

AÑO 1958

Expediente núm.

245030



245020

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **VEINTE** años, en España

a favor de

N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN,

, de nacionalidad

holandesa domiciliado en Limbasingel 29, Eindhoven,

~~calle de~~ Holanda.

~~núm.~~

por:

UN METODO DE PROVEER ARTICULOS CON CAPAS DE OXIDO METALICO

Nº 10795

Agente Sr. ELZASURU

P.- 17.408.-
PH. 14753

245030

29 NOV. 1958



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"UN METODO DE PROVEER ARTICULOS CON CAPAS DE OXIDO METALICO".

La presente invención se refiere a métodos para proveer artículos con una capa de óxido metálico que en dependencia de su composición, pueden ser ya sea eléctricamente aislantes o conductores o pueden afectar (además) la reflexión luminosa.

5 Es sabido que tales capas de óxido pueden obtenerse tratando los artículos con compuestos metálicos hidrolizables con calentamiento en presencia de agua, el óxido se deposita así sobre los artículos. Según las temperaturas requeridas para el depósito de las capas estas pueden ser provistas sobre artículos
10 que consisten de vidrio, cuarzo, materiales cerámicos o metal.

Para este fin, los artículos calentados frecuentemente son espolvoreados con una niebla de una solución atomizada de compuestos hidrolizables. Como alternativa se ha propuesto tratar



los artículos con vapores de compuestos hidrolizables volátiles.

De estas maneras conocidas, es posible obtener capas de óxidos de varios metales, por ejemplo estaño, indio, silicio o titanio. Mediante combinación con otros óxidos, las propiedades de las capas pueden ser modificadas. Así, por ejemplo, la adición de antimonio o fósforo al óxido de estaño permite aumentar la conductividad. A menudo se usan como compuestos metálicos hidrolizable haluros, particularmente cloruros, tales como SnCl_4 .

Una limitación del método en que los artículos son espolvoreados con una niebla de una solución atomizada de un compuesto hidrolizable, es la pérdida considerable de material, particularmente cuando se recubren artículos pequeños, dado que solo una pequeña parte de las partículas atomizadas de la solución alcanzan la superficie que debe ser recubierta. Usualmente la eficiencia con respecto al material está por debajo del 1%. Además, la hidrólisis ocurre parcialmente antes de alcanzar la superficie que debe ser recubierta, lo que involucra falta de homogeneidad de la capa que, además, es irregular cuando se utiliza un método de espolvoreo.

Otra desventaja de este método es el uso de abundante solvente, por ejemplo etil acetato o ácido clorhídrico acuoso, que es completamente desperdiciado. Otra desventaja es que los artículos calentados se enfrían rápidamente cuando son espolvoreados, de modo que las capas obtenidas son extremadamente delgadas, en general más delgadas que $1/2 \mu$. Para proveer capas más gruesas, que son particularmente adecuadas mecánica y eléctricamente para resistores, el tratamiento tiene que ser repetido varias veces.

En muchos aspectos, por lo tanto, el método convencional

245030

29



mediante el cual los artículos son puestos en contacto en aire con los vapores de un compuesto metálico hidrolizable volátil, es más prometedor. En este caso, sin embargo, la desventaja que la reacción con el agua presente en aire se produzca antes de alcanzar la superficie que debe ser recubierta es mayor que cuando se utiliza una solución atomizada del compuesto metálico.

De acuerdo con la invención, los artículos son provistos con una capa de óxido metálico tratándolos en una atmósfera gaseosa que contiene un compuesto metálico hidrolizable y que está libre de sustancias que en si mismas son capaces de reaccionar para formar compuestos metálicos no volátiles y que contiene además sustancias capaces mediante reacción a temperatura elevada, de formar el agua necesaria para la hidrólisis, siendo calentados los artículos en esta atmósfera gaseosa a una temperatura a la cual se forma agua y se produce la hidrólisis y la deposición del óxido.

El agua necesaria para la hidrólisis puede ser formada añadiendo oxígeno e hidrógeno al gas. La formación de agua requiere el calentamiento de los artículos a una temperatura de por lo menos aproximadamente 600°C. Como alternativa, el agua puede ser formada, por ejemplo, por combustión de compuestos orgánicos, por ejemplo formiato de metilo o eter, que no reaccionan con el material hidrolizable. Naturalmente sustancias tales como acetona y metanol, que reaccionan con ellos con la formación de compuestos no volátiles, no deben ser tomadas en cuenta.

