

P-37.932

K 55182

351825

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de P.R. MALLORY & CO. INC.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 3029 East Washington Street, Indianapolis,
Indiana, Estados Unidos de América,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR ESTRUCTURAS POROSAS
SINTERIZADAS DE CINC AMALGAMADO")Clase Internacio-
nal H01m B22f)

=====

25.5.68



El presente invento se refiere a medios y métodos para la fabricación de un ánodo de zinc amalgamado y más particularmente a la fabricación de ánodos de zinc amalgamados para su uso en baterías.

5 La batería de mercurio incluye, como terminal negativo, un ánodo de zinc amalgamado fabricado de polvo de zinc densificado, recubierto con mercurio. El mercurio se usa para recubrir el zinc, de modo que los puntos de impurezas existentes en él, son recubiertos así para impedir la formación de gases en el lugar de la impureza. La formación de gases perjudica seriamente el funcionamiento de la batería de mercurio. Es sabido que la eficacia de la batería de mercurio depende en gran manera del área superficial de la estructura de ánodo de zinc amalgamado. Es evidente, por tanto, que hay necesidad de un método simple y eficaz de producir ánodos de zinc amalgamados, que tengan una porosidad elevada que pueda ser controlada fácilmente durante la fabricación y reproducirse fácilmente sobre la base de una producción en masa. Varios de los métodos anteriores para fabricar ánodos de zinc amalgamados usaban la técnica de densificación y sinterización para proporcionar un ánodo de zinc amalgamado. Surgen diversos problemas al usar este método. Por ejemplo, la operación de prensado debe dar como resultado necesariamente un contacto de metal con metal entre las partículas de zinc, de modo que el crecimiento del grano necesario para proporcionar una masa porosa sinterizada y estructuralmente fuerte, tenga lugar durante la operación de sinterización. El polvo de zinc comercial es de una pureza mayor del 99% pero in



cluye una película de impureza de óxido de aproximadamen
 te 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso de la partícula.
 Se ve que la película de impureza de óxido de las partí
 culas de zinc debe ser eliminada o rota de forma acepta
 ble a fin de permitir el necesario contacto de metal con
 metal de modo que pueda tener lugar la sinterización de
 las partículas. Si no se consigue el contacto de metal
 con metal, el ánodo de zinc amalgamado tendrá una porosi
 dad bajam perjudicando así seriamente la eficacia de la
 batería de mercurio y/o la estructura de ánodo será de-
 bil y tendrá tendencia a desmenuzarse durante su manipu-
 lación.

Se han hecho intentos en la técnica anterior
 para añadir disolventes orgánicos volátiles y aglutinan-
 tes, hidruros metálicos y polvos combustibles metálicos
 para ayudar a la sinterización del polvo metálico. Sin
 embargo, el presente invento supone un método totalmen-
 te diferente de enfocar la sinterización del polvo de
 zinc para obtener un ánodo de zinc amalgamado que tiene
 una porosidad de aproximadamente 10 a 85%.

Por tanto, es un objeto del presente invento
 proporcionar una clase de medios químicos que efectúen
 la sinterización a fin de producir un ánodo de zinc amal-
 gamado que tiene gran porosidad, aumentando así la efi-
 cacia de una batería de mercurio.

Otro objeto del presente invento, es proporcio-
 nar un método de fabricar ánodos de zinc amalgamado que
 sea eficiente y eficaz y que controle exactamente la po-
 rosidad de los ánodos.

Otro objeto del presente invento es proporcio-
 nar un ánodo de zinc amalgamado que elimina la necesidad
 de aglutinantes y cargas auxiliares para asegurar la de-



seada sinterización de las partículas y la porosidad requerida del cuerpo sinterizado resultante.

5 Otro objeto del presente invento es proporcionar un ánodo de zinc amalgamado que tiene una porosidad de entre 10 y 85%, que es fácil y convenientemente controlada.

10 Otro objeto del presente invento es proporcionar un ánodo de zinc amalgamado para una batería de mercurio, durante cuya fabricación, las partículas de zinc son limpiadas de la película de impureza de óxido y se desarrolla suficiente calor por la limpieza de las partículas para sinterizar el zinc, formando así una estructura porosa sinterizada.

15 Aún otro objeto del presente invento es proporcionar unos medios de sinterización que experimentan descomposición exotérmica bajo ciertas condiciones y que cuando son mezclados con polvo de zinc que tiene una película de impureza de óxido, el polvo es limpiado de la película liberando así suficiente calor para sinterizar el polvo.

20 Otro objeto del presente invento es proporcionar una mezcla de zinc que tiene una película de impureza de óxido y un agente de sinterización que reaccionan químicamente liberando calor, efectuando la sinterización de los metales, eliminando así la necesidad de aplicación de calor auxiliar a la mezcla compacta para efectuar la sinterización.

25 Otro objeto más del presente invento es proporcionar un gránulo sinterizado poroso, de densidad uniforme y homogénea, formado como una estructura de zinc amal



gamado.

Otro objeto más del presente invento es proporcionar una clase de agentes de sinterización que limpian una película de impureza de óxido de las partículas de zinc in situ por una acción de desplazamiento electroquímico, efectuando la reacción parcialmente la sinterización, completándose ésta por la aplicación de calor a las partículas de zinc parcialmente sinterizadas.

Otro objeto del presente invento es proporcionar un método de sinterizar ánodos de zinc amalgamado que reduce la temperatura y el tiempo de sinterización respecto a diversos métodos conocidos en la técnica anterior.

El presente invento, en otro de sus aspectos, se refiere a las nuevas características de los dispositivos del invento descritos en esta Memoria, para enseñar el objeto principal del invento y a los nuevos principios empleados en los dispositivos indiferentemente de si estas características y principios pueden o no usarse en dicho objeto y/o en dicho campo.

Con los objetos enumerados antes mencionados, serán evidentes otros objetos a las personas que posean una pericia normal en esta técnica. Serán evidentes otros objetos a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones anejas.

