



No. 12-142185- -00000-0000

Fecha: 2012-08-22 15:31:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 27



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO ***ELECTRODO PARA PROCESOS ELECTROQUÍMICOS Y
PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL MISMO***

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

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

DOMICILIO ***MILAN. ITALIA***

74. APODERADO ***JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS***

22. BOGOTA, D.C., _____

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 12-142185- 00000-0000 Fecha: 2012-08-22 15:31:16 Tra. 11 PATENTEIYII Act. 411 PRESENTACION Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Eve: 378 FASENACIONALI Folios: 27
--	--

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/EP2011/052542	Fecha 21/02/2011
Publicación Internacional No.		WO 2011/101477 A1	Fecha 25/08/2011
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
ELECTRODO PARA PROCESOS ELECTROQUÍMICOS Y PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL MISMO			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
1 INDUSTRIE DE NORA S.p.A.			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		Via Bistolfi 35 I-20134	
CIUDAD		MILAN	
DEPARTAMENTO/ESTADO		CORREO ELECTRÓNICO	
PAÍS DE RESIDENCIA		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
ITALIA		ITALIA	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. BRICHESE,		Marianna	IT
2. ANTOZZI,		Antonio Lorenzo	IT
3. CALDERARA,		Alice	IT
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD DIRECCIÓN
1. ITALIA			CAORLE Via della Sachetta, 3, I-30021
2. ITALIA			MERATE Via L. Sant’Ambrogio, 20, I-23807
3. ITALIA			AGNADELLO Via della Vittoria, 34, I-26020
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
DELGADO VILLEGAS		JAIME EDUARDO	C.C. 19.270.955 T.P. 43.308 C.S.J.
DIRECCIÓN		Avda. Carrera 24 No. 37 - 31 Of. 202	
CIUDAD		BOGOTA D.C.,	
PAÍS		COLOMBIA	
No. TELÉFONO		2444096	
CORREO ELECTRÓNICO		mde@mde.com	
No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL			
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO (32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. ITALIA		IT	MI2010A000268 22/02/2010
2.			
3.			
4.			

COLOMBIA

Px 23.512 CO JP 7

20106112

Not + Pp.

The Undersigned Juan Pedro Vallejo López citizen, adult and living in C/Alcalá, 35, 28014 Madrid, ES in my position of legal representative of the company **Industrie de Nora S.p.A.** with headquarters in **Via Bistolfi 35, I-20134 Milano, IT** which was initially incorporated at Italy, grant ample an sufficient power of attorney to: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS** and/or **CLEMENCIA DELGADO VILLEGAS**, attorneys, adults, residing in Bogotá (Colombia), so that on our behalf and representation, carry out in Colombia and in any other Countries all types of errands an especial procedures for the registration and renewal of all kinds of Product and Service trademarks, deposits of name and commercial logotype, industrial models and drawings, invention patents, utility models, Integrated circuits, name of domain, Copyrights, plant varieties, agricultural, veterinary and sanitary registries, capacity certificates, renewal, modification, transfer, assignment and expansions and to be responsible as general attorneys, for the supervision of all matters related to industrial and Intellectual property, being empowered to present and withdraw objections, to present appeals, to request testimonies, to receive documents, to pay legal fees, to approve exploitations, to agree on transactions on trademark agreements with third parties of legal entities, to abandon action, to substitute and to carry out all the necessary actions before any administrative authority of the aforementioned purposes' in the event that such procedures shall be transferred unto a judicial field, the legal representatives are authorized to act as plaintiff or defendant before the competent authorities, having an ample power to settle, to submit to arbitration, to waive, to present appeals and all other necessary special faculties.

For that purpose, I kindly request to grant ample powers to our attorneys, who shall be able to exercise the functions independently or collectively.

The present power of attorney revokes and cancels any other previous powers of attorney given by the Company in the territory of the Colombian Republic.

Sincerely,

ID Card No. issued in

Notarial Certificate:

The undersigned Notary Public certifies that the preceding signature reading Juan Pedro Vallejo López is authentic: that signer is legal representative of **Industrie de Nora S.p.A.** and that he is empowered to grant this power, and that said Company exists and is duly organized in accordance with the laws of Italy.

All the foregoing facts are known to the Notary due to his having examined the respective documents to wich he, the Notary, attests.

Granted and signed, at on

Notary Public.

This Power of Attorney should be authenticated with the filed Notarial certificate and legalized by Apostille or by the Colombian Consulate.

