



322462

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: CONTINENTAL CAN COMPANY INC.

RESIDENCIA: 7622 South Racine Avenue, Chicago,

Ill., EE. UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE REVESTIMIENTO".

Prioridad: Patentes estadounidenses 430.337 del 4-2-65 y  
479.456 " 13-8-65.



322462

1           Se refiere este invento a la utilización de un fe-  
nómeno eléctrico para provocar la polimerización de un mo-  
nómero y de vapores de grado bajo n, y más específicamente  
para mejorar los índices de polimerización de una descarga  
5           eléctrica, regulando la temperatura de un sustrato, para  
provocar la condensación sobre dicho sustrato.

          Se refiere el invento al artículo y a un método pa-  
ra formar finas películas flexibles de material orgánico -  
sólido sobre la superficie de un sustrato utilizando una  
10          descarga eléctrica gaseosa, la cual se mantiene en la coro-  
na, o en la región del halo, normal o anormal, de un fenó-  
meno eléctrico. Manteniendo la temperatura del sustrato -  
sobre el que se va a efectuar la deposición igual o ligera-  
mente inferior a la temperatura de condensación del monóme-  
15          ro particular empleado, se obtienen mejores índices de de-  
posición y mejor calidad en las finas películas.

          Los distintos fenómenos de las descargas eléctri-  
cas gaseosas han sido objeto de continua investigación du-  
rante muchos años. Se conoce el empleo de ciertos fenóme-  
20          nos eléctricos para producir la polimerización de muchas -  
substancias. Los fenómenos eléctricos a que nos referimos  
adoptan la forma de descargas eléctricas, que se mantienen  
en sus relaciones características de voltaje, corriente y  
presión. Como saben los expertos en la materia, las descar-  
25          gas eléctricas incandescentes pueden ser de halo anormal,  
de halo normal y de corona.

          Cada uno de estos modos de descarga, aunque entera-  
mente diferentes y caracterizados por parámetros indepen-  
dientes voltaje-corriente, que existe durante cada descar-  
30          ga particular, se encontraron aptos para iniciar la polime-

322462

31



1 rización. En el caso de la corona a elevadas presiones, sin  
embargo, fué necesario utilizar una barrera dieléctrica, co  
mo el vidrio, delante de uno de los electrodos, para limi-  
tar la corriente. Este tipo de descarga puede llamarse de  
5 semicorona o de chispa.

El presente invento se refiere a un método para me  
jorar los índices de polimerización condensando un vapor -  
monómero sobre un substrato sometiendo luego el vapor monó  
mero en la región del substrato a una descarga incandescen  
10 te. La temperatura del electrodo, o del substrato que está  
en contacto con él, se regula de tal manera que se alcance  
la polimerización máxima al mismo tiempo que se obtenga el  
grado más elevado de adherencia y uniformidad del material  
polimerizado depositado sobre el substrato. Un primitivo -  
15 descubrimiento demostró que muchas substancias gaseosas, -  
orgánicas e inorgánicas, así como las substancias líquidas  
eran modificadas, degradadas o espesadas por una descarga  
de suficiente intensidad. Teniendo esto en cuenta, se han  
empleado substancias gaseosas, como el metano, el etano y  
20 el benceno, y en general los gases inferiores de la alcan-  
na, para producir tanto productos líquidos como sólidos, -  
efectuando diversos tipos de descargas a través del cuerpo  
de dicho gas. La polimerización de tales monómeros como el  
estireno, el metacrilato de metilo, el metacrilato de ali-  
25 lo, el benceno de divinilo, el butadieno, y otros compues-  
tos y mezclas de los mismos, es bien conocida. La utiliza-  
ción de una descarga eléctrica en una atmósfera de vapor -  
orgánico, como los citados anteriormente, para producir -  
una película sólida y continua sobre un electrodo o sobre  
30 algún substrato que se halle en contacto con aquél, según

322462

31



1 se describe en las patentes U.S.A. 2.932.591, 3.069.283 y  
3.068.510, ha permitido obtener algunos éxitos. Uno de los  
problemas que se plantean en el uso comercial de esta téc-  
nica consiste en obtener una película a un ritmo de deposi-  
5 ción razonable. Es una característica notoria del presente  
invento demostrar que, utilizando temperaturas del electro-  
do o del substrato suficientemente inferiores a la tempera-  
tura de condensación del vapor orgánico y empleando una -  
descarga eléctrica que actúe en la región incandescente, -  
10 puede acelerarse sustancialmente el ritmo de deposición -  
del material polimerizado sobre el electrodo o sobre el -  
substrato.

Los gases o vapores son usualmente absorbidos en -  
un espesor de unas cuantas moléculas sobre la superficie -  
15 de un material expuesto al gas o vapor particular. El des-  
censo de la temperatura del material expuesto aumentará ge-  
neralmente dicho espesor en cierto grado. Puede conseguir-  
se la polimerización por descarga incandescente efectuando  
una ionización del gas o vapor en la zona comprendida en--  
20 tre los electrodos (o en el substrato en contacto con los  
electrodos), y el choque resultante de los iones o molécul-  
as activadas sobre el cátodo producirá la polimerización.  
Parte de la energía de este ión o molécula activada inicia  
una polimerización con el gas o vapor inactivado, adsorbi-  
25 do, condensado sobre el substrato. La mayor parte de la -  
energía de esta reacción se disipa en forma de calor en el  
cátodo, elevando así la temperatura del electrodo. Esta -  
elevación de la temperatura del cátodo reduce el espesor -  
de la capa de gas o vapor adsorbido, disminuyendo así el  
30 número de moléculas inactivadas disponible para la polime-

322462



1 rización por los iones o moléculas activadas que son lanza  
das contra el cátodo.

5 Aunque la temperatura en la región en que tiene lu  
gar la polimerización puede ser controlada, el calentamien  
to localizado del cátodo eleva su temperatura hasta un gra  
do tal que los vapores monómeros son expulsados. Haciendo  
circular un refrigerante alrededor del electrodo que está  
en contacto con el substrato que va a ser revestido, el ca  
lor generado por el choque de los iones o moléculas activa  
10 das puede ser eliminado. Si se reduce la temperatura sufi  
cientemente, las moléculas de vapor se condensará en forma  
líquida sobre el substrato además de la fina capa desarro  
llado por la adsorción. Esto aumenta considerablemente el  
número de moléculas inactivadas disponibles para la polime  
15 rización.

Durante el curso de una operación a la temperatura  
de condensación, el cátodo y el material condensado pueden  
calentarse a causa del choque de las moléculas activadas,  
de manera que, períodos más largos de circulación de gas,  
20 no dan lugar necesariamente a regímenes equivalentes a pe  
ríodos más cortos de exposición a la descarga incandescen  
te. Es decir, que aunque se empleen periodos más largos de  
circulación del gas o del vapor, el régimen de deposición  
no aumenta significativamente debido a la elevación de la  
25 temperatura del cátodo o del substrato sobre el que se  
efectúa la deposición. Además, si el substrato se enfría a  
una temperatura demasiado baja, de tal manera que se forma  
una capa de líquido demasiado gruesa, se formará el políme  
ro, en algunos casos, solamente en la superficie, no perma  
30 neciendo en forma de revestimiento, sino separado del subs

322462



1       trato tras el subsiguiente calentamiento y/o flexionamiento.  
En otros casos, solo se formará material de escaso peso mo-  
lecular, produciendo una capa gomosa que pierde peso al ca-  
lentarse.

5               Si se emplease corriente continua en la práctica -  
del presente invento, la magnitud de la tensión sería sufi-  
ciente para exceder la tensión de ruptura del sistema, pe-  
ro en un margen tal que la descarga eléctrica se mantenga  
dentro de las regiones de halo anormal y halo normal. Del  
10       mismo modo, si se emplease corriente alterna, la señal se-  
ría suficiente para mantener el sistema en dichas dos re--  
giones.

15              De acuerdo con ello, es el principal objeto del -  
presente invento mejorar las técnicas de polimerización -  
por medio de la utilización de una descarga eléctrica que  
actúa en la región del halo.

20              Es también un objeto del presente invento mejorar  
las técnicas de polimerización por medio del empleo de una  
descarga eléctrica que actúa en la región del halo para ac-  
tivar las moléculas capaces de iniciar el proceso de poli-  
merización.

25              Es también otro objeto del presente invento elevar  
los índices de polimerización por medio de la refrigera--  
ción del electrodo para aumentar la condensación en los -  
electrodos.

30              Es también otro objeto del presente invento mejo--  
rar las técnicas de polimerización por medio del empleo de  
una descarga eléctrica que actúa en la región del halo pa-  
ra activar las moléculas capaces de iniciar el proceso de  
polimerización de las moléculas condensadas sobre un subs-



31  
322462

1 trato.

Es también otro objeto del presente invento mejorar las técnicas de polimerización manteniendo un substrato a una temperatura inferior a la temperatura de condensación de un gas para hacer que el gas se condense sobre él y luego iniciar una descarga incandescente alrededor del substrato para activar las moléculas de gas a iniciar la polimerización del gas condensado sobre el substrato.

Es también otro objeto del presente invento mejorar las técnicas de polimerización por medio del empleo de una descarga eléctrica que actúa en la región del halo y a una presión inferior a la atmosférica para activar las moléculas capaces de iniciar el proceso de polimerización.

Es también otro objeto del presente invento proporcionar un substrato revestido de un polímero en el cual se induce la polimerización por medio de una descarga incandescente que actúa a la manera del halo normal y anormal.

Es también otro objeto del presente invento proporcionar un substrato revestido de un polímero en el cual se induce la polimerización por medio de una descarga incandescente que actúa a la manera del halo de chispa o de corona.

Es también otro objeto más del presente invento proporcionar un substrato revestido de un polímero que tenga un elevado grado de adherencia al substrato en condiciones de flexión y ligazón.

