

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE MD 24.310.

Int. Cl. C25B
406755

16 SET. 1970



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ELECTRODOS UTILES
EN PROCESOS ELECTROQUIMICOS.

=====

Solicitante IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres S.W.1., Inglaterra.

=====

- La presente invención se relaciona con un procedimiento para fabricar electrodos útiles en procesos electroquímicos. Más particularmente, la invención se relaciona con un procedimiento para fabricar electrodos que comprenden un miembro soporte producido a partir de un metal
- 5.

POOR
QUALITY

406755

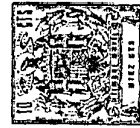
- 2 -



formador de película o de una aleación metálica formadora de película que lleva un revestimiento electrocatalíticamente activo.

5. En los últimos tiempos se ha propuesto el empleo, como electrodos en células electroquímicas, particularmente como ánodos en células para la electrólisis de soluciones de cloruros de metales alcalinos, de una estructura que comprende un miembro soporte fabricado a partir de un metal formador de película o de una aleación metálica formadora de película, normalmente titanio, y sobre el miembro soporte un revestimiento electrocatalíticamente activo que es resistente al ataque electroquímico pero que es activo a la hora de transferir electrones entre el electrolito y el electrodo. El material electrocatalíticamente activo del revestimiento puede consistir más adecuadamente en uno o más óxidos de los metales del grupo del platino, particularmente dióxido de rutenio, y con el fin de fijar este material de forma más segura al miembro soporte, puede depositarse sobre el miembro soporte en mezcla con un óxido de un metal formador de película, por ejemplo dióxido de titanio, para formar el revestimiento.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los revestimientos de este tipo exhiben una elevada actividad catalítica en electrolitos de cloruros, es decir, tienen un bajo sobre-potencial para la liberación de cloro. La pérdida del metal del grupo del platino, costoso, de los revestimientos es también ventajosamente baja en las condiciones normales de operación, incluso cuando los electrodos se utilizan como ánodos en células de cátodo de mercurio. Sin embargo, los revestimientos no son completamente resistentes al baño por el contacto en cortocircuito con un cátodo de mercurio y, puesto que no siempre puede evitarse un corto-
- 25.
- 30.



circuito accidental, se experimentan, en las células de cátodos de mercurio, unas vidas cortas para los revestimientos electródicos.

5. La presente invención proporciona una mejora en los electrodos del tipo que comprenden un revestimiento electrocatalíticamente activo depositado sobre un miembro soporte fabricado a partir de un metal o aleación que tiene propiedades anódicas formadoras de película, con lo cual se proporciona una resistencia incrementada al daño producido por un cortocircuito a un cátodo de mercurio.
- 10.

- De acuerdo con la presente invención, se proporciona por consiguiente un electrodo para procesos electroquímicos, que comprende un miembro soporte a base de un metal formador de película o de una aleación metálica formadora de película y un revestimiento electrocatalíticamente activo sobre el mismo, cuyo revestimiento consiste en una matriz de material electroconductor que posee propiedades electrocatalíticas y, empotrado en dicha matriz, un material particulado o refractario fibroso, no conductor.
- 15.

20. En esta Memoria, por el término "metal formador de película" que quiere dar a entender uno de los metales titanio, zirconio, niobio, tántalo o tungsteno. Por el término "aleación metálica formadora de película" se quiere dar a entender una aleación basada en uno de los citados metales formadores de película y que tiene unas propiedades de polarización anódica similares a las del metal formador de película comercialmente puro.
- 25.

- El miembro soporte del electrodo se fabrica a partir de uno de los metales formadores de película titanio, zirconio, niobio, tántalo o tungsteno o a partir de una alea-
- 30.

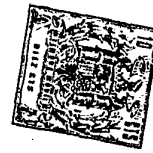
406755

- 4 -



ción metálica formadora de película. Preferiblemente, el miembro soporte está fabricado de titanio o de una aleación basada en titanio y que tiene propiedades de polarización anódica similares a las del titanio.

