



No. 13-135216-00000-0000

Fecha: 2013-06-04 15:56:16

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 379 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 43

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

13-135216

22. TITULO

ELECTRODO PARA CELDA ELECTROLITICA

CLASIFICACION

INTERNACIONAL

SOLICITANTE

INDUSTRIE DE NORA S.P.A.

DOMICILIO

MILANO. ITALIA

APODERADO

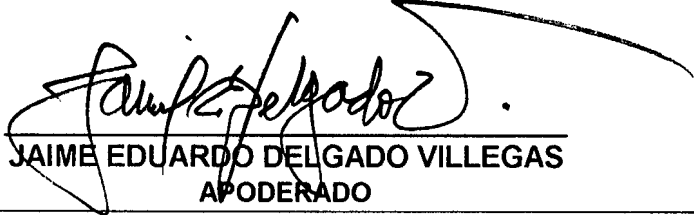
JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

Bogotá, D.C.,

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 13-135216- -00000-0000 Fecha: 2013-06-04 15:56:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII Act. 411 PRESENTACION Folios: 43 radicación
---	--

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/EP2011/073605	Fecha 21/12/2011
Publicación Internacional No.		WO2012/085095 A1	Fecha 28/06/2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
ELECTRODO PARA CELDA ELECTROLÍTICA			
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
INDUSTRIE DE NORA S.P.A.			[1]
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		Via Bistolfi 35 I-20134 Milano	
CIUDAD		MILANO	
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
URGEGHE, ANTOZZI,		Christian Antonio Lorenzo	IT IT
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
ITALIA	MI	SEGRATE	Via Trieste, 18 I-20090 Redecesio-
ITALIA	LC	MERATE	Via Sant' Ambrogio, 20 I-23807
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@mdelaw.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)
ITALIA		IT	MI2010A002354 22/12/2010

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☒ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N°	Fecha
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL <i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>		
 JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS APODERADO			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios: 14		9. ☐ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 9		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☐ Dibujos y/o figuras N° folios:		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

COLOMBIA

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,
LEGITIMO la firma y rúbrica que antecede de
D. JUAN PEDRAZA ALONSO, 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 16/5/12, bajo
el número 43 de orden de mi Protocolo.- En Madrid, a
16/5/12.- DOY FE.-

SELO DE
LEGITIMACIONES Y
LEGALIZACIONES



ELECTRODO PARA CELDA ELECTROLÍTICA

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a un electrodo apto para funcionar como ánodo
5 en celdas electrolíticas, por ejemplo como ánodo para evolución de cloro en celdas de cloro-álcali.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La utilización de electrodos metálicos provistos de revestimientos catalíticos en aplicaciones electrolíticas es bien conocida en la técnica:
10 electrodos constituidos por un substrato de metal provisto de un revestimiento a base de metales nobles o sus óxidos son por ejemplo empleados como cátodos para evolución de hidrógeno en procesos de electrólisis de agua o de cloruros alcalinos, como ánodos para evolución de oxígeno en procesos electrometalúrgicos de varios tipos o para la evolución de cloro en la electrólisis
15 de cloruros alcalinos. Los electrodos de este tipo pueden ser producidos por vía térmica, o sea por medio de una apropiada descomposición térmica de soluciones que contienen los precursores de los metales a depositar; por electrodeposición galvánica a partir de baños electrolíticos apropiados; por metalización directa, a través de procedimientos de pulverización a la llama o al
20 plasma o por deposición química o física de vapor.

La electrólisis de salmuera de cloruro sódico dirigida a la producción de cloro y sosa cáustica, por ejemplo, es comúnmente efectuada con ánodos constituidos por un substrato de titanio u otro metal de válvula activado con una capa superficial de bióxido de rutenio (RuO_2) para reducir el sobrevoltaje de la
25 reacción anódica de evolución de cloro. Para esta clase de electrólisis,

formulaciones catalíticas a base de mezclas de óxidos de rutenio, iridio y titanio son también conocidas, todas ellas aptas para disminuir el sobrevoltaje de la reacción anódica de evolución de cloro.

Los electrodos de este tipo son generalmente producidos por vía
5 térmica.

Las formulaciones catalíticas pueden ser depositadas sobre el sustrato por medio de técnicas de deposición de vapor, que tienen la ventaja de permitir un control extremadamente preciso de los parámetros de deposición del revestimiento. Sin embargo, estos son fundamentalmente caracterizados por
10 ser procesos de tipo discontinuo, que requieren que se cargue el sustrato en una cámara de deposición apropiada, la cual tiene que ser sometida a un lento proceso de despresurización durante varias horas para poder tratar una sola pieza.

Además de la considerable duración del proceso (unas cuantas horas
15 siendo normalmente necesarias, según la carga de metal noble requerida), la aplicación de grandes cantidades de revestimiento catalítico conduce a revestimientos que tienen un tiempo de vida operativa muy limitado.

SUMARIO DE LA INVENCION

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

Bajo un primer aspecto, la invención se refiere a un electrodo para evolución de productos gaseosos en celdas electrolíticas constituido por un sustrato de metal de válvula revestido con al menos una primera composición catalítica y con una composición catalítica externa, dicha al menos una primera
25 composición catalítica comprendiendo una mezcla de óxidos de un metal de

válvula o de estaño y de metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino (MP) o sus óxidos solos o mezclados, dicha al menos una primera composición catalítica obtenida por descomposición térmica de precursores, dicha composición catalítica externa comprendiendo metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino o sus óxidos solos o mezclados, dicha composición catalítica externa siendo depositada por medio de una técnica de deposición química o física de vapor, la cantidad de metal noble en dicha primera composición catalítica siendo superior a 5 g/m² de superficie y la cantidad de metal noble en dicha composición catalítica externa variando entre 0,1 y 3,0 g/m² de superficie.

Los inventores han sorprendentemente observado que la deposición de una última capa catalítica, con las características especificadas, a través de una fase vapor química o física permite obtener un electrodo con propiedades inesperadas en términos de duración y reducción del potencial.

En una forma de realización, la primera composición catalítica del electrodo de acuerdo con la invención comprende titanio, iridio, rutenio en forma de metales u óxidos.

En una forma de realización, la composición catalítica externa comprende rutenio y/o iridio en forma de metales u óxidos.

En una forma de realización, la carga específica de metal noble en la primera composición catalítica varía entre 6 y 8 g/m² de superficie y la carga específica de metal noble en la composición catalítica externa varía entre 1,5 y 2,5 g/m².