La atmósfera gaseosa puede contener además otros gases que no participan en las reacciones, por ejemplo nitrógeno, CO₂ y gases raros inertes, como gas portador de los constituyentes de la reacción.



245030

Como resultado de la ausencia en la atmósfera gaseosa de materiales que en sí mismos pueden producir la hidrólisis del compuesto metálico, y dado que, a las temperaturas tomadas en cuenta, los materiales con los cuales debe ser formada el agua no pueden reaccionar espontáneamente en la atmósfera gaseosa sino solamente en las superficies, la hidrólisis prematura es contrarrestada grandemente en el método de acuerdo con la invención. Esto permite que el método sea llevado a la práctica en una corriente de gas sin atascar el equipo.

10 Cuando se recubre un gran número de artículos de tamaño pequeño, por ejemplo varillas o tubos cerámicos para la fabricación de resistores, es así posible proceder de manera completamente similar a la fabricación de resistores de carbono depositando una capa de carbono sobre los soportes cerámicos en una atmósfera que contiene un hidrocarburo, siendo calentados los tubos a la temperatura de reacción, por ejemplo, en un vaso giratorio, a través del cual es hecha pasar una corriente de gas que contiene un hidrocarburo.

20 Dado que los compuestos metálicos hidrolizables volátiles utilizados al llevar a la práctica la invención, a diferencia de los gases empleados en la fabricación de resistores de carbono, reaccionan rápidamente en aire con el agua presente en el mismo, por ejemplo cuando se utilizan cloruros con la formación de ácido clorhídrico, la introducción de una nueva carga de artículos puede involucrar dificultades. Ellas son fácilmente evitables introduciendo los compuestos hidrolizables en el aparato, no como tales, sino formándolos en él de materiales que no reaccionan en aire, y deteniendo la reacción de formación antes de abrir el aparato. Así, por ejemplo, SnCl_4 y SbCl_3 para proveer 30 cuerpos con una capa de óxido de estaño conductora que contiene

245030

29



antimonio, son ventajosamente obtenidos por clorinación del di-
óxido de estaño y el antimonio con CCl_4 en un gas inerte a tem-
peraturas superiores a 600°C y 300°C respectivamente.

5 Cuando se procede de acuerdo con la invención el rendimien-
to del material es particularmente ventajoso. De la cantidad
total de compuesto hidrolizable más del 20% y a veces aún has-
ta el 40% se deposita en la forma de capas de óxido sobre los
artículos.

10 Otra ventaja es que son fácilmente obtenibles capas de
 10μ y espesor aún mayor en una sola operación.

Como se ha encontrado mediante exámen con microscopio elec-
trónico, los recubrimientos de acuerdo con la invención son mu-
cho más uniformes que las capas obtenidas pulverizando una so-
lución.

15 La invención será descrita a continuación detalladamente
en relación a unos pocos ejemplos:

EJEMPLO I:

20 1100 varillas de porcelana de 4 mms de diámetro y 15 mms.
de largo fueron introducidas en un continente de cuarzo fusio-
nado junto con una cantidad de arena que no llena completamen-
te los intersticios entre las varillas. La presencia de arena
contrarresta grandemente el deterioro de las varillas. El con-
tinente es hecho girar, por ejemplo de 10 a 15 revoluciones por
minuto, alrededor de un eje horizontal y es calentado durante
25 20 minutos a una temperatura de 700°C mientras se hace pasar
aire seco (temperatura de formación de rocío -70°C) a través
de él. A esta temperatura, una corriente de gas de la composi-
ción siguiente es hecha pasar durante 30 minutos a través del
continente giratorio:

30 2 litros/min. de aire seco;

245030²⁹



0,75 litros/min de nitrógeno seco con 7,5% de hidrógeno;
0,1 litro/min. de nitrógeno seco como portador del vapor
de SnCl_4 y SbCl_3 ;

0,20 milimol/min. de SnCl_4 ;

5 0,06 milimol/min. de SbCl_3

seguido por enfriamiento con pasaje de aire seco a través del
continente. Se encontró que una capa de 0,18 μ de espesor de
óxido de estaño que contenía antimonio que tenía un peso pro-
medio de 0,27 mgrs. por varilla se había depositado sobre las
10 varillas. Rendimiento 25%. Resistencia por área de superfi-
cie cuadrada 1000 Ohms.

