



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-056064- -00000-0000

Fecha: 2012-04-03 15:50:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 16

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO **CÁTODO PARA PROCESOS ELECTROLÍTICOS**

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE **INDUSTRIE DE NORA S.P.A.**

DOMICILIO **MILAN, ITALIA**

74. APODERADO **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

22. BOGOTA, D.C., _____



No. 12-056064- -00000-0000

Fecha: 2012-04-03 15:50:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 16Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

AI

PATENTE DE INVENCION ☐MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐

Indicación que se solicita una patente.

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Descripción de la invención

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐Incompleta ☐PATENTE DE INVENCION PCT ☒MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒

Indicación que se solicita una PCT

☒

Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

☒

Dibujos de ser estos pertinentes

☒

Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☒Incompleta ☐DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita Diseño industrial

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐Incompleta ☐ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita un esquema de trazado

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica de un esquema de trazado

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐Incompleta ☐



Fecha: 2012-04-03 15:50:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 16

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo I



Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: INDUSTRIE DE NORA S.P.A.

Dirección: Via Bistolfi 35 I-20134 MILAN, ITALIA

Nacionalidad o domicilio: MILAN, ITALIA

Lugar de Constitución: MILAN, ITALIA

Teléfono:

E-mail:

Fax:

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual: _____

Número:

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

Dirección: Avda. Carrera 24 No. 37 - 31 Of. 202

BOGOTA D.C., COLOMBIA

Teléfono:

2444096

Fax: 2442496

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número: 19.270.955 T.P. 43.308 C.S.J.
BOGOTA

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre:

Dirección:

VER HOJA ANEXA

Nacionalidad o Domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2010/064964

Fecha: 07 -10-10

Publicacion Internacional No. WO2010/042484 A1

Fecha: 14 - 04 - 11

6

Título (54)

CÁTODO PARA PROCESOS ELECTROLÍTICOS

7

Clasificación internacional (51)

8

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI



NO



IT

08/10/2009

MI2009A001719

9

Comprobante de pago No.

Fecha:

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

INVENTORES

- 1) **ANTOZZI, Antonio Lorenzo**
Via Sant`Ambrogio, 20
I-23807 Merate, ITALIA
Nacionalidad: Italiana
- 2) **BRICHESE, Marianna**
Via della Sachetta,
3 I-30021 Caorle, ITALIA
Nacionalidad: Italiana
- 3) **CALDERARA, Alice**
Via della Vittoria
I-26020 Agnadello, ITALIA
Nacionalidad: Italiana

ANEXOS

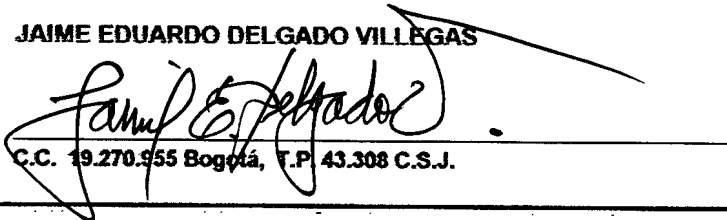
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☒ Arte final 12X12 cm.
- ☐ De ser el caso, información de otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas total o parcialmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional, Nuevas Reivindicaciones
- ☐ Otros: Informe de Búsqueda de Antecedentes Internacional junto con la traducción
- ☒ Publicación Internacional No. WO2010/04248 4 A1

FIGURA CARACTERISTICA

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

FIRMA:


C.C. 19.270.955 Bogotá, T.P. 43.308 C.S.J.

