

204200



204200

MEMORIA DESCRIPTIVA

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
"PRINCIPAL Nº. 199-305, POR: "UN PROCEDIMIENTO
"DE GRABADO ELECTROLITICO DE TANTALIO PARA ELEC-
"TROS DE CONDENSADOR".

A nombre de : INTERNATIONAL GENERAL ELECTRIC COMPANY INC.

Domiciliada en : NUEVA YORK, 570 Lexington Avenue.

Nacionalidad : NORTEAMERICANA.



La presente invención se refiere a un perfeccionamiento del procedimiento de grabado de electrodos de condensador de metal tantalio aplicado en la Patente Principal N^o. 199.305.

Según las enseñanzas de la Patente Principal, el material de electrodo de tantalio como ánodo, con acero inoxidable o cualquier otro metal adecuado como cátodo, es grabado electrolíticamente en un baño o solución electrolítica que comprende un disolvente que comprende esencialmente cuando menos un 6.5% en peso de metanol, indicios de agua y una sal inorgánica soluble en metanol disuelta en el mismo.

Muchos hálidos inorgánicos solubles en metanol, y particularmente fluoruros y bromuros, han sido mencionados en la Patente principal. Se ha comprobado ahora que con bromuro amónico como sal pueden conseguirse resultados particularmente beneficiosos. Las soluciones de bromuro amónico en metanol han sido halladas mucho menos críticas que otras soluciones de sales en lo que respecta al contenido del agua. El bromuro permite un marcado aumento del contenido admisible de agua en comparación con los fluoruros o cloruros. Esto es importante, ya que la rapidez de grabado aumenta al aumentar el contenido de agua de una determinada solución.

Por ejemplo, con hoja de una milésima de pulgada, las soluciones de bromuro amónico pueden contener entre 6.000 y 135.000 partes de agua por millón de partes de solución. Los detalles referentes al efecto de las adiciones de agua sobre la relación de grabado para una hoja de tantalio de una milésima de pulgada en una solución de bromuro amónico-metanol que



contiene 3.7% en peso de bromuro amónico y 96.3% de metanol, se encuentran indicados a continuación :

30	Ml. de agua añadida por litro de sol.	Agua PPM	Relación de grabado	
			a 75 voltios C.C.	a 200 voltios CC
	0	1.000	1.17	1.17
	10	13.000	4.42	3.10
	20	25.000	3.72	2.67
35	30	37.000	3.70	2.66
	40	49.000	2.90	2.13
	50	61.000	3.14	2.28
	70	85.000	2.32	1.73
40	90	109.000	2.19	1.66
	110	133.000	2.14	1.45

Es evidente por estos resultados de ensayos que el problema constituido por un cuidadoso control del contenido de humedad de la solución para obtener los mejores resultados, no es tan grande con el bromuro como con los fluoruros, ya que se obtuvieron muy buenos resultados con contenidos de agua comprendidos entre 10.000 y aproximadamente 50.000 PPM y buenos resultados por encima de este límite. Otra ventaja de las sales de bromuro está constituida por el hecho de que se obtiene un grabado más basto, que produce relaciones de grabado más elevadas a una formación de 200 voltios y más.

El efecto de la concentración del bromuro amónico en metanol sobre la relación de grabado de una hoja de tantalio de una milésima de pulgada, se encuentra resumido en la tabla siguiente:

55	% NH ₄ Br	Peso CH ₃ OH	Relación de grabado a 75 voltios de C.C. para las adiciones de agua indicadas en Ml. por litro.					
			0	5.9	11.7	17.5	29	57.5
	.62	99.38	1.13	3.02	3.26	3.06	2.82	2.49
	1.85	98.15	1.16	2.82	3.16	3.00	2.60	2.54
60	3.73	96.27	1.23	3.32	3.36	3.15	2.87	2.72
	7.00	93.00	1.25	2.79	3.14	3.01	2.88	2.60

La solución que comprende el 3.73% NH₄Br de metanol parece ser la mejor del grupo y no har beneficio aparente alguno derivante de la concentración de la solución con más NH₄Br.

Los siguientes ensayos parecen indicar que para obtener



Los mejores resultados, no deberían usarse disolventes mezclados en las soluciones de bromuro amónico. Por ejemplo, usando una solución base del 56.0% en peso de etileno-glicol, 40% de metanol y 4% de bromuro amónico y una formación de 75 voltios de C.

