



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 963**

51 Int. Cl.:  
**H01M 4/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01120655 .4**

96 Fecha de presentación : **30.08.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1184919**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.03.2002**

54 Título: **Polvo de dióxido de manganeso electrolítico y proceso para producirlo.**

30 Prioridad: **01.09.2000 JP 2000-269886**  
**23.03.2001 JP 2001-85961**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2011**

73 Titular/es: **TOSOH CORPORATION**  
**4560, Kaisei-cho**  
**Shinnanyo-shi, Yamaguchi-ken, JP**

72 Inventor/es: **Takahashi, Kenichi;**  
**Chiba, Kazuyuki;**  
**Tsuyoshi, Toru y**  
**Ichida, Masanori**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 355 963 T3

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).

# ES 2 355 963 T3

## DESCRIPCIÓN

Polvo de dióxido de manganeso electrolítico y proceso para producirlo.

5 La presente invención se refiere a un polvo de dióxido de manganeso electrolítico que tiene propiedades específicas y es apropiado para usarlo como un material activo de un electrodo positivo, en, por ejemplo, pilas secas de manganeso, en particular pilas secas alcalinas de manganeso. La invención además se refiere a un proceso de producción del polvo.

10 Los polvos de dióxido de manganeso electrolítico se conocen como material activo de electrodo positivo de, por ejemplo, pilas secas de manganeso o pilas secas alcalinas de manganeso, y tienen las ventajas de una excelente estabilidad de almacenamiento y su precio asequible.

15 En particular, las pilas secas alcalinas de manganeso que emplean un polvo de dióxido de manganeso electrolítico como material activo de electrodo positivo, tienen excelentes características de descarga para usos de gran descarga. Por ello, estas pilas secas se usan extensivamente en aplicaciones que van desde cámaras electrónicas, grabadores de cinta portátiles, y aparatos portátiles de información hasta máquinas de juegos y juguetes, y existe una demanda de éstos que crece velozmente. Sin embargo, las pilas secas alcalinas de manganeso tienen una desventaja, que cuando la corriente de descarga aumenta, la cantidad de polvo de dióxido de manganeso electrolítico que puede utilizarse como material activo de electrodo positivo decrece, y la tensión de descarga baja, lo que da como resultado una capacidad de descarga considerablemente reducida. En otras palabras, las pilas secas alcalinas de manganeso tienen una desventaja, que cuando las pilas se emplean en aparatos que funcionan a alta corriente, el dióxido de manganeso electrolítico empaquetado como un material activo del electrodo positivo no se utiliza suficientemente, lo que da como resultado un tiempo de operación reducido.

25 El medio más eficaz para vencer la desventaja descrita anteriormente es emplear un polvo de dióxido de manganeso electrolítico que tenga un potencial más alto en términos del potencial de una suspensión del mismo en una solución acuosa al 40% de KOH, medido usando como base un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio (denominado, en lo sucesivo en este documento, "potencial alcalino") a fin de aumentar la tensión de descarga de la pila, como se describe en el documento EP 0 751 241, por ejemplo. Cuanto más alto sea el potencial alcalino del dióxido de manganeso electrolítico, más puede prolongarse el periodo de tiempo en el que una tensión de descarga admisible puede mantenerse en uso real. Además, empaquetando un polvo de dióxido de manganeso electrolítico en una pila en cantidad suficiente, puede incrementarse la capacidad sustancial de la pila y, por ende, puede prolongarse el periodo de tiempo en el que una tensión de descarga admisible puede mantenerse en uso real. Concretamente, los polvos de dióxido de manganeso electrolítico, especialmente los empleados en pilas secas alcalinas de manganeso, necesitan tener un potencial alcalino suficientemente alto o ambos un potencial alcalino alto y una alta capacidad de empaquetado.

30 Sin embargo, los polvos de dióxido de manganeso electrolítico convencionales poseen un potencial alcalino insuficiente y ha sido difícil alcanzar una capacidad de empaquetado alta.