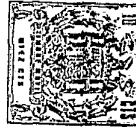
5. La matriz del revestimiento electroódico puede estar formada a partir de cualquier material electroconductor que tenga propiedades electrocatalíticas, es decir, que sea activo para transferir electrones desde un electrolito a la estructura subyacente de metal o aleación formadora de película del electrodo, y que sea resistente al ataque anódico en un electrolito acuoso que contiene iones cloruro. Por ejemplo, puede consistir en uno o más de los metales del grupo del platino, es decir, platino, rodio iridio, rutenio, osmio y paladio y/u óxidos de uno o más de estos metales. Puede consistir también en uno o más de los citados metales del grupo del platino y/u óxidos de los mismos, en mezcla con uno o más óxidos de metales no nobles. Los óxidos de metales no nobles adecuados son, por ejemplo, los óxidos de los citados metales formadores de película, dióxido de estaño, dióxido de germanio y óxido de antimonio. Las mezclas de los óxidos eléctricamente conductores de los metales del grupo del platino que tienen una conductividad eléctrica en la gama metálica, por ejemplo, dióxido de rutenio, con óxidos no conductores tales como dióxido de titanio y pentóxido de tántalo, parecen ser de la naturaleza de conductores electrónicos diluidos pero con frecuencia son denominadas en la técnica de los electrodos como mezclas semiconductoras o semiconductores cerámicos. Los semiconductores cerámicos verdaderos, fabricados por extracción del oxígeno de la red cristalina de un óxido metálico no conductor, para producir defectos en la red,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- o producidos mediante adulteración de un óxido metálico no conductor con una composición adulterante, normalmente un óxido no conductor de otro metal o metaloide, para inducir la semiconducción, pueden emplearse también como matriz en
5. los revestimientos electródicos de la presente invención. Un ejemplo de dicho semiconductor cerámico es dióxido de estaño adulterado con hasta 16 % aproximadamente de su peso de óxido de antimonio. En adición, puede añadirse un catalizador de descarga de cloro, particularmente un metal del grupo
10. del platino en estado elemental y/o en el estado oxidado, a un semiconductor cerámico formado a partir de dos óxidos practicamente no conductores, con el fin de proporcionar una matriz semiconductora con elevadas propiedades electrocatalíticas.
15. Los electrodos de la invención se preparan más adecuadamente mediante una modificación de la técnica conocida de pintado y fogueado, en la cual se forma un revestimiento de metal y/u óxido metálico sobre un miembro soporte de metal formador de película mediante la aplicación de una capa de
20. una composición de pintura que comprende compuestos termicamente descomponibles de cada uno de los metales que han de asemejar en el revestimiento acabado en un vehículo líquido a una superficie químicamente limpia del miembro soporte, secado de la capa de pintura por evaporación del vehículo líquido y ulterior fogueado de la capa de pintura mediante
25. calentamiento del miembro soporte revestido, adecuadamente a 250-800°C para descomponer los compuestos metálicos de la pintura y formar el revestimiento deseado. De acuerdo con la modificación de la presente invención, las partículas o
30. fibras refractarias pueden aplicarse sobre una capa de la ci-

406755

- 6 -



5. tada composición de pintura mientras esta última se encuentra aún en estado fluido sobre la superficie del miembro soporte, siendo secada entonces la capa de pintura por evaporación del vehículo líquido y fogueada del modo usual, o las partículas o fibras refractarias pueden mezclarse con la citada composición de pintura antes de aplicarla al miembro soporte. El segundo método es el preferido cuando el material refractario se encuentra en forma de partículas no fibrosas.

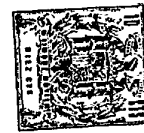
10. Con preferencia, las fibras refractarias empleadas son tales que ninguna dimensión de las fibras individuales excede de 1 mm. Los materiales refractarios particulados no fibrosos tienen un tamaño adecuadamente del orden de 1 a 50 micras.

15. El material refractario puede ser cualquier material o fibra particulada que sea químicamente estable y resistente a la fusión a las temperaturas empleadas durante la preparación del revestimiento (por ejemplo, 450°C ó superior) y que sea resistente al ataque electroquímico.