70 c., se obtuvieron las siguientes relaciones de grabado:

	Agua añadida ML/litro de solución	Agua total PPM	Hoja de una milésima de pulgada. Relación de grabado a 75 voltios de C.C.
	0	1.500	1.20
	5	6.500	1.73
75	10	11.500	2.51
	15	16.500	2.17
	20	21.500	1.74

Una comparación de estos resultados con los dados para las soluciones de bromuro amónico-metanol, muestra que la adición de etileno-glicol produce una solución que no es tan buena como el metanol solo.

85 Se preparó otra solución en la que se sustituyó con formamida una parte del metanol. Esta solución estaba constituida por un 56.9% en peso de formamida, por un 40.1% de metanol y por un 3% de bromuro amónico.

Se obtuvieron relaciones de grabado por formación a 75 voltios c.c. y el efecto de las adiciones de agua a esta solución pueden verse en el siguiente cuadro:

	Agua añadida ML./litro	Agua Total PPM	Hoja de una milésima de pulgada Relación de grabado a 75 voltios C. C.
	0	2.000	1.11
	5	7.000	1.18
95	10	12.000	2.08
	15	17.000	2.58
	20	22.000	2.36

Aun cuando la formamida es una adición mejor que el glicol, es sin embargo inferior al metanol solo.

100 Damos a continuación un ejemplo del uso de un baño de fluoruro y bromuro mezclados, compuesto en un 56% en peso de etileno-glicol, un 40% de metanol, un 3% de bromuro amónico y 1% de bifluoruro amónico. El efecto de las adiciones de agua de la



relación de grabado de una milésima de pulgada de tantalio tratada en esta solución está resumido en la tabla siguiente:

105	Agua añadida ML./Litro	Agua total PPM	Hoja de 1 milésima de pulgada Relación de grabado a 75 voltios C. C.
	0	2.000	1.17
	2	4.000	1.60
	4	6.000	1.30
110	6	8.000	1.34
	8	10.000	1.35
	10	12.000	1.96
	15	17.000	1.63
	20	22.000	1.69
115	35	37.000	1.39
	50	52.000	1.02

Mientras no se obtienen aparentemente evidentes ventajas mezclando fluoruros y bromuros, el ejemplo siguiente indica que se obtienen muy buenos resultados añadiendo un cloruro, y concretamente cloruro cálcico, a un baño de grabado de bromuro. La tabla siguiente indica los resultados de ensayos a distintos voltajes con una solución del 3.5% en peso de bromuro amónico y 3.5% de cloruro cálcico anhidro en 93% en peso de metanol.

<u>ML. de agua por litro de solución</u>						
125	<u>0</u>	<u>5.9</u>	<u>11.7</u>	<u>17.5</u>	<u>29</u>	<u>57.5</u> <u>110</u>
	1.15	1.84	3.04	3.14	3.68	3.60 3.16 Relación de grabado a 75 voltios C. C.
	1.07	1.30	1.88	2.04	2.07	2.23 2.00 Relación de grabado a 200 voltios C. C.

130 El uso de tales mezclas de bromuro amónico y cloruro cálcico, ofrece un gran número de ventajas. Ambos componentes sólidos son muy solubles en metanol, de modo que no se necesita calentamiento alguno. Las más elevadas relaciones de grabado se obtienen con los más elevados contenidos de agua y la relación de grabado es bastante constante en una amplia gama de contenidos de agua, de modo que se requiere el menor control desde el punto de vista del contenido de humedad. Además, el grabado es bastante basto para dar una relación de 2 : 1 a una formación de 200 voltios.

140. NOTA.-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de este primer Certificado de Adición en España, por veinte años, son los siguientes:

145 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº. 199.305, por "Un procedimiento de grabado electrolítico de tantalio para electrodos de condensador", caracterizadas por el hecho de que la sal usada en la solución electrolítica comprende un bromuro de amonio.

150 2ª.- Mejoras según el punto 1ª., caracterizadas por el hecho de que el agua está presente en la solución electrolítica en una cantidad comprendida entre aproximadamente 3.000 y 135.000 partes por millón de partes de solución.

155 3ª.- Mejoras según los puntos 1ª. o 2ª., caracterizadas por el hecho de que la sal comprende cloruro cálcico, además de bromuro amónico.

