

329873

[ 4 AGO



/ Exp: 22.477.

## memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO	una PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España.
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	la r.s.ª SIEMENS & HALSKE AKTIENGESELLSCHAFT (sociedad alemana)
RESIDENCIA Y DOMICILIO	Berlin y München /Alemania/ Dir.ª postal: München-2, Wittelsbacherplatz, 2
<input type="checkbox"/> OBJETO	"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CONDENSADORES ELECTRICOS".
INVENTORES:	Günter Lochmann Hans Winter (nacionalidad: alemanes) Reinar Schmitt
PRIORIDAD:	Solicitud patente alemana S. 98.700 VIIIc/21g del 6 de Agosto de 1965 " " S 104.602 VIIIc/21g del 4 de Julio de 1966.



1

El invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de condensadores eléctricos, especialmente de condensadores de aluminio, tantalio o niobio, en que los cuerpos de ánodo, eventualmente tratados de modo previo, se revisten por formación con una capa de óxido como dieléctrico y después sobre la capa de óxido, por descomposición térmica de nitrato de manganeso, se producen capas de peróxido de manganeso como contraelectrodo y sobre estas capas eventualmente, por lo menos se aplica otra capa eléctricamente conductora, como conducción de suministro de corriente.

5

10

15

20

25

Para la fabricación de tales condensadores secos, especialmente de condensadores secos de tantalio, ya se conocen varios procedimientos. Por ejemplo, el ánodo formado se impregna con nitrato de manganeso o se humecta con el mismo y el nitrato de manganeso se descompone térmicamente en óxido de manganeso. Sobre la capa de peróxido de manganeso para la puesta en contacto, se aplica después, por ejemplo, una capa de grafito y encima de ella por lo menos una capa de metal. Sin embargo, los condensadores obtenidos según los procedimientos conocidos frecuentemente no presentan los valores deseados de las propiedades eléctricas; especialmente la conducta respecto a la corriente residual y la defectuosa solidez respecto al paso del salto de chispa dan por resultado algunas veces cupos de desperdicio anti-económicamente altos.

El invento tiene por base el problema de desarrollar un procedimiento, en el que no se manifiestan estos in



1 convenientes y en que pueden mejorarse los valores eléctricos de los condensadores. Además debe indicarse un procedimiento, que permite la fabricación de condensadores secos para más altas tensiones de funcionamiento.

5 El invento prevé para la solución del problema propuesto que se aplique peróxido de manganeso con conductibilidad rebajada.

10 Con este precepto el invento está en contraposición a los procedimientos conocidos o ya propuestos, en los que en cada caso se cuida de una conductibilidad especialmente alta de las capas de peróxido de manganeso. Por ejemplo, es conocido aumentar la conductibilidad del peróxido de manganeso por adición de óxido de talio. En ello se indica que la conductibilidad de un peróxido de manganeso compuesto de 15  
15 5% de óxido de talio y 95% de dióxido de manganeso alcanza 10 veces, y la de un peróxido de manganeso de 15% de óxido de talio y 85% de dióxido de manganeso importa incluso 100 veces la conductibilidad del peróxido de manganeso natural. Además es conocido, que se forma la capa de peróxido de manganeso para el aumento de la conductibilidad por reducción  
20 de una solución de una sal de manganeso, en la que el manganeso se encuentre en un estado de valencia más alto que en la forma de dióxido, por reducción especialmente de  $KMnO_4$ . Por ello debe formarse un peróxido de manganeso, cuyo contenido de oxígeno corresponde casi a la fórmula  $MnO_2$ , cuya  
25 conductibilidad, por lo tanto, es especialmente alta. En otro lugar se indica la obtención de la capa de peróxido de



1  
5  
10  
15  
20  
25

manganeso por oxidación de una sal de manganeso con un medio de oxidación, por ejemplo, clorato potásico, sobre el ánodo formado. También aquí se obtiene un peróxido de manganeso especialmente rico de oxígeno. En tratados, que se refieren a la fabricación de así llamados condensadores secos con una capa de peróxido de manganeso como contra-electrodo y una capa de óxido aplicada sobre el ánodo como dieléctrico, se indica siempre de nuevo que después de la obtención de las capas de peróxido de manganeso tiene que impedirse toda acción de medios reductores sobre la capa de peróxido de manganeso. Ya se ha propuesto también anteriormente, sustituir la capa de peróxido de manganeso por una capa de dióxido de plomo, porque el dióxido de plomo posee una conductibilidad eléctrica más alta que el peróxido de manganeso.

Contrariamente a tales opiniones representadas en el mundo de la técnica, ahora el invento propone el precepto de ajustar conscientemente baja la conductibilidad de las capas de peróxido de manganeso empleadas como contra-electrodo en los condensadores secos, por medidas especiales. El invento parte en ello del conocimiento confirmado por investigaciones detenidas, de que con 50 Hz los factores de pérdida de condensadores secos sólo están condicionados en su menor parte por el peróxido de manganeso actuante como resistencia previa y en su parte mucho mayor por una avería que experimenta el dieléctrico en la pirolisis del nitrato de manganeso. Se supone que a temperaturas por encima de aproximadamente 200°, el dieléctrico (óxido de tantalio) pierde



1 oxígeno; en la pirolisis del nitrato de manganeso esta temperatura usualmente se sobrepasa ampliamente.

5 Ya se ha propuesto anteriormente impedir daños al dieléctrico durante la pirolisis del nitrato de manganeso y hacer descender los factores de pérdida de los condensadores porque los cuerpos de ánodo recubiertos con la capa de óxido se templean a temperaturas, que están esencialmente (por ejemplo por 100 grados centesimales o más) por encima de la temperatura de pirolisis que se aplicará posteriormente, porque 10 el temple ventajosamente se efectúa con exclusión de oxígeno y porque los cuerpos templados de ánodo seguidamente se forman de nuevo con una tensión eléctrica, que se aproxima a la tensión empleada en la formación previa; sólo entonces se aplica la capa de peróxido de manganeso por pirolisis de 15 nitrato de manganeso. En esto, al templear, se satura la superficie metálica de ánodo, que limita con la capa de óxido, con oxígeno que sale difundiendose desde la capa de óxido, de modo que en la subsiguiente pirolisis del nitrato de manganeso prácticamente ya no se transporta ningún oxígeno más 20 desde el dieléctrico al metal del ánodo. El oxígeno trasladado al templear se suministra posteriormente durante la nueva formación.