En el dibujo:

la fig. 1 ilustra las operaciones usadas para fabricar un ánodo de zinc amalgamado en el cual se usa un agente de corrosión en la sinterización ;

la fig. 2 ilustra las operaciones seguidas pa-

30
25.5.68



ra fabricar un ánodo de zinc amalgamado en las cuales se usa un agente de sinterización electroquímico;

5 la fig. 3 es una microfotografía de aproximadamente 30 aumentos de una muestra de zinc comprimido poroso, de partículas de zinc que tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 400 micras y que ilustra los claros límites de tales granos de las partículas de zinc individuales;

10 la fig. 4 es una microfotografía de aproximadamente 30 aumentos de una muestra de zinc poroso sinterizado según las enseñanzas del presente invento y que ilustra la agrupación de las partículas individuales;

15 la fig. 5 es una microfotografía de aproximadamente 30 aumentos de una muestra de zinc poroso que ilustra la amalgamación de la muestra de zinc poroso cuando se prepara según las enseñanzas del presente invento.

20 Hablando en términos generales, el presente invento se refiere a la fabricación de un ánodo de zinc amalgamado muy poroso, que usa un procedimiento de corrosión química y/o la utilización de las diferencias de fuerza electromotriz que existen en las intercarras de la sal metálica fundida para eliminar la película de impureza de óxido en el polvo de zinc para producir una aleación o unión amalgamada entre las partículas de zinc. Dos
25 clases distintas de medios o agentes de sinterización constituyen los objetivos del presente invento. Una de las clases de los agentes sirve para limpiar la película de impureza de óxido de la superficie de las partículas de zinc in situ y sinterizar las partículas por corrosión química, doble descomposición, procedimiento
30



redox o fusión incipiente, produciendo así un contacto de metal con metal y calor suficiente para producir una estructura de zinc sinterizada, amalgamada que tiene una porosidad elevada. La otra de las clases de agentes de sinterización sirve para limpiar la superficie de las partículas y lleva consigo la formación de una aleación superficial debido a las reacciones de desplazamiento electroquímico con los polvos metálicos a sinterizar.

El primero de los dos métodos consiste en la mezcla de polvo de zinc comercial con agentes químicos tales como los haluros de amoníaco y aluminio, oxalato ácido de amonio, clorhidratos de hidrazina y similares en cantidades de 10 a 60% en peso, del peso total de la mezcla, 80-40% en peso de polvo de zinc y 1-10% en peso de cloruro mercuríco y en su densificación a 70-1400 kgs/cm². El agente químico provoca una reacción entre el agente y la película de impureza de óxido que se encuentra sobre la superficie de las partículas de metal. La presión de densificación acelera la reacción química entre el agente químico y la película de impureza de óxido de las partículas de zinc. Durante la densificación, la reacción química limpia las partículas de metal in situ y libera calor suficiente para sinterizar la mezcla compacta, para formar así una estructura porosa de zinc amalgamado. El producto compacto es calentado a una temperatura de aproximadamente un tercio de la temperatura de fusión del zinc amalgamado para sublimar el exceso de agente químico, o el agente químico es lixiviado con una mezcla de agua y disolvente orgánico. Se obtiene una estructura de zinc amalgamado, poroso que tiene una porosidad de 10-85%.



2

5 El segundo de los procedimientos utiliza una clase de agente de sinterización que limpia la película de impureza de óxido del polvo de zinc in situ, por una reacción de desplazamiento electroquímico. La reacción efectúa parcialmente la sinterización de las partículas de zinc, completándose ésta por la aplicación de calor al sistema.

10 El ánodo de zinc amalgamado resultante puede tener una porosidad mucho mayor e incluye un área superficial mucho más consistente que proporciona mejor conductividad electrolítica e inferior impedancia y tiene mayor capacidad para retener más electrolito que varios de los ánodos previamente disponibles.

15 La adición de cloruro amónico y una sal mercurica a polvo de zinc comercial, el mezclado y la subsiguiente densificación de la mezcla dan como resultado una reacción química exotérmica que elimina la película de impureza de óxido de los polvos de zinc, limpiando así el polvo de zinc in situ. El calor desarrollado durante la reacción química es de aproximadamente 23 a 40 kcal/mol dependiendo de si se forma o no amoníaco gaseoso o acuoso durante la reacción. Se cree que se forma amoníaco acuoso y gaseoso y como tal el calor liberado durante la reacción es de entre 23 y 40 kcal/mol. Se ha reconocido que el procedimiento de activación para la sinterización de metales tiene lugar parcialmente por la difusión de vapores y, principalmente, por la difusión de los átomos de las superficies que se sinterizan. El orden de magnitud de esta energía es de aproximadamente 10 a 15 kcal/mol. La mezcla es sometida a presiones de densificación de 70 a 1400 kgs/cm² sustancialmente al

20
25
30

26.5.68



mismo tiempo que tiene lugar la reacción química. La reacción sólido-sólido entre el polvo metálico y el agente de sinterización no ocurre en una gran extensión hasta que los materiales se encuentran en íntimo contacto. La aplicación de presión a la mezcla de zinc y cloruro amónico establece el íntimo contacto y, así, tiene lugar una reacción química extensa para cambiar la composición química de la película de impureza de óxido del polvo de zinc. El calor desarrollado durante la reacción es suficiente para sinterizar el polvo de zinc ya que el calor liberado excede de 10 a 15 kcal/mol requeridas para sinterizar metales. El zinc sinterizado reacciona además con la sal mercúrica para formar una estructura de zinc amalgamado. El exceso de cloruro amónico, cloruro de zinc y otros productos de reacción son eliminados por nueva aplicación de calor para sublimar dichos productos en exceso. Como alternativa, los productos en exceso pueden ser lixiviados de la estructura por una mezcla adecuada de agua-disolvente orgánico que tenga una constante dieléctrica baja a fin de impedir la corrosión ulterior de la masa sinterizada. Una mezcla agua-disolvente orgánico adecuada podría ser agua y acetona.

En general, el peso por ciento del agente de sinterización determina la porosidad del ánodo resultante. Sin embargo, es solo una guía relativa y la porosidad puede variar dependiendo del tamaño de partículas del polvo de zinc, la extensión del recubrimiento de óxido sobre el zinc, presión de densificación y parámetros similares.