En una realización preferente del invento, el aparato revestidor se mantiene en una atmósfera de reducida presión. Un par de electrodos planos paralelos en relación espacial se mantiene a una temperatura ligeramente inferior



322462

1 a la temperatura de condensación del monómero o del mate--  
rial en el que se desea realizar la polimerización. Una -  
vez que el sistema ha alcanzado su estabilidad, el gas o -  
vapor del material que va a ser polimerizado se introducen  
5 en la región comprendida entre los electrodos. En el caso  
de que haya de ser revestido un substrato, éste deberá es-  
tar en íntimo contacto con los electrodos, y el vapor del  
monómero se introduciría entonces en la región comprendida  
entre los electrodos. En un lapso de tiempo pequeñísimo, -  
10 se condensará sobre los electrodos enfriados o sobre el -  
substrato una finísima capa de unas cuantas moléculas del  
material que va a ser polimerizado, aplicándose entonces -  
el potencial a través de los electrodos. El campo eléctri-  
co resultante, formado entre los electrodos, produce la -  
15 ionización del material entrante o no condensado, haciendo  
que estas moléculas se activen y sean impulsadas contra -  
los electrodos (contra los cátodos alternos cuando se em--  
plee corriente alterna o contra el cátodo cuando se emplee  
corriente continua) con una fuerza suficiente para comenzar  
20 la polimerización del material condensado ya presente so--  
bre los electrodos. Debe tenerse el mayor cuidado con los  
parámetros eléctricos para mantener la  $\oplus$ carga eléctrica -  
entre los electrodos dentro de las regiones de halo normal  
o anormal. A medida que se va formando la capa de material  
25 polimerizado sobre los electrodos, la descarga incandescent  
te producirá moléculas activadas o iones que pueden, o pro  
ducir la polimerización con moléculas inactivas sobre los  
electrodos enfriados, o polimerizar con otros iones activa  
dos, y, de este modo, formar la capa de polímero sobre los  
30 electrodos o sobre los substratos.



322462

1           La realización precedente, que emplea electrodos -  
planos paralelos y substratos del mismo tipo, puede ser mo  
dificada utilizando electrodos o substratos cilindricos. -  
Se mantiene una secuencia similar de operación, excepto en  
5 el hecho de que la capa de polímero se forma ahora en la -  
parte interior del electrodo o substrato exterior y en la  
parte exterior del electrodo o substrato interior. Una ca-  
racterística notoria de ambas realizaciones consiste en que  
el electrodo o electrodos (o substratos) son mantenidos a  
10 una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de -  
condensación del monómero empleado, y además, la descarga  
eléctrica se mantiene en la región del halo.

15           Otra realización ilustrada consiste en el empleo -  
de electrodos cilindricos aislados que descargan en forma  
de corona o chispa.

20           El invento, además de su organización y método de  
operación, unidos a otros objetos y ventajas del mismo, se  
comprenderá mejor gracias a la siguiente especificación en  
conjunción con los gráficos y dibujos adjuntos, en los cua  
les:

25           El gráfico I muestra la tensión en función de la -  
corriente, en la cual puede verse la dependencia de la ten  
sión sobre la corriente para los diversos modos de descar  
ga incandescente incluyendo las descargas en forma de coro  
na, de halo normal y de halo anormal en los gases;

          El gráfico II muestra el peso del polímero formado  
y depositado en función del tiempo para una pluralidad de  
valores de la densidad de corriente;

30           El gráfico III muestra la adherencia de la capa en  
función de la tensión;

322462



1 El gráfico IV muestra el peso del polímero formado y depositado en función de la temperatura del electrodo, - con tiempo, presión y densidad de corriente constantes;

5 El gráfico V muestra el ritmo de deposición en función de la inversa de la presión, con temperatura, tiempo, y densidad de corriente constantes;

El gráfico VI muestra el ritmo de deposición en función del peso molecular de un gas, con temperatura, tiempo y densidad de corriente constantes;

10 La Figura 1 es una vista en perspectiva de un aparato para la realización del proceso del presente invento en el cual las capas flexibles y altamente adhesivas de polímero pueden ser depositadas sobre electrodos o sobre - otras substancias;

15 La Figura 2 es una vista elevada de la sección transversal de un dispositivo de electrodo cilíndrico;

La Figura 3 es una vista en corte tomado por la línea 7-7 de la Figura 2;

20 La Figura 4 es una vista de la sección recta de los electrodos planos paralelos;

La Figura 5 es una vista de la sección recta de un electrodo simple mostrando la capa depositada sobre un - substrato adyacente a un electrodo;

25 La Figura 6 es una vista en perspectiva de un aparato para llevar a cabo el proceso del presente invento, - en el cual las capas flexibles y altamente adhesivas de polímero pueden ser depositadas sobre un substrato o electrodo de metal;

30 La Figura 7 es una vista de la sección recta de electrodos planos paralelos;



322462

1 La Figura 8 es una vista elevada de la sección rec-  
ta de un dispositivo de electrodo cilíndrico; y

La Figura 9 es una vista en corte tomado por la lí-  
nea 6-6 de la figura 8.

5 En todas las figuras que ilustran los distintos -  
gráficos de los parámetros activos, se ha dibujado la re--  
presentación proporcional para fines demostrativos y no co-  
mo representación real y verdadera de las cantidades esta-  
blecidas para los parámetros eléctricos. Los gráficos pre-  
10 tenden demostrar las distintas relaciones existentes entre  
los parámetros seleccionados para las respectivas abscisas  
y ordenadas.

El invento se refiere a la polimerización inducida  
sobre un electrodo enfriado por medio de una descarga in--  
15 candescente. Con referencia al gráfico 1, se observará que  
cada una de las formas de descarga, de corona, halo anor--  
mal y arco, son mantenidas independientemente gracias a la  
manipulación de la relación voltaje-corriente. Se observa-  
rá también, en el gráfico 1, que cada una de las zonas de  
20 halo anormal, halo normal y de corona son distintas y se -  
mantienen gracias a la manipulación de la relación voltaje-  
corriente. Se observa que circula una corriente pequeñísi-  
ma cuando la tensión es igual a cero, la cual es debida a  
la ionización fortuita, como la causada por los rayos cósm-  
25 micos. Al aumentar el potencial, el gradiente de potencial  
próximo al ánodo es suficiente para producir la ionización  
cerca del ánodo, produciéndose una corona en la superficie  
anódica. Cuando aumenta más el potencial se producen des--  
cargas ocasionales y un ruido silbante, ilustrados en la -  
30 curva de la figura 1. De este modo, se establece la región



322462

1 de descarga de corona a lo largo del trozo de curva indica  
do en la zona de corriente muy pequeña pero de tensión re-  
lativamente elevada.

5 Cuando la tensión o el potencial aumentan más toda  
vía, se alcanza el potencial de formación de chispas o po-  
tencial de ruptura, en cuyo punto la tensión disminuye -  
bruscamente con el consiguiente aumento de la corriente. -  
El sistema se halla ahora en la región de descarga de halo  
normal. Una vez alcanzado, o excedido, el potencial de for-  
10 mación de chispas o de ruptura, se produce un cambio irre-  
versible en el circuito eléctrico. Si la forma geométrica,  
presión y material del electrodo son adecuados, se produci-  
rá una descarga incandescente, como se indica, en la re- -  
gión de descarga de halo normal de la curva del gráfico 1.  
15 La región comprendida entre el potencial de formación de -  
chispas y la región de descarga de halo normal es inesta--  
ble por el hecho de que una vez excedido el potencial de -  
formación de chispas o de ruptura, la irreversibilidad del  
sistema se introduce en la descarga de halo normal, carac-  
20 terizada por una tensión más pequeña que la de la región -  
de descarga en corona pero cuya corriente es más elevada.  
El bombardeo del cátodo con iones positivos produce una -  
emisión electrónica procedente del cátodo que hace que la  
descarga incandescente se convierta en un fenómeno estable.

25 Si la tensión continúa aumentando más allá de la -  
necesaria para mantener el halo normal, un aumento conside-  
rable de la tensión produce un aumento relativamente peque-  
ño de la corriente. Como se ve en el gráfico 1, se alcanza  
la región de descarga de halo anormal, y un aumento ulte--  
30 rior de la tensión a partir de la región de descarga de ha

322462



1 lo anormal hace que en el sistema salte el arco, en el -  
cual circula una corriente muy elevada mientras que la ten  
sión cae muy bruscamente hacia cero. La descarga de arco -  
es, en muchos casos, una erupción violenta y puede tener co  
5 mo consecuencia la eliminación de una cantidad de material  
de los electrodos superior a la deseada.

La descripción precedente se refiere a las descar-  
gas incandescentes en gases, tales como el neón. Se ha ob-  
servado, que cuando ciertos vapores hidrocarburos orgáni--  
10 cos se someten a una descarga eléctrica incandescente, in-  
cluyendo la de halo normal y anormal y la de corona, se -  
producen reacciones químicas así como interacciones entre  
los iones y los electrones. En la mayoría de los casos, se  
forman depósitos sólidos sobre los electrodos cuya composi  
15 ción varía en función de las condiciones de operación de -  
la descarga de halo. De acuerdo con las enseñanzas extraí-  
das del presente invento, se ha observado que pueden conse-  
guirse mayores depósitos y mayor adherencia de las capas a  
los electrodos o substratos en contacto con los electrodos  
20 por medio de la técnica que consiste en mantener la tempe-  
ratura de los electrodos ligeramente inferior a la tempera-  
tura de condensación del monómero particular empleado.