25 Estas fases del procedimiento de temple y de la nueva formación de ánodos ya previamente formados (antes de la aplicación de la capa de peróxido de manganeso) en lo que sigue se designan como "estabilización térmica". Los factores de pérdida de condensadores secos para corriente de fun-



1 cionamiento de 35 V con ánodos térmicamente estabilizados, pueden hacerse descender por ello hasta el valor anteriormente no alcanzado de 0,1 hasta 0,2% (medido a 50 Hz).

5 Muestran factores de pérdida todavía menores que los condensadores secos fabricados de ánodos "térmicamente estabilizados", sin embargo, los cuerpos de ánodo estabilizados contenidos en los mismos, cuando se miden "húmedos", por ejemplo como con ácido sulfúrico al 36% (conductibilidad específica aproximadamente 0,7 S/cm a 18°C) en lugar de los  
10 contra-electrodos de peróxido de manganeso. Las comparaciones de los factores de pérdida medidos en húmedo y de los medios: en condensadores secos fabricados de tales cuerpos de ánodo "térmicamente estabilizados" permiten calcular que para la conductibilidad específica del peróxido de manganeso  
15 producido aproximadamente a 280°C debe aplicarse el alto de valor de 2 a 3 S/cm, lo que da lugar a la suposición de que esta conductibilidad eléctrica específica elevada es responsable del elevado cupo de desperdicio por razón de saltos de chispa, especialmente en condensadores secos para 35 V de  
20 tensión de funcionamiento y por encima. Además, con alta conductibilidad del peróxido de manganeso se interpreta también la experiencia de que para evitar un cupo de desperdicio demasiado alto, la así llamada tensión de formación intermedia tiene que limitarse a valores relativamente bajos, en comparación  
25 ración con la tensión de formación para la aplicación del dieléctrico o para la nueva formación. Como es conocido, se efectúa la formación intermedia después de la aplicación en



1

cada caso de una o de varias capas de peróxido de manganeso, para conferir de nuevo suficiente capacidad de cierre al dieléctrico dañado durante la pirólisis del nitrato de manganeso. La tensión aplicable económicamente en la formación intermedia (es decir que produce poco desperdicio) es no proporcional a la tensión de formación, que se ha aplicado para la obtención de la capa de óxido, sino que el factor proporcional con tensión creciente tiene que establecerse cada vez menor.

5

10

Así se formuló la cuestión de si pueden fabricarse condensadores secos con más alta solidez al paso de salto de chispa y por ello con menor cupo de desperdicio, si se rebaja la conductibilidad del peróxido de manganeso y se acepta un aumento correspondiente de los factores de pérdida y de las resistencias aparentes.

15

20

A la medida prevista según el invento, de la disminución consciente de la conductibilidad del peróxido de manganeso, se le oponía inicialmente que no era aplicable la posibilidad más obvia para la solución de este problema, es decir el aumento de temperatura en la pirólisis del nitrato de manganeso, ya que un aumento de esta temperatura produce a su vez un empeoramiento del dieléctrico, especialmente por difusión de oxígeno en el metal adyacente; esto da por resultado además no sólo un aumento de las pérdidas sino también dependencia de temperatura demasiado fuerte de la capacidad.

25

Según el invento, se indican por ello otros dos caminos para rebajar la conductibilidad del peróxido de man-



1 ganeso; ambos caminos hacen que pueda omitirse la aplicación de temperaturas especialmente altas en la obtención o en el tratamiento posterior de la capa de peróxido de manganeso.

5 El primer camino es la mezcla adicional de determinados óxidos extraños al peróxido de manganeso, teniendo que elegirse estos óxidos extraños de tal manera que se consiga una rebaja de la conductibilidad, ya que también existen óxidos extraños, por ejemplo, óxido de talio, que ocasionan lo contrario; el segundo camino es la disminución del contenido de  
10 oxígeno en el peróxido de manganeso con ayuda de medios reductores.

15 La mezcla adicional de los óxidos extraños previstos, por ejemplo, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de zinc y óxido de níquel conjuntamente, o en especial óxido de zinc en el peróxido de manganeso, puede efectuarse por ejemplo, porque el nitrato de manganeso, que llega a descomponerse, que está presente en forma de soluciones o fusiones de la sal conteniendo agua de cristalización, se agregan tales compuestos de los correspondientes metales, que son solubles en la solución de nitrato de manganeso y que lo más  
20 tarde se dejan descomponer en los óxidos, en la temperatura usualmente ajustada para la pirólisis del nitrato de manganeso, que está situada entre 280 y 300°C. Los carbonatos o especialmente nitratos de los metales mencionados cumplen  
25 estas condiciones previas; estos compuestos son especialmente adecuados. Adecuadamente, la participación del metal extraño en el peróxido de manganeso se ajusta en dependen-



4.30.

- 8.-

1

cia de la tensión de funcionamiento de los condensadores, aproximadamente a 0,3...1 mol %, referido al manganeso, debiendo ajustarse más alta la participación, cuando la tensión de funcionamiento de los condensadores es más alta.

5

Para condensadores en seco de tantalio de una tensión de funcionamiento de 15 V es suficiente, por ejemplo, una adición de óxido extraño de 0,3 a 0,5 mol %, mientras que con una tensión de funcionamiento de 35 V es adecuada una participación de óxido extraño de 0,7 a 1,0 mol %.