40 Por ejemplo, el potencial de los polvos de dióxido de manganeso electrolítico convencionales en un electrolito alcalino es 250 mV, medido empleando como base un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio. Este valor de potencial corresponde a una tensión de 1,55 V en el caso de pilas secas alcalinas de manganeso que emplean el metal cinc como material activo del electrodo negativo. Cuando una corriente de 1 A se extrae de dicha pila seca alcalina de manganeso, la tensión de la pila decrece entre 350 mV y 1,20 V. Puesto que la tensión mínima requerida por una pila seca alcalina de manganeso para hacer funcionar un instrumento es generalmente de 0,9 V, la amplitud de la tensión de descarga utilizable es aproximadamente 300 mV como máximo, en un intervalo de aproximadamente 1,20 V a 0,9 V, ya que el potencial del polvo de dióxido de manganeso electrolítico en un electrolito alcalino es de 250 mV como máximo.

50 Especialmente para usarlo como material activo de electrodo positivo de una pila seca alcalina de manganeso, se compacta un polvo de dióxido de manganeso electrolítico en forma de disco o anillo, y este comprimido de polvo se emplea como electrodo positivo de la pila.

55 Cuando este comprimido de polvo tiene una densidad alta  $\rho$ , el polvo de dióxido de manganeso electrolítico puede empaquetarse en mayor cantidad en la pila, para incrementar de este modo la capacidad de la pila. Sin embargo, los comprimidos de polvo se formaron a partir de polvos convencionales de dióxido de manganeso electrolítico, compactando 5 g de polvo a una presión de 3 toneladas para dar un disco que tenía un diámetro de 2 cm y una densidad  $\rho$  de 3,2 g/cm<sup>3</sup> como máximo. Concretamente, los polvos convencionales tienen la desventaja de capacidad de empaquetado insuficiente.

60 Además, el polvo de dióxido de manganeso electrolítico descrito en la Publicación Internacional PCT WO 00/37714 (Karr Mcgee, EE.UU.) tiene las siguientes y otras desventajas. Puesto que este polvo se produce a través de electrólisis de baja densidad de corriente, posee una constitución particular tal que el contenido en partículas no menores de 74  $\mu$ m, en términos de diámetro de partícula, es tan alto como un 9%. La presencia de dichas partículas gruesas da como resultado un coeficiente de uso reducido durante la descarga a alta corriente. Es más, el polvo necesita una presión de compactación de 4,5 toneladas para obtener la densidad de empaquetado necesaria, de modo que la impregnación de la mezcla resultante del electrodo positivo con agua, que se necesita para descargar desde el polvo de dióxido de

## ES 2 355 963 T3

manganeso electrolítico, es insuficiente y, por tanto, no puede obtenerse un coeficiente de uso suficiente. Además, el polvo convencional tiene una productividad pobre ya que la electrólisis se realiza a una densidad de corriente baja.

Un objeto de la invención es proporcionar un polvo de dióxido de manganeso electrolítico especialmente adecuado para el uso como material activo de electrodo positivo de una pila seca alcalina de manganeso, y que tenga un potencial alcalino alto en un electrolito alcalino, o que tenga un potencial alto en un electrolito alcalino y una alta capacidad de empaquetado.

Otro objeto de la invención es proporcionar un proceso para producir el polvo.

Estos objetos se han alcanzado gracias al sorprendente descubrimiento de un polvo de dióxido de manganeso electrolítico que tiene un alto potencial en un electrolito alcalino o un alto potencial en un electrolito alcalino y una alta capacidad de empaquetado. Además, se ha completado un proceso para producir este polvo de dióxido de manganeso electrolítico como resultado de las investigaciones en las condiciones de la electrólisis para la producción de dióxido de manganeso electrolítico, es decir, temperatura de la electrólisis y concentración del electrolito.

La invención proporciona un polvo de dióxido de manganeso electrolítico que tiene un alto potencial en un electrolito alcalino o que tiene un alto potencial en un electrolito alcalino y una alta capacidad de empaquetado. Específicamente, la invención proporciona un polvo de dióxido de manganeso electrolítico, que tiene un diámetro de partícula máximo de  $100\ \mu\text{m}$  o inferior, un contenido de partículas con un diámetro de  $1\ \mu\text{m}$  y menor del 15% en número, y un diámetro medio de entre  $20$  y  $60\ \mu\text{m}$ , y que tiene un potencial de  $285\ \text{mV}$  o superior en términos del potencial de una suspensión del polvo en una solución acuosa de KOH al 40%, medido usando como base un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio. Este polvo de dióxido de manganeso electrolítico es preferiblemente uno que, compactado a una presión de  $3\ \text{ton/cm}^2$ , da un comprimido que tiene una densidad ( $\rho$ ) en el intervalo  $3,20 \leq \rho \leq 3,35$ .

