % Ce, 45 % La en 10 % andere zeldzame aardmetalen.

20

De hiernavolgende beschrijving van een vergelijkende proef toont aan dat een legering van zink met 0,05 % Mn geen 0,05 % of meer Pb moet bevatten om zonder moeilijkheden verwerkt te kunnen worden.

25 Uitgaande van thermisch geraffineerd zink (1) werden er negen legeringen bereid waarvan de samenstelling er als volgt uitzielt :

- (2) Zn - 0 % Pb - 0,05 % Mn
- (3) Zn - 0,05 % Pb - 0 % Mn
- 30 (4) Zn - 0,05 % Pb - 0,05 % Mn
- (5) Zn - 0,10 % Pb - 0 % Mn
- (6) Zn - 0,10 % Pb - 0,05 % Mn
- (7) Zn - 0,15 % Pb - 0 % Mn
- (8) Zn - 0,15 % Pb - 0,05 % Mn
- 35 (9) Zn - 0,20 % Pb - 0 % Mn
- (10) Zn - 0,20 % Pb - 0,05 % Mn

Thermisch geraffineerd zink (1) en de negen legeringen (2)-(10) werden in een industriële installatie op klassieke wijze tot hulzen verwerkt : het gegoten materiaal werd gewalst tot banden, waaruit zes-kantige pastillen werden gestanst; en de pastillen werden geëxtrudeerd tot hulzen.

De treksterkte (in MPa) werd bepaald op monsters gesneden uit de hulswand volgens de extrusierichting; de treksnelheid bedroeg 1 cm/min.

Eveneens op monsters, gesneden uit de hulswand volgens de extrusierichting, werd de plooiindex bepaald, de plooiindex zijnde het aantal slagen tot breuk bij een belasting van 7 MPa en 1 slag per seconde.

De resultaten van deze metingen zijn samengevat in de onderstaande tabel.

Tabel

	Samenstelling	Treksterkte	Verlenging	Plooiindex
20	(1)	123	20	10
	(2)	177	38	12
	(3)	130	19	7
25	(4)	177	39	16
	(5)	131	17	10
	(6)	180	37	15
	(7)	140	28	12
	(8)	185	35	15
30	(9)	148	34	14
	(10)	172	34	16

Uit deze gegevens blijkt dat de treksterkte, verlenging en plooibaarheid, en dus ook de verwerkbaarheid, nauwelijks of niet beïnvloed worden door een vermindering van het loodgehalte voor de legering met mangaan. Dit is wel het geval van de binaire Zn-Pb legeringen, waarvoor wel een verminderde sterkte genoteerd wordt.

De legering (2) is eenlegering volgens de uitvinding. Andere typische voorbeelden van legeringen volgens de uitvinding hebben de volgende samenstelling :

10

Zn - 0,025 % Pb - 0,05 % Mn

Zn - 0,01 % Al - 0,001 % ZAM

Zn - 0,1 % Al - 0,01 % ZAM

Zn - 0,015 % Pb - 0,05 % Al - 0,005 % ZAM

15

Zn - 0,025 % Pb - 0,02 % Al - 0,002 % ZAM

Zn - 0,035 % Pb - 0,1 % Al - 0,005 % ZAM

Zn - 0,01 % Mn

Zn - 0,1 % Mn

Zn - 0,015 % Pb - 0,01 % Mn

20

Zn - 0,025 % Pb - 0,01 Mn

Zn - 0,035 % Pb - 0,01 % Mn

Zn - 0,015 % Pb - 0,1 % Mn

Zn - 0,025 % Pb - 0,1 % Mn

Zn - 0,035 % Pb - 0,1 % Mn

25

Zn - 0,015 % Pb - 0,05 % Mn

Zn - 0,035 % Pb - 0,05 % Mn

Zn - 0,01 % Mn - 0,01 % Al - 0,001 % ZAM

Zn - 0,1 % Mn - 0,1 % Al - 0,01 % ZAM

Zn - 0,015 % Pb - 0,1 % Mn - 0,1 % Al - 0,01 % ZAM

30

Zn - 0,025 % Pb - 0,01 % Mn - 0,01 % Al - 0,001 % ZAM

Zn - 0,035 % Pb - 0,1 % Mn - 0,1 % Al - 0,01 % ZAM

Bij de bereiding van die legeringen wordt uitgegaan van thermisch of elektrolytisch geraffineerd zink en voor het inbrengen van ZAM kan

gebruik gemaakt worden van een aluminium-moederlegering met 4 % La en

35

4 % Ce.