30
25.5.68

Además del cloruro amónico, otros agentes de



sinterización tales como el cloruro de aluminio, el clor
hidrato de hidrazina y el oxalato ácido de amonio son
agentes de sinterización adecuados para sustituir al clo
ruro amónico. Cuando se utiliza uno cualquiera de los an
5 teriores agentes de sinterización, el calor liberado en
la reacción química se encuentra en la gama de desde
10-50 kcal/mol. Las magnitudes de estos calores libera
dos durante la densificación son suficientes para sinte
rizar las partículas de zinc, de modo que es innecesaria
10 la aplicación de calor exterior al producto compacto pa
ra conseguir la sinterización. La aplicación de calor
adicional a la masa sinterizada se usa para sublimar el
exceso de agentes de sinterización y cualesquiera pro
ductos de reacción resultantes de ella. Se observó que
15 un calor de sublimación requerido es aproximadamente
140°C, que es aproximadamente 1/3 de la temperatura de
sinterización del ánodo de zinc amalgamado. Se observa
rá que esta temperatura es insuficiente para sinterizar
la estructura.

20 La fig. 3 muestra un producto compacto de pol
vo de zinc poroso 10, ilustrando partículas de zinc 11
que tienen una película de impureza de óxido y las áreas
vacías o porosas 12. El producto compacto se formó en
una prensa bajo presiones de densificación de aproxima
25 damente 1050 kgs/cm². Obsérvense los claros límites de
grano de las partículas individuales que muestran la
agrupación muy pequeña, si ocurre alguna que tiene lu
gar.

30 La fig. 4 muestra una estructura 13 de zinc
poroso, sinterizado que ilustra las partículas de zinc



limpias 15 y las áreas porosas o vacías 14. La estructura se preparó mezclando 80% en peso de polvo de zinc comercial y 20% en peso de cloruro amónico. La mezcla se densificó a aproximadamente 1050 kgs/cm^2 durante la reacción química, dando como resultado la estructura sinterizada de la fig. 4. Obsérvese la agrupación de las partículas de zinc limpias por interdifusión en los límites de los granos debida a las fuerzas de sinterización.

La fig. 5 muestra un recubrimiento 18 amalgamado, sinterizado y poroso que rodea las partículas de zinc y las áreas porosas o vacías 19. La estructura se preparó mezclando 80% en peso de polvo de zinc comercial 10% en peso de cloruro amónico y el resto de cloruro mercúrico. La mezcla se densificó a aproximadamente 1050 kgs/cm^2 durante la reacción química, dando como resultado la estructura sinterizada de la fig. 5. Obsérvese la agrupación del polvo de zinc limpio y el recubrimiento amalgamado que rodea sustancialmente dichas partículas.

Los agentes de sinterización usados en el segundo método de preparar el ánodo de zinc amalgamado hacen uso de la diferencia de fuerza electromotriz que existe entre los distintos metales. Se sabe que el zinc desplaza, por ejemplo, al antimonio, la plata y al mercurio de sus sales de haluros fundidas. Por lo tanto, cuando se mezcla polvo de zinc con cloruro mercúrico y se calienta el producto compacto a aproximadamente 300°C , el cloruro mercúrico se funde y resultan reacciones electroquímicas que llevan consigo la formación de zinc amalgamado. La superficie de zinc de la cara de contacto me-



tal-sal fundida es limpiada in situ quedando expuesto el metal y permitiendo que tenga lugar la deseada sinterización. El mercurio recubre el zinc, formando así un ánodo de zinc amalgamado. Las uniones en la sinterización pueden consistir en Zn-Zn, Zn-Hg-Zn y/o Zn-Hg-Hg-Zn y otras. Las uniones de sinterización son entonces intensificadas sometiendo la masa a calor exterior.

Se verá que ambos métodos limpian las partículas de zinc in situ y no es necesaria así una operación adicional para eliminar la película de impureza de óxido de las partículas de zinc antes de su densificación. La película de impureza de óxido impide la formación de uniones de sinterización adecuadas y se verá así que los métodos descritos en esta Memoria han superado una de las mayores dificultades de la sinterización del polvo de zinc. Debe elegirse una sal adecuada antes de poder usar cualquiera de los métodos para formar un ánodo de zinc amalgamado. En el procedimiento de descomposición, deben liberarse al menos 10 kcal/mol durante la reacción química antes de que se sintericen las partículas de zinc. En el caso del segundo procedimiento, el catión de haluro debe estar por debajo del zinc en la serie de fuerzas electromotrices. La concentración de los cationes y los aniones de la sal que entran en juego depende de la resistencia mecánica y la porosidad de la masa sinterizada deseada y los valores de impurezas que pueda tolerar la masa resultante.

La sal es mezclada a fondo con el polvo o fibra a sinterizar en forma seca o empleando vehículos adecuados en forma de pasta húmeda en agua o en otros



2

5 disolventes adecuados. La mezcla es densificada entonces a aproximadamente 70-1400 kgs/cm². En la primera clase de agentes de sinterización, el calor liberado y la presión aplicada son suficientes para sinterizar las partículas de zinc. En el caso del segundo método, el producto compacto es sinterizado en una atmósfera adecuada.

10 Los ejemplos 1-8 ilustran la fabricación de un ánodo de zinc amalgamado que usa los siguientes agentes de sinterización: cloruro amónico, cloruro de aluminio, clorhidrato de hidrazina y oxalato ácido de amonio. Los ejemplos 9 a 11 ilustran la fabricación de un ánodo de zinc amalgamado utilizando las diferencias de fuerza electromotriz de metales para eliminar la película de óxido del polvo de zinc.

15

EJEMPLO 1

Un ánodo de zinc amalgamado que tiene una porosidad de aproximadamente 85%.

20 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando cada uno de los agentes de sinterización: cloruro de aluminio, clorhidrato de hidrazina y oxalato ácido de amonio, en las cantidades antes especificadas. Se apreciará que la porosidad del ánodo variará de la antes especificada debido a las diferentes densidades de los agentes de sinterización. Las cantidades en exceso del agente de sinterización y los productos de reacción de corrosión
25 se eliminaron por sublimación o con una solución de acetona y agua. En cada caso se encontró que la estructura de zinc estaba amalgamada y era muy porosa.