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION,
OBTENTION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

REITSTÖTTER KINZEBACH
Sternwartstr. 4
81679 München
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 28 October 2010 (28.10.2010)	
Applicant's or agent's file reference M/51235-PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2010/064964	International filing date (day/month/year) 07 October 2010 (07.10.2010)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 08 October 2009 (08.10.2009)
Applicant INDUSTRIE DE NORA S.P.A. et al	

The applicant is hereby notified of the date of receipt (or of obtaining by the International Bureau) of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to the date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis). This Form replaces any previously issued notification concerning submission, transmittal or obtaining of priority documents.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
08 October 2009 (08.10.2009)	MI2009A001719	IT	18 October 2010 (18.10.2010)

The letters "NR" denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis). Where the applicant has failed to either submit, request to prepare and transmit or obtain and transmit, or to request the International Bureau to obtain the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

An asterisk "*" next to a date of receipt, denotes a priority document submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a); the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b) or the request to the receiving Office or the International Bureau to obtain the priority document was made after the applicable time limit under Rule 17.1(b-bis)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Agnes Wittmann-Regis e-mail pt06.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 06
---	--

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (July 2010)

I/EM63VQB60

CÁTODO PARA PROCESOS ELECTROLÍTICOS

RESUMEN

La invención se relaciona a un cátodo para procesos electrolíticos, apto para la evolución de hidrógeno en un proceso de electrólisis cloro-álcali, constituido por un sustrato metálico provisto de un revestimiento catalítico hecho de dos capas que contienen paladio, tierras raras (tales como el praseodimio) y un componente noble seleccionado entre platino y rutenio. El contenido porcentual de tierras raras es inferior en la capa externa que en la interna.

CAMPO DE LA INVENCION

La invención es relativa a un electrodo para utilización en procesos electrolíticos y a un método para producirlo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La invención se refiere a un cátodo para procesos electrolíticos, en particular a un cátodo apto para evolución de hidrógeno en un proceso electrolítico industrial. A continuación, se hará referencia a la electrólisis cloro-álcali como proceso típico de electrólisis industrial con evolución catódica de hidrógeno, pero la invención no está limitada a una aplicación particular. En la industria de los procesos electrolíticos, la competitividad está asociada con distintos factores, el principal de los cuales es la reducción del consumo de energía, directamente relacionado con el voltaje operativo; esto justifica los muchos esfuerzos dirigidos a reducir los varios componentes que concurren a determinar este último, por ejemplo las caídas óhmicas, que dependen de parámetros de proceso tales como la temperatura, la concentración de electrolito y la distancia interelectródica, además de los sobrevoltajes anódico y catódico. Por este motivo, aunque algunos materiales químicamente resistentes y desprovistos de actividad catalítica – tales como por ejemplo los aceros al carbono – puedan emplearse como cátodos de evolución de hidrógeno en varios procesos electrolíticos, la utilización de electrodos activados con un revestimiento catalítico se ha vuelto más común con el propósito de reducir el sobrevoltaje catódico de hidrógeno. Unos buenos resultados pueden por lo tanto ser obtenidos utilizando substratos metálicos, por ejemplo hechos de níquel, cobre o acero, provistos de revestimientos catalíticos de óxido de rutenio o platino. Los ahorros de energía obtenibles a través del empleo de los cátodos activados en efecto pueden en algunos casos compensar los costos derivados de la utilización de catalizadores a base de metales preciosos. De todas maneras, la conveniencia económica en el uso de los cátodos activados depende básicamente de su tiempo de vida operativo: para poder compensar el costo de instalación de estructuras catódicas activadas en una celda cloro-álcali, por ejemplo, es necesario garantizar su funcionamiento por un periodo de tiempo no inferior a 2 o 3 años. Sin embargo, la gran mayoría de los revestimientos catalíticos a base de metales nobles está expuesta a sufrir graves averías en consecuencia de las inversiones de corriente ocasionales que se pueden típicamente producir en el caso de malfuncionamiento de las plantas industriales: el pasaje de corriente anódica, aunque por un tiempo limitado, causa un desplazamiento del potencial a valores muy elevados, que en cierta medida lleva a la disolución del platino o del óxido de rutenio. Una solución parcial de este problema fue propuesta en la solicitud internacional de patente WO 2008/043766, aquí incorporada en su totalidad, que describe un cátodo obtenido sobre un substrato de níquel provisto de un revestimiento constituido por dos zonas distintas, una de las cuales comprende paladio y opcionalmente plata, en función protectora especialmente hacia los fenómenos de inversión de corriente, y una zona de activación que comprende platino y/o rutenio, preferiblemente mezclados con una pequeña cantidad de rodio, en función de catalizador para la evolución catódica de hidrógeno. El aumento de la tolerancia a los fenómenos de inversión de corriente se puede presumiblemente atribuir al papel del paladio, que tiende a formar hidruros durante el funcionamiento catódico normal; durante las inversiones, los hidruros podrían ionizarse, impidiendo al potencial de electrodo desplazarse hasta niveles peligrosos. Aunque la invención descrita en WO 2008/043766 se haya demostrado útil para prolongar el tiempo de vida de los cátodos activados en procesos electrolíticos, se obtuvieron prestaciones adecuadas sólo con aquellas formulaciones que contienen una cantidad significativa de rodio; en