La invención además proporciona un proceso para producir el polvo de dióxido de manganeso electrolítico, que comprende la preparación de una solución acuosa de sulfato de manganeso y ácido sulfúrico, que tiene una concentración de manganeso bivalente de entre  $35$  y  $60\ \text{g/l}$ , una concentración de ácido sulfúrico de entre  $35$  y  $60\ \text{g/l}$ , y una temperatura de  $90^\circ\text{C}$  o superior, empleando la solución acuosa como un electrolito donde realizar la electrólisis en una pila electrolítica equipada con un ánodo y un cátodo, a una densidad de corriente de entre  $70$  y  $100\ \text{A/m}^2$ , para depositar electrolíticamente dióxido de manganeso en el ánodo, retirando el depósito de dióxido de manganeso electrolítico del ánodo, pulverizando las masas sólidas resultantes del dióxido de manganeso electrolítico, y clasificando después las partículas resultantes.

En el caso en el que el polvo de dióxido de manganeso electrolítico se emplea como un material activo de electrodo positivo, en particular, el de una pila seca alcalina de manganeso, se añade carbono, o similar, al polvo de dióxido de manganeso electrolítico para conferirle conductividad eléctrica y esta mezcla de polvo se compacta en forma de disco o anillo para dar un comprimido de polvo para usarlo como electrodo positivo de una pila. Este comprimido de polvo se introduce en un recipiente de pila cilíndrica hecho de hierro metalizado con níquel para constituir una pila.

El polvo de dióxido de manganeso electrolítico de la invención debería tener valores específicos de diámetro máximo de partícula, de número de partículas menores o iguales a  $1\ \mu\text{m}$ , y de diámetro medio. Las razones para esto se explican a continuación.

Si el polvo de dióxido de manganeso electrolítico obtenido por la invención presenta partículas gruesas mayores de  $100\ \mu\text{m}$ , el polvo estropea la pared interior del recipiente de la pila, rompiendo la capa de depósito formada en el recipiente de la pila. Como resultado se produce una reacción con el hierro expuesto que causa generación de gas, etc. Además, un polvo tal puede romper el separador que aísla eléctricamente el cinc, que sirve como electrodo negativo de la pila, del electrodo positivo de la misma, es decir, del comprimido de polvo obtenido compactando el polvo de dióxido de manganeso electrolítico. Como resultado, el polvo de dióxido de manganeso electrolítico, que sirve como material activo del electrodo positivo, entra en contacto directo con el cinc, que sirve como electrodo negativo de la pila. Concretamente, se da una auto-descarga durante el almacenaje de la pila que conlleva un descenso en la capacidad.

Por otra parte, la presencia de partículas de  $1\ \mu\text{m}$  o inferiores es desventajosa puesto que las partículas tan finas confieren contacto con el carbono, afectando a la conductividad eléctrica. Si el contenido de tales partículas finas es igual o superior al 15% en número, la cantidad de dióxido de manganeso electrolítico que puede utilizarse se reduce considerablemente.

Además, un polvo de dióxido de manganeso electrolítico que tiene un diámetro medio por encima de  $60\ \mu\text{m}$  tiene un área superficial total reducida y, por tanto, una reactividad mermada. Por otra parte, un polvo de dióxido de manganeso electrolítico que tiene un diámetro medio menor de  $20\ \mu\text{m}$  tiene una capacidad de empaquetado considerablemente reducida.

Por las razones mostradas anteriormente, el polvo de dióxido de manganeso electrolítico de la invención debería tener un diámetro máximo de partícula menor o igual a  $100\ \mu\text{m}$ , un contenido de partículas menores o iguales a  $1\ \mu\text{m}$  por debajo del 15% en número, y un diámetro medio de entre  $20$  y  $60\ \mu\text{m}$ . Es evidente que los efectos del polvo mejoran cuando el contenido en partículas menores o iguales a  $1\ \mu\text{m}$  en el mismo está por debajo del 10% en número y la proporción de partículas mayores o iguales a  $74\ \mu\text{m}$  está por debajo del 4,5% en peso.