Bajo otro aspecto, la invención se refiere a un método de producción de un electrodo que comprende la deposición de una composición catalítica

externa por medio de una técnica de deposición química o física de vapor, preferiblemente por sputtering reactivo de metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino.

5 Bajo un aspecto más la invención se refiere a la reactivación de un electrodo usado que comprende la deposición química o física de vapor de una composición catalítica externa que incluye metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino o sus óxidos solos o mezclados.

10 Bajo un aspecto más la invención se refiere a una celda de electrólisis de soluciones de cloruros alcalinos, por ejemplo una celda de electrólisis de salmuera de cloruro sódico dirigida a la producción de cloro y sosa cáustica, que efectúa la evolución anódica de cloro sobre un electrodo como antes descrito.

15 Los siguientes ejemplos están incluidos para demostrar formas de realización particulares de la invención. Deberá ser apreciado por los técnicos versados en la materia que las composiciones y técnicas divulgadas en los ejemplos a continuación representan composiciones y técnicas que los inventores han encontrado funcionar bien en la práctica de la invención, y por lo tanto pueden ser consideradas constituir formas preferidas para su realización. Sin embargo, los técnicos versados en la materia, a la luz de la presente descripción, deberían apreciar que muchas variaciones pueden ser aportadas
20 en las formas específicas de realización divulgadas obteniendo resultados análogos o similares sin alejarse del alcance de la invención.

CONTRAEJEMPLO 1

25 Una muestra de malla de titanio de dimensiones 10 cm x 10 cm fue arenada con corindón, limpiando los residuos con un chorro de aire

comprimido. La muestra fue luego desengrasada utilizando acetona en un baño de ultrasonidos por aproximadamente 10 minutos. Después de un secado, la muestra fue sumergida en una solución acuosa que contenía 250 g/l de NaOH y 50 g/l de KNO_3 a aproximadamente 100°C durante 1 hora. Después del

5 tratamiento alcalino, la muestra fue enjuagada en agua desionizada a 60°C por tres veces, cambiando el líquido cada vez. El último enjuagado fue efectuado agregando una pequeña cantidad de HCl (cerca de 1 ml por litro de solución). Se efectuó un secado con aire caliente, observando la formación de una coloración parda debida al crecimiento una película delgada de TiO_x . Se

10 prepararon entonces 100 ml de una solución hidroalcohólica que contenía $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TiCl_3 en una mezcla de agua y 2-propanol acidificada con HCl, con una composición molar de 36% Ru, 20% Ir, 44% Ti referida a los metales.

La solución fue aplicada a la muestra de malla de titanio por pincelado

15 en cinco manos; después de cada mano, se efectuó un secado con aire caliente a $100\text{-}110^\circ\text{C}$ por cerca de 10 minutos, seguido por un tratamiento térmico de 15 minutos a 450°C . La muestra fue enfriada en aire cada vez antes de aplicar la mano sucesiva.

Al final del entero procedimiento, se obtuvo una carga total de metal

20 noble de 9 g/m^2 , expresada como la suma de Ru e Ir referida a los metales.

El electrodo así obtenido fue identificado como muestra No. 1.

CONTRAEJEMPLO 2

Una muestra de malla de titanio de dimensiones 10 cm x 10 cm fue arenada con corindón, limpiando los residuos con un chorro de aire

25 comprimido. La muestra fue luego desengrasada utilizando acetona en un baño

9

6

de ultrasonidos por aproximadamente 10 minutos. Después de un secado, la muestra fue sumergida en una solución acuosa que contenía 250 g/l de NaOH y 50 g/l de KNO_3 a aproximadamente 100°C durante 1 hora. Después del tratamiento alcalino, la muestra fue enjuagada en agua desionizada a 60°C por 5 tres veces, cambiando el líquido cada vez. El último enjuagado fue efectuado agregando una pequeña cantidad de HCl (cerca de 1 ml por litro de solución). Se efectuó un secado con aire caliente, observando la formación de una coloración parda debida al crecimiento una película delgada de TiO_x .

La muestra de malla fue entonces introducida en la cámara de vacío de 10 un aparato de sputtering reactivo.

Al establecer un vacío dinámico de aproximadamente 50 E-4 mbar alimentando una mezcla de 20% de argón en oxígeno, los blancos de sputtering fueron polarizados a las siguientes potencias: rutenio 35 W, iridio 24 W, titanio 250 W. La distancia entre blanco y substrato electródico era de 15 aproximadamente 10 centímetros.

Se efectuó el proceso de deposición en las mismas condiciones alternativamente de las dos caras de la malla de titanio durante un tiempo total de 220 minutos. El electrodo así obtenido presentaba un revestimiento catalítico de cerca de 1 micra y una carga total de metal noble de 20 aproximadamente 9 g/m^2 , expresada como la suma de Ru e Ir referida a los metales.

El electrodo así obtenido fue identificado como muestra No.2

EJEMPLO 1

Una muestra de malla de titanio de dimensiones $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ fue 25 arenada con corindón, limpiando los residuos con un chorro de aire

comprimido. La muestra fue luego desengrasada utilizando acetona en un baño de ultrasonidos por aproximadamente 10 minutos. Después de un secado, la muestra fue sumergida en una solución acuosa que contenía 250 g/l de NaOH y 50 g/l de KNO_3 a aproximadamente 100°C durante 1 hora. Después del
5 tratamiento alcalino, la muestra fue enjuagada en agua desionizada a 60°C por tres veces, cambiando el líquido cada vez. El último enjuagado fue efectuado agregando una pequeña cantidad de HCl (cerca de 1 ml por litro de solución). Se efectuó un secado con aire caliente, observando la formación de una coloración parda debida al crecimiento una película delgada de TiO_x .

10 Se prepararon entonces 100 ml de una solución hidroalcohólica que contenía $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TiCl_3 en una mezcla de agua y 2-propanol acidificada con HCl, con una composición molar de 36% Ru, 20% Ir, 44% Ti referida a los metales.

La solución fue aplicada a la muestra de malla de titanio por pincelado
15 en cinco manos; después de cada mano, se efectuó un secado con aire caliente a $100\text{-}110^\circ\text{C}$ por cerca de 10 minutos, seguido por un tratamiento térmico de 15 minutos a 450°C . La muestra fue enfriada en aire cada vez antes de aplicar la mano sucesiva.