7

consideración del precio muy elevado del rodio y de la disponibilidad limitada de este metal, esta resulta ser una fuerte limitación del campo de utilización de este tipo de revestimientos.

Se evidencia por lo tanto la necesidad de una nueva composición catódica para procesos electrolíticos industriales, en particular para procesos electrolíticos industriales con evolución catódica de hidrógeno, caracterizada por tener una actividad catalítica más elevada y una duración y tolerancia a las inversiones accidentales de corriente equivalente o superior en las normales condiciones operativas con respecto a las formulaciones de la técnica anterior.

SUMARIO DE LA INVENCION

Varios aspectos de la presente invención están presentados en las reivindicaciones adjuntas.

En una forma de realización, un cátodo para procesos electrolíticos está constituido por un sustrato metálico, por ejemplo de níquel, cobre o acero al carbono, provisto de un revestimiento catalítico que comprende al menos dos capas, ambas conteniendo paladio, tierras raras y al menos un componente seleccionado entre platino y rutenio, en donde el contenido porcentual de tierras raras es superior en la capa interna – indicativamente superior a 45% en peso – e inferior en la capa externa, indicativamente entre 10 y 45% en peso. En una forma de realización, el contenido porcentual de tierras raras está comprendido entre 45 y 55% en peso en la capa catalítica interna y entre 30 y 40% en peso en la capa catalítica externa. En la presente descripción y en las reivindicaciones de la presente solicitud, el contenido porcentual en peso de los varios elementos es referido a los metales, excepto cuando especificado de otra forma. Los elementos indicados pueden estar presentes como tales o en forma de óxidos u otros compuestos, por ejemplo el platino y el rutenio pueden estar presente en forma de metales o de óxidos, las tierras raras prevalentemente como óxidos, el paladio prevalentemente como óxido al producir el electrodo y prevalentemente como metal en condiciones operativas bajo evolución de hidrógeno. Los inventores han sorprendentemente observado que la cantidad de tierras raras al interior de la capa catalítica explica más eficazmente su acción protectora hacia el componente noble cuando se establezca un cierto gradiente de composición, en particular cuando el contenido de tierras raras sea inferior en la capa más externa. Sin querer limitar al alcance de la invención a una teoría particular, se puede suponer que la cantidad reducida de tierras raras en la capa externa vuelve los sitios catalíticos de platino o rutenio más accesibles al electrolito, por otro lado sin alterar significativamente la estructura global del revestimiento. En una forma de realización, las tierras raras comprenden el praseodimio, aunque los inventores hayan constatado como otros elementos del mismo grupo, por ejemplo cerio y lantano, sean aptos para explicar una acción análoga con resultados similares. En una forma de realización, el revestimiento catalítico tiene un contenido nulo de rodio; la formulación del revestimiento catalítico con un contenido reducido de tierras raras en la capa más externa está caracterizada por un sobrevoltaje catódico de evolución de hidrógeno extremadamente reducido: de tal manera, el empleo de rodio como catalizador se vuelve innecesario. Esto puede tener la ventaja de reducir en medida considerable el costo de producción del electrodo, dada la tendencia del precio del rodio a permanecer constantemente más alto que los del platino y del rutenio. En una forma de realización, la razón ponderal entre paladio y componente noble está comprendida entre 0.5 y 2 referida a los metales; esto puede tener la ventaja de proporcionar una actividad catalítica adecuada combinada con una protección apropiada del catalizador de fenómenos accidentales de inversión de corriente. En una forma de realización, el contenido de paladio en dicha formulación puede ser parcializado con plata, por ejemplo con una razón molar Ag/Pd entre 0.15 y 0.25. Esto puede tener la ventaja de