Consideremos, por ejemplo, el aparato de la figura  
1. Una campana 10 está fija a la base 12 por medio de un -  
25 material obturador interpuesto entre ambas, o por medio de  
una capa de grasa alrededor de la periferia 14, que propor-  
cionan una conexión estanca entre ambas. Un par de porta--  
placas 16 y 18 están colocados verticalmente, en el inte--  
rior de dicha campana 10, sobre una placa de montaje 20. -  
30 El portaplaca 18 es deslizable sobre la placa de montaje -



322462

1 20 y está conectado a la placa terminal 22 por medio de un  
tornillo 24 que atraviesa dicha placa terminal 22 en cone-  
xión roscada con la misma. Un botón moleteado 26, provisto  
5 del espacio entre los portaplacas 16 y 18. Haciendo girar  
dicho botón moleteado 26, puede variarse el espacio entre -  
los citados portaplacas 16 y 18 dentro de una distancia -  
substantial. Si se desea que el portaplacas 16 sea también  
móvil con respecto al portaplaca 18, se puede disponer un  
10 tornillo similar, con su correspondiente botón moleteado,  
en el portaplacas 16. Los portaplacas 16 y 18 forman los -  
electrodos del aparato y pueden recibir la capa polimeriza-  
da, pudiendo también introducirse un substrato entre los -  
portaplacas 16 y 18 y en conexión con sus respectivos elec-  
15 trodos. Los substratos soportados por los portaplacas 16 y  
18 pueden ser de metal, de papel o de otro material.

Los portaplacas 16 y 18 son de construcción hueca  
de manera que permitan la circulación por su interior de -  
un fluido refrigerante. En la figura puede verse la tubería  
20 de paso de dicho fluido 28, que penetra por la parte infe-  
rior de la placa 12 hasta la superficie exterior del porta-  
placas 16. Una tubería de conexión 30 conecta un orificio  
posterior 32 del portaplacas 16 con el orificio posterior  
34 del portaplacas 18. En la superficie exterior del porta-  
25 placas 18 está conectada una tubería de salida del refrige-  
rante 36 que atraviesa la placa 12 y conduce a un depósito  
(no representado en la figura). En la realización particu-  
lar representada, el suministro de refrigerante a los por-  
taplacas 16 y 18 se efectúa en serie. Sin embargo, se com-  
30 prenderá fácilmente que los portaplacas pueden ser provis-



31  
322462

1       tos de refrigerante en paralelo.

5       El fluido refrigerante que pasa por el sistema de refrigeración, permite mantener la temperatura deseada en los portaplacas 16 y 18. El refrigerante extrae el calor -  
5       desarrollado en los electrodos sobre los cuales se va a de-  
positar el revestimiento por medio de una descarga incan-  
descente. La deposición de los iones activados a causa de la  
descarga eléctrica sobre los electrodos, lleva inherente -  
el aumento de la temperatura de los electrodos, y si esta  
10       temperatura ha de mantenerse por debajo de la de condensa-  
ción del monómero particular empleado, entonces el refrige-  
rante eliminará el calor necesario para mantener dicha tem-  
peratura en el nivel deseado.

15       Un par de conductores eléctricos 38 y 39 van aco-  
plados a una fuente de energía 42 a través de una resista-  
cia limitadora de corriente 44, conectando dicha fuente de  
energía con los portaplacas 16 y 18, respectivamente, den-  
tro del aparato rodeado por la campana 10. Se comprende fá-  
cilmente que dicha fuente de energía 42 deberá tener la ca-  
20       pacidad suficiente para producir una descarga incandescente  
entre los electrodos o portaplacas 16 y 18. Además, la  
fuente de energía 42 ha de ser capaz de suministrar una -  
tensión variable de corriente continua hasta otra de co-  
rriente alterna de 100 ó más ciclos por segundo.

25       El substrato o el electrodo, que han de ser revestidos de acuerdo con las enseñanzas extraídas del presente invento van fijos, o asegurados de cualquier manera adecuada, a las superficies opuestas de los portaplacas 16 y 18.-  
Las piezas que constituyen los electrodos, en la realización  
30       en que éstos son planos y paralelos, comprenden unas cha--

322462

31



1 pas metálicas planas, rectangulares, que cubren enteramen-  
te las superficies opuestas de los portaplacas 16 y 18. -  
Las piezas que constituyen los electrodos pueden fabricar-  
se de hojalata, de chapa negra, de aluminio o de cualquier  
5 otro metal común de los que se emplean en las fabricacio--  
nes metálicas. Asimismo, puede emplearse también papel, -  
aunque se necesita entonces un voltaje más elevado debido  
al efecto capacitativo del papel. Como las piezas que cons-  
tituyen los electrodos o los substratos están en contacto  
10 directo con los portaplacas 16 y 18, las conexiones eléc--  
tricas entre unos y otros han de ser suficientes para per-  
mitir el paso de la corriente desde la fuente de energía -  
42 sin formación de arco o chispas.

Una vez que el refrigerante ha circulado por los -  
15 portaplacas 16 y 18, habiendo alcanzado las piezas que cons-  
tituyen los electrodos o los substratos una temperatura li-  
geramente inferior a la temperatura de condensación del mo-  
nómero que va a ser polimerizado, y una vez depositado el  
revestimiento sobre las piezas que constituyen los electro-  
20 dos o los substratos, pueden ser retirados éstos de los -  
portaplacas 16 y 18, colocando en su lugar otras piezas no  
tratadas todavía para someterlas a la misma operación. De  
este modo, el aparato de la figura 1 puede utilizarse re--  
petidamente para producir muestras de acuerdo con el pre--  
25 sente invento. Además, ya se comprende que este método pro-  
gresivo para revestir las piezas que constituyen los elec-  
trodos no debe considerarse como limitativo en lo que con-  
cierne al invento, pudiendo emplearse asimismo un proceso  
continuo o también electrodos cilíndricos en lugar de los  
30 electrodos planos paralelos.

322462

31



1           Una tubería de gas 48 está conectada a la parte in-  
ferior de la campana 10, atravesando la base 12, la cual -  
está provista en su extremo exterior de un recipiente por-  
tátil 50 que sirve para almacenar un material activo vapo-  
5           rizable. Se dispone además de un conducto intermedio 52, -  
provisto de una válvula de purga de aire 54, conectada en-  
tre un tubo adsorbedor de la humedad 56 y la tubería prin-  
cipal 48. Una válvula de aguja 58 va intercalada en la tu-  
bería que va del adsorbedor 56 a la válvula de purga de -  
10           aire 54 para la regulación de minúsculas cantidades de aire  
seco en el espacio interior de la campana 10 con objeto de  
elevar la presión en este último espacio hasta que se igua-  
le a la atmosférica durante la extracción de las piezas -  
tratadas. Puede conectarse un manómetro en la tubería 60 -  
15           para medir la presión dentro de la campana 10. Aunque no -  
está representado en el dibujo, ya se comprende que pueden  
intercalarse asimismo termopares para la medida de la tem-  
peratura en cualquier región deseada.

          En la tubería 64 va conectada una bomba de vacío -  
20           62, la cual comunica, por medio de dicha tubería, con una  
botella de nieve carbónica-acetona 66, conectada a su vez  
al espacio interior de la campana 10 por medio de una tube-  
ría 68.

          La conocida relación de Paschen, que da la tensión  
25           de ruptura en función del producto de la presión por la -  
distancia explosiva, para gases tales como el neón, se ha  
observado que es aplicable a los gases orgánicos. La re-  
gión en la que la operación resulta más estable en una des-  
carga incandescente de halo normal, es aquélla en la que -  
30           el valor del producto de la presión por la distancia explo-



322462

1 siva es ligeramente superior al que corresponde al mínimo de la curva.

En las figuras 2 y 3 se representa otro tipo de realización.

5 En esta nueva realización se usan electrodos cilíndricos concéntricos en lugar de los electrodos planos paralelos del aparato de la figura 1. El electrodo cilíndrico interior 72 tiene sus extremos superior e inferior cerrados, circulando un fluido refrigerante por dicho electrodo hueco 72, el cual penetra por el tubo refrigerador de entrada 28' y sale por el conducto de evacuación o descarga 36'. El electrodo o portaplacas exterior 74 es de diámetro ligeramente superior a aquél, y está rodeado de una cámara refrigeradora cilíndrica similar 76. El fluido refrigerante puede penetrar por el conducto de entrada 15 28", pudiendo salir por el conducto de descarga 36". El vapor monómero puede introducirse por medio de un embudo dispersor 78 en la zona comprendida entre los portaplacas o electrodos 72 y 74. Una fuente de energía, de corriente 20 continua o de corriente alterna, se conecta a los terminales 38 y 39 para su aplicación a los portaplacas o electrodos exteriores e interiores, respectivamente. En las figuras 3 y 4, se ve cómo se va formando una capa polimerizada en la superficie interior del electrodo exterior 74, siendo identificada la capa polimerizada por el número 80. Esta capa 80 se forma sobre el cátodo al aplicar una corriente eléctrica continua a los terminales 38 y 39, y en el caso de que se aplique una corriente alterna a dichos terminales, se depositará una capa similar 80 sobre el portaplacas o electrodo interior 72. Se comprenderá fácilmente que 25 30

322462<sup>31</sup>



1 alrededor de los portaplacas 72 y 74 pueden colocarse subs-  
tratos o electrodos, y que entonces la capa se depositará  
sobre el substrato, o el material que debe depositarse so-  
bre él formará un electrodo, como se indica en las figuras  
5 6 y 7. Además, se comprenderá también que los portaplacas  
74 pueden ser avanzados y revestidos continuamente o pue-  
den ser mantenidos en la posición indicada y retirados des-  
pués que el proceso de revestimiento haya terminado. Así-  
mismo, puede utilizarse un dispositivo en el cual el elec-  
trodo interior es fácilmente desmontable.

La figura 5 es una vista elevada de la sección rec-  
ta de los portaplacas de la figura 1. Los portaplacas 16 y  
18 están rodeados por las cámaras de fluido y en ellos ha  
comenzado a formarse una capa 80 debido a la polimerización  
15 del vapor monómero introducido por el tubo 78. En la figu-  
ra 5, se ha fijado un substrato 82 al portaplacas o elec-  
trodo 16, de una manera conveniente, tal que la capa 80 se  
vaya formando ahora sobre el substrato 82. Como dijimos an-  
teriormente, el substrato 82 puede ser de metal, de plásti-  
co o incluso de papel.