Atentamente se dirige a usted Juan Pedro Vallejo López mayor de edad y residente en C/Alcalá, 35, 28014 Madrid, ES para manifestarle que en mi condición de representante legal de la firma **Industrie de Nora S.p.A.** domiciliada en **Via Bistolfi 35, I-20134 Milano, IT** y constituida inicialmente en Italia, confiero poder general, amplio y suficiente a los Dres. **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**, y/o **CLEMENCIA DELGADO VILLEGAS**, Abogados, mayores y vecinos de Bogotá, D.C. (Colombia), para que en nuestro nombre y representación adelanten en Colombia y en otros países toda clase de diligencias y procedimientos especiales para el Registro y Renovación en su Despacho, de toda clase de Marcas de Producto y Servicio, Depósitos de Nombre y Enseña Comercial, Diseños Industriales y Patentes de Invención, Patentes modelo de Utilidad, Esquemas de Circuitos integrados, Nombres de dominio, Derechos de Autor, Variedades vegetales, registros agrícolas, veterinarios y sanitarios, certificados de capacidad, renovación, modificación, traspaso y ampliación de los mismos y atiendan como Apoderados generales todo asunto referente a la Propiedad Industrial e intelectual, quedando facultados para presentar y retirar Oposiciones, interponer recursos, solicitar testimonios, recibir documentos, cancelar costos legales, probar explotaciones, aceptar transacciones, llegar a acuerdos marcarios con terceras personas o entidades jurídicas, desistir, sustituir y hacer cuanto fuere necesario ante cualquier autoridad administrativa para los fines arriba indicados; y en caso de que el procedimiento debiera pasar a conocimiento judicial, quedan facultados para actuar como demandantes o demandados ante los Jueces que sean competentes, con poder amplio, pudiendo transar, someter a árbitros, desistir, interponer recursos y con todas las demás facultades especiales que fueren necesarias.

Con éste objeto, ruego le confieran personería suficiente a nuestros Apoderados quienes podrán obrar en forma conjunta o independiente e incluso sustituir el presente poder.

Atentamente,

DNI expedido en

Certificación Notarial:

El infrascrito Notario Público certifica que la firma que antecede y dice Juan Pedro Vallejo López es auténtica: que el firmante es representante legal de **Industrie de Nora S.p.A.** que tiene facultad para otorgar este poder y que dicha compañía existe y está debidamente organizada de conformidad con las Leyes de Italia.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado el

Notario Público.

Autenticarlo ante Notario con el lleno de la Certificación Notarial y refrendarlo por Apostilla o Consulado.

LEGITIMACIÓN. - Yo, SALVADOR MIRAS GÓMEZ, Notario de Madrid,
LEGÍTIMO la firma y rúbrica que antecede de
D. *JUAN PEDRO VAQUERO PEREZ*, quien declara y
reconoce como suyas las indicadas firma y rúbrica
estampadas en el presente documento, del cual ha quedado
constancia mediante acta autorizada por mí conforme al
artículo 207 del Reglamento Notarial el día 16/1/72, bajo
el número 43 de orden de mi Protocolo.- En Madrid, a
16/1/72.- DOY FE.-



SELLO DE
LEGITIMACIONES Y
LEGALIZACIONES



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

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 0075950
		Bogotá D.C., Julio 26 de 2012 - 12:52:26

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	467325611	26/07/2012	3.610.400.00

*** 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. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 12-142185-00000-0000
Fecha: 2012-08-22 15:31:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 27

PC1 / EP2011 / 052342

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



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0086090

Bogotá D.C., Agosto 22 de 2012 - 11:42:15

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
RECIBO DE CA	999999999	44921	07/05/2012		30.000.00
RECIBO DE CA	999999999	44922	07/05/2012		30.000.00
RECIBO DE CA,	999999999	70752	12/07/2012		90.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
5 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	30.000.00	150.000.00
			\$150.000.00

SON: **CIENTO CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. PC1/EP2011/052542

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-142185- -00000-0000

Fecha: 2012-08-22 15:31:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 27

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mail: info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Agosto 22 de 2012 - 11:42:17

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION,
OBTENTION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

PATENTANWÄLTE REITSTÖTTER KINZEBACH
Sternwartstr. 4
81679 München
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 20 July 2011 (20.07.2011)	
Applicant's or agent's file reference M/52059-PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2011/052542	International filing date (day/month/year) 21 February 2011 (21.02.2011)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 22 February 2010 (22.02.2010)
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>
22 February 2010 (22.02.2010)	MI2010A000268	IT	14 July 2011 (14.07.2011)