25.5.68



EJEMPLO 2

Un ánodo de zinc amalgamado que tiene una porosidad de aproximadamente 85%.

5 Se añadió cloruro amónico a una mezcla de polvo de zinc comercial que tiene una película de impureza de óxido y un tamaño de partícula de aproximadamente 300 micras, y cloruro mercurico. La mezcla consistía en aproximadamente 59% en peso de cloruro amónico, 40% aproximadamente en peso de polvo de zinc y el resto cloruro mercurico. El cloruro amónico actúa como agente de sinterización y como carga que determina en cierta medida la porosidad de la estructura resultante. La mezcla se removió y se comprimió en un medio adecuado cualquiera tal como una prensa automática a una presión adecuada a fin de efectuar la sinterización de las partículas de zinc. 10 El calor liberado por la reacción exotérmica y la aplicación de presión dieron como resultado una estructura sinterizada. La densificación a aproximadamente 1050 kgs/cm² aceleró la reacción exotérmica que formó un producto compacto sinterizado que era estructuralmente sano. El exceso de cloruro amónico y los productos de corrosión resultantes se eliminaron sublimando a una temperatura de aproximadamente 140°C. Se encontró que la estructura de zinc resultante estaba amalgamada y tenía una porosidad de aproximadamente 85%. 15 20 25

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, usando cada uno de los agentes de sinterización: cloruro de aluminio, clorhidrato de hidrazina y oxalato ácido de amonio en las cantidades anteriormente especificadas. Las



cantidades en exceso del agente de sinterización y los productos de reacción de corrosión se eliminaron por sublimación o con una solución de acetona y agua. En cada caso, se encontró que la estructura de zinc estaba amalgamada y era porosa.

EJEMPLO 3

Un ánodo de zinc amalgamado que tiene una porosidad de aproximadamente 80%.

Se añadió cloruro amónico a una mezcla de polvo de zinc comercial que tenía una película de impureza de óxido y un tamaño de partícula de aproximadamente 400 micras y cloruro mercurico. La mezcla consistía en aproximadamente 50% en peso de cloruro amónico, aproximadamente 48% en peso de polvo de zinc y el resto de cloruro mercurico. El cloruro amónico actúa como agente de sinterización y como carga que determina en cierta medida la porosidad de la estructura resultante. La mezcla se removió y se comprimó en un medio adecuado cualquiera tal como una prensa automática a una presión adecuada para efectuar la sinterización de las partículas de zinc. El calor liberado por la reacción exotérmica y la aplicación de presión dieron como resultado una estructura sinterizada. La densificación a 1050 kgs/cm² aceleró la reacción exotérmica que formó un producto compacto sinterizado que era estructuralmente sano. El exceso de cloruro amónico y los productos de corrosión resultantes se eliminaron sublimando a una temperatura de aproximadamente 140°C. Se encontró que la estructura de zinc resultante estaba amalgamada y tenía una porosidad de aproximadamente 80%.

25.5.68



5 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 3 usando cada uno de los agentes de sinterización: cloruro de aluminio, clorhidrato de hidrazina y oxalato ácido de amonio en las cantidades antes especificadas. Las cantidades en exceso del agente de sinterización y los productos de reacción de corrosión se eliminaron por sublimación o con una solución de acetona-agua. En cada caso, se encontró que la estructura de zinc estaba amalgamada y era porosa.

10 EJEMPLO 4

Un ánodo de zinc amalgamado que tiene una porosidad de aproximadamente 75%.

15 Se añadió cloruro amónico a una mezcla de polvo de zinc comercial que tenía una película de impureza de óxido y un tamaño de partícula de aproximadamente 400 micras y cloruro mercurico. La mezcla consistía en aproximadamente 40% en peso de cloruro amónico, aproximadamente 57% en peso de polvo de zinc y el resto de cloruro mercurico. El cloruro amónico actúa como agente de
20 sinterización y como carga que determina en cierta medida la porosidad de la estructura resultante. La mezcla se removió y se comprimió en un medio adecuado cualquiera tal como una prensa, automática a una presión adecuada para efectuar la sinterización de las partículas de zinc. El calor liberado por la reacción exotérmica y la aplicación de presión dieron como resultado una
25 estructura sinterizada. La densificación a aproximadamente 350 kgs/cm² aceleró la reacción exotérmica que formó un producto compacto sinterizado que era estruc-



5 turalmente sano. El exceso de cloruro amónico y los productos de corrosión resultantes se eliminaron sublimando a una temperatura de aproximadamente 140°C. Se encontró que la estructura de zinc resultante estaba amalgamada y tenía una porosidad de aproximadamente 75%.

10 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 4, usando cada uno de los agentes de sinterización: cloruro de aluminio, clorhidrato de hidrazina y oxalato ácido de amonio en las cantidades antes especificadas. Las cantidades en exceso del agente de sinterización y los productos de reacción de corrosión se eliminaron por sublimación o con una solución de acetona-agua. En cada caso se encontró que la estructura de zinc estaba amalgamada y era porosa.

15

EJEMPLO 5

Un ánodo de zinc amalgamado que tiene una porosidad de aproximadamente 65%.

20 Se añadió cloruro amónico a una mezcla de polvo de zinc comercial que tenía una película de impureza de óxido y un tamaño de partícula de aproximadamente 400 micras y cloruro mercuríco. La mezcla consistía en aproximadamente 30% en peso de cloruro amónico, aproximadamente 65% en peso de polvo de zinc y el resto de cloruro mercuríco. El cloruro amónico actúa como agente de sinterización y como carga que determina en cierta medida la porosidad de la estructura resultante. Se removió la mezcla y se la comprimió en un medio adecuado cualquiera tal como una prensa automática a una presión adecuada para efectuar la sinterización de las partículas de zinc. El calor

25

25.5.68



2

liberado por la reacción exotérmica y la aplicación de presión dieron como resultado una estructura sinterizada. La densificación a aproximadamente 1050 kgs/cm² aceleró la reacción exotérmica, que formó un producto compacto sinterizado que era estructuralmente sano. El cloruro amónico en exceso y los productos de corrosión resultantes se eliminaron sublimando a una temperatura de aproximadamente 140°C. Se encontró que la estructura de zinc resultante estaba amalgamada y tenía una porosidad de aproximadamente 65%.