mejorar la capacidad del paladio de absorber hidrógeno durante el funcionamiento y de oxidar el hidrógeno absorbido durante las inversiones accidentales de corriente.

En una forma de realización, el electrodo antes descrito es obtenido por pirólisis oxidativa de soluciones precursoras, o sea por descomposición térmica de al menos dos soluciones aplicadas en secuencia; ambas soluciones comprenden sales u otros compuestos solubles de paladio, de una tierra rara tal como el praseodimio y de al menos un componente noble tal como platino o rutenio, bajo la condición que la solución aplicada por última, dirigida a la formación de la capa catalítica más externa, tenga un contenido porcentual de tierras raras inferior a aquél de la solución aplicada por primera. En una forma de realización, las sales contenidas en las soluciones precursoras son nitratos y su descomposición térmica es efectuada a una temperatura de 430-500°C en presencia de aire.

Algunos de los resultados más significativos obtenidos por los inventores están presentados en los ejemplos a continuación, que no se entenderán como una limitación del alcance de la invención.

EJEMPLO 1

Una malla de níquel 200 de dimensiones 100 mm x 100 mm x 0.89 mm fue sometida a un tratamiento de granallado con corindón y luego decapada en HCl hirviendo al 20% por 5 minutos. La malla fue entonces pincelada con 5 manos de una solución acuosa de Pt (II) diamino dinitrato (30 g/l), Pr (III) nitrato (50 g/l) y Pd (II) nitrato (20 g/l) acidificada con ácido nítrico, con ejecución de un tratamiento térmico de 15 minutos a 450°C después de cada mano hasta obtener la deposición de 1.90 g/m² de Pt, 1.24 g/m² de Pd y 3.17 g/m² de Pr (formación de la capa catalítica interna). Sobre la capa catalítica así obtenida, se aplicaron 4 manos de una segunda solución que contenía Pt (II) diamino dinitrato (30 g/l), Pr (III) nitrato (27 g/l) y Pd (II) nitrato (20 g/l) acidificada con ácido nítrico, con ejecución de un tratamiento térmico de 15 minutos a 450°C después de cada mano hasta obtener la deposición de 1.77 g/m² de Pt, 1.18 g/m² de Pd y 1.59 g/m² de Pr (formación de la capa catalítica externa).

La muestra fue sometida a un ensayo de funcionamiento, en el cual mostró un potencial catódico medio inicial corregido por la caída óhmica de -924 mV/NHE a 3 kA/m² bajo evolución de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90°C, lo que corresponde a una excelente actividad catalítica.

La misma muestra fue sucesivamente sometida a una voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0.5 V/NHE a una velocidad de barrido de 10 mV/s; la variación media del potencial catódico después de 25 ciclos resultó de 15 mV, lo que corresponde a una excelente tolerancia a las inversiones de corriente.