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 Yolaine Cussac e-mail pt05.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05
---	--

Facsimile No. +41 22 338 89 75

Form PCT/IB/304 (July 2010)

1/TW77PERM0

ELECTRODO PARA PROCESOS ELECTROQUÍMICOS Y PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL MISMO

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La invención se refiere a un electrodo para procesos electrolíticos, en particular a un cátodo adecuado para la evolución de hidrógeno en un proceso electrolítico industrial y a un procedimiento para la obtención del mismo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 La invención se refiere a un electrodo para procesos electrolíticos, en particular a un cátodo adecuado para la evolución de hidrógeno en un proceso electrolítico industrial. La electrolisis de salmueras alcalinas para la producción simultánea de cloro y metal alcalino y los procesos electroquímicos de fabricación de hipoclorito y clorato son los ejemplos más típicos de aplicaciones
- 15 electrolíticas industriales en las que se genera hidrógeno catódicamente, pero el electrodo no está limitado a ninguna aplicación particular. En la industria de procesos electrolíticos, la competitividad depende de varios factores y principalmente de la reducción del consumo de energía, que está directamente relacionado con la tensión de operación. Este es el motivo principal que se
- 20 encuentra detrás de los esfuerzos dirigidos a reducir los diversos componentes que configuran la tensión de la celda, siendo la sobretensión catódica uno de los mismos. Las sobretensiones catódicas que pueden obtenerse de forma

natural con electrodos de materiales químicamente resistentes (por ejemplo acero al carbono) sin activación catalítica se consideraron aceptables durante un periodo largo. No obstante, el mercado requiere de forma creciente, para

esta tecnología específica, un producto cáustico de alta concentración, lo que hace el uso de cátodos de acero al carbono inviable debido a problemas de corrosión; además, el aumento en los costes de energía ha hecho el uso de catalizadores que facilitan la evolución catódica de hidrógeno más conveniente económicamente. Una solución posible es el uso de sustratos de níquel, más resistentes químicamente que el acero al carbono, acoplados con recubrimientos catalíticos basados en platino. Los cátodos de este tipo se caracterizan normalmente por una sobretensión catódica aceptablemente reducida, aunque resultan bastante caros debido a su contenido en platino y a su limitada vida útil operativa, probablemente debido a la pobre adhesión del recubrimiento al sustrato. Puede obtenerse una mejora parcial de la adhesión de recubrimientos catalíticos sobre sustratos de níquel añadiendo cerio a la formulación de la capa catalítica, opcionalmente en forma de una capa porosa externa dirigida a proteger la capa catalítica basada en platino subyacente. No obstante, este tipo de cátodo es propenso a sufrir daños considerables después de inversiones de corriente ocasionales que tienen lugar inevitablemente en el caso de mal funcionamiento de plantas industriales.

Una mejora parcial en la tolerancia a inversiones de corriente se puede lograr activando el sustrato catódico de níquel con un recubrimiento que consta de dos fases distintas, una primera fase que contiene el catalizador basado en metal noble y una segunda fase que comprende paladio, opcionalmente en mezcla con plata, que tiene una función protectora. Este tipo de electrodo

presenta, no obstante, una actividad catalítica suficiente sólo cuando la fase de metal noble contiene altas cantidades de platino, preferentemente con una adición significativa de rodio; el reemplazo del platino por rutenio (más barato) en la fase catalítica conlleva, por ejemplo, la aparición de sobretensiones
5 catódicas considerablemente más elevadas. Además, la preparación del recubrimiento que consta de dos fases distintas requiere un control del proceso extremadamente delicado para lograr unos resultados suficientemente reproducibles.

Por lo tanto, es evidente la necesidad de proporcionar una composición
10 catódica nueva para procesos electrolíticos industriales, en particular para procesos con evolución catódica de hidrógeno, caracterizada, con respecto a las formulaciones de la técnica anterior, por una actividad catalítica equivalente o superior, un coste general más reducido en términos de materias primas, una reproducibilidad superior de preparación y una vida útil y una tolerancia a
15 inversiones de corriente accidentales equivalentes o superiores en las condiciones de operación habituales.

SUMARIO DE LA INVENCION

En las reivindicaciones adjuntas se establecen diversos aspectos de la
20 invención.