Al final del entero procedimiento, se obtuvo una carga total de metal
20 noble de 7 g/m^2 , expresada como la suma de Ru e Ir referida a los metales.

El electrodo semiacabado fue introducido entonces en la cámara de vacío de un aparato de sputtering reactivo.

Al establecer un vacío dinámico de aproximadamente 100 E-4 mbar alimentando una mezcla de 20% de argón en oxígeno, los blancos de
25 sputtering fueron polarizados a las siguientes potencias: rutenio 30 W, iridio 35

W. La distancia blanco-substrato electródico era de aproximadamente 10 centímetros. Para conferir propiedades óptimas al revestimiento resultante, el substrato fue igualmente sometido a una polarización residual de aproximadamente 150 V.

5 Se efectuó el proceso de deposición en las mismas condiciones alternativamente de las dos caras de la malla de titanio durante un tiempo total de 40 minutos. El electrodo así obtenido presentaba un revestimiento catalítico externo con un espesor de aproximadamente 0,1 micras y una carga total de metal noble de aproximadamente 9 g/m², expresada como la suma de Ru e Ir
10 referida a los metales.

El electrodo así obtenido fue identificado como muestra No.3.

Las muestras de los ejemplos anteriores fueron caracterizadas como ánodos para evolución de cloro en una celda de laboratorio alimentada con una salmuera de cloruro sódico a una concentración de 200 g/l, controlando
15 estrictamente el pH al valore de 3. La Tabla 1 reporta los sobrevoltajes de cloro medidos a una densidad de corriente de 4 kA/m² y el porcentaje en volumen de oxígeno en el cloro producido.

TABLA 1

ID Muestra	η_{Cl_2} (mV)
1	73
2	63
3	44

Las muestras de los ejemplos anteriores fueron igualmente sometidas a un ensayo de duración, que consiste en la simulación, en una celda separada, de las condiciones industriales de electrólisis en lo que concierne la concentración de electrolito y la temperatura, pero a una densidad de corriente convenientemente aumentada hasta un valor 2-3 veces superior al nominal para poder adelantar el éxito de la experimentación. La Tabla 2 reporta la cantidad de metal noble perdida por unidad de corriente transferida.

TABLA 2

ID Muestra	Pérdida de metal noble por unidad de corriente (mg _{MP} /kAh)
1	0,016
2	0,5
3	0,005

10

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.

15

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.

20

La discusión de documentos, actas, materiales, aparatos, artículos y similares está incluida en la presente solicitud con el solo propósito de

proporcionar un contexto para la invención. No está sugerido o representado que alguna de estas materias formaban parte de la técnica anterior o constituían conocimientos generales comunes en el ramo relativo a la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada una de las reivindicaciones de
5 esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo para evolución de productos gaseosos en celdas electroquímicas constituido por un substrato de metal de válvula revestido con
5 al menos una primera composición catalítica y con una composición catalítica externa, dicha al menos una primera composición catalítica comprendiendo una mezcla de un metal de válvula o estaño o uno de sus óxidos con metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino solos o mezclados, caracterizado porque dicha al menos una primera composición
10 catalítica es obtenida por descomposición térmica de precursores y dicha composición catalítica externa es depositada por medio de una técnica de deposición química o física de vapor, la cantidad de metal noble en dicha al menos una primera composición catalítica siendo superior a 5 g/m² y la cantidad de metal noble en dicha composición catalítica externa variando entre
15 0,1 y 3,0 g/m².
2. El electrodo según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla de dicha al menos una primera composición catalítica comprende titanio, iridio y rutenio.
20
3. El electrodo según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha composición catalítica externa comprende rutenio y/o iridio.
4. El electrodo según cualquiera de las la reivindicaciones de 1 a 3,
25 caracterizado porque la carga específica de metal noble de dicha al menos una

primera composición catalítica es entre 6 y 8 g/m² y la carga específica de metal noble de dicha composición catalítica externa es entre 1,5 y 2,5 g/m².

5. Método para producir un electrodo según cualquiera de las la
5 reivindicaciones de 1 a 4 caracterizado por comprender una etapa de deposición de dicha composición catalítica externa por medio de una técnica de deposición química o física de vapor.
6. Método para producir un electrodo según la reivindicación 5
10 caracterizado por comprender una etapa de deposición de dicha composición catalítica externa como mezcla de óxidos por sputtering reactivo de metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino.
7. Método para la reactivación de un electrodo agotado constituido por un
15 substrato de metal y un revestimiento catalítico agotado, caracterizado por comprender una etapa de deposición por medio de una técnica de deposición química o física de vapor de una composición catalítica externa que comprende metales nobles seleccionados entre el grupo de metales de platino y óxidos de los mismos tomados en solitario o mezclados, la cantidad de metal noble en
20 dicha composición catalítica externa variando entre 0,1 y 3,0 g/m².
8. Método para la reactivación de un electrodo agotado según la
reivindicación 7 caracterizado por comprender una etapa de deposición de dicha composición catalítica externa como una mezcla de óxidos por sputtering
25 reactivo de iridio y rutenio sobre dicho revestimiento catalítico agotado.

9. Celda electrolítica que comprende un compartimiento catódico que contiene un cátodo y un compartimiento anódico que contiene un ánodo separados por medio de una membrana o diafragma, dicho compartimiento anódico siendo alimentado con una salmuera de cloruro alcalino, caracterizada
- 5 porque dicho ánodo de dicho compartimiento anódico es un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4.

ELECTRODO PARA CELDA ELECTROLÍTICA

RESUMEN

- 5 La invención se refiere a un electrodo para evolución de productos gaseosos en celdas electrolíticas que comprenden un substrato de metal revestido con al menos dos composiciones catalíticas, la composición catalítica más externa siendo depositada por medio de una técnica de deposición química o física de vapor y comprendiendo metales nobles seleccionados entre
- 10 los metales del grupo del platino o sus óxidos.