## ES 2 355 963 T3

Como se indicado anteriormente, es importante que el polvo de dióxido de manganeso electrolítico de la invención esté regulado con respecto al diámetro máximo de partícula, al número de partículas menores o iguales a  $1\ \mu\text{m}$ , y al diámetro medio. También es importante que el polvo tenga un potencial alcalino alto. El análisis del tamaño de partícula para polvos de dióxido de manganeso electrolítico de acuerdo con la invención se realizó con el siguiente método.

*Método para la determinación del diámetro máximo de partícula, del número de partículas menores o iguales a  $1\ \mu\text{m}$ , y del diámetro medio*

Un polvo de dióxido de manganeso electrolítico producido por el proceso de la invención se analizó por el método de dispersión de la luz (aparato: Microtrac (nombre comercial), fabricado por Nikkiso Co., Ltd.), en el que una suspensión del polvo en un medio se irradió con una luz láser, y la luz dispersa resultante se examinó para medir el diámetro de las partículas del polvo de dióxido de manganeso electrolítico y determinar el número de las mismas. De este modo, se determinaron, el diámetro máximo de partícula del dióxido de manganeso electrolítico, el número de partículas menores o iguales a  $1\ \mu\text{m}$ , y el diámetro medio del polvo.

Para su uso especialmente en pilas secas alcalinas de manganeso que tienen una alta capacidad, el polvo de dióxido de manganeso electrolítico debería tener un potencial alto en un electrolito alcalino, como se expuso más anteriormente. El método usado en la invención para determinar el potencial de un polvo de dióxido de manganeso electrolítico en solución acuosa de KOH al 40% se explicará a continuación.

*Método para determinar el potencial de un polvo de dióxido de manganeso electrolítico en solución acuosa de KOH al 40%*

El potencial de un polvo de dióxido de manganeso electrolítico en solución acuosa de KOH al 40% en la invención se midió añadiendo 5 ml de solución acuosa de KOH al 40% a 2 g del polvo de dióxido de manganeso electrolítico, mezclando el polvo de dióxido de manganeso electrolítico con la solución acuosa de KOH para obtener una suspensión, y midiendo el potencial de esta suspensión usando como base un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio. El polvo de dióxido de manganeso electrolítico se evaluó en términos de este potencial alcalino.

Para su uso en pilas secas alcalinas de manganeso de alta capacidad, un polvo de dióxido de manganeso electrolítico debería tener una capacidad de empaquetado alta. El polvo de dióxido de manganeso electrolítico de la invención tiene una capacidad de empaquetado alta, lo que se determinó con el siguiente método para la medición de la densidad del comprimido  $\rho$  del polvo de dióxido de manganeso electrolítico de la invención.

*Método para determinar la densidad del comprimido de polvo  $\rho$*

Se tomó una porción de 5 g de un polvo de dióxido de manganeso electrolítico producido por el proceso de la invención y se puso en un molde cilíndrico que tenía un diámetro de 2 cm. El polvo en el molde se comprimió por los lados inferior y superior del mismo a una presión de 3 ton/cm<sup>2</sup>. El espesor del comprimido de polvo con forma de disco resultante se midió, y se calculó el volumen del comprimido de polvo a partir del diámetro del mismo. La densidad  $\rho$  del comprimido de polvo se determinó a partir del volumen y el peso del mismo.

El polvo de dióxido de manganeso electrolítico de la invención, compactado a una presión de 3 ton/cm<sup>2</sup>, da preferiblemente un comprimido de polvo con forma de disco que tiene una densidad  $\rho$  de entre 3,20 y 3,35 g/cm<sup>3</sup>.

En el proceso de la invención, se produce un polvo de dióxido de manganeso electrolítico preparando una solución acuosa de sulfato de manganeso y ácido sulfúrico, que tiene una concentración de manganeso bivalente ( $\text{Mn}^{2+}$ ) de entre 35 y 60 g/l, una concentración de ácido sulfúrico de entre 35 y 60 g/l, y una temperatura de 90°C o superior, empleando la solución acuosa como electrolito para realizar la electrólisis en una pila electrolítica equipada con un ánodo y un cátodo a una densidad de corriente de entre 70 y 100 A/m<sup>2</sup> para la deposición electrolítica sobre el ánodo de dióxido de manganeso, retirando del ánodo el depósito de dióxido de manganeso electrolítico, pulverizando los sólidos resultantes del dióxido de manganeso electrolítico, y clasificando después las partículas resultantes. Las razones para esto son las siguientes.