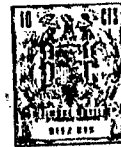
Se siguió el procedimiento del Ejemplo 5 usando cada uno de los agentes de sinterización: cloruro de aluminio, clorhidrato de hidrazina y oxalato ácido de amonio en las cantidades antes especificadas. Las cantidades en exceso del agente de sinterización y los productos de reacción de corrosión se eliminaron por sublimación o con una solución acetona:agua. En cada caso se encontró que la estructura de zinc estaba amalgamada y era porosa.

20

EJEMPLO 6

Un ánodo de zinc amalgamado que tiene una porosidad de aproximadamente 55%.

Se añadió cloruro amónico a una mezcla de polvo de zinc comercial que tenía una película de impureza de óxido y un tamaño de partícula de aproximadamente 200 micras y cloruro mercuríco. La mezcla consistía en aproximadamente 20% en peso de cloruro amónico, aproximadamente 75% en peso de polvo de zinc y el resto de cloruro mercuríco. El cloruro de amonio actúa como agente de sin



5 terización y como carga que determina en cierta medida la
porosidad de la estructura resultante. Se removió la mez-
cla y se la comprimió en un medio adecuado cualquiera tal
como una prensa automática a una presión adecuada para
efectuar la sinterización de las partículas de zinc. El
10 calor liberado por la reacción exotérmica y la aplicación
de presión dieron como resultado una estructura sinteriza-
da. La densificación a aproximadamente 1050 kgs/cm² accele-
ró la reacción exotérmica que formó un producto compacto
15 sinterizado que era estructuralmente sano. El cloruro
amónico en exceso y los productos de corrosión resultan-
tes se eliminaron sublimando a una temperatura de aproxi-
madamente 140°C. Se encontró que la estructura de zinc re-
sultante estaba amalgamada y tenía una porosidad de apro-
ximadamente 55%.

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 6 usando
cada uno de los agentes de sinterización: cloruro de alu-
minio, clorhidrato de hidrazina, y oxalato ácido de amo-
nio en las cantidades antes especificadas. Las cantidades
20 en exceso del agente de sinterización y los productos de
reacción de corrosión se eliminaron por sublimación o con
una solución de acetona-agua. En cada caso se encontró
que la estructura de zinc estaba amalgamada y era poro-
sa.

25

EJEMPLO 7

Un ánodo de zinc amalgamado que tiene una poro-
sidad de aproximadamente 20%.

Se añadió cloruro amónico a una mezcla de pol-
vo de zinc comercial que tenía una película de impureza
25.5.68



de óxido y un tamaño de partícula de aproximadamente 400 micras y cloruro mercuríco. La mezcla consistía en aproximadamente 10% en peso de cloruro amónico, aproximadamente 80% en peso de polvo de zinc y el resto de cloruro mercuríco. El cloruro amónico actúa como agente de sinterización y como carga que determina en cierta medida la porosidad de la estructura resultante. Se removi6 la mezcla y se la comprimi6 en un medio cualquiera adecuado, tal como una prensa autom6tica a una presi6n adecuada para efectuar la sinterizaci6n de las partículas de zinc. El calor liberado por la reacci6n exotérmica y la aplicaci6n de presi6n dieron como resultado una estructura sinterizada. La densificaci6n a aproximadamente 1050 kgs/cm² aceler6 la reacci6n exotérmica que form6 un producto compacto sinterizado que era estructuralmente sano. El cloruro amónico en exceso y los productos de corrosi6n resultantes se eliminaron sublimando a una temperatura de aproximadamente 140°C. Se encontr6 que la estructura de zinc resultante estaba amalgamada y tenía una porosidad de aproximadamente 20%.

Se sigui6 el procedimiento del Ejemplo 7 usando cada uno de los agentes de sinterizaci6n: cloruro de aluminio, clorhidrato de hidrazina y oxalato ácido de amonio en las cantidades antes especificadas. Las cantidades en exceso del agente de sinterizaci6n y los productos de reacci6n de corrosi6n se eliminaron por sublimaci6n o con una soluci6n de acetona-agua. En cada caso, se encontr6 que la estructura de zinc estaba amalgamada y era porosa.



EJEMPLO 8

Un ánodo de zinc amalgamado que tiene una porosidad de aproximadamente 10%.

5 Se añadió cloruro amónico a una mezcla de polvo de zinc comercial que tenía una película de impureza de óxido y un tamaño de partícula de aproximadamente 500 micras y cloruro mercuríco. La mezcla consistía en aproximadamente 10% en peso de cloruro amónico, aproximadamente 80% en peso de polvo de zinc y el resto de cloruro mercuríco. El cloruro amónico actúa como agente de sinterización y como carga que determina en cierta medida la porosidad de la estructura resultante. La mezcla se removió y se comprimió con un medio adecuado cualquiera tal como una prensa automática a una presión adecuada para efectuar la sinterización de las partículas de zinc. El calor liberado por la reacción exotérmica y la aplicación de presión dieron como resultado una estructura sinterizada. La densificación a aproximadamente 1400 kgs/cm² aceleró la reacción exotérmica, que formó un producto compacto sinterizado que era estructuralmente sano. El cloruro amónico en exceso y los productos de corrosión resultantes se eliminaron por sublimación a una temperatura de aproximadamente 140°C. Se encontró que la estructura de zinc estaba amalgamada y era porosa.

25

EJEMPLO 9

Se añadió aproximadamente 2% en peso de cloruro mercuríco a una muestra de polvo de zinc desengrasada de 99,99% de pureza de 100 micras que tenía una película

25.5.68

28 MAR



de impureza de óxido. Los compuestos químicos se mezclaron y densificaron en matrices a aproximadamente 1050 kgs/cm². Las muestras de masa cruda se trataron calentándolas en bolsas de papel ignífugo a 300°C durante un periodo de 1 a 2 horas. Después de completarse el tratamiento por calor, los productos compactos se lavaron con una mezcla de acetona-agua y se secaron. Las estructuras de zinc amalgamado resultantes eran porosas, estructuralmente sanas, estables al agua y tenían una porosidad de aproximadamente 40%.