SOLICITUD MODIFICADA
ELECTRODO PARA CELDA ELECTROLÍTICA

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La invención se refiere a un electrodo apto para funcionar como ánodo en celdas electrolíticas, por ejemplo como ánodo para evolución de cloro en celdas de cloro-álcali.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- La utilización de electrodos metálicos provistos de revestimientos catalíticos en aplicaciones electrolíticas es bien conocida en la técnica: electrodos constituidos por un substrato de metal provisto de un revestimiento a base de metales nobles o sus óxidos son por ejemplo empleados como cátodos para evolución de hidrógeno en procesos de electrólisis de agua o de cloruros alcalinos, como ánodos para evolución de oxígeno en procesos electrometalúrgicos de varios tipos o para la evolución de cloro en la electrólisis de cloruros alcalinos. Los electrodos de este tipo pueden ser producidos por vía térmica, o sea por medio de una apropiada descomposición térmica de soluciones que contienen los precursores de los metales a depositar; por electrodeposición galvánica a partir de baños electrolíticos apropiados; por metalización directa, a través de procedimientos de pulverización a la llama o al plasma o por deposición química o física de vapor.
- 10
15
20

- La electrólisis de salmuera de cloruro sódico dirigida a la producción de cloro y sosa cáustica, por ejemplo, es comúnmente efectuada con ánodos constituidos por un substrato de titanio u otro metal de válvula activado con una capa superficial de bióxido de rutenio (RuO_2) para reducir el sobrevoltaje de la
- 25

reacción anódica de evolución de cloro. Para esta clase de electrólisis, formulaciones catalíticas a base de mezclas de óxidos de rutenio, iridio y titanio son también conocidas, todas ellas aptas para disminuir el sobrevoltaje de la reacción anódica de evolución de cloro.

5 Los electrodos de este tipo son generalmente producidos por vía térmica.

Las formulaciones catalíticas pueden ser depositadas sobre el sustrato por medio de técnicas de deposición de vapor, que tienen la ventaja de permitir un control extremadamente preciso de los parámetros de deposición del
10 revestimiento. Sin embargo, estos son fundamentalmente caracterizados por ser procesos de tipo discontinuo, que requieren que se cargue el sustrato en una cámara de deposición apropiada, la cual tiene que ser sometida a un lento proceso de despresurización durante varias horas para poder tratar una sola pieza.

15 Además de la considerable duración del proceso (unas cuantas horas siendo normalmente necesarias, según la carga de metal noble requerida), la aplicación de grandes cantidades de revestimiento catalítico conduce a revestimientos que tienen un tiempo de vida operativa muy limitado.

SUMARIO DE LA INVENCION

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

Bajo un primer aspecto, la invención se refiere a un electrodo para evolución de productos gaseosos en celdas electrolíticas constituido por un sustrato de metal de válvula revestido con al menos una primera composición
25 catalítica y con una composición catalítica externa, dicha al menos una primera

composición catalítica comprendiendo una mezcla de óxidos de un metal de válvula o de estaño y de metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino (MP) o sus óxidos solos o mezclados, dicha al menos una primera composición catalítica obtenida por descomposición térmica de
5 precursores, dicha composición catalítica externa comprendiendo metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino o sus óxidos solos o mezclados, dicha composición catalítica externa siendo depositada por medio de una técnica de deposición química o física de vapor, la cantidad de metal noble en dicha primera composición catalítica siendo superior a 5 g/m² de
10 superficie y la cantidad de metal noble en dicha composición catalítica externa variando entre 0,1 y 3,0 g/m² de superficie.

Los inventores han sorprendentemente observado que la deposición de una última capa catalítica, con las características especificadas, a través de una fase vapor química o física permite obtener un electrodo con propiedades
15 inesperadas en términos de duración y reducción del potencial.

En una forma de realización, la primera composición catalítica del electrodo de acuerdo con la invención comprende titanio, iridio, rutenio en forma de metales u óxidos.

En una forma de realización, la composición catalítica externa
20 comprende rutenio y/o iridio en forma de metales u óxidos.

En una forma de realización, la carga específica de metal noble en la primera composición catalítica varía entre 6 y 8 g/m² de superficie y la carga específica de metal noble en la composición catalítica externa varía entre 1,5 y 2,5 g/m².

4

Bajo otro aspecto, la invención se refiere a un método de producción de un electrodo que comprende la deposición de una composición catalítica externa por medio de una técnica de deposición química o física de vapor, preferiblemente por sputtering reactivo de metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino.

Bajo un aspecto más la invención se refiere a la reactivación de un electrodo usado que comprende la deposición química o física de vapor de una composición catalítica externa que incluye metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino o sus óxidos solos o mezclados.

Bajo un aspecto más la invención se refiere a una celda de electrólisis de soluciones de cloruros alcalinos, por ejemplo una celda de electrólisis de salmuera de cloruro sódico dirigida a la producción de cloro y sosa cáustica, que efectúa la evolución anódica de cloro sobre un electrodo como antes descrito.

Los siguientes ejemplos están incluidos para demostrar formas de realización particulares de la invención. Deberá ser apreciado por los técnicos versados en la materia que las composiciones y técnicas divulgadas en los ejemplos a continuación representan composiciones y técnicas que los inventores han encontrado funcionar bien en la práctica de la invención, y por lo tanto pueden ser consideradas constituir formas preferidas para su realización. Sin embargo, los técnicos versados en la materia, a la luz de la presente descripción, deberían apreciar que muchas variaciones pueden ser aportadas en las formas específicas de realización divulgadas obteniendo resultados análogos o similares sin alejarse del alcance de la invención.

CONTRAEJEMPLO 1

- Una muestra de malla de titanio de dimensiones 10 cm x 10 cm fue arenada con corindón, limpiando los residuos con un chorro de aire comprimido. La muestra fue luego desengrasada utilizando acetona en un baño de ultrasonidos por aproximadamente 10 minutos. Después de un secado, la
- 5 muestra fue sumergida en una solución acuosa que contenía 250 g/l de NaOH y 50 g/l de KNO_3 a aproximadamente 100°C durante 1 hora. Después del tratamiento alcalino, la muestra fue enjuagada en agua desionizada a 60°C por tres veces, cambiando el líquido cada vez. El último enjuagado fue efectuado agregando una pequeña cantidad de HCl (cerca de 1 ml por litro de solución).
- 10 Se efectuó un secado con aire caliente, observando la formación de una coloración parda debida al crecimiento una película delgada de TiO_x . Se prepararon entonces 100 ml de una solución hidroalcohólica que contenía $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TiCl_3 en una mezcla de agua y 2-propanol acidificada con HCl, con una composición molar de 36% Ru, 20% Ir, 44% Ti
- 15 referida a los metales.