El dióxido de manganeso se deposita electrolíticamente en el ánodo, como resultado de la reacción mostrada en la siguiente fórmula de reacción (1):



Si la concentración de  $\text{Mn}^{2+}$  en el electrolito está por debajo de 30 g/l, el suministro de  $\text{Mn}^{2+}$  al ánodo se vuelve insuficiente. Como resultado, la tensión electrolítica aumenta, induciendo la generación de oxígeno en el ánodo y una eficacia reducida.

Si la concentración de manganeso  $\text{Mn}^{2+}$  es superior a 60 g/l, se genera  $\beta\text{-MnO}_2$ , que tiene un potencial alcalino bajo, en el dióxido de manganeso electrolítico que se está produciendo.

## ES 2 355 963 T3

La influencia de la concentración de ácido sulfúrico no se ha elucidado en detalle. Sin embargo, si la concentración de ácido sulfúrico es inferior a 30 g/l, se genera  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, que tiene un potencial alcalino bajo, en el dióxido de manganeso electrolítico. Si la concentración de ácido sulfúrico es superior a 60 g/l, la tensión electrolítica aumenta, induciendo la generación de oxígeno en el ánodo y una eficacia reducida.

5 En la producción de dióxido de manganeso electrolítico, puede emplearse un intervalo de concentraciones de electrolito más amplio que el de la invención. Sin embargo, para que el polvo de dióxido de manganeso electrolítico de la invención tenga una capacidad de empaquetado alta, o tanto una capacidad de empaquetado alta como un potencial alto en un electrolito alcalino, es necesario regular la concentración tanto de Mn<sup>2+</sup> como de ácido sulfúrico en el  
10 electrolito. Específicamente, el intervalo de la concentración de manganeso bivalente (Mn<sup>2+</sup>) está entre 35 y 60 g/l, y la del ácido sulfúrico entre 36 y 60 g/l.

En el proceso de la invención, es esencial realizar la electrólisis a una temperatura de 90°C o superior, y a una densidad de corriente de entre 70 y 100 A/m<sup>2</sup>. Las razones para esto son las siguientes. Si la temperatura de la  
15 electrólisis es inferior a 90°C o si la densidad de corriente es inferior a 70 A/m<sup>2</sup> o superior a 100 A/m<sup>2</sup>, entonces el polvo de dióxido de manganeso electrolítico resultante tiene un potencial reducido en un electrolito alcalino y una capacidad de empaquetado insuficiente, haciendo imposible lograr los objetivos de la invención.

En los Ejemplos del proceso de la invención, que se darán posteriormente, se empleó una placa anódica hecha  
20 de titanio para la producción electrolítica de dióxido de manganeso. Sin embargo, es evidente que pueden emplearse también placas de otros materiales, tales como aleación de titanio, plomo o grafito. Es más deseable emplear titanio o una aleación de titanio que tenga una excelente resistencia al impacto, ya que el dióxido de manganeso electrolítico depositado en el electrodo puede retirarse del mismo por impactos.

25 La pulverización en el proceso de la invención puede efectuarse triturando el dióxido de manganeso electrolítico con una trituradora de mandíbulas para obtener masas que tengan lados de entre 3 y 5 cm y moliendo después las masas con un molino de rodillos. Después de eso, se realizó una pulverización con mortero. De acuerdo con la necesidad, se empleó también una pulverización con molino de bolas secas.