20. Los materiales refractarios adecuados son fibras de vidrio, de zirconia, de alúmina y de sílice, pero puede utilizarse una amplia gama de otras fibras y partículas no conductoras, por ejemplo, partículas de óxido de torio, dióxido de titanio y aluminosilicato. Una fibra de sílice adecuada es la lana de cuarzo.

25. Ya es conocido que en la preparación de electrodos revestidos de la técnica anterior, mediante la citada técnica de pintado y fogueado, se forma preferiblemente un revestimiento más grueso durante una vida más alta en la práctica industrial, mediante la aplicación de una pluralidad de capas de pintura sobre el miembro soporte, siendo secada y fo-

30.



- gueada cada capa antes de aplicar la siguiente. Preferiblemente, esta misma técnica de aplicación de una pluralidad de capas de pintura y de secado y fogueado de cada capa, se emplea para preparar los electrodos de acuerdo con la presente invención. En este caso, cuando el material refractario se encuentra en forma de fibras de una longitud media superior a 50 micras y se deposita sobre la superficie de la película de pintura después de que ésta ha sido aplicada al miembro soporte y mientras se encuentra aún en estado fluido, es preferible añadir las fibras a solo la primera capa de las dos primeras capas de pintura que se aplican al miembro soporte, es decir, las siguientes capas de pintura son depositadas sin que se realice ninguna adición del material refractario al revestimiento. Cuando el material refractario se encuentra en una forma particulada no fibrosa o en forma de fibras muy cortas (de una longitud inferior a 50 micras), es preferible incorporar el material en la composición de pintura antes de que la pintura se aplique al miembro soporte e incluir el material refractario en todas las capas de pintura que se aplican para formar el revestimiento.

- En los electrodos preferidos según la presente invención, la matriz del revestimiento comprende por lo menos un metal del grupo del platino en estado elemental y/u oxidado y un óxido de por lo menos uno de los metales formadores de película. Para la fabricación de estos electrodos preferidos, los compuestos termicamente descomponibles adecuados de los metales del grupo del platino, para utilizarse en las citadas composiciones de pintura, son los haluros y complejos halo-ácidos de metales del grupo del platino, por ejemplo,

$RuCl_3$, $RhCl_3$, H_2PtCl_6 , H_2IrCl_6 y órgano-compuestos de los me-



- del platino está presente en la matriz total o preponderantemente en estado oxidado, cada capa de pintura se foguea en una atmósfera oxidante, por ejemplo, aire, y la temperatura de fogueado para cada capa de pintura o por lo menos para la última capa, es superior a 350°C, más conveniente de unos 450°C. Para estos revestimientos oxidados no es necesario incluir un agente reductor en la composición de pintura, aunque puede incluirse, si se desea, para facilitar la descomposición inicial de los compuestos del metal del grupo del platino de la pintura.

- El revestimiento del electrodo acabado consiste muy adecuadamente en una mezcla de óxido metálico del grupo del platino y óxido metálico formador de película, que contiene 5-65 % en peso (con preferencia 25-50 %) de óxido de metal del grupo del platino que forma la citada matriz, junto con material refractario particulado o fibroso empotrado en dicha matriz, en una cantidad comprendida entre 30 y 90 % calculada sobre el peso total del revestimiento.

- Los electrodos más preferidos según la invención, para utilizarse como ánodos en una celula de cátodo de mercurio, comprenden un miembro soporte de titanio o de una aleación basada en titanio, y un revestimiento sobre el mismo que consiste sustancialmente en 100 partes en peso de una matriz de dióxido de rutenio y dióxido de titanio que contiene 50-75 partes en peso de dióxido de titanio (más convenientemente 65-70 partes en peso de dióxido de titanio) y empotrado en esta matriz, 150-800 partes de material refractario particulado o fibroso. De acuerdo con una modificación de esta versión de la invención, puede reemplazarse sin embargo hasta un 50 % en peso del dióxido de rutenio y dióxido



5. de titanio de dicha matriz por uno o más de dióxido de estaño, dióxido de germanio y óxidos de antimonio. Los revestimientos preferidos de este tipo modificado consisten en una matriz que es una mezcla de tres componentes de 27-45 % de dióxido de rutenio, 26-50 % de dióxido de titanio y 5-48 % de dióxido de estaño, en peso, junto con 150-800 partes de material refractario particulado o fibroso por 100 partes en peso de la citada mezcla de tres componentes empotrada en la matriz.