- La solución fue aplicada a la muestra de malla de titanio por pincelado en cinco manos; después de cada mano, se efectuó un secado con aire caliente a $100\text{-}110^\circ\text{C}$ por cerca de 10 minutos, seguido por un tratamiento térmico de 15 minutos a 450°C . La muestra fue enfriada en aire cada vez antes
- 20 de aplicar la mano sucesiva.

Al final del entero procedimiento, se obtuvo una carga total de metal noble de 9 g/m^2 , expresada como la suma de Ru e Ir referida a los metales.

El electrodo así obtenido fue identificado como muestra No. 1.

CONTRAEJEMPLO 2

- Una muestra de malla de titanio de dimensiones 10 cm x 10 cm fue arenada con corindón, limpiando los residuos con un chorro de aire comprimido. La muestra fue luego desengrasada utilizando acetona en un baño de ultrasonidos por aproximadamente 10 minutos. Después de un secado, la
- 5 muestra fue sumergida en una solución acuosa que contenía 250 g/l de NaOH y 50 g/l de KNO₃ a aproximadamente 100°C durante 1 hora. Después del tratamiento alcalino, la muestra fue enjuagada en agua desionizada a 60°C por tres veces, cambiando el líquido cada vez. El último enjuagado fue efectuado agregando una pequeña cantidad de HCl (cerca de 1 ml por litro de solución).
- 10 Se efectuó un secado con aire caliente, observando la formación de una coloración parda debida al crecimiento una película delgada de TiO_x.

La muestra de malla fue entonces introducida en la cámara de vacío de un aparato de sputtering reactivo.

- Al establecer un vacío dinámico de aproximadamente 50 E-4 mbar
- 15 alimentando una mezcla de 20% de argón en oxígeno, los blancos de sputtering fueron polarizados a las siguientes potencias: rutenio 35 W, iridio 24 W, titanio 250 W. La distancia entre blanco y substrato electródico era de aproximadamente 10 centímetros.

- Se efectuó el proceso de deposición en las mismas condiciones
- 20 alternativamente de las dos caras de la malla de titanio durante un tiempo total de 220 minutos. El electrodo así obtenido presentaba un revestimiento catalítico de cerca de 1 micra y una carga total de metal noble de aproximadamente 9 g/m², expresada como la suma de Ru e Ir referida a los metales.

- 25 El electrodo así obtenido fue identificado como muestra No.2

7

EJEMPLO 1

Una muestra de malla de titanio de dimensiones 10 cm x 10 cm fue arenada con corindón, limpiando los residuos con un chorro de aire comprimido. La muestra fue luego desengrasada utilizando acetona en un baño de ultrasonidos por aproximadamente 10 minutos. Después de un secado, la muestra fue sumergida en una solución acuosa que contenía 250 g/l de NaOH y 50 g/l de KNO₃ a aproximadamente 100°C durante 1 hora. Después del tratamiento alcalino, la muestra fue enjuagada en agua desionizada a 60°C por tres veces, cambiando el líquido cada vez. El último enjuagado fue efectuado agregando una pequeña cantidad de HCl (cerca de 1 ml por litro de solución). Se efectuó un secado con aire caliente, observando la formación de una coloración parda debida al crecimiento una película delgada de TiO_x.

Se prepararon entonces 100 ml de una solución hidroalcohólica que contenía RuCl₃·3H₂O, H₂IrCl₆·6H₂O, TiCl₃ en una mezcla de agua y 2-propanol acidificada con HCl, con una composición molar de 36% Ru, 20% Ir, 44% Ti referida a los metales.

La solución fue aplicada a la muestra de malla de titanio por pincelado en cinco manos; después de cada mano, se efectuó un secado con aire caliente a 100-110°C por cerca de 10 minutos, seguido por un tratamiento térmico de 15 minutos a 450°C. La muestra fue enfriada en aire cada vez antes de aplicar la mano sucesiva.

Al final del entero procedimiento, se obtuvo una carga total de metal noble de 7 g/m², expresada como la suma de Ru e Ir referida a los metales.

El electrodo semiacabado fue introducido entonces en la cámara de vacío de un aparato de sputtering reactivo.

Al establecer un vacío dinámico de aproximadamente 100 E-4 mbar alimentando una mezcla de 20% de argón en oxígeno, los blancos de sputtering fueron polarizados a las siguientes potencias: rutenio 30 W, iridio 35 W. La distancia blanco-substrato electródico era de aproximadamente 10 centímetros. Para conferir propiedades óptimas al revestimiento resultante, el substrato fue igualmente sometido a una polarización residual de aproximadamente 150 V.

Se efectuó el proceso de deposición en las mismas condiciones alternativamente de las dos caras de la malla de titanio durante un tiempo total de 40 minutos. El electrodo así obtenido presentaba un revestimiento catalítico externo con un espesor de aproximadamente 0,1 micras y una carga total de metal noble de aproximadamente 9 g/m^2 , expresada como la suma de Ru e Ir referida a los metales.

El electrodo así obtenido fue identificado como muestra No.3.

Las muestras de los ejemplos anteriores fueron caracterizadas como ánodos para evolución de cloro en una celda de laboratorio alimentada con una salmuera de cloruro sódico a una concentración de 200 g/l, controlando estrictamente el pH al valor de 3. La Tabla 1 reporta los sobrevoltajes de cloro medidos a una densidad de corriente de 4 kA/m^2 y el porcentaje en volumen de oxígeno en el cloro producido.

TABLA 1

ID Muestra	η_{Cl_2} (mV)
1	73
2	63

9

3	44
---	----

Las muestras de los ejemplos anteriores fueron igualmente sometidas a un ensayo de duración, que consiste en la simulación, en una celda separada, de las condiciones industriales de electrólisis en lo que concierne la concentración de electrolito y la temperatura, pero a una densidad de corriente convenientemente aumentada hasta un valor 2-3 veces superior al nominal para poder adelantar el éxito de la experimentación. La Tabla 2 reporta la cantidad de metal noble perdida por unidad de corriente transferida.

10

TABLA 2	
ID Muestra	Pérdida de metal noble por unidad de corriente (mg _{MP} /kAh)
1	0,016
2	0,5
3	0,005

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.

15

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.

