



175262

175262

MEMORIA DESCRIPTIVA
PARA SOLICITAR PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA
POR: "MEJORAS EN LOS METODOS DE FABRICACION
DE ELEMENTOS RECTIFICADORES"
A NOMBRE DE STANDARD ELECTRICA, S.A. DOMICILIADA EN
- MADRID, CALLE DE RAMIREZ DE PRADO Nº 7 -

Esta invención tiene que ver con un método de fabricar elementos rectificadores, particularmente aquellos que puedan resistir una tensión muy elevada en sentido contrario.

5 Por lo tanto, el objeto principal de esta invención es proporcionar un método que capacite al elemento rectificador para resistir hasta más de cinco veces la tensión normal en sentido contrario.

Es cosa bien sabida que en los procedimientos de fabricación de elementos rectificadores se cubre la lámina sustentadora con una

175262

2.



10 capa rectificadora de selenio, se convierte éste a su estado metá-
lico, y entonces se utilizan varios medios bien conocidos para
darles a los elementos rectificadores la propiedad de resistir
tensiones más altas en sentido contrario, proporcionando capas
separadoras entre el selenio y la capa constitutiva del contra-
15 electrodo. Tales medios incluyen la aplicación de lacas aisla-
doras o agentes oxidantes a la superficie del selenio metálico.
Finalmente se aplica una capa del contraelectrodo para terminar
el procedimiento de fabricación.

20 El objeto de esta invención se logra sustituyendo la mencionada
aplicación de lacas aisladoras o de agentes oxidantes a la super-
ficie del selenio metálico, por un procedimiento electrolítico
al cual se somete el disco rectificador, después de haber con-
vertido la capa de selenio a su estado metálico, usando en este
procedimiento el disco rectificador como cátodo.

25 El objeto del procedimiento electrolítico es la aplicación de
una capa separadora contentiva de un poliseleniuro orgánico me-
tálico y, con preferencia, un poliseleniuro orgánico de cadmio
o de estaño, respectivamente, según se utilice cadmio o estaño
en el electrólito o en el contraelectrodo, o aún en ambos. Sin
30 embargo, en el procedimiento electrolítico puede utilizarse cual-
quier metal que forme una solución recubridora básica, siempre
que se utilice para el ánodo el mismo metal que haya de servir
de revestimiento.

35 De acuerdo con la presente invención se pueden emplear dos modi-
ficaciones distintas del mismo método para obtener la capa aisla-
dora que comprenda un poliseleniuro orgánico de cadmio o de esta-
ño.

Conforme a la primera modificación se utiliza como electrólito
en el procedimiento electrolítico una solución acuosa que contiene

175262



40 un hidróxido alcalino o una sal alcalina, tal como NaOH, KCl,
hidróxido de amonio, o sales de amonio, además de un agente orgá-
nico cuya naturaleza se explicará más adelante. En este proce-
dimiento sirve como ánodo una materia relativamente inerte, pre-
firiéndose el platino. La corriente que se aplica puede variar
45 desde 2,5 ma. por cm². hasta 50 ma, por cm². de superficie de
la capa de selenio. La duración del procedimiento varía desde
cerca de siete segundos y medio hasta cerca de 150 segundos y es
primordialmente inversa a la corriente aplicada, para obtener
propiedades rectificantes análogas. Después de terminarse el pro-
cedimiento electrolítico se seca el cátodo, es decir, el disco
50 de selenio, a la temperatura ambiente, o en un horno a una tempe-
ratura inferior a 100 C., preferiblemente a 60 C. Finalmente se
esparce sobre el disco, a manera de contraelectrodo, una aleación,
con preferencia de cadmio o de cadmio y estaño, quedando formada
55 así sobre la superficie de la capa de selenio una capa de un poli-
seleniuro orgánico alcalino, compuesto que no es muy estable. Al
esparcir sobre el disco la aleación de cadmio o de cadmio y esta-
ño, constitutiva del contraelectrodo, el mencionado compuesto se
transforma en un poliseleniuro orgánico de cadmio más estable.
60 Puede observarse, por consiguiente, que, de acuerdo con el primer
método así descrito, primero se forma un poliseleniuro orgánico
alcalino, el cual, después de proporcionar el contraelectrodo, se
transforma en un poliseleniuro orgánico de cadmio.