30 Además de la trituración con una trituradora de mandíbulas, puede realizarse en esta pulverización una trituración con una trituradora giratoria. Además, es evidente que un molido con molino de bolas húmedas, un molido con un molino, o similar es aplicable además de la pulverización con mortero. Aparte de realizarse con tamices, la clasificación puede realizarse por un método en el que el polvo de dióxido de manganeso electrolítico obtenido a través  
35 de la pulverización se dispersa en agua pura y las partículas precipitadas se recogen por filtración y se secan en una corriente de aire a 70°C. Este método es el más preferido, ya que con él pueden retirarse del polvo partículas más finas. Únicamente cuando el polvo de dióxido de manganeso electrolítico va a emplearse especialmente para pilas secas alcalinas de manganeso, se neutraliza con una solución acuosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o NaOH y se seca. Incluso en el caso en el que se realicen tales operaciones, la invención es aplicable y tales operaciones no deberían interpretarse como limitantes del alcance de la invención.

40 La invención se explicará más adelante en más detalle por referencia a los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos.

### Ejemplo 1

45 Para producir dióxido de manganeso electrolítico, se empleó una pila electrolítica que tenía una capacidad de 20 l y estaba equipada con un calentador. Esta pila electrolítica tenía una placa de titanio que servía como ánodo y una placa de grafito como cátodo, que estaban suspendidas de modo que estuvieran enfrentadas entre sí. La pila electrolítica tenía además un tubo para suministrar una solución de sulfato de manganeso a través de la parte superior de la pila.

50 Se empleó una solución de sulfato de manganeso como suministro de la electrólisis. La electrólisis se realizó introduciendo esta solución en la pila electrolítica. Durante la electrólisis, se reguló la composición del electrolito de manera que se tuviese una concentración de manganeso bivalente y de ácido sulfúrico de 35 g/l y 40 g/l, respectivamente, y la temperatura de la pila electrolítica se mantuvo a 95°C. La electrólisis se realizó con una densidad de  
55 corriente de 80 A/m<sup>2</sup>.

Tras realizar la electrólisis durante 10 días, la placa anódica de titanio sobre la que se había depositado el dióxido de manganeso electrolítico se extrajo y se lavó con agua pura. El depósito de dióxido de manganeso electrolítico adherido a la placa anódica de titanio se retiró del mismo por impacto. La masa de depósito resultante se trituró con  
60 una trituradora de mandíbulas, se pulverizó posteriormente con un molino de rodillos, y se volvió a pulverizar con un mortero. Las partículas se clasificaron con un tamiz de malla 200 para obtener un polvo de dióxido de manganeso electrolítico.

El análisis del tamaño de partícula del polvo de dióxido de manganeso electrolítico así obtenido se realizó con  
65 el método de dispersión de la luz (aparato: Microtrac (nombre comercial), fabricado por Nikkiso Co., Ltd.), en el que el polvo se suspendió en agua pura como medio de dispersión y esta suspensión se irradió con una luz de láser. Como resultado se encontró que el polvo tenía un diámetro máximo de partícula de 90  $\mu$ m, un contenido de partículas iguales o menores a 1  $\mu$ m de un 5% en número, y un diámetro medio de 50  $\mu$ m. Además, la proporción en el polvo de

## ES 2 355 963 T3

partículas iguales o mayores de  $74\ \mu\text{m}$  era del 3,2%. Se tomó una porción de 2 g de este polvo de dióxido de manganeso electrolítico, y se le añadieron 5 ml de una solución de KOH al 40%. El potencial de la suspensión resultante se midió empleando como base un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio para determinar el potencial alcalino del polvo de dióxido de manganeso electrolítico. Como resultado, el potencial alcalino del mismo era de 320 mV.

Posteriormente, se tomó una porción de 5 g de este polvo de dióxido de manganeso electrolítico y se colocó en un molde cilíndrico que tenía un diámetro de 2 cm. El polvo del molde se comprimió desde los lados superior e inferior del mismo a una presión de  $3\ \text{ton}/\text{cm}^2$  para obtener un comprimido de polvo. Se midió el espesor de dicho comprimido de polvo y se calculó la densidad  $\rho$  del mismo. La densidad  $\rho$  de este comprimido de polvo formado a partir del polvo de dióxido de manganeso electrolítico dio como resultado  $3,35\ \text{g}/\text{cm}^3$ .

En la Tabla 1 se muestran las condiciones para la producción de este dióxido de manganeso electrolítico y los resultados de las mediciones de diámetro máximo de partícula, número de partículas iguales o menores de  $1\ \mu\text{m}$ , diámetro medio, densidad del comprimido de polvo, y potencial alcalino.