En una realización, un electrodo para procesos electrolíticos comprende un sustrato metálico, por ejemplo de níquel, cobre o acero al carbono, recubierto

con una capa catalítica que comprende 4-40 g/m² de rutenio, opcionalmente en forma de óxido, preparada mediante aplicación y descomposición térmica en múltiples capas de un precursor que comprende un nitrato de rutenio en solución acética exenta de cloruros. En una realización, la capa catalítica
5 comprende también 1-10 g/m² de tierras raras, por ejemplo praseodimio, en forma de óxidos, y opcionalmente 0,4-4 g/m² de paladio.

En otro aspecto, un precursor adecuado para la fabricación de un electrodo para la evolución de gas en procesos electrolíticos, por ejemplo la evolución catódica de hidrógeno, comprende un nitrato de rutenio disuelto en una
10 solución exenta de cloruros que contiene más del 30 %, y preferentemente del 35 al 50 % en peso, de ácido acético. Los inventores observaron sorprendentemente que la actividad, la duración y la tolerancia a inversiones de corriente de electrodos usados como cátodos para la evolución de hidrógeno catalizados con rutenio dan un resultado marcadamente superior siempre que
15 se usen precursores basados en nitratos en una solución acética sustancialmente exenta de cloruros en la fabricación de los mismos, en vez de un precursor común de la técnica anterior que conste de RuCl₃ en solución clorhídrica. Sin desear limitar la invención a ninguna teoría particular, esto puede ser debido a la formación de una especie de complejo en la que un
20 átomo de carbono está coordinado con grupos acéticos o de carbonilo, en ausencia de enlaces de coordinación con cloruro; esta especie de complejo imparte efectos morfológicos, estructurales o de composición reflejados en la

actuación mejorada del electrodo obtenido por medio de su descomposición especialmente en términos de duración y tolerancia a inversiones de corriente. En una realización, el nitrato de rutenio usado es nitrosilnitrato de Ru (III), un compuesto disponible comercialmente expresado por la fórmula $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ o algunas escrita como $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x$ para indicar que el estado de oxidación promedio del rutenio puede ser ligeramente diferente a 3. Esta especie, que en una realización está presente en el precursor en una concentración de 60-200 g/l, tiene la ventaja de estar fácilmente disponible en cantidades suficientes para una producción industrial de electrodos. En una realización, la solución de precursor también comprende nitratos de tierras raras que tienen la ventaja de proporcionar estabilidad adicional al recubrimiento del electrodo que puede obtenerse mediante descomposición térmica del mismo precursor. Los inventores han encontrado que la adición de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$ en una concentración de 15-50 g/l imparte características deseables de estabilidad de funcionamiento y tolerancia a inversiones de corriente al recubrimiento obtenido por descomposición del precursor. En una realización, la solución de precursor también comprende 5-30 g/l de nitrato de paladio; la presencia de paladio en el recubrimiento que puede obtenerse mediante descomposición térmica del precursor puede tener la ventaja de impartir una tolerancia aumentada a inversiones de corriente, especialmente a largo plazo.

En otro aspecto, un procedimiento para producir un precursor basado en rutenio adecuado para la fabricación de un electrodo para la evolución de gas

en procesos electrolíticos comprende la preparación de una solución de rutenio mediante disolución de nitrato de rutenio en ácido acético glacial con agitación, añadiendo opcionalmente unas pocas gotas de ácido nítrico para facilitar su disolución, seguido por una dilución con ácido acético al 20 % en peso hasta
5 obtener la concentración requerida de rutenio. En una realización, un procedimiento para la fabricación de un precursor basado en rutenio y tierras raras comprende: la preparación de una solución de rutenio mediante la disolución de nitrato de rutenio en ácido acético glacial con agitación, añadiendo opcionalmente unas pocas gotas de ácido nítrico; la preparación de
10 una solución de tierras raras mediante la disolución de un nitrato de tierras raras, por ejemplo $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$, en ácido acético glacial con agitación, añadiendo unas pocas gotas de ácido nítrico; el mezclado, opcionalmente con agitación, de una solución de rutenio con la solución de tierras raras; la dilución con ácido acético al 5-20 % en peso hasta obtener la concentración requerida de rutenio
15 y de tierras raras. En una realización, la dilución con ácido acético al 5-20 % también puede realizarse sobre la solución de rutenio y/o sobre la solución de tierras raras antes del mezclado.