10. Estos revestimientos modificados se obtienen convenientemente incluyendo los compuestos termicamente descomponibles de uno o más de estaño, germanio y antimonio en una composición de pintura del tipo citado que comprende compuestos termicamente descomponibles de rutenio y titanio que se utiliza para formar el revestimiento sobre el miembro soporte del electrodo.

15. Los compuestos termicamente descomponibles adecuados, de estaño, germanio y antimonio, incluyen a los alcóxidos de estos elementos respectivos, sus alcoxi-haluros en donde el halógeno es cloro, bromo o fluor, y los haluros de antimonio.

20. Debe entenderse que las proporciones relativas de los compuestos termicamente descomponibles de metal del grupo del platino, de metal formador de película (y de estaño y/o germanio y/o antimonio, cuando están presentes) en la composición de pintura empleada para formar la matriz del revestimiento electrodico, se ajustarán para corresponder sobre una base químicamente equivalente con las proporciones relativas de estos elementos y/o sus óxidos deseados en la matriz.

25.

30. A pesar de que los electrodos de la presente invención son particularmente útiles como ánodos en células de cátodo de mercurio que electrolitan soluciones de cloruros de metales alcalinos, pueden emplearse también en otros pro-



cesos electroquímicos, incluyendo otros procesos electrolíticos, electrocatalisis como por ejemplo en células de combustible, electrosíntesis y protección catódica.

5. La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1

10. Una capa de una pintura consistente en 3 g de tricloruro de rutenio (40 % en peso de rutenio), 18,7 g de n-pentanol y 12 g de ortotitanato de tetrabutilo, se pulveriza sobre una tira de titanio de 350 mm x 6 mm x 1 mm, que previamente había sido mordentada en una solución de ácido oxálico a 80°C. Mientras que la pintura se encuentra aún húmeda, se rocía fibra de sílice cortada (diámetro de la fibra 15 micras, longitudes de 10 a 600 micras aproximadamente) en una cantidad de aproximadamente 80 g/m² de la superficie pintada, sobre la
15. capa de pintura, y se permite que se adhiera a la pintura. La pintura se seca entonces a 180°C y se foguea a continuación en aire a 450°C. A continuación, se aplican siete capas más de pintura, secándose cada capa a 180°C y fogueándose a
20. 450°C en aire, sin realizar ninguna adición más de fibra de sílice.

25. Las muestras cortadas a partir de la tira revestida exhiben un bajo sobrepotencial (55 mV a una densidad de corriente de 8 kA/m²) cuando se ensayan como ánodos para la producción de cloro en salmuera de cloruro sódico que contiene 21,5 % de cloruro sódico, a pH 2-3 y a una temperatura de 65°C. Cuando se conectan como ánodo de tira vertical en una célula de cátodo de mercurio que electroliza salmuera de cloruro sódico y se sumergen en una profundidad de 4 mm
30. en el cátodo de mercurio, una de dichas muestras conduce un

406755

- 12 -



5. equivalente de corriente a 3,5 A/cm de longitud horizontal de tira sumergida. Una muestra similar cortada a partir de una tira de titanio revestida de forma idéntica excepto que no se incorporaron fibras de sílice en el revestimiento, conducía un equivalente de corriente a 10 A/cm de longitud cuando se sumerge bajo condiciones idénticas.

EJEMPLO 2

10. Se prepara una pintura consistente en 3 g de tricloruro de rutenio (40 % en peso de rutenio), 18,7 g de n-pentanol y 12 g de ortotitanato de tetrabutilo, y se suspenden en la pintura 17,2 g de polvo de óxido de torio (tamaño medio de partícula, 15 micras, determinado por distribución por análisis en tamices). Se pulverizan seis capas de esta pintura modificada sobre una tira de titanio de 350 mm x 6 mm x 15. 1 mm, que previamente había sido mordentada en una solución de ácido oxálico a 80°C, siendo secada cada capa de pintura a 180°C y ulteriormente fogueada mediante calentamiento de la tira revestida en aire a 450°C, durante 20 minutos.