Con respecto a los siguientes Ejemplos 2 a 12 y también a los Ejemplos Comparativos 1 a 6, las condiciones para la producción de dióxido de manganeso electrolítico y los resultados de las mediciones de las propiedades se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplos 2 a 4

Los polvos de dióxido de manganeso electrolítico se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque se emplearon las condiciones electrolíticas mostradas en la Tabla 1. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo 5

Un polvo de dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque se emplearon las condiciones electrolíticas mostradas en la Tabla 1 y porque la pulverización en seco se realizó adicionalmente con un molino de bolas durante 12 horas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplos 6 a 12

Los polvos de dióxido de manganeso electrolítico se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto porque se emplearon las condiciones electrolíticas mostradas en la Tabla 1. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo comparativo 1

Un polvo de dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque se emplearon las condiciones electrolíticas mostradas en la Tabla 1 y porque la pulverización en seco se realizó adicionalmente con un molino de bolas durante 24 horas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo comparativo 2

Un polvo de dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque se emplearon las condiciones electrolíticas mostradas en la Tabla 1. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo comparativo 3

Un polvo de dióxido de manganeso electrolítico se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque se emplearon las condiciones electrolíticas mostradas en la Tabla 1 y porque la pulverización en seco se realizó adicionalmente con un molino de bolas durante 12 horas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplos comparativos 4 a 6

Los polvos de dióxido de manganeso electrolítico se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque se emplearon las condiciones electrolíticas mostradas en la Tabla 1. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo y Ejemplo Comparativo	Condiciones electrolíticas de producción de dióxido de manganeso electrolítico			Polvo de dióxido de manganeso electrolítico					Comportamiento del polvo de dióxido de manganeso electrolítico	
	Concentración de manganeso (g/l)	Concentración de ácido sulfúrico (g/l)	Densidad de corriente (A/m <sup>2</sup> )	Temperatura de electrólisis (°C)	Diámetro máximo de partícula (µm)	Proporción de partículas de 74 µm o mayores (%)	Proporción del número de partículas de 1 µm o menores (%)	Diámetro medio (µm)	Densidad del comprimido de polvo ρ (g/cm <sup>3</sup> ) a una presión de compactación de 3 ton/cm <sup>2</sup>	Potencial alcalino (mV)
Ejemplo 1	35	40	80	95	90	3,2	5	50	3,35	320
Ejemplo 2	60	40	90	95	100	4,2	3	59	3,30	285
Ejemplo 3	60	60	80	98	85	2,3	7	50	3,35	300
Ejemplo 4	50	35	100	95	70	0,0	10	37	3,20	318
Ejemplo 5	50	40	90	98	75	0,3	11	35	3,27	310
Ejemplo 6	50	60	80	98	85	2,0	12	38	3,25	290
Ejemplo 7	40	35	100	98	80	1,2	9	30	3,25	310
Ejemplo 8	40	40	90	98	85	2,2	9	58	3,30	295
Ejemplo 9	40	60	80	98	65	0,0	12	22	3,10	300
Ejemplo 10	40	50	80	90	85	2,5	10	45	3,05	325
Ejemplo 11	40	60	70	90	75	0,5	11	35	3,10	310
Ejemplo 12	35	35	80	98	80	1,2	6	40	3,28	315
Ej. Comp 1	20	60	70	90	85	3,2	21	35	2,75	260
Ej. Comp 2	70	70	110	90	90	5,5	7	55	2,69	255
Ej. Comp 3	60	10	90	95	55	0,0	35	15	2,82	238
Ej. Comp 4	60	20	100	95	90	1,2	5	50	3,25	264
Ej. Comp 5	10	40	50	98	60	0,0	21	15	2,68	240
Ej. Comp 6	80	10	80	90	100	7,0	2	60	3,06	235

## ES 2 355 963 T3

La Tabla 1 muestra lo siguiente. Los polvos de dióxido de manganeso electrolítico producidos en los Ejemplos 1 a 12 tenían cada uno un diámetro máximo de partícula menor o igual a  $100\ \mu\text{m}$ , un contenido de partículas menores o iguales a  $1\ \mu\text{m}$  por debajo del 15% en número, un diámetro medio de entre 20 y  $60\ \mu\text{m}$ , y un potencial alcalino de 285 mV o superior.