Los gráficos II a VI representan los efectos de los  
distintos parámetros variables en el funcionamiento del -  
sistema de la figura 1. Las variables controlables que go-  
biernan los índices de deposición y las calidades de esta  
última pueden dividirse en eléctricas, físicas y químicas.

Las variables eléctricas que afectan al índice de  
deposición y a la calidad de esta última, son la tensión,  
la densidad de corriente y la frecuencia. Si se aumenta la  
densidad de la corriente con objeto de que la operación se  
desarrolle en la región de halo anormal (véase gráfico I),



322462<sup>31</sup>

1 mejor que en la región de halo normal, aumenta asimismo el  
ritmo a que se va formando el depósito sobre el electrodo.  
Esto es debido simplemente al mayor número de iones dispo-  
nibles para transportar la corriente. En el gráfico II se  
5 exponen algunos ejemplos de este efecto así como del efec-  
to del tiempo. Con objeto de aumentar la densidad de la co-  
rriente dentro de esta región anormal, debe aumentarse la  
tensión, y los efectos perjudiciales asociados a una ten-  
sión muy elevada limitan la cuantía en que puede aumentar-  
se la corriente.  
10

Al aumentar la tensión, los iones positivos son -  
acelerados con creciente energía. Esto conduce a un choque  
sobre la superficie del cátodo ya revestida, lo que puede  
degradar la película más allá de un punto útil. Pero no so-  
lamente se producen estas anomalías perjudiciales en cier-  
15 tos puntos de la película ya formada, sino que pueden lle-  
gar a romperse largas cadenas de compuestos de peso molecu-  
lar, conduciendo a la fragilidad y a la escamación. Como -  
se ve en el gráfico III, cuando se aumenta la tensión más  
20 allá de un valor útil de unos cuantos miles de voltios, se  
produce una reducción de la adherencia del revestimiento -  
al substrato o electrodo. Además, la aceleración incremen-  
tada dada a los electrones que atraviesan el espacio oscu-  
ro de Crookes les proporciona la suficiente energía para -  
25 que se rompan ciertas adherencias normalmente estables, -  
que es deseable conservar en el revestimiento final. Por -  
ejemplo, se ha observado que cuando se aumenta el poten- -  
cial de trabajo, la cantidad de características aromáticas  
de un revestimiento producido por benceno disminuye. El ani-  
30 llo aromático ha sido, pues, roto en el halo, además de -

322462

31 E



1           excitar la adherencia del vinilo.

5           Con respecto a la frecuencia, una variación de la  
misma afecta tanto al ritmo de deposición como a la cali-  
dad del revestimiento. Es evidente que es necesaria la co-  
rriente alterna desde el punto de vista de la uniformidad  
del revestimiento entre el cátodo y el ánodo. Además, a -  
medida que el revestimiento orgánico se va formando sobre  
el cátodo en una descarga de c.c., se va formando asimis-  
mo una película dieléctrica a través de la cual se produ-  
ce una caída de tensión que acaba por apagar la descarga  
10           incandescente. Trabajando con frecuencias elevadas, la -  
caída de tensión a través de dicha película se reduce has-  
ta el punto en que la descarga incandescente pueda ser -  
mantenida. Si se utiliza una frecuencia demasiado elevada,  
15           entonces el tiempo de tránsito de un gran ion positivo es  
mayor que el tiempo inverso de campo, y el depósito se -  
forma principalmente por la recombinación sobre el cátodo  
de los iones positivos más pequeños. En este caso, no so-  
lamente disminuye el ritmo de deposición sino que se modi-  
fica también la calidad del revestimiento.

20           Las principales variables físicas que afectan al  
ritmo de deposición y a la calidad del revestimiento son  
la temperatura del material que va a ser revestido, la pre-  
sión y el consumo total de gas. Una de las característi--  
cas primordiales del presente invento es el control de la  
25           temperatura del electrodo o substrato necesaria para que  
la deposición se realice. Se ha observado que manteniendo  
la temperatura del electrodo o substrato ligeramente infe-  
rior a la temperatura de condensación del monómero emplea-  
do, la condensación del electrodo o substrato se realizará

30

322462<sup>31</sup>



1 siempre que haya una cantidad suficiente de moléculas dis-  
ponible sobre el substrato para la polimerización. Como se  
ve en el gráfico IV, el gráfico del peso del polímero forma  
do y depositado en función de la temperatura del electrodo  
5 demuestra que se obtiene el peso máximo, con tiempo y den-  
sidad de corriente constantes, para una temperatura del -  
electrodo igual a la indicada en 84, siendo la temperatura  
de condensación del monómero ligeramente superior como se  
indica en 86. Si el electrodo está demasiado frío, enton-  
10 ces se condensa demasiado monómero sobre el electrodo o -  
substrato y las moléculas activadas entrantes jamás llegan  
a alcanzar en el monómero condensado adyacente una superfi-  
cie del electrodo para la polimerización. En este caso, se  
formará una capa de pequeña adherencia con respecto al -  
15 electrodo o al substrato.

La presión afecta al ritmo de deposición de dos ma-  
neras. Afecta al grueso o espesor de la capa de gas adsor-  
bida sobre el electrodo y, por consiguiente, a la relación  
entre las moléculas neutras y los iones en la superficie -  
20 del cátodo. Aumentando las especies propagadoras para un -  
número constante de especies iniciadoras (determinadas por  
la densidad de la corriente) el ritmo de deposición se ele-  
va ligeramente. Como se ve en la figura 9, el ritmo de de-  
posición se ha indicado en función de la inversa de la pre-  
25 sión. Asimismo, se ve también en la figura una cresta muy  
definida en el ritmo de deposición, la cual se mantiene y  
es del orden de 1 a 5 mm de mercurio aproximadamente. Un -  
aumento de la presión, aumenta también el número de molécu-  
las neutras existentes en la región incandescente, lo que  
30 conduce a colisiones adicionales ion-molécula en el gas. -

322462

31



1 Estas colisiones ion-molécula conducen a su vez a la poli-  
merización en el gas, que produce capas lechosas así como  
una pérdida de material polimerizado en las paredes del re-  
cipiente. De nuevo aquí hay un límite para el aumento de -  
5 la presión desde el punto de vista del revestimiento así -  
como desde el punto de vista del potencial ya discutido.

El consumo total de gas afecta al ritmo de deposi-  
ción porque el consumo de gas o el caudal del mismo permi-  
te la formación y la concentración de nuevas moléculas es-  
10 tables como las del hidrógeno en la descarga incandescen-  
te. Por transferencia de carga, el número de iones positi-  
vos polimerizables que llegan al electrodo por unidad de -  
tiempo puede modificarse. Asimismo es afectada la calidad  
del revestimiento por el bombardeo de los revestimientos -  
15 catódicos por diferentes iones positivos, que pueden o no  
ser incorporados.

Las variables químicas que afectan el ritmo de de-  
posición y a la calidad del revestimiento son la estructu-  
ra química del gas y la del substrato. La naturaleza quími-  
20 ca del gas ejerce un efecto doble, desde el punto de vista  
del peso molecular y desde el punto de vista de la estruc-  
tura molecular. Un ion de gran peso molecular llevará ma-  
yor cantidad de material al electrodo por unidad de tiempo  
para una densidad de corriente dada. Es decir que, los rit-  
25 mos de deposición aumentan utilizando gases de elevado pe-  
so molecular. Como se ve en la figura 10, cuando el peso -  
molecular del gas aumenta, el ritmo de deposición parece -  
aumentar similarmente. Para ciertos gases, como el estire-  
no y el etilbenceno, que reaccionan igualmente excepto pa-  
30 ra la no saturación de vinilo en estireno, los depósitos -

322462<sup>31</sup>



1        formados tienen el mismo espectro de infrarrojos. El ritmo  
      es algo más bajo para el etilbenceno porque éste no es nor-  
      malmente un monómero polimerizable como el estireno. Por -  
      otra parte, el etilbenceno forma menos lechosidad en los  
5        revestimientos porque no es tan propicio a formar un polí-  
      mero en la fase gaseosa como el estireno.

      La naturaleza química del substrato afecta a la -  
      adherencia de los revestimientos mucho más que a la es- -  
      tructura de los mismos. Los gases que carecen de grupos -  
10        polares tienden a ser menos adhesivos, por ejemplo, a la  
      hojalata y al aluminio, que los gases que contienen gru--  
      pos polares. Asimismo, la adsorción de las moléculas ga--  
      seosas por el papel tiende a producirse en los intersti--  
      cios del papel y éste está expuesto al bombardeo por iones  
15        positivos, conduciendo a la emisión de electrones proce--  
      dentes del papel. Esto produce puntos reactivos en el pa-  
      pel mismo, de manera que los revestimientos realizados so-  
      bre papel tienden a ser, por lo menos en parte, química-  
      mente adherentes al papel.

20        Vamos ahora a describir el funcionamiento del sig-  
      tema por medio de unos cuantos ejemplos. El aparato de la  
      figura 1 será empleado con electrodos planos paralelos, -  
      aunque pueden emplearse también electrodos cilíndricos co-  
      mo se ha dicho anteriormente. Los portaplacas 16 y 18 lle-  
25        varán fijas unas piezas metálicas rectangulares o cuadra-  
      das, de hojalata, chapa negra o aluminio, que servirán de  
      substrato sobre el que se depositará el revestimiento. Pa-  
      ra los electrodos planos paralelos, la separación de los  
      electrodos será aproximadamente de 0,5 a 5 cm. Para los -  
30        electrodos concéntricos o cilíndricos, la separación máxi

322462



1 ma será aproximadamente de 2 centímetros.