De acuerdo con la segunda modificación, que se ha de considerar
65 como la preferida, en el procedimiento electrolítico se proporci-
ona un ánodo, de cadmio, estaño, o cualquier otro metal como el
plomo, capaz de formar una solución recubridora básica, y como
electrolito se utiliza, además de un agente orgánico, la correspon-
diente solución comercial recubridora de cadmio (CdO / NaOH /

175262



70 NaCN), la solución comercial recubridora de estaño (SnO_3Na_2 /
NaOH / $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$), o cualquier otra solución recubridora básica
que es, por consiguiente, también un hidróxido alcalino o una
sal alcalina. Como resultado de este procedimiento electrolíti-
co se formará sobre la superficie de la capa de selenio una capa
75 de un poliseleniuro orgánico de cadmio, de estaño o de otro me-
tal, que será un compuesto estable, inmediatamente en mismo paso,
al aplicarse el procedimiento electrolítico. De este modo puede
verse que la capa del poliseleniuro orgánico de cadmio, de esta-
ño o de otro metal se obtiene aquí de una vez como resultado del
80 procedimiento electrolítico, aún antes de proporcionar la alee-
ción constitutiva del contraelectrodo, mientras que según el pri-
mer método mencionado se necesitan dos pasos distintos, o sea,
el procedimiento electrolítico y la formación de la capa del
contraelectrodo.

85 Además de los metales mencionados anteriormente, es decir cad-
mio, estaño o plomo, también pueden utilizarse como ánodo, con
su correspondiente solución recubridora, la plata, el oro, el
cinc, el cobre, el latón y otros más.

El grado de concentración del electrolito puede ser tan bajo
90 como sea necesario para simplemente conservar la conductibilidad
de la solución, digamos, como 0,001 normal, mientras que el má-
ximo de concentración a utilizarse será al punto de saturación
a la temperatura ambiente.

Aunque hay una notable diferencia en los resultados cuando se
95 varía la concentración del electrolito, dado que el aumento en
ambas resistencias, directa e inversa, es proporcional a la con-
centración del electrolito, puede observarse que el grado de
concentración del electrolito proporciona el medio de regular has-
ta cierto punto los resultados que han de obtenerse.

175262



100 Ya se manifestó anteriormente que el electrólito en la prime-
ra modificación, así como en la segunda modificación del método,
comprende un agente orgánico, además de la solución acuosa. Como
adición al electrólito puede utilizarse principalmente cualquier
105 agente orgánico que sea soluble en agua. Por consiguiente, pue-
den utilizarse alcoholes, aldehidos, quetonas, ácidos, fenoles y
otros parecidos, o también más de uno de los productos menciona-
dos, al mismo tiempo. La concentración de los agentes orgánicos
será por lo menos de un 5% y cualquier concentración que exceda
110 de dicho mínimo rendirá rectificadores de alta tensión siempre
que la solución todavía sea eléctricamente conductiva a ese gra-
do particular de concentración.

En conformidad con las mencionadas modificaciones del método se
dan a continuación varios ejemplos que revelan los materiales pre-
feridos y su concentración respectiva, o sea, cual es la fórmula
115 preferida según los distintos objetos que se persigan:

Ejemplo 1

(Según la primera modificación)

Solución: 9 partes por vol. 0,006 normal NaOH en agua
1 parte por vol. de acetona químicamente pura.
120 Anodo: Platino
Cátodo: Selenio metálico sobre lámina sustentadora de acero
niquelado o de aluminio.
Corriente: 12-1/2 ma. por cm². de superficie de selenio.
Tiempo: 30 segundos.

Ejemplo 2

(Según la primera modificación)

Solución 7 partes por vol. 1 normal KCl en agua
3 partes por vol. alcohol metílico
125 Anodo: Platino
130 Cátodo: Selenio metálico sobre lámina sustentadora de acero
niquelado o de aluminio.

175262



Corriente: 12-1/2 ma. por cm². de superficie de selenio.
Tiempo: 30 segundos.

Ejemplo 3

135

(Según la segunda modificación)

Solución: 25 g. de CdO disuelto por litro de NaCN de 2,2 normal.

Anodo: Cadmio

Cátodo: Selenio metálico sobre lámina sustentadora niquelada.

140

Corriente: 6 ma. por cm².

Tiempo: 1 minuto.

Ejemplo 4

(Según la segunda modificación)

145

Solución: 5 partes por vol. 1,7 normal Na₂SnO₃ en agua
5 partes por vol. 0,75 normal NaOH en agua
1 parte 1% por vol. H₂O₂ en agua
5 partes por vol. 0,7 normal NaC₂H₃O₂

Anodo: Estaño

Cátodo: Selenio metálico sobre lámina sustentadora niquelada

150

Corriente: 6 ma. por cm². de superficie de selenio

Tiempo: 1 minuto

Ejemplo 5

(Según la segunda modificación)

155

Solución: 1 parte por vol. 10 normal NaOH en agua
1 parte por vol. 0,4 normal PbC₂H₃O₂ / 3H₂O

Anodo: Plomo

Cátodo: Selenio metálico sobre base niquelada

Corriente: 6 ma. por cm². de superficie de selenio

Tiempo: 30 segundos.