10

En condensadores secos de tantalio de 35 V de tensión de funcionamiento y una capacidad de 22  $\mu$ F, con una adición de 0,7 mol % de níquel, resultan corrientes residuales en el orden de valores de 0,2 a 0,6  $\mu$ A. Estas corrientes residuales se midieron después de la puesta en contacto, aquí con grafito, a 35 V después de 30 segundos, para excluir la influencia de eventuales errores de tratamiento en la ulterior elaboración. El ensayo de comparación sin adición de óxido extraño produjo corrientes residuales fuertemente dispersantes subiendo hasta 5  $\mu$ A. En los condensadores fabricados según el invento, con contenido de óxido extraño en el peróxido de manganeso, los valores de corriente residual, también en un mayor número de piezas de condensadores fabricados, quedaron uniformemente en el alcance notablemente pequeño entre 0,2 y 0,6  $\mu$ A. Además, en ensayos de largo tiempo se demostró que el desperdicio de condensadores de 35 V puede rebajarse a la mitad cuando se incluyen en el peróxido de manganeso óxidos extraños, como

15

20

25



4 AUG 1950

- 9. -

1 por ejemplo, óxido de níquel, óxido de cobalto, conjuntamente óxido de níquel y de zinc o especialmente óxido de zinc.

El segundo camino para disminuir la conductibilidad del peróxido de manganeso es, como ya se ha mencionado, la disminución del contenido de oxígeno en el peróxido de manganeso. Esta disminución se consigue, según el invento, porque al nitrato de manganeso que llega a utilizarse, se le agrega un medio reductor. Por ejemplo, puede utilizarse para ello formiato de manganeso, ácido fórmico, urea, nitrato de hidrazinium, ácido acético, acetato de amonio o ácido benzoico. También son adecuadas las especies de azúcar. Un medio reductor preferido es acetato de manganeso; se introduce preferentemente en la forma del preparado usual en el comercio para análisis  $Mn(CH_3COO) \cdot 4H_2O$ .

15 El acetato de manganeso-4-hidrato utilizable con preferencia es fácilmente soluble en soluciones diluidas de nitrato de manganeso; sin embargo, si se utilizan fusiones de nitrato de manganeso-4- ó 6-hidrato, el acetato no puede disolverse de modo directo totalmente y sin descomponerse.

20 En este caso puede procederse del modo siguiente: Se añade al acetato de manganeso-4-hidrato algo de agua (por ejemplo la mitad del peso) y la mezcla se hace líquida por calentamiento en el baño de vapor; en ello se produce una solución clara. Esta solución de acetato se mezcla con la fusión de

25 nitrato. Para que la operación de disolución tenga que efectuarse las menos veces posible, es conveniente tener una solución de reserva; especialmente rica en acetato y sin em-



1 bargo lo suficientemente resistente a la cristalización (aun  
que sobresaturada) es una solución de reserva de la siguien-  
te composición:



5 Esta solución de reserva es sorprendentemente sen-  
sible a la luz. Aún a  $-10^\circ\text{C}$  con suficientes algunos segundos  
en luz solar directa para una notable decoloración; algunos  
minutos dan una solución de color profundamente castaño. En  
luz diurna difusa a temperatura ambiente, la solución de re-  
10 serva se decolora más lentamente; en la oscuridad pueden con-  
servarse sin descomposición las soluciones de reserva, así  
como también las soluciones de uso más pobres en acetato.  
Las soluciones irradiadas o por ejemplo, envejecidas por re-  
poso durante 1 a 4 semanas, dan por resultado sorprendente-  
15 mente al elaborar, condensadores cuyas corrientes residuales  
tienden a valores menores dentro de los alcances de disper-  
sión. Por lo tanto, se propone dejar reposar las soluciones  
establecidas de acetato de manganeso y de nitrato de mangane-  
so durante tiempo prolongado, por ejemplo de 1 a 4 semanas,  
20 preferentemente a luz diurna y temperatura algo elevada, e  
impregnar los ánodos con estas soluciones envejecidas.

El efecto del medio reductor es evidente: según el  
importe de la mezcla aditiva de medio de reducción se forman,  
a partir del nitrato de manganeso al convertirse (pirolisis),  
25 miembros intermedios entre óxido de manganeso negro, conduc-  
tor de modo semejante al metal (correspondiendo aproximadamen-  
te a la fórmula  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ). Ilustrativamente el efecto puede con



1 siderarse como "inclusión de un freno al paso del salto de chispa", análogamente a la inclusión del así llamado papel Elko como distanciador en condensadores impregnados de electrolito.

5 Como ya se ha mencionado, muestran los condensadores secos de alta tensión de funcionamiento más pasos de salto de chispa que los condensadores secos de más baja tensión de funcionamiento. Por consiguiente, los condensadores para diferentes tensiones de funcionamiento también imponen  
10 diferentes exigencias al "freno de paso de salto de chispa" que debe incluirse con la capa de peróxido de manganeso, o bien, expresado de otro modo, a la conductibilidad, por ejemplo, el déficit de oxígeno de la capa de peróxido de manganeso frente a la fórmula  $MnO_2$ . Así es suficiente, por ejemplo, en condensadores para 15 V de tensión de funcionamiento, que una parte del medio de reducción, especialmente del acetato de manganeso, se ajuste aproximadamente de 2 a 3, especialmente a 2,5 mol %, referido a la totalidad del manganeso. En condensadores para 35 V de tensión de funcionamiento es adecuada una participación de 3 a 10 mol % de acetato de manganeso, mientras que para condensadores para 70  
20 V de tensión de funcionamiento o más, la participación debe establecerse aproximadamente de 10 a 20 mol %. Como la elevación de la resistencia al paso del salto de chispa por la  
25 disminución, según el invento, de la conductibilidad del peróxido de manganeso trae consigo un ligero aumento del factor de pérdida, en cada caso tiene que establecerse un com-



1  
promiso entre la deseada resistencia al paso del salto de chispa y factor de pérdida todavía tolerable, cuyo compromiso determina la importancia de la adición rebajadora de la conductibilidad.