EJEMPLO 10

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 9, usando una presión de densificación de aproximadamente 1400 kgs/cm². El producto resultante era estructuralmente sano y tenía una porosidad de aproximadamente 10%.

EJEMPLO 11

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 9 usando una presión de densificación de aproximadamente 70 kgs/cm². El producto resultante era estructuralmente sano y tenía una porosidad de aproximadamente 85%.

El presente invento no se entiende limitado a lo aquí explicado, y pueden hacerse cambios y modificaciones en lo descrito por los expertos en la técnica sin salirse del espíritu y alcance de los nuevos conceptos de este invento. Se considera que tales variaciones y modificaciones están dentro del marco y alcance de este invento y de las reivindicaciones anejas.

La presente solicitud, que corresponde a la



25

presentada en Estados Unidos de América, con fecha 17 de marzo de 1.967, bajo el número 624.034, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

15

20

25

1.- Un procedimiento para fabricar estructuras porosas sinterizadas de zinc amalgamado a partir de polvo de zinc que tiene una película de impureza de óxido, que comprende las operaciones de: seleccionar un agente de sinterización del grupo consistente en los haluros de amonio y aluminio, clorhidrato de hidrazina y oxalato ácido de amonio, mezclar de 10 a 60% en peso de dicho agente de sinterización con partículas de zinc que tienen una película de impureza de óxido y cloruro mercurico, iniciar una reacción química entre dicho agente de sinterización y dicha película de óxido de zinc de dichas partículas de metal, limpiando dicha reacción química dichas partículas de zinc in situ y liberando calor suficiente para sinterizar dicho producto compacto para formar una estructura de zinc porosa, hacer reaccionar dicho cloruro mercurico con dichas partículas de zinc limpias para formar zinc amalgamado y eliminar los productos de reacción resultantes, el exceso de dicho agente de sinterización y el exceso de di

25.5.68



cho cloruro mercurico para impedir una nueva sinteriza-
ción de dicho producto compacto sinterizado, obteniéndose
se una estructura de zinc amalgamado, sinterizada y poro-
sa.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el cual dicha estructura de zinc amalgamado sinteriza-
da y porosa tiene una porosidad de aproximadamente 10-85%.

10 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el cual dicho calor liberado durante dicha reacción
química es de aproximadamente 10-50 kcal/mol.

4.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el cual el tamaño de partícula de dicho polvo de
zinc que tiene una película de impureza de óxido es de
aproximadamente 30 a 850 micras.

15 5.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el cual dicha presión de densificación es de apro-
ximadamente 70-1400 kgs/cm².

20 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el cual dicha película de impureza de óxido de dicho
polvo de zinc es aproximadamente de 0,01 a 1% en peso
de dicho polvo.

25 7.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el cual dichos productos de reacción, dicho exce-
so de dicho agente de sinterización y dicho exceso de di-
cho cloruro mercurico son eliminados por sublimación a
una temperatura no mayor de 1/3 de la temperatura de sin-
terización de dicho zinc amalgamado.

30 8.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el cual dicho exceso de dicho agente de sinteri-
zación y dicho exceso de dicho cloruro mercurico y di-



chos productos de reacción resultantes son eliminados por lixiviación en un disolvente orgánico-agua,

5 9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicha mezcla removida incluye de 40-80% en peso de dichas partículas de zinc que tienen una película de impureza de óxido y de 1 a 10% en peso de cloruro mercuríco.

10 10.- Un procedimiento para fabricar estructuras porosas sinterizadas de zinc amalgamado a partir de polvo de zinc que tiene una película de impureza de óxido, que comprende las operaciones de seleccionar un agente de sinterización de un grupo de agentes de sinterización que liberan de 10-50 kcal/mol cuando sufren reacción exotérmica con partículas de zinc que tienen una película de impureza de óxido, mezclar dicho agente de sinterización, partículas de zinc que tienen una película de impureza de óxido y cloruro mercuríco, iniciándose así dicha reacción exotérmica entre dicho agente de sinterización y dicha película de óxido que se encuentra en la superficie de dichas partículas de zinc, densificar dicha mezcla removida para formar un producto compacto, acelerando dicha presión dicha reacción exotérmica entre dicho agente de sinterización y dicha película de óxido de zinc de dichas partículas de zinc, limpiando dicha reacción exotérmica dichas partículas de zinc in situ y liberando calor suficiente para sinterizar dicho producto compacto para formar una estructura de zinc porosa, reaccionando dicho cloruro mercuríco con dichas partículas de zinc limpias para formar zinc amalgamado y eliminar los productos de reacción resultantes, el exceso de dicho agente de sinterización y

30 25.5.68

30 ABR



el exceso de dicho cloruro mercúrico para impedir una nueva sinterización de dicho producto compacto sinterizado, obteniéndose una estructura de zinc amalgamado, sinterizada y porosa.

- 5 11.- Un procedimiento para fabricar estructuras porosas sinterizadas de zinc amalgamado a partir de polvo de zinc que tiene una película de impureza de óxido, teniendo las estructuras una porosidad de 10-85%, que comprende las operaciones de seleccionar un agente de sinterización del grupo consistente en los haluros de amonio y aluminio, clorhidrato de hidrazina y oxalato ácido
- 10 de amonio, mezclar aproximadamente 10-60% en peso de dicho agente de sinterización con aproximadamente 80-40% en peso de partículas de zinc que tienen una película de impureza de óxido y un tamaño de partícula de aproximada-
- 15 mente 850 micras o menos, y aproximadamente de 1 a 10% en peso de cloruro mercúrico, iniciando de este modo una reacción química entre dicho agente de sinterización y dicha película de óxido que se encuentra en la superficie
- 20 de dichas partículas de zinc, densificar dicha mezcla removida a una presión de aproximadamente 70-1400 kgs/cm² para formar un producto compacto, acelerando dicha presión dicha reacción química entre dicho agente de sinterización y dicha película de óxido de zinc o dichas partículas de zinc, limpiando dicha reacción química dichas
- 25 partículas de zinc in situ y liberando calor suficiente para sinterizar dicho producto compacto para formar una estructura de zinc porosa, reaccionando dicho cloruro mercúrico con dichas partículas de zinc limpias para formar
- 30 zinc amalgamado y eliminar los productos de reacción re-



sultantes, el exceso de dicho agente de sinterización y el exceso de dicho cloruro mercúrico para impedir la nueva sinterización de dicho producto compacto sinterizado, obteniéndose una estructura de zinc amalgamado sinterizada y porosa que tiene una porosidad de aproximadamente 10-85%.