El sistema de presión será accionado de manera que se obtenga una presión para la cual pueda ser mantenida la descarga incandescente. El margen de la presión para la  
5 descarga incandescente será aproximadamente de 0,5 a 10 mm de mercurio y durante el tiempo que el sistema que se halla debajo de la campana 10 está alcanzando la estabilidad de presión, el fluido refrigerante circulará de tal manera que rebaje la temperatura de los portaplacas 16 y 18 por  
10 debajo de la temperatura de condensación del monómero. Un margen de temperatura para los electrodos o portaplacas 16 y 18 podría ser de  $-75^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}$ , según el monómero particular empleado. Se obtiene una condensación suficiente sobre los electrodos manteniendo la temperatura de los mismos de  
15 1 a 3 grados por debajo de la temperatura de condensación del monómero seleccionado a la presión mantenida dentro de la campana 10.

Puede emplearse un amplio margen de gases de monómeros. En teoría, cualquier compuesto vaporizable que contenga carbono y por lo menos un hidrógeno, o silicio y por  
20 lo menos un hidrógeno o mezclas de compuestos vaporizables en los cuales la mezcla contenga carbono y por lo menos un hidrógeno puede ser polimerizado. Se han obtenido revestimientos muy convenientes utilizando estireno, metilmetacrilato, alilmetacrilato, benceno de divinilo y butadieno.

Una vez que el sistema ha alcanzado una presión y una temperatura estables, y el monómero ha sido seleccionado, éste es introducido en la zona comprendida entre los  
25 substratos a un ritmo por lo menos suficiente para mantener una presión sustancialmente constante entre los elec-  
30

322462 31



1 trodos. Entonces se aplica tensión a los terminales 38 y -  
39 para desarrollar un gradiente de potencial a través de  
los substratos fijos a los portaplacas 16 y 18. Cuando se  
5 emplee un material orgánico, el margen de tensión será de  
200 a 2.000 voltios, aproximadamente. Realizando la descar-  
ga eléctrica en la región incandescente anormal (gráfico I)  
se crea una cantidad mayor de especies activas procedentes  
del gas activable que las que se obtendrían en condiciones  
de descarga normal. El mayor número y, por consiguiente, -  
10 la mayor proporción de especies activas (ionizadas) de las  
moléculas de gas neutro a presión constante, tenderá a pro-  
porcionar puntos reactivos para otras moléculas de gas ac-  
tivable neutro, dando lugar, por lo tanto, a una combina--  
ción de moléculas en la región de la descarga incandescen-  
15 te y en la superficie de los electrodos en formas molecula-  
res más bien cortas y multitudinarias. Estas formas molecu-  
lares cortas tenderán a producir un revestimiento orgánico  
granuloso o quebradizo que resultará altamente degradado y  
por consiguiente, no será flexible ni tampoco adaptable al  
20 electrodo metálico sobre el que se ha formado el depósito.  
Un revestimiento semejante será de baja utilidad comercial  
pues no podrá doblarse ni adaptarse al substrato metálico  
sobre el que se deposita. De acuerdo con el presente inven-  
to, la condensación del monómero sobre un substrato antes  
25 de la generación de las especies activas tiende a propor-  
cionar una cantidad suficiente de material polimerizable -  
para la interacción con las especies activas con objeto de  
producir un revestimiento altamente adhesivo y flexible.

30 Si se emplea corriente continua, entonces la mayo-  
ría del revestimiento se deposita en el cátodo. En la prác-



1 tica actual, es deseable hacer que el proceso sea lo más -  
eficiente posible, y entonces se emplea una corriente al--  
terna con objeto de conseguir una deposición sobre cada -  
uno de los substratos. De acuerdo con esto, el margen de -  
5 frecuencia puede extenderse hasta los 100.000 ciclos. Se--  
gún la tensión de trabajo empleada, puede alcanzarse una -  
densidad de corriente del orden de 0,05 miliamperios por -  
centímetro cuadrado a 7 miliamperios por centímetro cua--  
drado. La densidad de corriente es un parámetro eléctrico  
10 crítico debido al hecho de que no podrá producirse una des-  
carga eléctrica incandescente adecuada con valores muy ba-  
jos de la densidad de corriente, mientras que se producirá  
una descarga eléctrica inestable o de arco si se utilizan  
valores demasiado grandes para la densidad de la corriente.  
15 El tiempo transcurrido, durante el cual se aplica la ener-  
gía eléctrica a los substratos, es del orden de 1 segundo  
a 10 minutos. Con densidades de corriente muy elevadas, se  
necesitaría un período de tiempo más bajo para conseguir -  
el revestimiento deseado. Sin embargo, utilizando paráme--  
20 tros voltaje-corriente óptimos, después de 1 minuto aproxi-  
madamente, solo se obtendría una lenta formación de reves-  
timiento por exposición ulterior a las especies activadas,  
debido a la descarga incandescente producida entre los -  
electrodos o substratos.

25 Al final de la operación, se retiraría la tensión,  
elevando la presión en el interior de la campana hasta ha-  
cerla igual a la atmosférica para poder retirar entonces -  
los substratos. Los siguientes ejemplos prácticos servirán  
de descripción de las distintas maneras de emplear el méto-  
30 do de este invento para producir el revestimiento flexible



322462

31

1 según las enseñanzas del mismo. Estos ejemplos prácticos -  
no son limitativos de las aplicaciones del invento. En to-  
dos los casos, las variables eléctricas están expresadas -  
en valores de cresta a cresta.

5

EJEMPLO I

10 Dos chapas de hojalata desnuda, cada una de ellas  
aproximadamente de 7 pulgadas cuadradas (45,15 cm<sup>2</sup>) de su-  
perficie, fueron colocadas aproximadamente a 0,7 cm una de  
otra y fijas a los portaplacas dentro de la campana, mante-  
nida a una presión de 2,25 a 2,5 mm de mercurio y llena de  
vapor de estireno. Cada una de las chapas citadas de hoja-  
lata estaba en íntimo contacto con un contraelectrodo de -  
cobre (un portaplaca) provisto de un serpentín refrigera-  
dor de cobre. Se hizo circular agua por el serpentín refri-  
15 gerador de manera que la temperatura de salida del refrige-  
rante fuese de 8<sup>o</sup>C. A 2,25 mm. de mercurio de presión, la -  
temperatura de condensación del estireno es de 9<sup>o</sup>C, de ma-  
nera que la condensación se produciría en todas aquellas -  
superficies que estuvieran más frías que esos 9<sup>o</sup>C. La des-  
20 carga incandescente se inició aumentando la energía comuni-  
cada a los dos electrodos a una frecuencia de 6 kilociclos  
hasta iniciar la descarga. La tensión era aproximadamente  
de 1.000 voltios y la energía se ajustó de tal manera que  
25 se circulase por el sistema una corriente total de descarga -  
de 100 miliamperios. Después de dos minutos de descarga in-  
candescente, se cortó la energía, abriéndose la cámara a -  
la atmósfera y extrayéndose las placas revestidas. Un re-  
vestimiento de 31 miligramos de peso había sido depositado  
en una de las placas, y otro de 34,8 miligramos en la otra.  
30 Esto es equivalente a un promedio de 23,5 microgramos por

322462



1 minuto-miliamperio-pulgada cuadrada (unos 4 microgramos -  
por minuto-miliamperio-cm<sup>2</sup>). Los revestimientos se adhe- -  
rían perfectamente, permaneciendo unidos a los substratos  
después de someterlos a flexión y de plegarlos. Los reves-  
5 timientos estaban, no obstante, algo turbios, pero esta -  
turbiedad era sólo cuestión de apariencia, que sólo afecta-  
ba al aspecto exterior de los mismos, ya que, en cambio, -  
no afectaba en absoluto a su calidad.

EJEMPLO II

10 En este ejemplo, las condiciones fueron idénticas  
a las del ejemplo I; sin embargo, el tiempo de duración de  
la descarga incandescente se redujo a 1 minuto. Después de  
haber sido pesados, se observó que los revestimientos pesa-  
ban, respectivamente, 35,7 mg y 29,1 mg, que es equivalente  
15 a ritmo de revestimiento medio de 46,3 microgramos por mi-  
nuto-miliamperio-pulgada cuadrada (ó 7,5 microgramos por -  
minuto-miliamperio-cm<sup>2</sup>). La calidad y aspecto exterior de  
los revestimientos eran similares a los obtenidos en el -  
ejemplo I.

EJEMPLO III

20 Las condiciones utilizadas en este ejemplo fueron  
idénticas a las del ejemplo I, excepto en el hecho de que -  
la presión se mantuvo a 2 mm de mercurio. Con esta presión  
la temperatura de condensación del estireno es de 7°C. Como  
25 los electrodos se mantienen a una temperatura algo supe-  
rior a la de condensación del monómero empleado, es decir  
a 8°C, se producirá muy poca condensación y el ritmo de -  
revestimiento medio será inferior al del ejemplo I, en el  
que el electrodo se mantenía a una temperatura inferior a  
30 la de condensación del monómero empleado. Este razonamien

322462 31



1 to se pudo comprobar que era correcto, pues la verifica--  
ción ulterior de los pesos de los revestimientos consigui  
dos reveló que pesaban respectivamente 21,1 mg y 20,9 mg,  
equivalentes a un ritmo medio de revestimiento de 15 mi--  
5 crogramos por minuto-miliamperio-pulgada cuadrada (ó 3,5  
microgramos-minuto-miliamperio-cm<sup>2</sup>). La calidad y aspecto  
exterior de los revestimientos eran similares a los obte-  
nidos en los ejemplos anteriores.

EJEMPLO IV

10 Las condiciones utilizadas en este ejemplo fueron  
idénticas a las del ejemplo II, excepto en el hecho de que  
la temperatura de salida del refrigerante se elevó a 22°C  
y la tensión a 1.200 voltios. Debe observarse que el elec-  
trodo o substrato tienen ahora una temperatura de 13°C so-  
15 bre la temperatura de condensación del monómero estireno,  
de manera que, substancialmente, no habrá condensación -  
del monómero sobre los electrodos, y el revestimiento ob-  
tenido será debido a la polimerización de los iones acti-  
vados o de las especies activas más que a la combinación  
20 de las moléculas condensadas y de las especies activadas.  
Los pesos de los revestimientos obtenidos en este ejemplo  
fueron de 4,2 mg y 4,3 mg, respectivamente, equivalentes  
a un ritmo de revestimiento medio de 6,1 microgramos por  
minuto-miliamperio-pulgada cuadrada (ó 1,5 microgramos-mi-  
25 nuto-miliamperio-cm<sup>2</sup>). Los revestimientos se adhirieron -  
perfectamente después de haber flexionado el electrodo o  
substrato, y eran substancialmente transparentes.