EJEMPLO II.-

De la manera descrita en el Ejemplo I, tubos de cerámica
de 15 mms. de largo, 4 mms de diámetro externo y 1 mm. de diá-
15 metro interno fueron tratados durante 2 horas en una corrien-
te de gas que consistía de:

3 litros/min. de aire;

1,5 litros/min. de nitrógeno con 7,5% de H_2 ;

0,1 litro/min. de nitrógeno como portador de SnCl_4 y SbCl_3 ;

20 1,3 milimol/min. de SnCl_4

0,032 milimol/min. de SbCl_3

En este ejemplo, el espesor de la capa era 3,25 μ y las
capas tenían un peso promedio de 4,96 mgrs. El rendimiento con
relación al material era 23%. La resistencia por área de super-
25 ficie cuadrada 3 Ohms.

Como resultado del hecho que la formación de agua en el
gas es una reacción de superficie y la mezcla de gas ha reaccio-
nado substancialmente cuando penetra en los tubos, prácticamen-
te no se deposita óxido sobre la pared interna de los tubos.
30 En general, se ha encontrado que no se deposita óxido en los

245030



tubos a una distancia de más que la mitad del diámetro interno desde los extremos.

EJEMPLO III.-

200 varillas de porcelana fueron tratadas de la manera descrita en el Ejemplo I, utilizándose formiato de metilo como fuente del hidrógeno necesario.

La corriente de gas tenía la siguiente composición:

3 litros/min. de aire;

1 milimol/min. de formiato de metilo;

10 0,1 litro/min. de nitrógeno como portador para SnCl_4 y SbCl_3

0,5 milimol/min. de SnCl_4

0,025 milimol/min. de SbCl_3

15 En esta corriente de gas, las varillas fueron calentadas a 600°C durante 30 minutos. La resistencia por área de superficie cuadrada del recubrimiento era 350 Ohms.

EJEMPLO IV.-

400 varillas de porcelana de 23,5 mms. de largo y 5,7 mms. de diámetro fueron recubiertas con TiO_2 en la forma descrita en el Ejemplo I. Para este fin, las varillas fueron tratadas a una temperatura de 650°C durante 30 minutos en una corriente de gas que tenía la siguiente composición:

3 litros/min. de aire;

0,5 litros/min de nitrógeno con 7,5% de H_2 ;

25 0,1 litro/min. de nitrógeno como portador para TiCl_4 ;

1 milimol/min. de TiCl_4

Por varilla se depositó una capa de un espesor de 0,45 μ con un promedio de 0,9 mgrs. de TiO_2 . Rendimiento 15%.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 4 de Noviembre de 1957, bajo el número 222.116, se acoge

245030

29



a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

10 1º. Método de proveer artículos con capas de óxido metálico en que los artículos son tratados con calentamiento en la presencia de agua, con el vapor de compuestos metálicos hidrolizables volátiles, caracterizado por el hecho de que el tratamiento es realizado en una atmósfera gaseosa que contiene el vapor de un compuesto metálico hidrolizable libre de sustancias capaces de reaccionar ellas mismas para formar compuestos metálicos no volátiles, y que contiene además sustancias capaces de formar, por reacción a temperatura elevada, el agua necesaria para la hidrólisis, siendo calentados los artículos en esta atmósfera gaseosa a una temperatura a la cual se forma agua y se produce la hidrólisis y deposición del óxido.

20 2º. Método de acuerdo con la reivindicación 1, con la particularidad de que la atmósfera gaseosa contiene oxígeno e hidrógeno para formar agua.

25 3º. Método de acuerdo con la reivindicación 1, con la particularidad de que, para formar agua, la atmósfera gaseosa contiene un compuesto orgánico que no reacciona con la sustancia hidrolizable.

4º. Método de acuerdo con la reivindicación 1, con la particularidad de que la atmósfera gaseosa contiene un gas/por-tador inerte.

30 5º. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, con la particularidad de que la operación de re-

245030

29



cubrimiento se realiza en una corriente de gas que es hecha pasar a través de un continente preferentemente giratorio que contiene los artículos que deben ser recubiertos.

5 6º. Método de acuerdo con la reivindicación 5, con la particularidad de que el compuesto hidrolizable se forma en la corriente de gas de sustancias incapaces de reaccionar con el aire libre, y que la reacción de formación es detenida antes de la apertura del continente.

10 7º. Un método de proveer artículos con capas de óxido metálico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid

29 NOV. 1958

P. A.

[Handwritten signature]
Ministerio de Industria
Madrid