En otro aspecto, un procedimiento para fabricar un electrodo para la evolución de gas en procesos electrolíticos, por ejemplo para la evolución catódica de
20 hidrógeno, comprende la aplicación en múltiples capas sobre un sustrato metálico y la subsiguiente descomposición térmica a 400-600 °C de un precursor basado en nitrato de rutenio con la adición opcional de nitratos de

tierras raras o paladio en solución acética tal como se ha descrito previamente; el precursor puede aplicarse a una malla o a una malla de níquel expandida o perforada, por ejemplo por medio de técnicas de pulverización electrostática, con cepillo, inmersión u otra técnica conocida. Después de la deposición de
5 cada capa de precursor, el sustrato puede someterse a una etapa de secado, por ejemplo de 5-15 minutos a 80-100 °C, seguido por la descomposición térmica a 400-600 °C durante un tiempo no inferior a dos minutos y que generalmente comprende entre 5 y 20 minutos. Las concentraciones indicadas anteriormente permiten indicativamente la deposición de 10-15 g/m² de rutenio
10 en 4-10 capas.

Algunos de los resultados más significativos obtenidos por los inventores se describen en los ejemplos siguientes que no pretenden limitar el alcance de la invención.

15

EJEMPLO 1

Una cantidad de Ru(NO)(NO₃)₃ correspondiente a 100 g de Ru se disolvió en 300 ml de ácido acético glacial con la adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. La solución se agitó durante tres horas manteniendo la
20 temperatura a 500 °C. La solución se llevó después a un volumen de 500 ml con ácido acético al 10 % en peso (solución de rutenio).

Por separado, una cantidad de Pr(NO₃)₂ correspondiente a 100 g de Pr se

disolvió en 300 ml de ácido acético glacial con la adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. La solución se agitó durante tres horas manteniendo la temperatura a 50 °C. La solución se llevó después a un volumen de 500 ml con ácido acético al 10 % en peso (solución de tierras raras).

- 5 Se mezclaron 480 ml de la solución de rutenio con 120 ml de la solución de tierras raras y se mantuvo con agitación durante cinco minutos. La solución obtenida de este modo se llevó a 1 litro con ácido acético al 10 % en peso (precursor).

- Una malla de níquel 200 de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm de tamaño se
10 sometió a un proceso de granallado con corindón, grabado con HCl al 20 % a 85 °C durante 2 minutos y recocido térmico a 500 °C durante 1 hora. El precursor se aplicó después con cepillo en 6 capas consecutivas, llevando a cabo un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80-90 °C y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500 °C después de aplicar cada
15 capa, obteniéndose una deposición de 11,8 g/m² de Ru y 2,95 g/m² de Pr.

La muestra se sometió a un ensayo de actuación, mostrando un potencial catódico inicial corregido teniendo en cuenta la caída óhmica de -924 mV/NHE a 3 kA/m² con evolución de hidrógeno en NaOH al 33 %, a una temperatura de 90 °C, lo que indica una actividad catalítica excelente.

- 20 La misma muestra se sometió subsiguientemente a voltametría cíclica en un intervalo de -1 a +0,5 V/NHE a una velocidad de exploración de 10 mV/s; después de 25 ciclos, el potencial catódico fue de -961 mV/NHE, lo que indica

una tolerancia a inversiones de corriente excelente.

EJEMPLO 2

Una cantidad de $\text{Ru(NO)(NO}_3)_3$ correspondiente a 100 g de Ru se disolvió en
5 300 ml de ácido acético glacial con la adición de unos pocos ml de ácido nítrico
concentrado. La solución se agitó durante tres horas manteniendo la
temperatura a 500 °C. La solución se llevó después a un volumen de 1 litro con
ácido acético al 10 % en peso (precursor).

Una malla de níquel 200 de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm de tamaño se
10 sometió a un proceso de granallado con corindón, grabado con HCl al 20 % a
85 °C durante 2 minutos y recocido térmico a 500 °C durante 1 hora. El
precursor obtenido previamente se aplicó después con cepillo en 7 capas
consecutivas, llevando a cabo un tratamiento de secado durante 10 minutos a
80-90°C y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500 °C después
15 de aplicar cada capa hasta obtener una deposición de 12 g/m² de Ru.

La muestra se sometió a un ensayo de actuación, mostrando un potencial
catódico inicial corregido teniendo en cuenta la caída óhmica de -925 mV/NHE
a 3 kA/m² con evolución de hidrógeno en NaOH al 33 %, a una temperatura de
90 °C, lo que indica una actividad catalítica excelente.