EJEMPLO V

30 En este ejemplo, las condiciones fueron idénticas  
a las del ejemplo I, excepto en el hecho de que el subs--

322462

- 9 MAR.



1 trato que iba a recibir el revestimiento se mantuvo apro-  
ximadamente a  $-20^{\circ}\text{C}$ . La inspección del revestimiento, una  
vez terminada su aplicación, reveló que su aspecto era al-  
go lechoso, muy gomoso y carecía de un alto grado de adhe-  
5 rencia con respecto al sustrato. Evidentemente, se había  
condensado demasiado estireno sobre el sustrato y la --  
reacción consiguiente de polimerización produjo un políme-  
ro no degradado de bajo peso molecular.

EJEMPLO VI

10 En este ejemplo, las condiciones fueron idénticas  
a las del ejemplo I, excepto en el hecho de que el subs--  
trato que iba a recibir el revestimiento se mantuvo a una  
temperatura de  $-75^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. Esta temperatura es-  
taba aproximadamente  $84^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura de  
15 condensación del monómero, y éste se condensó en suficien-  
tes capas para que la adherencia al sustrato del material  
polimerizado no se realizase. Además, el revestimiento era  
demasiado fluido, lo que indicaba un grado extremadamente  
bajo de polimerización.

EJEMPLO VII

20 En este ejemplo, las condiciones fueron idénticas  
a las del ejemplo I, excepto en el hecho de que la pre--  
sión se mantuvo aproximadamente a 1 mm. de mercurio y el  
sustrato que iba a recibir el revestimiento se mantuvo a  
25 una temperatura de  $-8^{\circ}\text{C}$ . Con dicha presión, la temperatu--  
ra de condensación del estireno es de  $-7^{\circ}\text{C}$ , de manera que  
el sustrato se mantuvo a una temperatura  $1^{\circ}\text{C}$  inferior a  
la de condensación del monómero. El aspecto exterior del  
revestimiento era excelente, pues era suave y transparen-  
30 te y se adhería perfectamente al sustrato en extremas --

322462 31



1 condiciones de flexión y plegado.

EJEMPLO VIII

5 En este ejemplo, las condiciones fueron sustan-  
cialmente idénticas a las del ejemplo I, excepto en el he-  
cho de que el potencial se ajustó de tal manera que la co-  
rriente era la mitad de la del ejemplo I, es decir, 50 mi-  
10 liamperios. La inspección final reveló que el aspecto ex-  
terior de los revestimientos era excelente, tanto en lo -  
que se refiere a su apariencia estética como al grado de -  
adherencia al substrato en condiciones extremas de fle- -  
xión y plegado.

EJEMPLO IX

15 Las condiciones en que se realizó este ejemplo fue-  
ron idénticas a las del ejemplo I, excepto en el hecho de  
que se reguló la tensión de tal manera que la densidad de  
la corriente fuese dos veces la del ejemplo I, es decir, de  
200 miliamperios. La inspección final reveló que el reves-  
timiento tenía un aspecto extremadamente turbio. Se adhe-  
ría, no obstante, perfectamente al substrato en condicio-  
20 nes de flexión y plegado, pero como la corriente era do-  
ble de la del ejemplo I, el revestimiento era demasiado -  
grueso y no se adhería tan bien como el del ejemplo I.

EJEMPLO X

25 En este ejemplo, se efectuaron tres pasadas con -  
objeto de establecer un margen de frecuencia para el pro-  
ceso. En todas ellas las condiciones fueron idénticas a -  
las del ejemplo I, excepto en el hecho de que en la pasa-  
da a se empleó corriente continua, en la pasada b corrien-  
te alterna a 10 kilociclos, y en la pasada c corriente al-  
30 terna a 100 kilociclos. La inspección final de las mues--



1        tras producidas en la pasada a, con corriente continua, re-  
veló que la mayoría del revestimiento depositado lo había  
sido sobre el cátodo. El revestimiento producido sobre el  
cátodo era excelente por su aspecto suave y transparente y  
5        porque se adhería perfectamente al substrato en condicio-  
nes de flexión y plegado. En las pasadas b y c, los reves-  
timientos se depositaron en ambos electrodos, y aunque te-  
nían un aspecto turbio se adherían perfectamente al subs-  
trato. Se produjo menos revestimiento en las pasadas a y c  
10        que en la b. En la pasada a, la descarga incandescente se  
extinguió por si misma pasado 1 minuto.

EJEMPLO XI

15        El objeto de este ejemplo consiste en demostrar la  
posibilidad de polimerización de otros materiales vinilos  
además del estireno. En este ejemplo, se utiliza el meta-  
crilato de metilo como monómero, cuya temperatura de con-  
densación a 1 mm de mercurio de presión es de  $-30,5^{\circ}\text{C}$ . Las  
temperaturas de los electrodos y substratos se mantuvo a  
 $-33^{\circ}\text{C}$ , es decir, aproximadamente a  $2,5^{\circ}\text{C}$  por debajo de la  
20        temperatura de condensación del monómero. La corriente se  
mantuvo a 100 miliamperios, con una frecuencia de 6 kilo-  
ciclos. El tiempo de exposición fué de 2 minutos. La ins-  
pección final reveló que el aspecto de los revestimientos  
era excelente, pues eran suaves y transparentes, y poseían  
25        un alto grado de adherencia en condiciones de flexión y -  
plegado.

EJEMPLO XII

30        Las condiciones en que se realizó este ejemplo fue-  
ron idénticas a las del ejemplo XI, excepto en el hecho de  
que la temperatura del electrodo y el substrato se mantu-

322462



1 vo sobre la temperatura de condensación del metacrilato de  
metilo, es decir, a  $-28^{\circ}\text{C}$ , que es aproximadamente  $1,5^{\circ}\text{C}$  -  
más elevada que la de condensación de aquél. La observa--  
ción de los revestimientos depositados reveló que éstos -  
5 eran claros pero de peso muy inferior a los del ejemplo -  
XI, indicando que se condensó muy poco monómero -si se con--  
densó alguno- sobre el substrato, debido a su elevada tem--  
peratura en relación con la de condensación del monómero.

EJEMPLO XIII

10 El objeto de este ejemplo consiste en establecer  
la posibilidad de polimerizar benceno de divinilo en las  
condiciones expuestas en el invento. Las condiciones son  
substantialmente idénticas a las del ejemplo XI, excepto  
en el hecho de que, como la temperatura de condensación -  
15 del benceno de divinilo a 1 mm de mercurio de presión es  
de  $32,7^{\circ}\text{C}$ , se mantuvo la temperatura de los electrodos y  
substratos a  $30^{\circ}\text{C}$ . La inspección de los revestimientos re--  
veló que éstos eran excelentes y se adherían perfectamen--  
te al substrato en condiciones de flexión y plegado, pero  
20 no eran claros y suaves, debido a la degradación produci--  
da por la reacción normal del benceno de divinilo.

EJEMPLO XIV

25 Las condiciones en que se realizó este ejemplo -  
son sustancialmente idénticas a las del ejemplo XIII, ex--  
cepto en el hecho de que se elevó la temperatura de los -  
electrodos y substratos por encima de la temperatura de -  
condensación del benceno de divinilo, es decir, hasta  $34^{\circ}\text{C}$   
C. Lo mismo que ocurrió en los ejemplos III, IV y XII, -  
ocurrió en este ejemplo: se condensó muy poco monómero -si  
30 se condensó alguno- sobre el substrato, debido a su eleva

322462



1 da temperatura, de manera que los revestimientos son mu--  
cho más gruesos, aunque poseen un alto grado de adheren--  
cia.

5 En otra realización, se presenta en la vista en -  
perspectiva de la figura 12 un aparato para llevar a cabo  
el proceso de condensación de un monómero o vapores polí-  
meros de grado bajo n con objeto de mejorar los índices -  
de polimerización en una descarga de corona. Aunque dicha  
figura 6 presenta electrodos planos paralelos, se compren-  
10 derá fácilmente que pueden emplearse también electrodos -  
cilíndricos concéntricos, como se indica en las figuras 8  
y 9. El aparato de la figura 6 se apoya en cualquier me--  
dio adecuado, como puede ser el miembro base 134. Aunque  
la condensación de los vapores monómeros para mejorar los  
15 índices de polimerización en la región donde se realiza la  
descarga pueden ser llevada a cabo a la presión atmosféri-  
ca, se dispone de una campana 136 para el caso de que se -  
deseen otras presiones. Un portamuestras 138, dispuesto so-  
bre el miembro base 134, permite soportar un par de elec--  
20 trodos 140 y 142. Entre estos electrodos 140 y 142 se colo-  
ca un dieléctrico 144 en sustancial contacto con el elec--  
trodo 142. La figura 7 presenta en detalle los electrodos  
140 y 142 y el dieléctrico 144.