160 4ª.- Mejoras según el punto 3ª., caracterizadas por el hecho de que el electrolítico está constituido, en peso, por una solución de aproximadamente el 3.5% de cloruro cálcico y el 3.5% de bromuro amónico en metanol, conteniendo dicha solución desde aproximadamente 5.9 hasta 135 mililitros de agua por litro de solución.

165 5ª.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº. 199.305 POR: "UN PROCEDIMIENTO DE GRABADO ELECTROLITICO DE TANTALIO PARA ELECTRODOS DE CONDENSADOR", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 167 líneas y a título de ejemplo se representa en el adjunto dibujo.

Madrid, 25 de junio de 1.952
INTERNATIONAL GENERAL ELECTRIC COMPANY, INC.

P. A.

JULIO DE PABLO

P. P.

204200



Fig. 2.

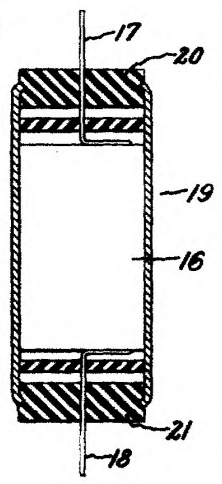


Fig. 1.

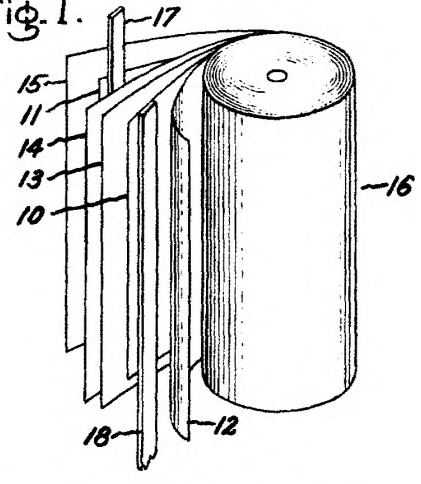


Fig. 3.

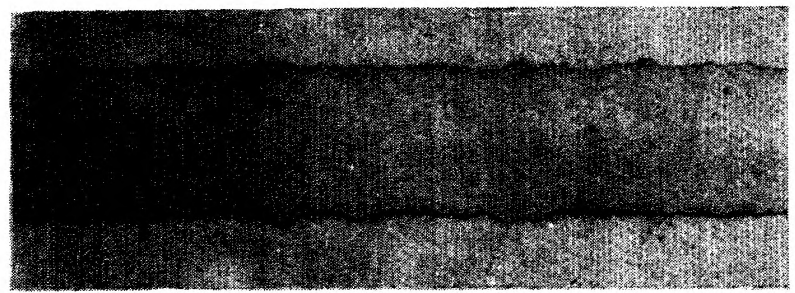


Fig. 4.

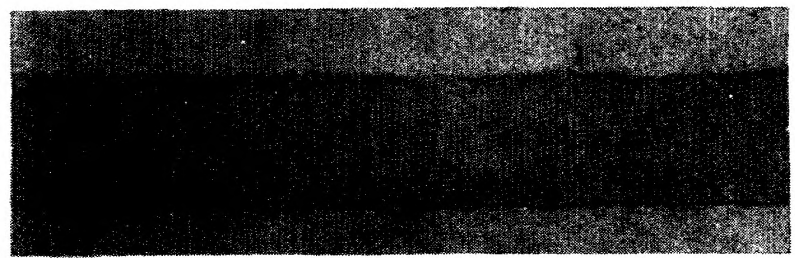
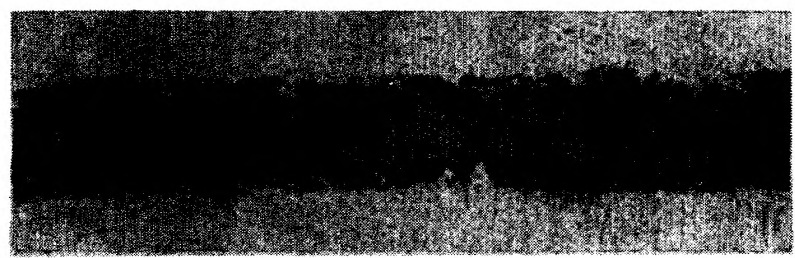


Fig. 5.



ESCALA VARIABLE

Madrid, 25 de junio de 1.950

P. A.

JULIO DE PABLOS S. P.

Handwritten signature