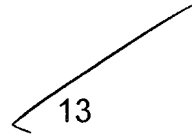
La discusión de documentos, actas, materiales, aparatos, artículos y similares está incluida en la presente solicitud con el solo propósito de proporcionar un contexto para la invención. No está sugerido o representado que alguna de estas materias formaban parte de la técnica anterior o
5 constituían conocimientos generales comunes en el ramo relativo a la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada una de las reivindicaciones de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo para evolución de productos gaseosos en celdas electroquímicas constituido por un substrato de metal de válvula revestido con
 5 al menos una primera composición catalítica y con una composición catalítica externa, dicha al menos una primera composición catalítica comprendiendo una mezcla de un metal de válvula o estaño o uno de sus óxidos con metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino solos o mezclados, caracterizado porque dicha al menos una primera composición
 10 catalítica es obtenida por descomposición térmica de precursores y dicha composición catalítica externa es depositada por medio de una técnica de deposición química o física de vapor, la cantidad de metal noble en dicha al menos una primera composición catalítica siendo superior a 5 g/m^2 y la cantidad de metal noble en dicha composición catalítica externa variando entre
 15 $0,1$ y $3,0 \text{ g/m}^2$.
2. El electrodo según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla de dicha al menos una primera composición catalítica comprende titanio, iridio y rutenio.
 20
3. El electrodo según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha composición catalítica externa comprende rutenio y/o iridio.
4. El electrodo según cualquiera de las la reivindicaciones de 1 a 3,
 25 caracterizado porque la carga específica de metal noble de dicha al menos una

primera composición catalítica es entre 6 y 8 g/m² y la carga específica de metal noble de dicha composición catalítica externa es entre 1,5 y 2,5 g/m².

5. Método para producir un electrodo según cualquiera de las la
5 reivindicaciones de 1 a 4 caracterizado por comprender una etapa de deposición de dicha composición catalítica externa por medio de una técnica de deposición química o física de vapor.
6. Método para producir un electrodo según la reivindicación 5
10 caracterizado por comprender una etapa de deposición de dicha composición catalítica externa como una mezcla de óxidos por sputtering reactivo de metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino.
7. Método para la reactivación de un electrodo agotado constituido por un
15 substrato de metal y un revestimiento catalítico agotado, caracterizado por comprender una etapa de deposición por medio de una técnica de deposición química o física de vapor de una composición catalítica externa que comprende metales nobles seleccionados entre el grupo de metales de platino u óxidos de los mismos tomados en solitario o mezclados, variando la cantidad de metal
20 noble en dicha composición catalítica externa entre 0,1 y 3,0 g/m².
8. Método para la reactivación de un electrodo agotado según la
reivindicación 7 caracterizado por comprender una etapa de deposición de dicha composición catalítica externa como una mezcla de óxidos por sputtering
25 reactivo de iridio y rutenio sobre dicho revestimiento catalítico agotado.



9. Celda electrolítica que comprende un compartimiento catódico que contiene un cátodo y un compartimiento anódico que contiene un ánodo separados por medio de una membrana o diafragma, dicho compartimiento anódico siendo alimentado con una salmuera de cloruro alcalino, caracterizada
- 5 porque dicho ánodo de dicho compartimiento anódico es un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4.

ELECTRODO PARA CELDA ELECTROLÍTICA

RESUMEN

- 5 La invención se refiere a un electrodo para evolución de productos gaseosos en celdas electrolíticas que comprenden un sustrato de metal revestido con al menos dos composiciones catalíticas, la composición catalítica más externa siendo depositada por medio de una técnica de deposición química o física de vapor y comprendiendo metales nobles seleccionados entre
- 10 los metales del grupo del platino o sus óxidos.

The demand must be filed directly with the competent International Preliminary Examining Authority or, if two or more Authorities are competent, with the one chosen by the applicant. The full name or two-letter code of that Authority may be indicated by the applicant on the line below:
IPEA/EPO

PCT

CHAPTER II

DEMAND

under Article 31 of the Patent Cooperation Treaty:
The undersigned requests that the international application specified below be the subject of international preliminary examination according to the Patent Cooperation Treaty.

For International Preliminary Examining Authority use only	
Identification of IPEA	Date of receipt of DEMAND
Box No. I IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION	
Applicant's or agent's file reference M/52440-PCT	
International application No. PCT/EP2011/073605	International filing date (day/month/year) 21 December 2011 (21.12.2011)
(Earliest) Priority date (day/month/year) 22 December 2010 (22.12.2010)	
Title of invention ELECTRODE FOR ELECTROLYTIC CELL	
Box No. II APPLICANT(S)	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) Industrie de Nora S.p.A. Via Bistolfi 35 20134 Milan Italy	Telephone No. +39 02 21291
	Facsimile No. +39 02 2129 2363
	Applicant's registration No. with the Office 1.8
E-mail authorization: Marking one of the check-boxes below authorizes the International Bureau and the International Preliminary Examining Authority to use the e-mail address indicated in this Box to send notifications issued in respect of this international application if those offices are willing to do so. ☐ as advance copies followed by paper notifications; or ☐ exclusively in electronic form (no paper notifications will be sent). E-mail address: _____	
State (that is, country) of nationality: IT	State (that is, country) of residence: IT
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) URGEGHE, Christian Via Trieste, 18 20090 Redecesio-Segrate (MI) Italy	
State (that is, country) of nationality: IT	State (that is, country) of residence: IT
☒ Further applicants are indicated on a continuation sheet.	

77

Sheet No. . 2

International application No.
PCT/EP2011/073605

Continuation of Box No. II APPLICANT(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the demand.

Name and address: *(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*
ANTOZZI, Antonio Lorenzo
Via Sant' Ambrogio, 20
23807 Merate (LC)
Italy

State *(that is, country)* of nationality:
IT

State *(that is, country)* of residence:
IT

Name and address: *(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*

State *(that is, country)* of nationality:

State *(that is, country)* of residence:

Name and address: *(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*

State *(that is, country)* of nationality:

State *(that is, country)* of residence:

Name and address: *(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*

State *(that is, country)* of nationality:

State *(that is, country)* of residence:

☐ Further applicants are indicated on another continuation sheet.

Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCEThe following person is ☒ agent ☐ common representativeand ☒ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination.☐ is hereby appointed and any earlier appointment of (an) agent(s)/common representative is hereby revoked.☐ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s)/common representative appointed earlier.Name and address: *(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*J. Uwe Müller
Reitstötter Kinzebach
Postfach 86 06 49
DE - 81633 München

Telephone No.

089-99 83 970

Facsimile No.

089-98 73 04

Agent's registration No. with the Office

100061448

E-mail authorization: Marking one of the check-boxes below authorizes the International Bureau and the International Preliminary Examining Authority to use the e-mail address indicated in this Box to send notifications issued in respect of this international application if those offices are willing to do so.☐ as advance copies followed by paper notifications; or ☐ exclusively in electronic form (no paper notifications will be sent).