EJEMPLO 2

Una malla de níquel 200 de dimensiones 100 mm x 100 mm x 0.89 mm fue sometida a un tratamiento de granallado con corindón y luego decapada en HCl hirviendo al 20% por 5 minutos. La malla fue entonces pincelada con 3 manos de una solución acuosa de Pt (II) diamino dinitrato (30 g/l), Pr (III) nitrato (50 g/l) y Pd (II) nitrato (20 g/l) acidificada con ácido nítrico, con ejecución de un tratamiento térmico de 15 minutos a 460°C después de cada mano hasta obtener la deposición de 1.14 g/m² de Pt, 0.76 g/m² de Pd y 1.90 g/m² de Pr (formación de la capa catalítica interna). Sobre la capa catalítica así obtenida, se aplicaron 6 manos de una segunda solución que contenía Pt (II) diamino dinitrato (23.4 g/l), Pr (III) nitrato (27 g/l) y Pd (II) nitrato (20 g/l) acidificada con ácido nítrico, con ejecución de un tratamiento térmico de 15 minutos a 460°C después de cada mano hasta obtener la deposición de 1.74 g/m² de Pt, 1.49 g/m² de Pd y 2.01 g/m² de Pr (formación de la capa catalítica externa).

La muestra fue sometida a un ensayo de funcionamiento, en el cual mostró un potencial catódico medio inicial corregido por la caída óhmica de -926 mV/NHE a 3 kA/m² bajo evolución de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90°C, lo que corresponde a una excelente actividad catalítica.

La misma muestra fue sucesivamente sometida a una voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0.5 V/NHE a una velocidad de barrido de 10 mV/s; la variación media del potencial catódico después de 25 ciclos resultó de 28 mV, lo que corresponde a una tolerancia todavía aceptable a las inversiones de corriente, aunque un poco menor que la del electrodo del ejemplo 1; esto fue atribuido al hecho que el contenido porcentual de tierras raras en la capa catalítica interna (65%) es un poco más elevado que el valor sucesivamente identificado como óptimo (45-55%).

EJEMPLO 3

Una malla de níquel 200 de dimensiones 100 mm x 100 mm x 0.89 mm fue sometida a un tratamiento de granallado con corindón y luego decapada en HCl hirviendo al 20% por 5 minutos. La malla fue entonces pincelada con 5 manos de una solución acuosa de Ru (III) nitrosilnitrato (30 g/l), Pr (III) nitrato (50 g/l), Pd (II) nitrato (16 g/l) y AgNO₃ (4 g/l) acidificada con ácido nítrico, con ejecución de un tratamiento térmico de 15 minutos a 430°C después de cada mano hasta obtener la deposición de 1.90 g/m² de Ru, 1.01 g/m² de Pd, 0.25 g/m² de Ag y 3.17 g/m² de Pr (formación de la capa catalítica interna). Sobre la capa catalítica así obtenida, se aplicaron 6 manos de una segunda solución que contenía Ru (III) nitrosilnitrato (30 g/l), Pr (III) nitrato (27 g/l), Pd (II) nitrato (16 g/l) y AgNO₃ (4 g/l) acidificada con ácido nítrico, con ejecución de un tratamiento térmico de 15 minutos a 430°C después de cada mano hasta obtener la deposición de 2.28 g/m² de Ru, 1.22 g/m² de Pd, 0.30 g/m² de Ag y 2.05 g/m² de Pr (formación de la capa catalítica externa).

La muestra fue sometida a un ensayo de funcionamiento, en el cual mostró un potencial catódico medio inicial corregido por la caída óhmica de -925 mV/NHE a 3 kA/m² bajo evolución de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90°C, lo que corresponde a una excelente actividad catalítica.

La misma muestra fue sucesivamente sometida a una voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0.5 V/NHE a una velocidad de barrido de 10 mV/s; la variación media del potencial catódico después de 25 ciclos resultó de 12 mV, lo que corresponde a una excelente tolerancia a las inversiones de corriente.