5           Algunas veces puede ser conveniente no aplicar sucesivamente tres o más capas de peróxido de manganeso de conductibilidad rebajada sobre los cuerpos de ánodo, sino desprender en cada caso después, de dos o tres de tales capas, una capa de peróxido de manganeso de conductibilidad  
10 normal. Los condensadores secos fabricados de tal manera presentan buenos valores de los factores de pérdida y de resistencias aparentes, sin perder en resistencia al paso del salto de chispa.

15           Para estabilización de los valores de las resistencias aparentes y de los factores de pérdida, es conveniente templar en aire los ánodos, después de la aplicación en cada caso por lo menos de una capa de peróxido de manganeso, preferentemente a temperaturas entre 200 y 250°C en una duración de 10 a 20 minutos. Se supone que aquí se efectúa la aproximación a un equilibrio de fases. Antes de la aplicación  
20 de las posteriores capas de peróxido de manganeso, se efectúa la así llamada formación intermedia. En ánodos templados de tal manera, permanecen constantes los valores de las resistencias aparentes y de los factores de pérdida también  
25 después de 800 horas de ensayo duradero a 125°C y 23 V.

La conductibilidad reducida, en sí, puede ajustarse en todas las capas de peróxido de manganeso. Sin embargo,



1  
5  
10  
15  
20  
25

si la primera capa de peróxido de manganeso a aplicar (inme-  
diatamente sobre el dieléctrico de óxido de tantalio) se pro-  
duce de solución pura de nitrato de manganeso, es decir sólo  
una o varias de las impregnaciones posteriores se obtienen  
con medios de reducción, por ejemplo, acetato de manganeso  
o solución de nitrato de manganeso conteniendo metales extra-  
ños, puede reunirse la ventaja de una capacidad más alta,  
que se acerca a la capacidad medida en "húmedo", con las  
ventajas de las corrientes residuales bajas, poco disperso-  
ras y de la resistencia mejorada al paso del salto de chis-  
pa. Por ello se propone además, obtener por lo menos la pri-  
mera capa de peróxido de manganeso con conductibilidad nor-  
mal y sólo después aplicar encima capas de peróxido de man-  
ganeso con conductibilidad rebajada. En la obtención de la  
primera capa de peróxido de manganeso, para conseguir una  
capa de peróxido de manganeso bien adherente, densa, se uti-  
liza además adecuadamente una solución diluida, acuosa, de  
nitrato de manganeso, preferentemente una solución con la  
densidad  $1,3 \text{ g/cm}^3$ , que corresponde a una solución de apro-  
ximadamente 30 % de peso de nitrato de manganeso libre de  
agua. Las siguientes capas de peróxido de manganeso pueden  
prepararse a partir de soluciones de más alta concentración.  
Sin embargo, si se renuncia al pleno aprovechamiento de la  
capacidad mesurable en "húmedo", pues ya se produce la pri-  
mera capa de peróxido de manganeso con conductibilidad reba-  
jada, se llega a condensadores especialmente resistentes al  
paso del salto de chispa, que en casos especiales son utili-



1

zables, por ejemplo, para tensiones más altas.

5

10

15

20

25

Hasta ahora no era posible fabricar condensadores secos para tensiones más altas, porque hasta ahora no era posible ajustar tensiones de formación intermedia correspondientemente altas. La tensión de formación intermedia tenía que mantenerse siempre relativamente baja, para mantener el cupo de desperdicio dentro de una limitación. Aún cuando las capas subsiguientes de peróxido de manganeso se precipitasen con conductibilidad rebajada, la tensión de la formación intermedia no podía aumentarse tanto que pudieran obtenerse también condensadores para tensiones más altas que 75 voltios. Sin embargo, si en la primera capa de peróxido de manganeso se inserta un óxido de metal extraño, que ocasione una disminución de la conductibilidad del peróxido de manganeso, especialmente óxido de zinc, y ésto preferentemente en solo la primera capa de peróxido de manganeso, puede aumentarse considerablemente la tensión de formación intermedia.

En ello existen como fundamentos las siguientes consideraciones:

Como es conocido, se manifiestan los daños que sufre el dieléctrico durante la pirolisis del nitrato de manganeso, ante todo en la preparación de la primera capa de peróxido de manganeso, ya que aquí está libre sin protección la capa de óxido. Al aplicar las subsiguientes capas de peróxido de manganeso, la capa de peróxido de manganeso anteriormente aplicada ofrece ya al dieléctrico una



1 cierta protección. La tensión de formación intermedia alcan-  
zable puede considerarse como criterio para la integridad  
del dieléctrico, indiferentemente de si se corrigieron daños  
existentes en la capa de óxido durante la formación interme-  
5 dia o si la capa de óxido había quedado íntegra durante la  
pirolisis.

Una posibilidad sencilla, evidente, para evitar  
los daños de la capa de óxido durante la pirolisis del nitrato  
de manganeso consistiría en sí en ejecutar la pirolisis  
10 a temperaturas de horno relativamente bajas. Normalmente  
para la pirolisis del nitrato de manganeso se mantiene en el  
horno una temperatura entre 280 y 300°C. Un descenso de tem-  
peratura por debajo de, por ejemplo, 280°C, sin embargo, con-  
diciona tiempos más largos de pirolisis y conduce a su vez a  
15 valores peores de los condensadores. Sin embargo, si la pri-  
mera capa de peróxido de manganeso se precipita, por ejemplo,  
con contenido de óxido de zinc, pueden conservarse las ele-  
vadas temperaturas de horno y no obstante no se produce nin-  
gún daño en el dieléctrico durante la pirolisis, de modo que  
20 son posibles altas tensiones de formación intermedia, adi-  
cionalmente a las ventajas anteriormente descritas.