5

Por otra parte, los polvos de dióxido de manganeso electrolítico producidos en los Ejemplos Comparativos 1 a 6 tenían cada uno un diámetro máximo de partícula menor o igual a  $100\ \mu\text{m}$ . Sin embargo, el polvo del Ejemplo Comparativo 1 tenía un contenido de partículas menores o iguales a  $1\ \mu\text{m}$  del 21% en número y un diámetro medio de  $15\ \mu\text{m}$ . Cada uno de estos polvos tenía un potencial alcalino inferior a 285 mV. Aunque el polvo del Ejemplo Comparativo 2 tenía un diámetro máximo de partícula menor o igual a  $100\ \mu\text{m}$ , un contenido de partículas menores o iguales a  $1\ \mu\text{m}$  del 7% en número, y un diámetro medio de  $55\ \mu\text{m}$ , también tenía un potencial en solución alcalina inferior a 285 mV. Esto demuestra claramente que no puede alcanzarse un potencial suficiente, cuando las condiciones de producción empleadas se encuentran fuera del alcance del proceso de la invención.

10

Los Ejemplos 1 a 12 y los Ejemplos Comparativos 1 a 6 muestran que es más conveniente emplear una temperatura de electrólisis de  $95^{\circ}\text{C}$  o superior para obtener un polvo de dióxido de manganeso electrolítico que tenga un potencial alcalino de 285 mV o superior.

15

Como se ha explicado anteriormente, el polvo de dióxido de manganeso electrolítico de la invención y los polvos de dióxido de manganeso electrolítico obtenidos mediante el proceso de la invención tienen unas propiedades tan marcadas y peculiares que tienen un potencial alto en un electrolito alcalino y una capacidad de empaquetado alta. Cuando se usan especialmente en pilas secas alcalinas de manganeso, puede esperarse que los polvos mejoren enormemente la capacidad de las pilas secas alcalinas de manganeso. El proceso es muy económico y es eficaz para incrementar enormemente la productividad.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## ES 2 355 963 T3

### REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polvo de dióxido de manganeso electrolítico que tiene un diámetro máximo de partícula menor o igual a  $100\ \mu\text{m}$ , un contenido de partículas menores o iguales a  $1\ \mu\text{m}$  por debajo del 15% en número, y un diámetro medio de entre  $20$  y  $60\ \mu\text{m}$ , y que tiene un potencial de  $285\ \text{mV}$  o superior en términos del potencial de una suspensión del polvo en una solución acuosa de KOH al 40%, medido empleando como base un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio.
- 10 2. El polvo de dióxido de manganeso electrolítico de la reivindicación 1, en el que el contenido de partículas menores o iguales a  $1\ \mu\text{m}$  es menor del 10% en número.
3. El polvo de dióxido de manganeso electrolítico de las reivindicación 1 o 2, en el que la proporción de partículas que tienen un diámetro de partícula mayor o igual a  $74\ \mu\text{m}$  es del 4,5% en peso o menor.
- 15 4. El polvo de dióxido de manganeso electrolítico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que cuando se compacta a una presión de  $3\ \text{ton/cm}^2$ , da un comprimido que tiene una densidad ( $\rho$ ) en el intervalo  $3,20 \leq \rho \leq 3,35$ .
- 20 5. El polvo de dióxido de manganeso electrolítico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene un potencial de  $300\ \text{mV}$  o superior.
- 25 6. Un proceso para producir el polvo de dióxido de manganeso electrolítico de la reivindicación 1, que comprende preparar un electrolito que tiene una concentración de manganeso bivalente de entre  $35$  y  $60\ \text{g/l}$ , una concentración de ácido sulfúrico de entre  $35$  y  $60\ \text{g/l}$ , y una temperatura de  $90^\circ\text{C}$  o superior, electrolizar el electrolito a una densidad de corriente de entre  $70$  y  $100\ \text{A/m}^2$  para depositar electrolíticamente el dióxido de manganeso sobre el ánodo, retirar el depósito de dióxido de manganeso electrolítico del ánodo, pulverizar las masas sólidas de dióxido de manganeso electrolítico resultantes, y clasificar después las partículas resultantes.

30

35

40

45

50

55

60

65