EJEMPLO 4

Una malla de níquel 200 de dimensiones 100 mm x 100 mm x 0.89 mm fue sometida a un tratamiento de granallado con corindón y luego decapada en HCl hirviendo al 20% por 5 minutos. La malla fue entonces pincelada con 5 manos de una solución acuosa de Pt (II) diamino dinitrato (30 g/l), La (III) nitrato (50 g/l) y Pd (II) nitrato (20 g/l) acidificada con ácido nítrico, con ejecución de un tratamiento térmico de 15 minutos a 450°C después de cada mano hasta obtener la deposición de 1.90 g/m² de Pt, 1.24 g/m² de Pd y 3.17 g/m² de La (formación de la capa catalítica interna). Sobre la capa catalítica así obtenida, se aplicaron 3 manos de una segunda solución que contenía Pt (II) diamino dinitrato (30 g/l), La (III) nitrato (32 g/l) y Pd (II) nitrato (20 g/l) acidificada con ácido nítrico, con ejecución de un tratamiento térmico de 15 minutos a 450°C después de cada mano hasta obtener la deposición de 1.14 g/m² de Pt, 0.76 g/m² de Pd y 1.22 g/m² de La (formación de la capa catalítica externa).

La muestra fue sometida a un ensayo de funcionamiento, en el cual mostró un potencial catódico medio inicial corregido por la caída óhmica de -928 mV/NHE a 3 kA/m² bajo

6

evolución de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90°C, lo que corresponde a una excelente actividad catalítica.

La misma muestra fue sucesivamente sometida a una voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0.5 V/NHE a una velocidad de barrido de 10 mV/s; la variación media del potencial catódico después de 25 ciclos resultó de 22 mV, lo que corresponde a una excelente tolerancia a las inversiones de corriente.

CONTRAEJEMPLO 1

Una malla de níquel 200 de dimensiones 100 mm x 100 mm x 0.89 mm fue sometida a un tratamiento de granallado con corindón y luego decapada en HCl hirviendo al 20% por 5 minutos. La malla fue entonces pincelada con 7 manos de una solución acuosa de Pt (II) diamino dinitrato (30 g/l), Pr (III) nitrato (50 g/l), Rh (III) cloruro (4 g/l) y Pd (II) nitrato (20 g/l) acidificada con ácido nítrico, con ejecución de un tratamiento térmico de 15 minutos a 450°C después de cada mano hasta obtener la deposición de 2.66 g/m² de Pt, 1.77 g/m² de Pd, 0.44 g/m² de Rh y 4.43 g/m² de Pr (formación de una capa catalítica de acuerdo con WO 2008/043766).

La muestra fue sometida a un ensayo de funcionamiento, en el cual mostró un potencial catódico medio inicial corregido por la caída óhmica de -930 mV/NHE a 3 kA/m² bajo evolución de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90°C, lo que corresponde a una buena actividad catalítica, aunque inferior con respecto a aquella de los ejemplos anteriores a pesar de la presencia de rodio.

La misma muestra fue sucesivamente sometida a una voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0.5 V/NHE a una velocidad de barrido de 10 mV/s; la variación media del potencial catódico después de 25 ciclos resultó de 13 mV, lo que corresponde a una excelente tolerancia a las inversiones de corriente.

CONTRAEJEMPLO 2

Una malla de níquel 200 de dimensiones 100 mm x 100 mm x 0.89 mm fue sometida a un tratamiento de granallado con corindón y luego decapada en HCl hirviendo al 20% por 5 minutos. La malla fue entonces pincelada con 7 manos de una solución acuosa de Pt (II) diamino dinitrato (30 g/l), Pr (III) nitrato (50 g/l) y Pd (II) nitrato (20 g/l) acidificada con ácido nítrico, con ejecución de un tratamiento térmico de 15 minutos a 460°C después de cada mano hasta obtener la deposición de 2.80 g/m² de Pt, 1.84 g/m² de Pd y 4.70 g/m² de Pr (formación de la capa catalítica).

La muestra fue sometida a un ensayo de funcionamiento, en el cual mostró un potencial catódico medio inicial corregido por la caída óhmica de -936 mV/NHE a 3 kA/m² bajo evolución de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90°C, lo que corresponde a una discreta actividad catalítica, inferior a la del Contraejemplo 1 posiblemente debido a la ausencia de rodio en la formulación catalítica.

La misma muestra fue sucesivamente sometida a una voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0.5 V/NHE a una velocidad de barrido de 10 mV/s; la variación media del potencial catódico después de 25 ciclos resultó de 80 mV, lo que corresponde a una escasa tolerancia a las inversiones de corriente.