20 La misma muestra se sometió subsiguientemente a voltametría cíclica en un
intervalo de -1 a +0,5 V/NHE a una velocidad de exploración de 10 mV/s;
después de 25 ciclos, el potencial catódico fue de -979 mV/NHE, lo que indica

una tolerancia a inversiones de corriente excelente.

CONTRAEJEMPLO 1

Una malla de níquel 200 de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm de tamaño se
5 sometió a un proceso de granallado con corindón, grabado con HCl al 20 % a
85 °C durante 2 minutos y recocido térmico a 500 °C durante 1 hora. La malla
se activó después aplicando RuCl_3 en ácido nítrico con cepillo a una
concentración de 96 g/l, llevando a cabo un tratamiento de secado durante 10
minutos a 80-90 °C y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500 °C
10 después de aplicar cada capa hasta obtener una deposición de $12,2 \text{ g/m}^2$ de
Ru.

La muestra se sometió a un ensayo de actuación, mostrando un potencial
catódico inicial corregido teniendo en cuenta la caída óhmica de -942 mV/NHE
a 3 kA/m^2 con evolución de hidrógeno en NaOH al 33 %, a una temperatura de
15 90 °C, lo que indica una actividad catalítica excelente.

La misma muestra se sometió subsiguientemente a voltametría cíclica en un
intervalo de -1 a +0,5 V/NHE a una velocidad de exploración de 10 mV/s;
después de 25 ciclos, el potencial catódico fue de -1100 mV/NHE, lo que indica
una tolerancia a inversiones de corriente excelente.

20

CONTRAEJEMPLO 2

Una cantidad de RuCl_3 correspondiente a 100 g de Ru se disolvió en 300 ml de

ácido acético glacial con la adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. La solución se agitó durante tres horas manteniendo la temperatura a 50 °C. La solución se llevó después a un volumen de 500 ml con ácido acético al 10 % en peso (solución de rutenio).

- 5 Por separado, una cantidad de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$ correspondiente a 100 g de Pr se disolvió en 300 ml de ácido acético glacial con la adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. La solución se agitó durante tres horas manteniendo la temperatura a 50 °C. La solución se llevó después a un volumen de 500 ml con ácido acético al 10 % en peso (solución de tierras raras).
- 10 Se mezclaron 480 ml de la solución de rutenio con 120 ml de la solución de tierras raras y se mantuvo con agitación durante cinco minutos. La solución obtenida de este modo se llevó a 1 litro con ácido acético al 10 % en peso (precursor).

- Una malla de níquel 200 de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm de tamaño se sometió a un proceso de granallado con corindón, grabado con HCl al 20 % a 85 °C durante 2 minutos y recocido térmico a 500 °C durante 1 hora. El precursor se aplicó después con cepillo en 7 capas subsiguientes, llevando a cabo un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80-90 °C y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500 °C después de aplicar cada
- 15
- 20 capa obteniéndose una deposición de 12,6 g/m² de Ru y 1,49 g/m² de Pr.

La muestra se sometió a un ensayo de actuación, mostrando un potencial catódico inicial corregido teniendo en cuenta la caída óhmica de -932 mV/NHE

a 3 kA/m^2 con evolución de hidrógeno en NaOH al 33 %, a una temperatura de 90°C , lo que indica una actividad catalítica excelente.

La misma muestra se sometió subsiguientemente a voltametría cíclica en un intervalo de -1 a $+0,5 \text{ V/NHE}$ a una velocidad de exploración de 10 mV/s ;

- 5 después de 25 ciclos, el potencial catódico fue de -1080 mV/NHE , lo que indica una tolerancia a inversiones de corriente excelente.

CONTRAEJEMPLO 3

- Una cantidad de $\text{Ru(NO)(NO}_3)_3$ correspondiente a 100 g de Ru se disolvió en
10 500 ml de ácido clorhídrico al 37 % en volumen de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. La solución se agitó durante tres horas manteniendo la temperatura a 50°C . La solución se llevó después a un volumen de 500 ml con ácido acético al 10 % en peso (solución de rutenio).

- Por separado, una cantidad de $\text{Ru(NO)(NO}_3)_2$ correspondiente a 100 g de Pr se
15 disolvió en 500 ml de ácido clorhídrico al 37 % en volumen de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. La solución se agitó durante tres horas manteniendo la temperatura a 500°C (solución de tierras raras).