5
10
15
20
25
30

12.- Un procedimiento para fabricar estructuras porosas sinterizadas de zinc amalgamado a partir de polvos de zinc que tiene una película de impureza de óxido, que comprende las operaciones de mezclar un porcentaje predeterminado en peso de cloruro mercúrico con partículas de zinc que tienen una película de impureza de óxido en ellas, densificar dicha mezcla removida para formar un producto compacto, calentar dicho producto compacto a una temperatura superior al punto de fusión de dicho cloruro mercúrico durante un periodo de tiempo predeterminado, fundiéndose dicho cloruro mercúrico y sufriendo una reacción electroquímica con dichas partículas de zinc, eliminando así in situ dicha película de impureza de óxido de las mismas y exponiendo el zinc metálico y sinterizando dichas partículas de zinc limpias, reaccionando dicho cloruro mercúrico con dichas partículas de zinc limpias para formar zinc amalgamado y eliminar los productos de reacción resultantes y el exceso de dicho cloruro mercúrico de dicha estructura amalgamada, dejando una estructura de zinc amalgamado sinterizada y porosa.

13.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el cual dicha estructura de zinc amalgamado sinterizada y porosa tiene una porosidad de aproximadamente 10-85%.



30

14.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el cual el tamaño de partículas de dicho polvo de zinc que tiene una película de impureza de óxido es de aproximadamente 850 micras o menos.

5 15.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el cual dicha presión de densificación es de aproximadamente 70-1400 kgs/cm².

10 16.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el cual dicha película de impureza de óxido de dicho polvo de zinc es aproximadamente 0,01 a 1% en peso de dicho polvo.

15 17.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el cual dicho exceso de dicho cloruro mercúrico y dichos productos de reacción resultantes son eliminados por lixiviación en un disolvente orgánico y agua.

20 18.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el cual dicha mezcla removida incluye aproximadamente 98% en peso de dichas partículas de zinc que tienen una película de impureza de óxido y aproximadamente 2% en peso de cloruro mercúrico.

19.- Un procedimiento para fabricar estructuras porosas sinterizadas de zinc amalgamado.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

30 ABR 1969



Esta Memoria consta de veinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

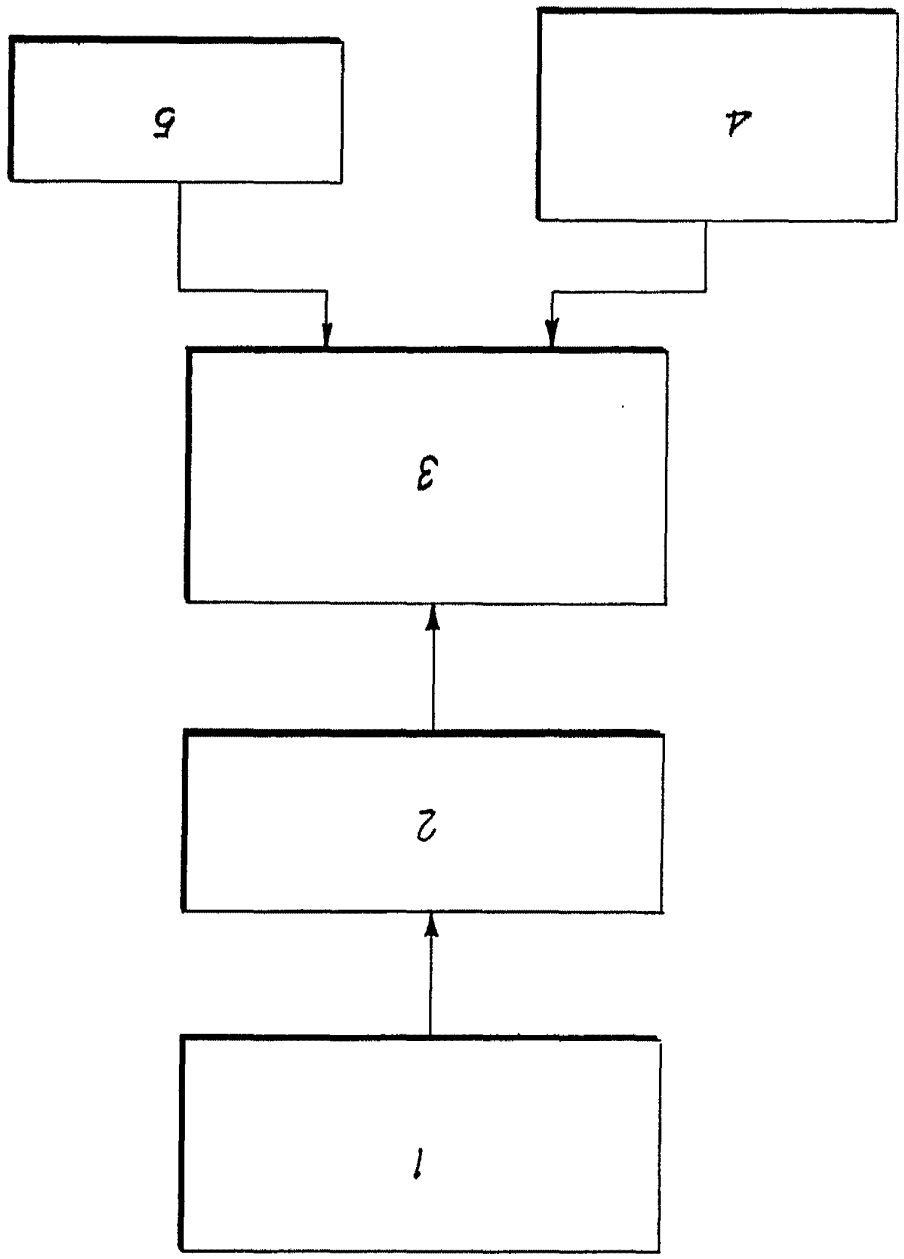
Madrid, 30 ABR. 1969

P.A.