CONCLUSIES

1. Zinklegering voor hulzen van elektrochemische batterijen, met het kenmerk, dat ze vrij is van cadmium en dat ze minder dan 0,05 % Pb bevat en
5 ofwel 0,005 - 1 % Al en 0,0005 - 0,1 % ZAM, ZAM zijnde een zeldzame aardmetaal of een mengsel van zeldzame aardmetalen,
ofwel 0,005 - 1 % Mn,
10 ofwel 0,005 - 1,5 % van een mengsel van Al, ZAM en Mn.
2. Legering volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat zink en onvermijdelijke onzuiverheden de overige legeringsbestanddelen zijn.
- 15 3. Legering volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat ze 0,01-0,1 % Al en 0,001-0,01 % ZAM bevat en dat ze vrij is van Mn.
4. Legering volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat ze 0,01-0,1 % Mn bevat en dat ze vrij is van Al en ZAM.
20
5. Legering volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat ze Al, ZAM en Mn bevat en dat de atomaire verhouding Al:Mn van 0,3 tot 10 gaat en de atomaire verhouding Al:ZAM van 30 tot 200.
- 25 6. Legering volgens conclusie 1, 2 of 5, met het kenmerk, dat het globale gehalte aan Al, ZAM en Mn 0,01-0,1 % bedraagt.
7. Legering volgens één der conclusies 1-3 en 5-6, met het kenmerk, dat ZAM mischmetaal is.
30
8. Legering volgens één der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat ze minstens 0,035 % Pb bevat.
9. Legering volgens één der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat ze
35 tot 0,035 % Pb bevat.
10. Legering volgens één der conclusies 1-7 en 9, met het kenmerk, dat ze minstens 0,025 % Pb bevat.

11. Legering volgens één der conclusies 1-7 en 9, met het kenmerk, dat ze tot 0,025 % Pb bevat.
12. Legering volgens één der conclusies 1-7, 9 en 11, met het kenmerk,
5 dat ze minstens 0,015 % Pb bevat.
13. Legering volgens één der conclusies 1-7, 9 en 11, met het kenmerk, dat ze tot 0,015 % Pb bevat.
- 10 14. Legering volgens één der conclusies 1-7, 9, 11 en 13, met het kenmerk, dat ze loodvrij is.
- 15 15. Gietstuk, bestemd om verwerkt te worden tot hulzen voor elektrochemische batterijen, met het kenmerk, dat het bestaat uit een legering volgens één der conclusies 1-14.
16. Gewalste band, bestemd om gestanst te worden tot pastillen, met het kenmerk, dat hij bestaat uit een legering volgens één der conclusies 1-14.
20
17. Pastille, bestemd om geëxtrudeerd te worden tot batterijhuls, met het kenmerk, dat ze bestaat uit een legering volgens één der conclusies 1-14.
- 25 18. Huls voor elektrochemische batterij, met het kenmerk, dat ze bestaat uit een legering volgens één der conclusies 1-14.



Europees
Octrooibureau

VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK

opgesteld krachtens artikel 21 § 1 en 2
van de Belgische wet op de uitvindingsoctrooien
van 28 maart 1984

Nummer van de
nationale aanvraag:

BE 8901130
BO 1965

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	CLASSIFICATIE VAN DE AANVRAAG(Int.Cl.5)
A	US-A-1 421 686 (GOLDSCHMIDT et al.) * Volledig * ---	1	H 01 M 4/42 C 22 C 18/00 C 22 C 18/04
A	SU-A- 394 446 (LIOUBLINSKI et al.) * Volledig * -----	1	
			ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK(Int.Cl.5)
			H 01 M 4/42 C 22 C 18/00 C 22 C 18/04
Datum waarop het onderzoek werd voltooid		Vooronderzoeker	
02-07-1990		LIPPENS M.H.	
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR			
X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : eerdere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur			

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE BELGISCHE OCTROOIAANVRAGE NR.**

BE 8901130

BO 1965

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per 17/07/90

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US-A- 1421686		Geen	

SU-A- 394446		Geen	