Por lo tanto, cuando deban fabricarse condensado-  
res secos de aluminio, niobio o especialmente de tantalio pa-  
ra tensiones superiores a 75 voltios, es conveniente prepa-  
25 rar ya la primera capa de peróxido de manganeso con conduc-  
tibilidad rebajada. Es especialmente ventajoso en ello que  
solo en la primera capa de peróxido de manganeso se inserte



1

un óxido de metal extraño y las demás capas se apliquen con conductibilidad normal. Para la primera capa de peróxido de manganeso de conductibilidad más baja puede agregarse a la solución de nitrato de manganeso en agua un compuesto de este material extraño, que lo más tarde en la temperatura de horno ajustada para la pirolisis del nitrato de manganeso, se descompone en óxido. Como se ha demostrado, en esto es especialmente ventajoso si preferentemente se inserta óxido de zinc sólo en la primera capa de peróxido de manganeso y para ello se agrega nitrato de zinc a la solución de nitrato de manganeso en agua. La concentración total de esta solución se regula en ello adecuadamente a un máximo de aproximadamente 20% de peso. Por ello se garantiza una buena humectación de los cuerpos de ánodo con la solución.

5

10

15

Debe suponerse que la adición de nitrato de zinc tiene efectos tan favorables en especial sobre la alta tensión de formación intermedia alcanzable, porque entre la descomposición del nitrato de manganeso y del nitrato de zinc está situado un gran intervalo de aproximadamente 90°C, lo que significa una influencia muy protectora, no sólo del primer proceso sino de todo el proceso de pirolisis sobre el dieléctrico. La temperatura de descomposición del nitrato de manganeso está situada a 150°C y la del nitrato de zinc, a 240°C.

20

25

Esta influencia más protectora de todo el proceso de pirolisis puede suponerse de tal modo que la primera pirolisis del nitrato de manganeso se efectúa en una fusión de



1           nitrato de zinc. El nitrato de zinc se descompone térmica-  
mente sólo cuando todo o por lo menos la mayor parte del ni-  
trato de manganeso está disociado pirolíticamente. Este  
5           proceso puede repetirse en las siguientes pirolisis, ya que  
el óxido de zinc, que se encuentra en la primera capa, pue-  
de reaccionar con los gases nitrosos producidos en la piro-  
lisis del nitrato de manganeso puro, de nuevo para formar  
nitrato de zinc. Por ello llega óxido de zinc también a  
10           las siguientes capas de peróxido de manganeso, que se produ-  
jeron por pirolisis de nitrato de manganeso puro. La forma-  
ción de la capa de óxido semi-conductora se efectúa en ello,  
por lo tanto, prácticamente en dos grados y se forma una  
graduación de conductibilidad a través de todas las capas  
de peróxido de manganeso de tal modo que la capa, que limita  
15           con el dieléctrico, posee la conductibilidad mínima y la  
capa de peróxido de manganeso aplicada por último, posee la  
conductibilidad máxima. Por ello se hace especialmente efi-  
caz la acción de la capa de peróxido de manganeso de conduc-  
tibilidad eléctrica disminuida como "freno de electrones".

20           Es posible en sí que también en este caso de la  
fabricación de condensadores de alta tensión de funcionamien-  
to, no sólo la primera capa de peróxido de manganeso, sino  
también las siguientes capas de peróxido de manganeso se  
aplican con conductibilidad rebajada, es decir preferente-  
25           mente a partir de una solución de nitrato de manganeso pro-  
vista de nitrato de zinc. Las ventajas de la conducta mejo-  
rada de la corriente residual y de la tensión más alta de  
formación intermedia, sin embargo, ya se pueden conseguir



[ 4

ADD

- 18.-

1

cuando sólo para la obtención de la primera capa de peróxido de manganeso se utiliza tal solución de nitrato de manganeso.

También presentan este efecto ventajoso las adiciones de nitrato de níquel, respectivamente de nitrato de cobalto, a las soluciones de nitrato de manganeso, pero no en la medida del nitrato de zinc. Esto reside, como se ha demostrado en las investigaciones, que sirvieron de base al invento, principalmente en que la temperatura de descomposición del nitrato de níquel y del nitrato de cobalto están situadas en la proximidad de la temperatura de descomposición del nitrato de manganeso, es decir a  $195 \pm 10^{\circ}\text{C}$  para nitrato de níquel y a  $210 \pm 10^{\circ}\text{C}$  para nitrato de cobalto, lo que no tiene un efecto tan protector de la acción de la pirolisis como la adición de nitrato de zinc. Además existe todavía otra razón para el empleo especialmente ventajoso de óxido de zinc como adición: el níquel y el cobalto varían durante la pirolisis parcialmente su valencia, pasando  $\text{Ni}^{2+}$  respectivamente  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{3+}$  respectivamente  $\text{Co}^{3+}$ . Los óxidos mixtos producidos en ello, por ejemplo,  $\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{O}_3$  ó más exactamente  $\text{NiO}_{1-x}$ , poseen como el peróxido de manganeso propiedades de semi-conductor. Por el contrario, el zinc conserva su valencia durante la pirolisis.

Los mejores resultados, tanto respecto a la buena adherencia de las capas de peróxido de manganeso, como también respecto a una alta tensión de formación intermedia, se alcanzan cuando la concentración total de los nitratos en la solución acuosa para la obtención de la primera capa de peró-



1 xido de manganeso de baja conductibilidad se ajusta muy pe-  
queña, por ejemplo, entre aproximadamente 18 - 20% de peso.  
Al emplear nitrato de zinc como aditivo a la solución de ni-  
trato de manganeso se comprobó como óptimo un contenido de  
5 5 - 6% de peso de nitrato de zinc en la solución de nitrato  
de manganeso. Contenidos más altos de nitrato de zinc con-  
dicionan un aumento del factor de pérdida de los condensado-  
res, mientras que contenidos menores, prácticamente ya no  
ejercen ninguna influencia sobre la tensión alcanzable de  
10 formación intermedia. La solución de nitrato de manganeso  
preferida, conteniendo nitrato de zinc, contiene 5 - 6, es-  
pecialmente 5,7% de peso de nitrato de zinc  $Zn(NO_3)_2$ , 12 - 15,  
especialmente 13,0% de peso de nitrato de manganeso  
 $Mn(NO_3)_2$ , resto agua.