CONTRAEJEMPLO 3

Una malla de níquel 200 de dimensiones 100 mm x 100 mm x 0.89 mm fue sometida a un tratamiento de granallado con corindón y luego decapada en HCl hirviendo al 20% por 5 minutos. La malla fue entonces pincelada con 6 manos de una solución acuosa de Pt (II) diamino dinitrato (30 g/l), Pr (III) nitrato (28 g/l) y Pd (II) nitrato (20 g/l) acidificada con ácido nítrico, con ejecución de un tratamiento térmico de 15 minutos a 480°C después de

11

cada mano hasta obtener la deposición de 2.36 g/m² de Pt, 1.57 g/m² de Pd y 2.20 g/m² de Pr (formación de la capa catalítica).

La muestra fue sometida a un ensayo de funcionamiento, en el cual mostró un potencial catódico medio inicial corregido por la caída óhmica de -937 mV/NHE a 3 kA/m² bajo evolución de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90°C, lo que corresponde a una discreta actividad catalítica, análogamente al Contraejemplo 2.

La misma muestra fue sucesivamente sometida a una voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0.5 V/NHE a una velocidad de barrido de 10 mV/s; la variación media del potencial catódico después de 25 ciclos resultó de 34 mV, que corresponde a una tolerancia superior a las inversiones de corriente que la del Contraejemplo 2, posiblemente debido a la diferente relación entre metal noble y tierra rara en la activación, pero todavía no satisfactoria.

La descripción anterior no se entenderá como limitativa de la invención, que puede ser practicada según diferentes formas de realización sin alejarse de sus objetivos, y cuyo alcance está unívocamente definido por las reivindicaciones anexas.

En la descripción y en las reivindicaciones de la presente solicitud, la palabra "comprender" y sus variaciones tal como "comprende" y "comprendido" no tienen el objetivo de excluir la presencia de otros elementos o componentes accesorios.

REIVINDICACIONES

1. Cátodo para procesos electrolíticos constituido por un sustrato metálico provisto de un revestimiento catalítico de capas múltiples, el revestimiento comprendiendo al menos una capa catalítica interna y una capa catalítica externa, ambas capas catalíticas interna y externa conteniendo paladio, al menos una tierra rara y al menos un componente noble seleccionado entre platino y rutenio, en donde dicha capa catalítica externa tiene un contenido de tierras raras entre 10 y 45% en peso y dicha capa catalítica interna tiene un contenido de tierras raras superior al de dicha capa catalítica externa.
2. El cátodo según la reivindicación 1 caracterizado porque dicha capa catalítica externa tiene un contenido de tierras raras entre 30 y 40% en peso y dicha capa catalítica interna tiene un contenido de tierras raras entre 45 y 55% en peso.
3. El cátodo según la reivindicación 1 o 2 caracterizado porque dicha al menos una tierra rara es el praseodimio.
4. El cátodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque dicho revestimiento catalítico está exento de rodio.
5. El cátodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque dicho revestimiento catalítico contiene plata.
6. El cátodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la relación ponderal entre la suma de paladio y plata y dicho componente noble está comprendida entre 0.5 y 2 referida a los metales.
7. Método para la producción de un cátodo según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4 que comprende la descomposición térmica en manos múltiples de una primera solución precursora que contiene al menos una sal de Pd, al menos una sal de Pr y al menos una sal de un metal noble seleccionado entre Pt y Ru, seguida por la descomposición térmica en manos múltiples de una segunda solución precursora que contiene al menos una sal de Pd, al menos una sal de Pr y al menos una sal de un metal noble seleccionado entre Pt y Ru, en donde dicha segunda solución precursora tiene un contenido porcentual de Pr con respecto a la suma global de los metales inferior al contenido porcentual de Pr en dicha primera solución precursora.
8. El método según la reivindicación 7 caracterizado porque dichas sales de Pd, Pr, Pt y Ru son nitratos y dicha descomposición térmica es efectuada a una temperatura entre 430 y 500°C.
9. Celda para electrólisis de una salmuera de cloruro alcalino que comprende al menos un cátodo según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6.