Ariza

Handwritten signature

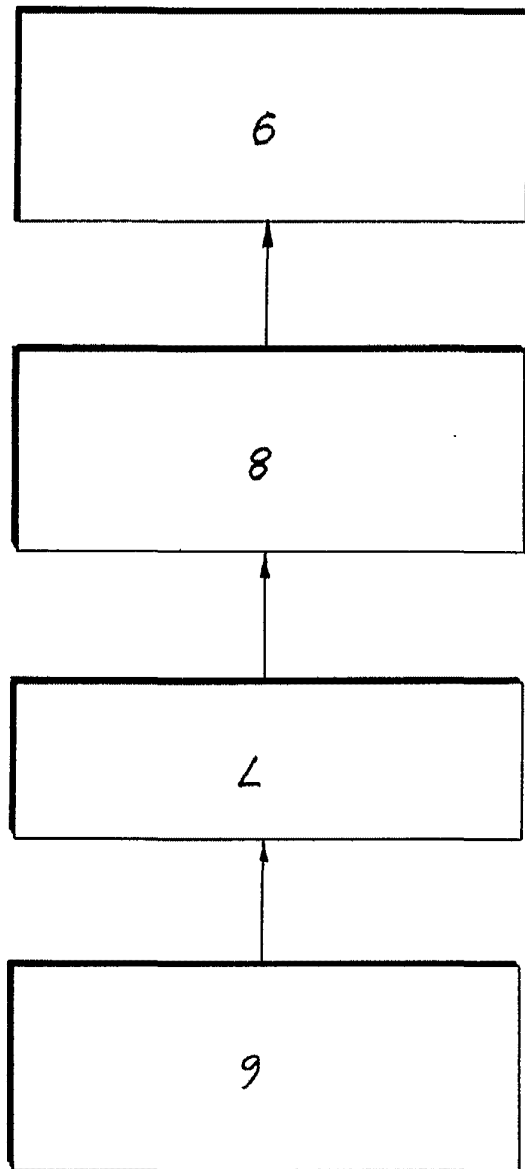
FILE 1



26

Handwritten signature

FIG. 2

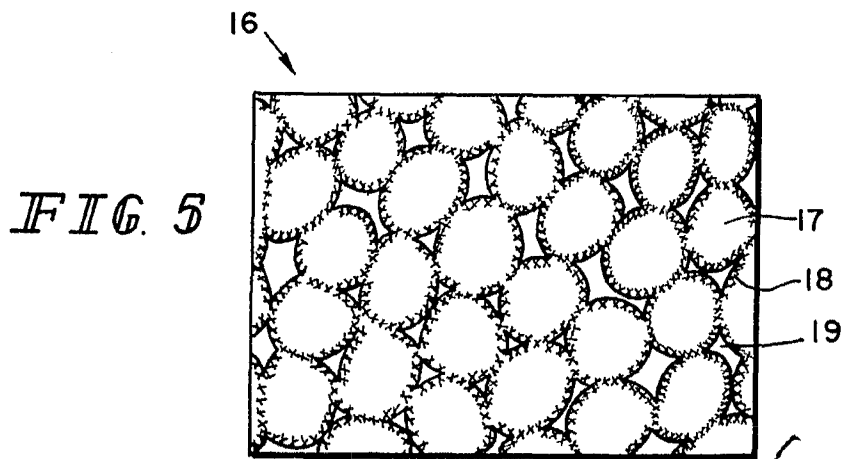
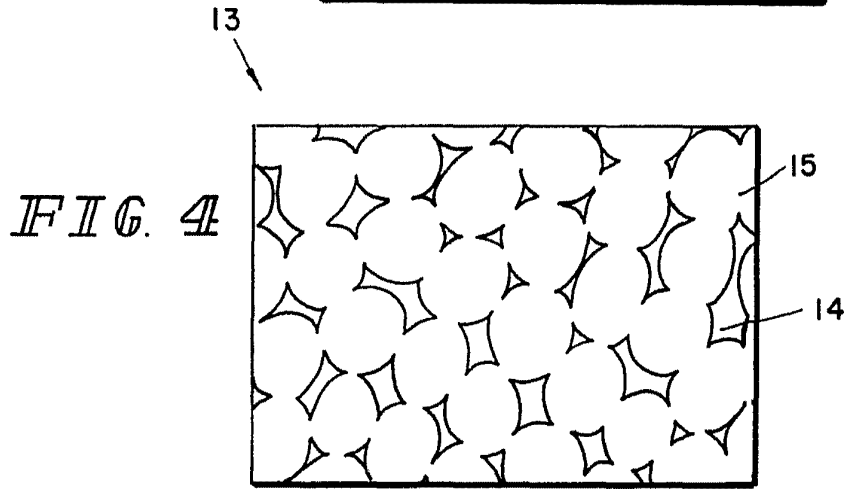
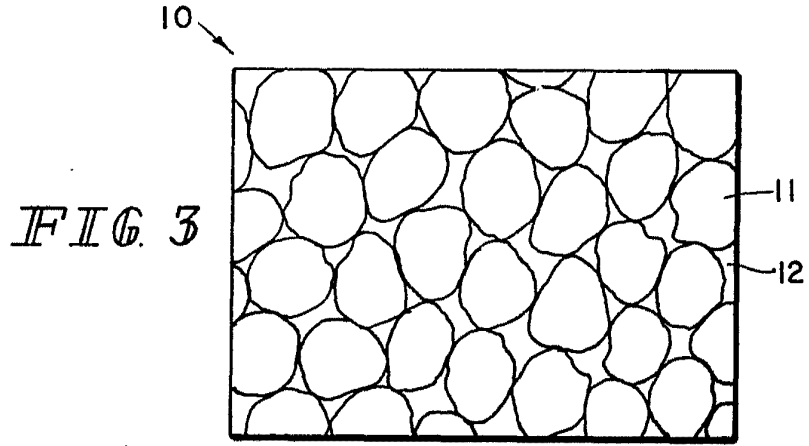


III/II

F. B. INVESTIGATION & POLICE

P-37932

11



Handwritten signature or initials.