160

Los dos ejemplos dados en conformidad con el primer método producen unidades rectificadoras con propiedades eléctricas distintas.

175262



165

En concreto, las unidades sometidas a un procedimiento electrolítico como el del Ejemplo 1 pueden electroformarse para que resistan 60 voltios como en cinco minutos. Para una aplicación de corriente continua de 6 ma. por cm^2 . se mantiene un voltaje de más de 40 voltios de c. c. El escape en sentido contrario es muy bajo, o sea, de 0,02 ma. de c. a. aproximadamente por cm^2 .

170

Las unidades sometidas a un procedimiento electrolítico como el dado en el Ejemplo 2 resistirán más de 100 voltios de c. a. en sentido contrario. La resistencia hacia adelante será relativamente alta y, por lo tanto, no se aconseja utilizar tales unidades para rectificación de potencia. Sin embargo, estas unidades pueden utilizarse en aquellas aplicaciones donde sea necesario mantener altos voltajes de c. c. sin consumir corriente de la fuente de energía, por ejemplo, en el mantenimiento de campos electrostáticos.

175

180

En el Ejemplo 1, en el cual se ha utilizado un hidróxido como electrólito, el agente orgánico fué de un 10% por volumen, mientras que la solución del hidróxido fué de un 90% por volumen. En el Ejemplo 2, en el que se utiliza una solución salina como electrólito, se utiliza únicamente un 70% por volumen de la sal, mientras que el agente orgánico llega al 30% por volumen. Sin embargo, si en el Ejemplo 1 se reduce la concentración orgánica al 5% en vez de 10%, o en el Ejemplo 2 a 20% en vez de 30%, todavía pueden acusarse voltajes más altos que los normales.

185

190

Los Ejemplos 3 y 4, que han de emplearse en conformidad con la segunda modificación mencionada, producirán rectificadores de alto voltaje que son adecuados para funcionamiento de baja potencia. Las variaciones en la concentración del electrólito proporcionarán variaciones análogas en las propiedades eléctricas de los discos producidos en tales soluciones, en forma igual a la que se indicó

175282



anteriormente para los electrólitos en conformidad con la primera modificación mencionada.

195 La aleación constitutiva del contraelectrodo contendrá siempre con preferencia cadmio, aunque en el caso de utilizarse un ánodo de cadmio y una solución recubridora de cadmio en el procedimiento electrolítico, se puede utilizar una aleación constitutiva de contraelectrodo que no contenga cadmio.

200 Las corrientes utilizadas en ambas modificaciones mencionadas pueden variar desde 2-1/2 ma. hasta 50 ma., y el tiempo en que hay que efectuar el procedimiento electrolítico varía inversamente a medida que se aplica la corriente, para lograr la misma calidad de rectificación y, por consiguiente, el tiempo disminuye desde 150 segundos hasta 7-1/2 segundos. Aumentando el tiempo en que se efectúa el procedimiento o aumentando la corriente, o aquél y ésta, se obtendrán discos de alto voltaje menos eficaces como rectificadores.

205 Aunque hemos expuesto los principios de esta invención relacionándolos con distintas realizaciones, se comprenderá que estas realizaciones se exponen solamente por vía de ejemplo, sin que sean restrictivas del alcance de la invención, tal como queda expuesta en los objetivos de ella y en las reivindicaciones adjuntas.

210 Este invento corresponde a una solicitud de Patente formulada en los Estados Unidos del Norte de América el 12 de Mayo de 1945, señalada con el Nº 593.542 y se acoge, por lo tanto, a los beneficios que otorgan los convenios internacionales vigentes.

----- N O T A -----

220 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para

175262

9.



que sean objeto de esta Patente de Veinte Años, son los siguientes:

225 1.- El método de fabricar rectificadores de selenio que comprenda los pasos de proporcionar una capa de selenio sobre una lámina sustentadora; transformar dicho selenio a su estado metálico; someter la lámina formada, como cátodo, a un procedimiento electrolítico, cuyo ánodo comprenda una materia inerte, y cuyo electrolito comprenda por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consista en soluciones 230 acuosas de hidróxidos alcalinos, sales alcalinas, hidróxidos de amonio y sales de amonio, y además un agente orgánico soluble en agua; y, finalmente, proporcionar una aleación constitutiva de contraelectrodo.