E-mail address: _____

☐ **Address for correspondence:** Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.**Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION****Statement concerning amendments:***

1. The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of:

☐ the international application as originally filedthe description ☐ as originally filed☐ as amended under Article 34the claims ☐ as originally filed☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement)☐ as amended under Article 34the drawings ☐ as originally filed☐ as amended under Article 342. ☐ The applicant wishes any amendment to the claims under Article 19 to be considered as reversed.3. ☐ Where the IPEA wishes to start the international preliminary examination at the same time as the international search in accordance with Rule 69.1(b), the applicant requests the IPEA to postpone the start of the international preliminary examination until the expiration of the applicable time limit under Rule 69.1(d).4. ☐ The applicant expressly wishes the international preliminary examination to start earlier than at the expiration of the applicable time limit under Rule 54bis.1(a).

* Where no check-box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or, where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.

Language for the purposes of international preliminary examination: English☒ which is the language in which the international application was filed.☐ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search.☐ which is the language of publication of the international application.☐ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination.**Box No. V ELECTION OF STATES**

The filing of this demand constitutes the election of all Contracting States which are designated and are bound by Chapter II of the PCT.

Sheet No. 4

International application No.
PCT/EP2011/073605

Box No. VI CHECK LIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No. IV, for the purposes of international preliminary examination:

- | | | |
|---|---|----------|
| 1. translation of international application | : | sheets |
| 2. amendments under Article 34 | : | sheets |
| 3. copy (or, where required, translation) of amendments under Article 19 and accompanying letter (Rule 46.5(b)) | : | sheets |
| 4. copy (or, where required, translation) of any statement under Article 19 (Rule 62.1(ii)) | : | sheets |
| 5. letter | : | sheets |
| 6. other (specify) Request for term extension | : | 1 sheets |

For International Preliminary Examining Authority use only

received	not received
☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐

The demand is also accompanied by the item(s) marked below:

- | | |
|--|--|
| 1. ☒ fee calculation sheet | 5. ☐ statement explaining lack of signature |
| 2. ☐ original separate power of attorney | 6. ☐ sequence listing in electronic form |
| 3. ☐ original general power of attorney | 7. ☐ other (specify): _____ |
| 4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any: _____ | |

Box No. VII SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the demand).

Munich, October 22, 2012


(Dr. J. Uwe Müller)

For International Preliminary Examining Authority use only

1. Date of actual receipt of DEMAND:

2. Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 60.1(b):

3. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 or 5, below, does not apply.
☐ The applicant has been informed accordingly.
4. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the time limit of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 80.5.
5. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82.

6. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of the time limit under Rule 54bis.1(a) and item 7 or 8, below, does not apply.
7. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the time limit under Rule 54bis.1(a) as extended by virtue of Rule 80.5.
8. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of the time limit under Rule 54bis.1(a), the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82.

For International Bureau use only

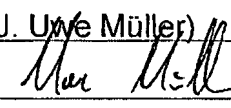
Demand received from IPEA on:

CHAPTER II

PCT

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Demand

International application No. PCT/EP2011/073605	For International Preliminary Examining Authority use only		
Applicant's or agent's file reference M/52440-PCT	Date stamp of the IPEA		
Applicant Industrie de Nora S.p.A.			
CALCULATION OF PRESCRIBED FEES			
1. Preliminary examination fee	EUR 1.850 P		
2. Handling fee (<i>Applicants from certain States are entitled to a reduction of 90% of the handling fee. Where the applicant is (or all applicants are) so entitled, the amount to be entered at H is 10% of the handling fee.</i>)	EUR 165 H		
3. Total of prescribed fees Add the amounts entered at P and H and enter total in the TOTAL box	EUR 2.015 TOTAL		
MODE OF PAYMENT <i>(Not all modes of payment may be available at all IPEAs)</i>			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> ☒ authorization to charge deposit or current account with the IPEA (see below) ☐ cheque ☐ postal money order ☐ bank transfer </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> ☐ credit card (<i>details should be furnished separately and not included on this sheet</i>) ☐ revenue stamps ☐ cash ☐ other (specify): _____ </td> </tr> </table>		☒ authorization to charge deposit or current account with the IPEA (see below) ☐ cheque ☐ postal money order ☐ bank transfer	☐ credit card (<i>details should be furnished separately and not included on this sheet</i>) ☐ revenue stamps ☐ cash ☐ other (specify): _____
☒ authorization to charge deposit or current account with the IPEA (see below) ☐ cheque ☐ postal money order ☐ bank transfer	☐ credit card (<i>details should be furnished separately and not included on this sheet</i>) ☐ revenue stamps ☐ cash ☐ other (specify): _____		
AUTHORIZATION TO CHARGE (OR CREDIT) DEPOSIT OR CURRENT ACCOUNT <i>(This mode of payment may not be available at all IPEAs)</i>			
☒ Authorization to charge the total fees indicated above. ☒ (<i>This check-box may be marked only if the conditions for deposit or current accounts of the IPEA so permit</i>) Authorization to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above.	IPEA/ <u>EPO</u> Deposit or Current Account No.: <u>28001022</u> Date: <u>October 22, 2012</u> Name: <u>(Dr. J. Uwe Müller)</u> Signature: <u></u>		

37

Reitstötter ♦ Kinzebach

PATENTS · TRADEMARKS · DESIGNS

Reitstötter Kinzebach · Postfach 86 06 49 · D-81 633 München

European Patent Office

80298 München

Munich, 22.10.2012

International Patent Application PCT/EP2011/073605
Industrie de Nora S.p.A.
Our Reference: M/52440-PCT

Referring to the Preliminary Written Opinion of the International Searching Authority dated August 1, 2012 and the Request for International Preliminary Examination (Chapter II) as filed today we respectfully ask for a 1-month extension of term, i.e. until

November 22, 2012

for filing a response and submitting a modified set of claims.

Reasons:

We are not yet in receipt of our client's final instructions. We assume that the required information can be obtained before the new due date, so that we will be able to file our observations within the extended term.