15 Una humectación todavía mejor de los cuerpos de  
ánodo puede obtenerse, cuando las soluciones diluidas de ni-  
trato, que se emplean para la aplicación de la primera capa  
de peróxido de manganeso, se calientan, preferentemente so-  
bre el baño de agua, hasta aproximadamente  $80 \pm 5^\circ C$ .

20 También es especialmente ventajoso, especialmente  
para la tensión de formación intermedia, como se ha mencio-  
nado, cuando sólo para la aplicación de la primera capa de  
peróxido de manganeso se utiliza una solución de nitrato de  
manganeso mezclada con materias adicionales, especialmente  
25 con nitrato de zinc, y las demás capas se producen con con-  
ductibilidad normal. Por ejemplo, para la fabricación de  
las demás capas pueden emplearse soluciones concentradas de



1

nitrato de manganeso para mantener bajo el número de las impregnaciones requeridas. Soluciones acuosas conteniendo 30 - 50% de peso de nitrato de manganeso son ventajosas para la obtención de las posteriores capas de peróxido de manganeso. Las últimas capas pueden aplicarse a partir de soluciones de concentraciones todavía más altas o de fusiones de nitrato de manganeso, por ejemplo, a partir de una fusión de  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ , que corresponde a una solución de nitrato de manganeso de 71,3% de peso: Por ello se aumenta la resistencia mecánica de la capa de óxido de manganeso. En condensadores para 75 V de tensión de funcionamiento, sin embargo, según experiencia, deben preferirse soluciones de nitrato de manganeso por solo aproximadamente 30% de peso de nitrato de manganeso deshidratado.

5

10

15

Para un recubrimiento especialmente regular de los cuerpos de ánodo con las capas de peróxido de manganeso resulta ser ventajoso que los cuerpos de ánodo, impregnados con la solución de nitrato de manganeso, durante la pirolisis del nitrato de manganeso, se hagan girar alrededor de su eje o alrededor de un eje paralelo a su propio eje, como es conocido en sí.

20

25

Además tiene efectos especialmente ventajosos en el procedimiento según el invento cuando los cuerpos de ánodo, provistos de la capa de óxido, antes de la aplicación de las capas de peróxido de manganeso se someten al mencionado tratamiento previo, que se designa como "estabilización térmica" ya que por este tratamiento previo se mantiene el ni-



1 vel de daños del dieléctrico durante la pirolisis del nitrato de manganeso por traslación de oxígeno, ya anticipadamente dentro de límites bajos, y los factores de pérdida de los condensadores se rebajan considerablemente.

5 Cuando deban fabricarse condensadores de tensión baja, por lo tanto, en general es conveniente que los cuerpos de ánodo sucesivamente, con interconexión de los respectivos tratamientos intermedios, como transformación del nitrato de manganeso en peróxido de manganeso, temple, formación  
10 intermedia, se impregnen primeramente desde una a dos veces con soluciones de nitrato de manganeso diluidas, libres de aditivos, después de una a cuatro veces con soluciones de nitrato de manganeso conteniendo materias adicionales y finalmente de una a dos veces con fusiones de hidrato de nitrato  
15 de manganeso libres de aditivos. En ello puede ser conveniente efectuar entre varias impregnaciones con soluciones de nitrato de manganeso conteniendo materias adicionales libres de aditivos; por ejemplo, sirve para condensadores secos para 15 V de tensión de funcionamiento la siguiente sucesión  
20 de impregnación:

a) dos veces solución diluida de nitrato de manganeso,

b) una vez solución de nitrato de manganeso mezclada con aditivos,

25 c) dos veces fusión de nitrato de manganeso, respectivamente solución concentrada de nitrato de manganeso.

En ello, después de a), b) y c) pueden intercalarse un temple y una formación intermedia de los ánodos.



1 Para condensadores secos para 35 V de tensión de funcionamiento:

- 5 a) dos veces solución de nitrato de manganeso diluida,  
b) dos veces solución de nitrato de manganeso mezclada con aditivos,  
c) una vez solución de nitrato de manganeso mezclada con aditivos, una vez fusión de nitrato de manganeso,  
10 d) una vez fusión de nitrato de manganeso, en lo que después de a), b), c) y d) en cada caso adecuadamente se intercalan temple y formación intermedia.

15 Si se trata de la fabricación de condensadores para tensión más alta de funcionamiento, por ejemplo, 100 voltios, se prepara adecuadamente sólo la primera capa de peróxido de manganeso a partir de soluciones diluidas con contenido de óxido de zinc. Para las siguientes capas de peróxido de manganeso, que deben poseer conductibilidad normal, se emplean adecuadamente soluciones concentradas.

20 En lo que sigue, para la ilustración del invento, se describirán más detalladamente dos ejemplos de ejecución preferente.

25 El ejemplo de ejecución 1 se refiere a condensadores secos de tantalio para tensión de funcionamiento de 75 V. Los ánodos son cuerpos de sinterización con 4,5 mm de diámetro y 11 mm de largo, previamente formados y térmicamente estabilizados; entran en la siguiente marcha de fabricación según el invento:

- 1.) Primera impregnación de los cuerpos de ánodo

1

en solución diluida de nitrato de manganeso (30% de peso de nitrato de manganeso) a 25°C, transformación de nitrato de manganeso en peróxido de manganeso por calentamiento a 280°C durante 3 minutos, formación intermedia en ácido acético diluido (4 mMol/l) a 90°C hasta una tensión final de 100 V,