- Se mezclaron 480 ml de la solución de rutenio con 120 ml de la solución de tierras raras y se mantuvo con agitación durante cinco minutos. La solución
20 obtenida de este modo se llevó a 1 litro con ácido clorhídrico al 1 N (precursor).

Una malla de níquel 200 de $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 0,89 \text{ mm}$ de tamaño se sometió a un proceso de granallado con corindón, grabado con HCl al 20 % a

85 °C durante 2 minutos y recocido térmico a 500 °C durante 1 hora. El precursor se aplicó después con cepillo en 7 capas subsiguientes, llevando a cabo un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80-90 °C y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500 °C después de aplicar cada

5 capa obteniéndose una deposición de 13,5 g/m² de Ru y 1,60 g/m² de Pr.

La muestra se sometió a un ensayo de actuación, mostrando un potencial catódico inicial corregido teniendo en cuenta la caída óhmica de -930 mV/NHE a 3 kA/m² con evolución de hidrógeno en NaOH al 33 %, a una temperatura de 90 °C, lo que indica una actividad catalítica excelente.

10 La misma muestra se sometió subsiguientemente a voltametría cíclica en un intervalo de -1 a +0,5 V/NHE a una velocidad de exploración de 10 mV/s; después de 25 ciclos, el potencial catódico fue de -1090 mV/NHE, lo que indica una tolerancia a inversiones de corriente excelente.

La descripción previa no debería tomarse de forma limitante de la invención;

15 puede usarse según diferentes realizaciones sin apartarse del ámbito de la misma, y cuyo alcance solo se define en las reivindicaciones adjuntas.

A lo largo de la descripción y reivindicaciones de la presente invención, el término "comprender" y variaciones del mismo "que comprende" y "comprende" no pretenden excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas

20 de proceso adicionales.

REIVINDICACIONES

1. Precursor adecuado para la producción de un electrodo para la evolución de gas en procesos electrolíticos que comprende un nitrato de rutenio disuelto en una solución acuosa exenta de cloruros que contiene ácido acético a una
5 concentración superior al 30 % en peso.
2. El precursor según la reivindicación 1, en el que la concentración de dicho ácido acético es del 35 al 50 % en peso.
3. El precursor según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho nitrato de rutenio es nitrosilnitrato de rutenio a una concentración de 60 a 200 g/l.
- 10 4. El precursor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha solución acuosa comprende al menos un nitrato de una tierra rara.
5. El precursor según la reivindicación 4, en el que dicho al menos un nitrato de una tierra rara es $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$ a una concentración de 15 a 50 g/l.
6. El precursor según la reivindicación 4 ó 5, en el que dicha solución acuosa
15 comprende nitrato de paladio a una concentración de 5 a 30 g/l.
7. Procedimiento para la preparación del precursor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la preparación de una solución de rutenio mediante la disolución de dicho rutenio en ácido acético glacial con agitación, con la adición opcional de ácido nítrico, seguido por una dilución con
20 una solución acuosa de ácido acético a una concentración del 5 al 20 % en peso.
8. Procedimiento para la preparación del precursor según la reivindicación 4 ó

5, que comprende las siguientes etapas simultáneas o secuenciales:

- preparación de una solución de rutenio mediante la disolución de dicho nitrato de rutenio en ácido acético glacial con agitación, con la adición opcional de ácido nítrico;
 - 5 - preparación de una solución de tierras raras mediante la disolución de dicho al menos un nitrato de una tierra rara en ácido acético glacial con agitación, con la adición opcional de ácido nítrico;
 - mezclado con agitación opcional de dicha solución de rutenio con dicha solución de tierras raras;
 - 10 - dilución opcional subsiguiente con una solución acuosa de ácido acético a una concentración del 5 al 20 % en peso.
9. El procedimiento según la reivindicación 8 que comprende una etapa de dilución de dicha solución de rutenio y/o dicha solución de tierras raras con una solución acuosa de ácido acético a una concentración del 5 al 20 % en peso
- 15 antes de dicha etapa de mezclado.
10. Procedimiento para fabricar un electrodo para la evolución de gas en procesos electrolíticos que comprende la aplicación del precursor según una de las reivindicaciones 1 a 6 a un sustrato metálico en capas múltiples, con descomposición térmica a 400-600 °C durante un periodo no inferior a 2
- 20 minutos después de aplicar cada capa.
11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho sustrato metálico es una malla o una lámina de níquel perforada o expandida.