20. Las muestras cortadas a partir de la tira revestida exhiben un sobrepotencial para la liberación de cloro de 150 mv para una densidad de corriente de 10 kA/m², cuando se utilizan como ánodos en la electrólisis de salmuera de cloruro sódico que contiene 21,5 % p/p de cloruro sódico, a pH 2,5 y a una temperatura de 65°C. Cuando se conectan como ánodo de 25. tira vertical en una célula de cátodo de mercurio de laboratorio que electroliza salmuera de cloruro sódico y se sumergen a una profundidad de 4 mm en el cátodo de mercurio, una muestra conduce un equivalente de corriente en cortocircuito 30. equivalente a 3,5 A/cm de longitud horizontal de tira sumergida. Una muestra similar cortada a partir de una tira de ti-



tanio revestida de forma idéntica excepto que no se suspendió óxido de torio en la pintura, conduce un equivalente de corriente a 12-14 A/cm de longitud, cuando se sumerge bajo condiciones idénticas.

5.

EJEMPLO 3

- Dos ánodos a escala completa para una célula de cátodo de mercurio que tiene la superficie de trabajo del ánodo formada de tiras de titanio verticales paralelas y espaciadas que forman una rejilla horizontal de un área proyectada de 0,1 m², se mordentan en una solución de ácido oxálico al 10 % p/p, a 80°C, se lavan y se secan. Se prepara una pintura consistente en 12 g de tricloruro de rutenio (40 % en peso de rutenio), 75 g de n-pentanol y 48 g de ortotitanato de tetrabutilo. Se pulveriza una capa de esta pintura sobre cada ánodo y, mientras la pintura se encuentra aún en estado fluido, se sopla fibra de vidrio cortada, transportada por una corriente de aire seco, para que se adhiera a la película de pintura húmeda. Se utiliza fibra de vidrio resistente a los álcalis de Pilkington, cuyo diámetro medio es de 20 micras y cuya longitud media es de 600 micras. El revestimiento se seca entonces a 180°C y se foguea por calentamiento del ánodo revestido en un horno de aire a 450°C, durante 15 minutos. Se aplica una segunda capa de pintura y de fibra de vidrio, se seca y se foguea del mismo modo. Para cada ánodo se utiliza una masa total de 5,8 g de fibra de vidrio. A continuación, se aplican a cada ánodo siete capas más de la pintura, pero ninguna más de fibra de vidrio, siendo secadas y fogueadas cada una de estas capas de pintura al igual que las dos primeras capas. El peso total de la matriz de dióxido de rutenio y dióxido de titanio depositada a partir de la pintura,



es de 3,2 g por ánodo, aproximadamente.

5. Cuando se ensayaron en una célula de cátodo de mercurio, en planta piloto, para la electrólisis de salmuera de cloruro sódico, los dos ánodos se comportaron con una eficacia electrolítica igual a la de los ánodos del mismo diseño pero que no contenían fibra de vidrio en su revestimiento. Durante la operación en una célula de cátodo de mercurio, a escala total, que electrolizaba salmuera de cloruro sódico, estos ánodos fueron descendidos deliberadamente en la capa de cátodo de mercurio y se registró las corrientes de cortocircuito.

10. Los resultados de la siguiente tabla demuestran que los dos ánodos que contienen fibra de vidrio en sus revestimientos (números de referencia A193R y A183R, respectivamente) condujeron solamente un tercio aproximadamente de la corriente de cortocircuito que pasó por un ánodo revestido con óxido, convencional (que tenía un revestimiento con la misma proporción de $RuO_2:TiO_2$ pero sin fibra de vidrio) cuando se sumergieron a la misma profundidad en la capa de cátodo de mercurio bajo las mismas condiciones de la célula.

20.