25 Como se ve en dicha figura 7, los electrodos pla-  
nos paralelos 140 y 142 están en relación espacial y sepa-  
rados por una cierta distancia. El dieléctrico 144 está en  
íntimo contacto con el electrodo 142, uno de cuyos lados -  
está rodeado por una chaqueta refrigeradora 146 sirviendo  
también de refrigerador al dieléctrico 144. El electrodo -  
30 140 dispone asimismo de otra chaqueta refrigeradora 150, -

322462

31



1       adyacente a él, para mantener a dicho electrodo a una tem-  
peratura inferior a la de condensación del monómero que va  
a ser polimerizado. Se ve un revestimiento 148 que se va -  
adhiriendo al electrodo 140 y al dieléctrico 144, el cual,  
5       de acuerdo con los principios del presente invento, se ha  
condensado y polimerizado bajo la acción de la descarga -  
eléctrica. Puede hacerse circular por las chaquetas refri-  
geradoras 146 y 150 un fluido refrigerante adecuado para -  
mantener la deseada temperatura en los respectivos electro-  
10       dos y/o en el dieléctrico y los substratos. Como se indica  
en la figura, se dispone de una fuente de energía adecua-  
da, de tensión alterna, preferiblemente de 5.000 a 50.000  
voltios y un margen de frecuencias de 3.000 a 100.000 ci-  
clos por segundo, para suministrar energía a los conducto-  
15       res 152 y 153. La ionización de las moléculas del monómero  
hará que dichas moléculas se conviertan en moléculas acti-  
vas, siendo atraídas por el electrodo que era negativo du-  
rante ese medio ciclo, formando parte del revestimiento po-  
limerizado 148. Todos los electrones serán atraídos por el  
20       electrodo que era positivo durante ese medio ciclo.

Con referencia una vez más a la figura 6, puede ha-  
cerse circular fluido refrigerante por las chaquetas refri-  
geradoras 146 y 150 de la figura, a través del conducto -  
154. Se comprenderá que el fluido puede ser un fluido ca-  
25       lentado, pudiendo variar su temperatura de acuerdo con el  
monómero o polímero de grado bajo n empleado. Los conducto-  
res eléctricos 152 y 153 se conectarán a los electrodos -  
140 y 142, respectivamente. La presión dentro de la campana  
136 se mantendrá por medio de una tubería 156 que está aco-  
30       plada a ella atravesando el miembro base 134 y exteriormen

322462

31 EN



1 te a un depósito de nieve carbónica-acetona 158, como se -  
ve en la figura.

5 Un par de termopares van acoplados a la campana -  
por medio de los conductores 160, pudiendo fijarse en cual-  
quier punto donde se desee determinar la temperatura, por  
ejemplo, en el electrodo 140. El monómero que va a ser con-  
densado y polimerizado puede introducirse en un recipiente  
162 regulándose su salida por medio de la válvula 164. El va-  
por monómero o de grado n bajo es conducido a la región com-  
10 prendida entre los electrodos por medio de la tubería 166.  
Un absorbedor de humedad, contenido en el dispositivo en -  
forma de U, 168, va conectado a la válvula de purga de -  
aire 170, que se conecta luego a la tubería del monómero -  
166 para introducirlo en la región comprendida entre el -  
15 electrodo 140 y el dieléctrico 144 sobre el electrodo 142.

En lugar de los electrodos planos paralelos de las  
figuras 6 y 7, pueden emplearse electrodos concéntricos, -  
como se indica en las figuras 8 y 9. Un electrodo  $\frac{1}{2}$ " se -  
introduce hacia abajo, estando rodeado de un elemento tubular  
20 o cilíndrico 144" de material dieléctrico, estando cerrado  
por su extremo inferior. Dentro del material dieléctrico -  
144" se introduce una solución 172 de conductividad eléc-  
trica moderada o alta, la cual rodea al electrodo 142". Si  
se desea depositar un revestimiento sobre el dieléctrico -  
25 144", entonces la solución 172 debe ser enfriada en un gra-  
do conveniente. La solución 172 puede introducirse en el -  
elemento dieléctrico cilíndrico 144" por medio de un elec-  
trodo hueco 142" (como se ve en la figura) o por otro me-  
30 dio cualquiera (no representado en la figura). La solución  
172 puede extraerse por cualquier medio adecuado, parte -

322462<sup>31</sup>



1 del cual puede ser el conducto 174.

Concéntrico con el elemento dieléctrico 144', hay un electrodo cilíndrico 140', al cual se le aplica un potencial alterno adecuado, como se ha indicado, en el terminal 152. Rodeando al electrodo 140' hay una chaqueta refrigeradora 146', en la cual puede introducirse fluido refrigerante por la conexión 175, siendo luego extraído por la conexión 176. La temperatura y el caudal de la solución refrigerante que circula por la chaqueta refrigeradora 146' deberán ser tales que mantengan la temperatura del electrodo 140' por debajo de la temperatura de condensación del monómero particular o el polímero de grado bajo n que va a ser depositado y polimerizado.

Como se ve en la figura 8, el vapor monómero puede introducirse por medio de un dispositivo de embudo 178 el cual tiene esta forma para dirigir el vapor monómero a lo largo de la zona comprendida entre la cara externa del elemento dieléctrico 144' y la cara interna del electrodo 140'. Como se ve en la figura 8, ha comenzado ya a formarse una capa de material polimerizado (algo exagerada en su espesor) sobre el electrodo 140', el cual puede ser impulsado hacia abajo por cualquier medio adecuado (no representado) de tal manera que el proceso puede ser continuo, prosiguiendo la condensación y la polimerización a lo largo de las paredes internas del substrato o electrodo 140'. Si se desea, el electrodo 140' puede ser de una longitud discreta, introduciéndolo seriamente y extrayéndolo luego.

Contrariamente a lo que ocurre con la polimerización obtenida por medio de una descarga incandescente de



322462

1 halo normal o anormal, la polimerización practicada por -  
medio de la presente realización puede ser llevada a cabo  
a la presión atmosférica. Si se prescinde del sistema ne-  
cesario para efectuar la evacuación que rebaja las presio-  
5 nes hasta la atmosférica, entonces pueden obtenerse gran-  
des economías puesto que el equipo de bombeo puede ser -  
simplificado perdiéndose poco tiempo en esperar a que el  
sistema alcance la estabilidad a baja presión. Si se ha -  
de establecer un margen de presiones, el margen necesario  
10 para efectuar la polimerización durante la descarga eléc-  
trica es del orden de 500 a 1.000 mm de mercurio, lo cual  
incluye las presiones parciales del monómero y cualquier  
otro gas del sistema.

15 Con respecto a la separación de los electrodos, -  
si se emplean los electrodos planos paralelos de la figu-  
ra 7 en el sistema, entonces dicha separación puede va- -  
riar de 1 a 20 mm. En general, cuanto mayor es la distan-  
cia que separa a los electrodos, mayor es la tensión nece-  
saria para mantener la descarga. Si se emplean electrodos  
20 concéntricos, como los representados en las figuras 8 y 9  
entonces la separación entre ellos será substancialmente  
la misma que en el caso de los electrodos planos parale-  
los. Sin embargo, si se excede demasiado dicha separación  
en su grado más alto, entonces la descarga puede degene-  
25 rar en la región de corriente más elevada.

30 El control de la temperatura de los electrodos es  
una característica esencial del presente invento. Si el -  
electrodo o substrato sobre el que se desea efectuar la -  
deposición del polímero se mantiene a una temperatura li-  
geramente inferior a la de condensación del monómero o po

322462



1 límero de grado n a la presión particular seleccionada, en  
tonces el monómero se condensará sobre el electrodo y pro-  
porcionará una cantidad suficiente de monómero o de políme  
ro de grado n para la polimerización. Si la temperatura -  
5 del electrodo es superior a la temperatura de condensación  
del monómero o polímero de grado n, entonces se adsorberá  
muy poco monómero en la superficie del substrato, lo que -  
conduce a índices muy bajos de deposición. Por otra parte,  
si la temperatura del electrodo es muy inferior a la tempe  
10 ratura de condensación del monómero seleccionado a la pre-  
sión deseada, entonces se condensará una capa de monómero  
demasiado grande sobre la superficie del substrato, pudien  
do condensarse hasta el punto de que el monómero condensa-  
do se desprende del substrato. Además, si se condensa so---  
15 bre el substrato o electrodo una capa demasiado grande de  
monómero, entonces, una vez que la reacción de polimeriza-  
ción causada por la descarga ha comenzado, sólo las molécu  
las superficiales resultarán polimerizadas, mientras que -  
las moléculas próximas a la superficie o adsorbidas sobre  
20 la superficie del substrato no serán polimerizadas, de ma-  
nera que el revestimiento tendrá poca adherencia con rela-  
ción al substrato. Además, puede formarse como parte del -  
revestimiento un compuesto de bajo peso molecular, que se  
evaporará a continuación dejando un revestimiento de menos  
25 peso que el deseado. De acuerdo con esto, la temperatura -  
de los electrodos puede ser mantenida entre  $-195^{\circ}\text{C}$  y  $220^{\circ}\text{C}$ ,  
según la naturaleza del monómero o polímero de grado n  
que va a ser condensado. Para obtener los mejores resulta  
dos, la temperatura del electrodo debe ser aproximadamen-  
30 te de  $1^{\circ}\text{C}$  a  $5^{\circ}\text{C}$  inferior a la temperatura de condensación

322462 31



1 del monómero o polímero de grado n.

Como la presente realización emplea una barrera -  
dieléctrica alrededor de uno de los electrodos, se emplea  
usualmente una tensión más elevada, siendo satisfactoria  
5 una tensión de 5.000 a 50.000 voltios (eficaces) para man-  
tener la tensión en la región de la descarga de chispa. -  
Al utilizar el dieléctrico, debe emplearse una frecuencia  
de 3.000 a 100.000 ciclos y aplicársela a los electrodos  
durante un periodo de tiempo de 0,1 segundos a 10 minutos.  
10 Como dijimos anteriormente, como consecuencia de los expe-  
rimentos, se determinaron las características óptimas de  
tensión para obtener los resultados más halagüeños. Con lo  
antedicho, puede obtenerse una densidad de corriente de -  
10 microamperios por centímetro cuadrado a 4 miliamperios  
15 por centímetro cuadrado.