5

2) segunda impregnación en fusión de hidrato de nitrato de manganeso, que contiene una adición de 20 Mol% de acetato de manganeso, a 40°C, transformación del nitrato de manganeso en peróxido de manganeso por calentamiento a 280°C durante 3 minutos, temple en el horno de aire circulante a 250°C durante 15 minutos, formación intermedia en ácido acético diluido (4 mMol/l) a 90°C hasta una tensión final de 90 V,

10

15

3) tercera impregnación en fusión de hidrato de nitrato de manganeso, que contiene una adición de 7 Mol% de acetato de manganeso, a 40°C; transformación de nitrato de manganeso en peróxido de manganeso por calentamiento a 280°C durante 3 minutos, temple en el horno de aire circulante a 250°C durante 15 minutos, formación intermedia del ácido acético diluido (4 mMol/l) a 90°C hasta una tensión final de 85 V,

20

25

4.) cuarta impregnación en fusión de hidrato de nitrato de manganeso, que contiene una adición de 20 Mol% de acetato de manganeso en calentamiento a 280°C durante 3 minutos, temple en el horno de aire circulante a 250°C durante 15 minutos, formación intermedia en ácido acético diluido (4 mMol/l) a 90°C hasta una tensión final de 85 V,

E 4 AGO



1

5.) quinta impregnación en solución diluída de ni  
trato de manganeso (30% de peso de nitrato de manganeso) a  
2)°C, transformación del nitrato de manganeso en peróxido  
de manganeso por calentamiento a 280°C durante 3 minutos,  
5 temple en el horno de aire circulante a 250°C durante 15 mi  
nutos, formación intermedia en ácido acético diluído (4  
mMol/l) a 90°C hasta una tensión final de 85 V.

Los ánodos así revestidos con peróxido de manga-  
neso, como es usual, se grafitaron además en una suspensión  
10 de grafito, después se midieron las corrientes residuales  
30 segundos después de la aplicación de la tensión de fun-  
cionamiento. Seguidamente se efectuó la puesta en contacto  
con plata conductora, el montaje en una caja por estañado  
(temperatura de estañado por debajo de 250°C) y mediciones  
15 de la capacidad, del factor de pérdida y de la resistencia  
aparente. Los valores de medición indicados en lo que sigue  
son valores de promedio de 5 condensadores.

Corrientes residuales	0,05 a 0,1 $\mu$ A
Capacidad	3 $\mu$ F
Factor de pérdida (50Hz):	0,6%
Resistencia aparente (10kHz):	6,6 Ohmios

En el ejemplo de ejecución 2 se obtienen conden-  
sadores secos de tantalio de 100 V de tensión nominal. Los  
ánodos son cuerpos de sinterización de 3 mm de diámetro y  
25 7 mm de largo. Están previamente formados, es decir, reves  
tidos con la capa de óxido actuante de dieléctrico, y esta-  
bilizados térmicamente. Recorren según el invento el siguien  
te proceso de fabricación:



1

1.) Primera impregnación de los cuerpos de ánodo aproximadamente a 80°C en una solución, que contiene aproximadamente 5,7% de peso de  $Zn(NO_3)_2$ , 13% de peso  $Mn(NO_3)_2$ , resto agua; pirolisis de la mezcla de nitrato en peróxido de manganeso y óxido de zinc por calentamiento a 280°C en el horno durante 4 minutos haciendo girar los cuerpos de ánodo;

5

2.) segunda impregnación de los cuerpos de ánodo en una solución de aproximadamente 36,5% de peso de  $Mn(NO_3)_2$  a 25°C; pirolisis del nitrato de manganeso en peróxido de manganeso por calentamiento a 280°C durante 4 minutos con rotación de los cuerpos de ánodo; formación intermedia en amoníaco 0,01 n a 25°C hasta una tensión final de 200 V;

10

3.) tercera impregnación de los cuerpos de ánodo en una solución de 71,3% de peso de  $Mn(NO_3)_2$  aproximadamente a 80°C; pirolisis del nitrato de manganeso en peróxido de manganeso por calentamiento a 280°C durante 4 minutos haciendo girar los cuerpos de ánodo;

15

4.) repetición del tratamiento según 3.); formación intermedia en amoníaco 0,01 n a 25°C hasta una tensión final de 160 V.

20

Los cuerpos de ánodo así revestidos con peróxido de manganeso, como es usual además se grafitan por inmersión en una suspensión de grafito, se ponen en contacto con plata conductora, se montan en una caja y para el envejecimiento se ponen durante 50 horas a 125°C conectados a una tensión eléctrica de 75 V. Los condensadores terminados poseen los valores de medición indicados en lo que sigue; estos va

25

4 AGO.



1

lores son valores de promedio de 15 condensadores:

Corrientes residuales: 25 nA

Capacidad: 2,26  $\mu$ F

Factor de pérdida (50 Hz): 0,39%

5

Resistencia aparente (10kHz) 6,6 Ohmios.

\_\_\_\_\_

N O T A . -

10

=====

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

15

1.- Procedimiento para la fabricación de condensadores eléctricos, especialmente condensadores de aluminio, tantalio o niobio, en que los cuerpos de ánodo eventualmente tratados previamente se revisten por formación con una capa de óxido como dieléctrico y después sobre la capa de óxido, por descomposición térmica de nitrato de manganeso, se producen capas de peróxido de manganeso como contraelectrodo y sobre estas capas eventualmente se aplica por lo menos otra capa eléctricamente conductora como entrada de corriente, caracterizado porque se aplica peróxido de manganeso con conductibilidad rebajada.

20

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la red de peróxido de manganeso se introduce óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de zinc y óxi



1

do de níquel conjuntamente o con preferencia óxido de zinc.

5

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el contenido de metal extraído en el peróxido de manganeso se ajusta aproximadamente entre 0,3 a 1,0 Mol% referido a manganeso.

10

4.- Procedimiento por lo menos según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el nitrato de manganeso preparado para la preparación de peróxido de manganeso se mezcla por lo menos con un compuesto que lo más tarde a la temperatura del horno ajustada para la pirolisis del nitrato de manganeso reacciona para formar el óxido o los óxidos de metal.