(J. Uwe Müller)

mf

Patentanwälte
European Patent and
Trademark Attorneys
Dr. Peter Riedl
Dr. Georg Schweiger
Dr. J. Uwe Müller
Dr. Wolfgang Thalhammer
Dr. Michael Pohl *
Dr. Thomas Wolter
Andreas Rabe
Dr. Jens Wortmann *
Dr. Andreea
Schuster-Haberhauer *
Dr. Hedwig Kern *
Dr. Werner Kinzebach (–2010)

Rechtsanwältin
Katja Kinzebach

München
Sternwartstraße 4
D-81679 München
Telefon: +49 89/99 83 97-0
Telefax: +49 89/98 73 04

*** Ludwigshafen**
Ludwigsplatz 4
D-67059 Ludwigshafen
Telefon: +49 621/591 39-0
Telefax: +49 621/62 84 41

office@kinzebach.de
www.kinzebach.de

Suggested CLAIMS

1. Electrode for evolution of gaseous products in electrochemical cells consisting of a valve metal substrate coated with at least one first catalytic composition and an outer catalytic composition, said at least one first catalytic composition comprising a mixture of a valve metal or tin or an oxide thereof and noble metals chosen in the platinum group metals or oxides thereof taken alone or in admixture, said at least one first catalytic composition obtained by thermal decomposition of precursors, said outer catalytic composition deposited by a chemical or physical vapor deposition technique, the amount of noble metal in said at least one first catalytic composition being above 5 g/m² and the amount of noble metal in said outer catalytic composition ranging between 0.1 and 3.0 g/m².
2. The electrode according to claim 1, wherein said mixture of said at least one first catalytic composition comprises titanium, iridium and ruthenium.
3. The electrode according to claim 1, wherein said outer catalytic composition comprises ruthenium and/or iridium.
4. The electrode according to any one of claims 1 to 3, wherein the specific noble metal loading of said at least one first catalytic composition is 6 to 8 g/m² and the specific noble metal loading of said outer catalytic composition is 1.5 to 2.5 g/m².
5. Method for manufacturing an electrode according to any one of claims 1 to 4 comprising the deposition of said outer catalytic composition by a chemical or physical vapor deposition technique.
6. Method for manufacturing an electrode according to ~~any one of claims 1 to 4~~ comprising the deposition of said outer catalytic composition as a mixture of oxides by reactive sputtering of noble metals selected from the group of platinum metals.

7. Method for the reactivation of an exhausted electrode consisting of a metal substrate and an exhausted catalytic coating, comprising the deposition of an outer catalytic composition by a chemical or physical vapor deposition technique of an outer catalytic composition comprising noble metals selected from the group of platinum metals or oxides thereof taken alone or in admixture, the amount of noble metal in said outer catalytic composition ranging between 0.1 and 3.0 g/m² as a mixture of oxides by reactive sputtering of iridium and ruthenium onto said exhausted catalytic coating.

8. Method for the reactivation of an exhausted electrode according to claim 7 comprising the deposition by a chemical or physical vapor deposition technique of an of said outer catalytic composition as a mixture of oxides by reactive sputtering of iridium and ruthenium onto said exhausted catalytic coating comprising noble metals selected from the group of platinum metals or oxides thereof taken alone or in admixture.

9. Electrolysis cell comprising a cathodic compartment containing a cathode and an anodic compartment containing an anode separated by a membrane or diaphragm, said anodic compartment being fed with an alkali chloride brine, wherein said anode of said anodic compartment is an electrode according to any one of claims 1 to 4.

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



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0049895

Bogotá D.C., Mayo 23 de 2013 - 13:49:45

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	523122401	23/05/2013	4.920.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. PC1/EP2011073605

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-135216- -00000-0000

Fecha: 2013-06-04 15:56:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 43

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

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

Mayo 23 de 2013 - 13:49:47

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): URGEGHE, Christian; ANTOZZI, Antonio Lorenzo			
(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS			
Prioridad	(31) No. Prioridad	32) Fecha	(33) País
	MI2010A002354	22/12/2010	IT
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 22/07/2013		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT		Fecha: 28/06/2012	
Fecha de presentación de la solicitud: 21/12/2011		No.Publicación: WO2012/085095 A1	
No. de solicitud PCT/EP2011/073605			
(54) Titulo: ELECTRODO PARA CELDA ELECTROLÍTICA			
(57) Resumen: Electrodo para evolución de productos gaseosos en celdas electrolíticas que comprenden un sustrato de metal revestido con al menos dos composiciones catalíticas, la composición catalítica más externa siendo depositada por medio de una técnica de deposición química o física de vapor y comprendiendo metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino o sus óxidos. . CONTINUA AL RESPALDO			

42

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO						
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES						
TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS						
PATENTE DE INVENCION <u> X </u> PCT <u> X </u> MODELO DE UTILIDAD <u> </u> DISEÑO INDUSTRIAL <u> </u>						
(21) N° de solicitud:				(22) Fecha de solicitud:		
(51) Clasificación Internacional :						
(71) Solicitante (s) INDUSTRIE DE NORA S.P.A.						
(72) Inventor(es) URGEGHE, Christian; ANTOZZI, Antonio Lorenzo						
(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS						
(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	32)	Fecha	(33)	País
		MI2010A002193		26/11/2010		IT
(85) Fecha inicio fase nacional: 22/07/2013				,m	Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT				(87)	Fecha: 28/06/2012 Fecha (dd/mm/aa)	
Fecha de presentación de la solicitud: 21/12/2011					N° publicación: WO2012/085095 A1	
No. de solicitud PCT/EP2011/073605						
(54) TITULO: ELECTRODO PARA CELDA ELECTROLITICA						



 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 MI2010A002354	(32) Fecha 22/12/2010	(33) Pais IT
		(72) Inventor(es) URGEGHE, Christian ANTOZZI, Antonio Lorenzo	
		(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 22/07/2013		(87) Publicación Internacional Fecha: (dd/mm/aa) 28/06/2012	
Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud 21/12/2011 No. de solicitud PCT/EP2011/073605		N° publicación: WO2012/085095 A1	
(54) Título: ELECTRODO PARA CELDA ELECTROLÍTICA			

Resumen

Electrodo para evolución de productos gaseosos en celdas electrolíticas que comprenden un sustrato de metal revestido con al menos dos composiciones catalíticas, la composición catalítica más externa siendo depositada por medio de una técnica de deposición química o física de vapor y comprendiendo metales nobles seleccionados entre los metales del grupo del platino o sus óxidos.

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 ☐

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-135216- -00000-0000

Fecha: 2013-06-04 15:56:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 43

PI02-F08 (2009-11-18)