12. Electrodo para la evolución de hidrógeno catódica en procesos electrolíticos que comprende un sustrato metálico recubierto con una capa catalítica que contiene de 4 a 40 g/m² de rutenio en forma de metal u óxido que puede obtenerse usando el procedimiento según una cualquiera de las
- 5 reivindicaciones 9 a 11.
13. El electrodo según la reivindicación 12 en el que dicha capa catalítica contiene también de 1 a 10 g/m² de tierras raras en forma de óxidos y opcionalmente de 0,4 a 4 g/m² de paladio en forma de óxido o metal.
14. El electrodo según la reivindicación 13 en el que dichas tierras raras
- 10 comprenden óxido de praseodimio.
15. El electrodo según una de las reivindicaciones 12 a 14 en el dicho sustrato metálico está hecho de níquel o una aleación de níquel.

RESUMEN

Un electrodo adecuado para su uso como cátodo generador de hidrógeno en procesos eléctricos se obtiene mediante descomposición térmica de un precursor que consta de una solución acética de nitratos de rutenio y
5 opcionalmente de tierras raras. El electrodo muestra un sobrepotencial de evolución de hidrógeno catódico bajo, una tolerancia mejorada a fenómenos de inversión de corriente y una duración elevada en condiciones de operación industriales.

10

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):		BRICHESE, Marianna; ANTOZZI, Antonio Lorenzo; CALDERARA, Alice				
(74) Apoderado:		JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS				
Prioridad	(31)	No. Prioridad	32)	Fecha	(33)	País
		MI2010A000268		22/02/2010		IT
(85) Fecha límite inicio fase nacional:			(87) Publicación internacional:			
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT			Fecha: 25/08/2011			
Fecha de presentación de la solicitud: 21/02/2011			No. Publicación: WO 2011/101477 A1			
No. de solicitud PCT/EP2011/052542						
(54) Título: ELECTRODO PARA PROCESOS ELECTROQUÍMICOS Y PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL MISMO						
(57) Resumen: Precursor adecuado para la producción de un electrodo para la evolución de gas en procesos electrolíticos que comprende un nitrato de rutenio disuelto en una solución acuosa exenta de cloruros que contiene ácido acético a una concentración superior al 30 % en peso.						
CONTINUA AL RESPALDO						

13

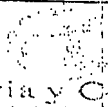
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO					
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES					
TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS					
PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐					
(21) N° de solicitud:			(22) Fecha de solicitud:		
(51) Clasificación Internacional :					
(71) Solicitante (s)		INDUSTRIE DE NORA S.p.A.			
(72) Inventor(es)		BRICHESE, Marianna; ANTOZZI, Antonio Lorenzo; CALDERARA, Alice			
(74) Apoderado:		JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS			
(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33) Pais
		MI2010A000268		22/02/2010	IT
(85) Fecha inicio fase nacional: 22/09/2012				(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT				Fecha: 25/08/2011 Fecha (dd/mm/aa)	
Fecha de presentación de la solicitud: 21/02/2011				N° publicación: WO 2011/101477 A1	
No. de solicitud PCT/EP2011/052542					
(54) Título: ELECTRODO PARA PROCESOS ELECTROQUÍMICOS Y PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL MISMO					

27

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud:		(51) Int Cl: (71) Solicitante(s) INDUSTRIE DE NORA S.p.A.	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	MI2010A000268	22/02/2010	IT
		(72) Inventor(es) BRICHESE, Marianna ANTOZZI, Antonio Lorenzo CALDERARA, Alice	
		(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 22/09/2012		(87) Publicación Internacional Fecha: 25/08/2011 (dd/mm/aa)	
Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud 21/02/2011 No. de solicitud PCT/EP2011/052542		N° publicación: WO 2011/101477 A1	
(54) Título: ELECTRODO PARA PROCESOS ELECTROQUÍMICOS Y PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL MISMO			

Resumen

Precursor adecuado para la producción de un electrodo para la evolución de gas en procesos electrolíticos que comprende un nitrato de rutenio disuelto en una solución acuosa exenta de cloruros que contiene ácido acético a una concentración superior al 30 % en peso.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	ADI
--	-----

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 12-142185-00000-0000
Fecha: 2012-08-22 15:31:16
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION
Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 27

PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIL. ☐

☐	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 ☐