15

5.- Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplean carbonatos o especialmente nitratos de los respectivos metales.

20

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtiene peróxido de manganeso con contenido de oxígeno disminuido.

25

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque al nitrato de manganeso, empleado para la preparación del peróxido de manganeso, se le agrega un medio de reducción, que solo se hace eficaz a temperatura elevada, con preferencia sólo por encima de aproximadamente 40 a 80°C.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 ó 7,

4 AGO



- 28.-

1  
caracterizado porque al nitrato de manganeso se le agrega acetato de manganeso.

5  
9.- Procedimiento por lo menos según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el acetato de manganeso se agrega en forma de una solución acuosa concentrada a la fusión conteniendo agua de cristalización, respectivamente a la solución del nitrato de manganeso.

10  
10.- Procedimiento por lo menos según una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque la participación del acetato de manganeso se ajusta en dependencia de la tensión de funcionamiento del condensador a fabricar, aproximadamente entre 2 a 20 Mol% referido a la totalidad del manganeso.

15  
20  
11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque para condensadores de tantalio para 15 V de tensión de funcionamiento al nitrato de manganeso se le agrega aproximadamente de 2 a 3 Mol% de acetato de manganeso, referido al manganeso total.

25  
12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque para condensadores de tantalio para 35 V de tensión de funcionamiento, al nitrato de manganeso se le agrega aproximadamente 3 a 10 Mol% de acetato de manganeso, referido al manganeso total.

13.- Procedimiento según por lo menos una de las



1 reivindicaciones 6 a 12, caracterizado porque se prepara  
una solución de nitrato de manganeso y acetato de manganeso  
y esta solución se deja reposar durante tiempo prolongado,  
por ejemplo 1 a 4 semanas antes de la ulterior elaboración,  
5 preferentemente a luz diurna y temperatura algo elevada.

14.- Procedimiento por lo menos según una de las  
reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la primera ca  
pa de peróxido de manganeso se prepara a partir de solución  
diluida y las capas siguientes de peróxido de manganeso se  
10 preparan de soluciones concentradas.

15.- Procedimiento según por lo menos una de las  
reivindicaciones 1 a 14, caracterizadas porque primeramente  
se aplica sobre los ánodos por lo menos una capa de peróxi-  
do de manganeso de conductibilidad normal, preferentemente  
de solución diluida, acuosa de nitrato de manganeso con un  
15 contenido de menos de aproximadamente 60% de peso, preferen  
temente de 30 a 50% de peso de nitrato de manganeso deshi-  
dratado.

20 16.- Procedimiento por lo menos según una de las  
reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque por lo menos  
la capa superior de peróxido de manganeso se aplica con con  
ductibilidad normal, preferentemente a partir de una fusión  
de hidrato de nitrato de manganeso.

25 17.- Procedimiento por lo menos según una de las  
reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque después de la



1 aplicación en cada caso de dos capas de peróxido de manganeso de conductibilidad rebajada, se aplica una capa de peróxido de manganeso de conductibilidad normal.

5 18.- Procedimiento por lo menos según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque los ánodos se templan en aire después de la aplicación en cada caso por lo menos de una capa de peróxido de manganeso.

10 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el temple se efectúa aproximadamente entre 200 a 250°C.

15 20.- Procedimiento según las reivindicaciones 18 o 19, caracterizado porque el temple se efectúa aproximadamente con una duración de 10 a 20 minutos.

20 21.- Procedimiento por lo menos según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque para condensadores de una tensión de funcionamiento por encima de aproximadamente 75 voltios con preferencia se aplica sólo la primera capa de peróxido de manganeso con conductibilidad rebajada, preferentemente con un contenido de óxido de zinc.

25 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque para la obtención de la primera capa de peróxido de manganeso se emplea una solución de nitrato de manganeso conteniendo nitrato de zinc y la concentración total de los nitratos en la solución acuosa se ajusta a un



1  
5  
10  
15  
20  
25

máximo de 20% de peso especialmente de 18 a 20% de peso.

23.- Procedimiento según las reivindicaciones 21 ó 22, caracterizado porque para la aplicación de la primera capa de peróxido de manganeso se emplea una solución acuosa de aproximadamente 5 - 6% de peso de nitrato de zinc y aproximadamente 12- 15% de nitrato de manganeso, resto agua.

24.- Procedimiento por lo menos según una de las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado porque para la aplicación de la primera capa de peróxido de manganeso se emplea una solución acuosa de aproximadamente 5, 7% de peso de nitrato de zinc, aproximadamente 13% de peso de nitrato de manganeso, resto agua.

25.- Procedimiento por lo menos según una de las reivindicaciones 21 - 24, caracterizado porque la solución provista de nitrato de zinc durante la impregnación de los cuerpos de ánodo se calienta aproximadamente a 80°C sobre el baño de agua.

26.- Procedimiento por lo menos según una de las reivindicaciones 1 a 25, caracterizado porque los cuerpos de ánodo, durante la descomposición térmica del nitrato de manganeso, se giran alrededor de su eje o alrededor de un eje paralelo a su propio eje.

27.- Procedimiento por lo menos según una de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado porque los ánodos, después de la aplicación en cada caso de una capa de peróxido de manganeso son formados (formados intermediariamente).



4

AGO

1

28.- Procedimiento por lo menos según una de las reivindicaciones 1 a 27, caracterizado porque los cuerpos de ánodo antes de la aplicación de las capas de peróxido de manganeso, a continuación de la formación, se templan a una temperatura más alta que la aplicada en la descomposición térmica del nitrato de manganeso, preferentemente en atmósfera libre de oxígeno y después se forman nuevamente con una tensión eléctrica, que se aproxima a la tensión empleada en la formación previa.

5

10

29.- Procedimiento para la fabricación de condensadores eléctricos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva: la cual consta de treinta y dos hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15

Madrid, a 4 AGO. 1966

CARLOS ROEM

20

25