13

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO					
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES					
TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS					
PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐					
(21) N° de solicitud:			(22) Fecha de solicitud:		
(51) Clasificación Internacional :					
(71)Solicitante (s) INDUSTRIE DE NORA S.P.A.					
(72) Inventor(es) ANTOZZI, Antonio Lorenzo; BRICHESE, Marianna; CALDERARA, Alice					
(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS					
(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33) País
		MI2009A001719		08/10/2009	IT
(85) Fecha inicio fase nacional: 08/05/2012				(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT				Fecha: 14 - 04 - 11 Fecha (dd/mm/aa)	
Fecha de presentación de la solicitud: 07 -10-10				N° publicación: WO2010/042484 A1	
No. de solicitud PCT/EP2010/084964					
(54) Título: CÁTODO PARA PROCESOS ELECTROLITICOS					

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:				
(51) Clasificación Internacional :						
(71) Solicitante(s) INDUSTRIE DE NORA S.P.A.						
(72) Inventor(es): ANTOZZI, Antonio Lorenzo; BRICHESE, Marianna; CALDERARA, Alice						
(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS						
Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		M12009A001719		08/10/2009		IT
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 08/05/2012				(87) Publicación internacional:		
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT				Fecha: 14 - 04 - 11		
Fecha de presentación de la solicitud: 07 -10-10				No. Publicación: WO2010/042484 A1		
No. de solicitud PCT/EP2010/064964						
(54) Título: CÁTODO PARA PROCESOS ELECTROLÍTICOS						

(57) Resumen: Cátodo para procesos electrolíticos constituido por un sustrato metálico provisto de un revestimiento catalítico de capas múltiples, el revestimiento comprendiendo al menos una capa catalítica interna y una capa catalítica externa, ambas capas catalíticas interna y externa conteniendo paladio, al menos una tierra rara y al menos un componente noble seleccionado entre platino y rutenio, en donde dicha capa catalítica externa tiene un contenido de tierras raras entre 10 y 45% en peso y dicha capa catalítica interna tiene un contenido de tierras raras superior al de dicha capa catalítica externa.

CONTINUA AL RESPALDO

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN PCT	
(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) No. Prioridad (32) Fecha (33) País MI2009A001719 08/10/2009 IT		(51) Int Cl: (71) Solicitante(s) INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (72) Inventor(es) ANTOZZI, Antonio Lorenzo; BRICHESE, Marianna; CALDERARA, Alice (74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 08/05/2012 Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 07 -10-10 No. de solicitud PCT/EP2010/064964		(87) Publicación Internacional Fecha (dd/mm/aa) 14 - 04 - 11 N° publicación: WO2010/042484 A1	
(54) Título: CÁTODO PARA PROCESOS ELECTROLÍTICOS			

Resumen:

Cátodo para procesos electrolíticos constituido por un sustrato metálico provisto de un revestimiento catalítico de capas múltiples, el revestimiento comprendiendo al menos una capa catalítica interna y una capa catalítica externa, ambas capas catalíticas interna y externa conteniendo paladio, al menos una tierra rara y al menos un componente noble seleccionado entre platino y rutenio, en donde dicha capa catalítica externa tiene un contenido de tierras raras entre 10 y 45% en peso y dicha capa catalítica interna tiene un contenido de tierras raras superior al de dicha capa catalítica externa.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 0031477
		Bogotá D.C., Marzo 29 de 2012 - 13:57:24

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA					NI 800.020.909
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	455954796	29/03/2012	3.070.000.00

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
				\$590.000.00
			=====	

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

*Este recibo debe ser utilizado
únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Lt
Pc1 / E P2010 / 0649641*

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-056064- -00000-0000
Fecha: 2012-04-03 15:50:25 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 16