235 2.- El método según la reivindicación 1 en el cual dicha aleación constitutiva de contraelectrodo comprenda una aleación de cadmio.

240 3.- El método según la reivindicación 1 en el cual el electrolito comprenda un agente orgánico seleccionado del grupo que consista en una solución acuosa de por lo menos un elemento del grupo de los alcoholes, aldehidos, quetonas, ácidos, fenoles y sales de ácidos orgánicos.

4.- El método según la reivindicación 1 en el cual el procedimiento electrolítico se efectúe con una corriente de 2,5 ma. a 50 ma. por cm^2 .

245 5.- El método según la reivindicación 1 en el cual el procedimiento electrolítico se realice por un período de 7,5 a 150 segundos.

6.- El método según la reivindicación 1 en el cual la concentración del electrolito quede comprendida entre 0,001

175262

10.



250

de la normal y la de saturación a la temperatura ambiente, de por lo menos un elemento de dicho grupo, y además una solución acuosa de un agente orgánico.

255

7.- El método según la reivindicación 1 en el cual se añade por lo menos un 5% por volumen de dicho agente orgánico a dicho electrólito.

260

8.- El método de fabricar rectificadores de selenio que comprenda los pasos de proporcionar una capa de selenio sobre una lámina sustentadora; transformar dicho selenio a su estado metálico; someter la lámina formada, como cátodo, a un procedimiento electrolítico, cuyo ánodo comprenda un metal capaz de formar una solución recubridora básica, y cuyo electrólito comprenda una solución recubridora de metal que corresponda con el metal utilizado como ánodo, y además un agente orgánico soluble en agua; y, finalmente, proporcionar un contraelectrodo.

265

270

9.- El método de fabricar rectificadores de selenio que comprenda los pasos de proporcionar una capa de selenio sobre una lámina sustentadora; transformar dicho selenio a su estado metálico; someter la lámina formada, como cátodo, a un procedimiento electrolítico, cuyo ánodo comprenda cadmio, y cuyo electrólito comprenda una solución recubridora de cadmio, y además un agente orgánico soluble en agua; y, finalmente, proporcionar una aleación constitutiva de contraelectrodo.

275

10.- El método de fabricar rectificadores de selenio que comprenda los pasos de proporcionar una capa de selenio sobre una lámina sustentadora; transformar dicho selenio a su estado metálico; someter la lámina formada, como cátodo,

175262



11.

280 a un procedimiento electrolítico, cuyo ánodo comprenda
estaño, y cuyo electrólito comprenda una solución recubri-
dora de estaño, y además un agente orgánico soluble en
agua; y, finalmente, proporcionar una aleación constitutiva
de contraelectrodo.

285 11.- El método de fabricar rectificadores de selenio que
comprenda los pasos de proporcionar una capa de selenio
sobre una lámina sustentadora; transformar dicho selenio
a su estado metálico; someter la lámina formada, como cátodo,
a un procedimiento electrolítico, cuyo ánodo comprenda
290 plomo, y cuyo electrólito comprenda una solución recubrido-
ra de plomo, y además un agente orgánico soluble en agua;
y, proporcionar, finalmente, una aleación constitutiva de
contraelectrodo.

295 12.- El método según la reivindicación 8 en el cual dicha
aleación constitutiva de contraelectrodo comprenda una alea-
ción de cadmio.

300 13.- En un método de fabricar rectificadores de selenio,
la formación de una capa separadora sobre una lámina sus-
tentadora cubierta de una capa de selenio, que comprenda
el paso de someter dicha lámina, como cátodo, a un procedi-
miento electrolítico, cuyo ánodo comprenda una materia iner-
te, y cuyo electrólito comprenda por lo menos un elemento
seleccionado del grupo que consista de soluciones acuosas
de hidróxidos alcalinos, sales alcalinas, hidróxidos de
amonio y sales de amonio, y además un agente orgánico solu-
305 ble en agua.

14.- En un método de fabricar rectificadores de selenio,
la formación de una capa separadora sobre una lámina sus-

175262



12.

310

tentadora cubierta de una capa de selenio, que comprenda el paso de someter dicha lámina, como cátodo, a un procedimiento electrolítico, cuyo ánodo comprenda un metal capaz de formar una solución recubridora básica, y cuyo electrolito comprenda una solución recubridora de metal que corresponda al metal utilizado como ánodo, y además un agente orgánico soluble en agua.

315

15.- Mejoras en los métodos de fabricación de elementos rectificadores.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y a los fines especificados.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

10 OCT. 1946

STANDARD ELECTRICA, S. A.

Secretario General

/AME.