Referencia del ánodo	Profundidad de inmersión en el cátodo de mercurio mm	Corriente de cortocircuito kA
A193R		
primer ensayo de cortocircuito	4,8	2,6
segundo ensayo de cortocircuito	4,5	2,0
A183R	4,9	2,2
Anodo revestido con óxido, típico	4,0	6-8



N O T A

=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteran su principio fundamental. También se hace constar que el

5. invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 43 190/71 de 16 de septiembre de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ELECTRODOS UTILES EN PROCESOS ELECTROQUIMICOS; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la fabricación de electrodos útiles en procesos electroquímicos, en el cual se forma un revestimiento electroconductor, electrocatalíticamente activo, sobre un miembro soporte fabricado a partir de un metal formador de película o de una aleación metálica formadora de película, mediante calentamiento sobre el citado miembro soporte de una capa aplicada de una composición de pintura que contiene un compuesto metálico o una pluralidad de compuestos metálicos que es o son térmicamente descomponibles para formar dicho revestimiento; caracterizado porque comprende depositar un material refractario, particulado o fibroso, no conductor, sobre la citada capa de composición de pintura, mientras que esta última se encuentra en estado fluido sobre el citado miembro soporte; secar la capa de pintura evaporando su vehículo líquido; y fogear entonces la capa de pintura calentando el miembro soporte revestido a 250-800°C, para con-



vertir el citado compuesto o compuestos metálicos en una matriz electroconductora, electrocatalíticamente activa, en la cual está embebido el citado material refractario, particulado o fibroso, no conductor.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica sobre dicho miembro soporte una pluralidad de capas de la citada composición de pintura, siendo secada cada capa por evaporación de su vehículo líquido y fogueada entonces por calentamiento del miembro soporte

10. reducido a 250-800°C, añadiéndose el citado material refractario, que se encuentra en forma de fibras de una longitud media superior a 50 micras, a solamente la primera capa de las dos primeras capas de composición de pintura, depositándolo sobre dicha primera capa o sobre dichas dos primeras capas mientras que estas capas respectivas se encuentran en estado fluído.

15. 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho material refractario no conductor se encuentra en una forma fibrosa tal que ninguna dimensión de las fibras individuales excede de

20. 1 mm.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material refractario no conductor se encuentra en forma de fibras de longitud inferior a 50 micras.

25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho material refractario no conductor consiste en fibras de vidrio, zirconia, alúmina o sílice.

30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho material refractario no conductor se



encuentra en forma de partículas no fibrosas con un tamaño de 1 a 50 micras.

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque dicho material refractario consiste en partículas de óxido de torio, dióxido de titanio o alúmino-silicato.

10. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los citados compuestos metálicos termicamente descomponibles de la composición de pintura, comprenden un compuesto de como mínimo un metal del grupo del platino y un compuesto de como mínimo un metal formador de película.

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque cada capa de pintura se foguea calentando el miembro soporte revestido en una atmósfera oxidante siendo la temperatura de fogueado, por lo menos para la última capa, superior a 350°C.

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura de fogueado para cada capa de pintura es de 450°C aproximadamente.

25. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el citado compuesto termicamente descomponible de un metal formador de película, es un ortotitanato de alquilo, un polititanato de alquilo o un halotitanato de alquilo, en el cual el halógeno es cloro, bromo o fluor.

30. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el miembro soporte del electrodo se fabrica a partir de titanio o de una aleación basada en titanio y que tiene propiedades de polariza-



ción anódica similares a las del titanio.

5. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque en la citada composición de pintura, el compuesto termicamente descomponible de como mínimo un metal del grupo del platino y el compuesto termicamente descomponible de como mínimo un metal formador de película, son, respectivamente, un compuesto de rutenio y un compuesto de titanio.

10. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la relación de dicho compuesto de rutenio a dicho compuesto de titanio, en la citada composición de pintura, es del orden de 1:1 a 1:3, calculada como la relación en peso $RuO_2:TiO_2$ químicamente equivalente.

15. 15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicha composición de pintura comprende también compuestos termicamente descomponibles de uno o más de los metales estaño, germanio y antimonio.

20. 16.- Procedimiento para la fabricación de electrodos útiles en procesos electroquímicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 SET. 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y RUIZ
p. p. Firmados L. Gasta Fernández