En teoría, los tipos de monómeros que pueden em-  
plearse con éxito con el presente invento abarcan una am-  
plia gama. Todo compuesto vaporizable que contenga carbo-  
no y por lo menos un hidrógeno, o silicio y por lo menos  
20 un hidrógeno; o mezclas de compuestos vaporizables que -  
contengan carbono y por lo menos un hidrógeno, o silicio  
y por lo menos un hidrógeno, pueden también emplearse. Se  
ha observado que ciertos monómeros tales como el cloruro  
de vinilo, el estireno, el metacrilato de metilo, el meta-  
25 crilato de alilo, el etileno, el benceno de divinilo y el  
butadieno producen revestimientos de alta adherencia y ex-  
celentes calidades estéticas. En la práctica, la produc-  
ción de revestimientos por medio de compuestos que tienen  
temperaturas de condensación muy elevadas (el punto de -  
30 ebullición del estireno es de +146°C) y temperaturas de -

322462 31

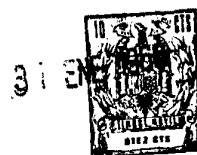


1 condensación muy bajas (el punto de ebullición del etile-  
no es de  $-102,5^{\circ}\text{C}$ ) no es tan beneficiosa como cuando se -  
emplean compuestos que tienen temperaturas de condensa- -  
ción de un valor próximo a la temperatura ambiente o algo  
5 inferior. Esto es debido a la necesidad económica de man-  
tener la temperatura muy elevada o muy baja durante el -  
proceso de revestimiento.

El régimen del monómero vaporizado entre los elec-  
trodos será suficiente para mantener una presión substan-  
10 cialmente constante entre aquellos.

Es evidente, para los expertos en la materia, que  
los parámetros citados anteriormente pueden ser seleccio-  
nados y aplicados al aparato de la figura 7. Por ejemplo,  
el substrato o electrodos de la configuración deseada se-  
15 rán colocados dentro de la campana 136 si se desea traba-  
jar con una presión diferente a la atmosférica. En el ca-  
so de que haya de mantenerse la presión atmosférica, en--  
tonces no será necesario el empleo de la campana. Una vez  
alcanzada la presión deseada, y ya seleccionados el monó-  
20 mero o polímero de grado n, se hace circular el fluido re-  
frigerante para darles a los electrodos una temperatura -  
inferior a la de condensación del monómero seleccionado;  
a continuación se introduce el monómero, con cuya conden-  
sación sobre las superficies de los electrodos se inicia  
25 el proceso. Una fuente de energía adecuada (no representa-  
da) aplicará un potencial eléctrico a los conductores 152  
y 153, los cuales están acoplados a los electrodos, de- -  
biendo tenerse cuidado de que el sistema permanezca en la  
región de descarga como explicamos anteriormente. La exis-  
30 tencia del campo eléctrico hará que las moléculas del mo-

322462



1 número entrante se ionicen o activen y sean impulsadas con  
tra el electrodo (el electrodo negativo durante el medio -  
ciclo de tensión alterna), produciendo entonces una polime  
rización de las moléculas condensadas en el electrodo. Una  
5 vez que la operación ha progresado el tiempo deseado, debe  
rá reducirse la tensión a cero, restableciendo en el siste  
ma la presión atmosférica, si no la estuviera ya, y extra  
yendo el substrato o electrodo con el revestimiento polime  
rizado.

10 Las condiciones antedichas se mantuvieron en los -  
siguientes experimentos, que fueron realizados de acuerdo  
con los conceptos que rigen el presente invento.

EJEMPLO XV

15 A la presión atmosférica (760 mm de mercurio), la  
temperatura de condensación del butadieno-1,3 es de 4,5°C.  
El butadieno-1,3 se introduce a la presión atmosférica en  
tre dos electrodos concéntricos separados una distancia -  
de 2,8 mm. El diámetro exterior del electrodo central es  
de 59 mm, y el diámetro interior del electrodo exterior -  
20 es de 64,6 mm. Los electrodos son mantenidos a una tempe  
ratura comprendida entre -5,5°C y -10,5°C. Una tensión de  
10 kilovoltios (eficaces) a una frecuencia de 10 kilociclos  
por segundo producirá una densidad de corriente compendi  
da entre 1,5 y 2 mA/pulgada<sup>2</sup> (6,45 cm<sup>2</sup>). Con un consumo -  
25 de monómero de 10 a 15 cm<sup>3</sup>/minuto y un tiempo de descarga  
de 1 minuto, se obtuvo un revestimiento de alta adheren--  
cia al substrato y excelente aspecto.

EJEMPLO XVI

30 La temperatura de condensación del cloruro de vini  
lo a la presión atmosférica es de -13,8°C. Utilizando los

322462

31



1        mismos parámetros que en el ejemplo XV, excepto el de la  
temperatura del electrodo para recibir el substrato que -  
se mantendrá entre  $-14,8^{\circ}\text{C}$  y  $-19,8^{\circ}\text{C}$ , se obtuvieron exce-  
lentes revestimientos con un alto grado de adherencia con  
5        relación al substrato en condiciones de flexión y plegado  
siendo además sustancialmente uniformemente claros y esté-  
ticamente aceptables.

EJEMPLO XVII

10        La temperatura de condensación del estireno a la  
presión atmosférica es de  $+146^{\circ}\text{C}$ . El estireno se introdu-  
ce entre los electrodos concéntricos a la presión atmosfé-  
rica manteniendo éstos a una temperatura de  $143^{\circ}\text{C}$  aproxi-  
madamente ( $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ). La separación entre los electrodos es de  
5 mm, y el potencial de 20 kV a una frecuencia de 50 kc/s.  
15        Después de un tiempo de exposición de 1 minuto aproximada-  
mente, se obtuvieron revestimientos aceptables, con buena  
adherencia y buena calidad estética.

20        Por regla general, puede establecerse que pueden  
conseguirse índices de polimerización perfeccionados si -  
el substrato que ha de recibir el revestimiento se mantie-  
ne a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura  
de condensación para la presión particular de trabajo. -  
Los gases o vapores son siempre adsorbidos en un espesor  
de unas cuantas moléculas sobre la superficie del substra-  
25        to expuesto al gas o vapor. Rebajando la temperatura del  
substrato aumentará generalmente dicho espesor, debido a  
la mayor condensación del monómero sobre el substrato. Si  
este se mantiene a una temperatura demasiado baja con res-  
pecto a la temperatura de condensación del monómero, en-  
30        tonces se condensará demasiado monómero sobre el substra-

322462

31



1 to y no podrá conseguirse la polimerización de todo el ma  
terial condensado. Como consecuencia, los revestimientos  
serán gomosos y no se adherirán bien al substrato. Por -  
otra parte, si el electrodo o substrato se mantienen a -  
5 una temperatura elevada con respecto a la temperatura de  
condensación del monómero, entonces no se condensará sus-  
tancialmente ningún monómero sobre el substrato y el espe-  
sor del revestimiento solo se consigue merced a los iones  
activados que se van depositando sobre el cátodo durante  
10 la descarga incandescente. En la polimerización por des--  
carga incandescente para producir un revestimiento, se -  
acepta generalmente que un ion o una molécula activada, -  
producida en la región incandescente, se precipita sobre  
el cátodo a gran velocidad. Una porción de esta energía -  
15 del ión o de la molécula activada inicia una polimerización  
con los gases o vapores inactivos adsorbidos, condensados  
sobre el substrato. La mayor parte de la energía se disi-  
pa en forma de calor en el cátodo, lo que da lugar a una  
elevación de la temperatura. La cual disminuye el espesor  
20 de la capa de gas o vapor adsorbido, disminuyendo asimis-  
mo, como consecuencia, el número de moléculas inactivas -  
disponibles para la polimerización.

Haciendo circular un refrigerante alrededor del -  
electrodo que está en contacto con el substrato que se -  
25 quiere revestir, el calor generado por el choque de las -  
moléculas inactivas puede ser eliminado. Si la temperatu-  
ra se rebaja suficientemente, las moléculas de vapor se -  
condensarán en forma líquida sobre el substrato, además de  
la fina capa formada por adsorción. Esto aumenta conside-  
30 rablemente el número de moléculas inactivas disponibles -

322462



1        para la polimerización. Si el substrato se ha enfriado de  
masiado, de tal manera que se forma una capa líquida dema-  
siado gruesa, sólo se formará el polímero como un material  
de bajo peso molecular en la superficie, y no permanecerá  
5        como un revestimiento, sino que se separará del substrato  
en cuanto se le caliente. La experiencia revela que pue--  
den conseguirse altos índices de deposición manteniendo -  
la temperatura del substrato ligeramente inferior a la de  
condensación del monómero empleado. Además, se establece-  
rán una corriente, una presión y un margen de frecuencia  
10        substanciales. Como regla general, tanto para c.c. como -  
para c.a., un aumento en la densidad de corriente conduce  
a un aumento en el índice de deposición así como a un be-  
neficio en el proceso de revestimiento hasta alcanzar las  
15        condiciones óptimas. Si se sigue aumentando la corriente,  
no se obtendrá por ello un cambio apreciable en el índice  
de deposición, pudiendo al mismo tiempo conducir a la de-  
gradación del revestimiento depositado. Trabajando dentro  
de los márgenes establecidos para los distintos parámetros  
20        los expertos en la técnica eléctrica pueden llegar a obte-  
ner las condiciones óptimas para los gases o vapores acti-  
vables empleados. El subsiguiente calentamiento de los re-  
vestimientos y de los substratos, una vez extraídos del -  
aparato de deposición, puede producir revestimientos dota-  
dos de mejores características de adherencia que si no se  
25        calentasen.

El presente invento puede adoptar otras formas es-  
pecíficas sin apartarse de su espíritu y de sus caracte--  
rísticas esenciales. La presente realización debe conside-  
rarse, pues, en todos los aspectos, como ilustrativa, -  
30

322462 31



1       siendo determinado el alcance del invento en las adjuntas  
reivindicaciones mejor que en la descripción precedente,  
y todos los cambios que puedan producirse dentro del sig-  
nificado y alcance de la equivalencia de dichas reivindi-  
5       caciones, están, por consiguiente, aquí comprendidos.

A continuación se muestran los diferentes gráfi-  
cos indicados en la presente memoria descriptiva y ejem-  
plos:

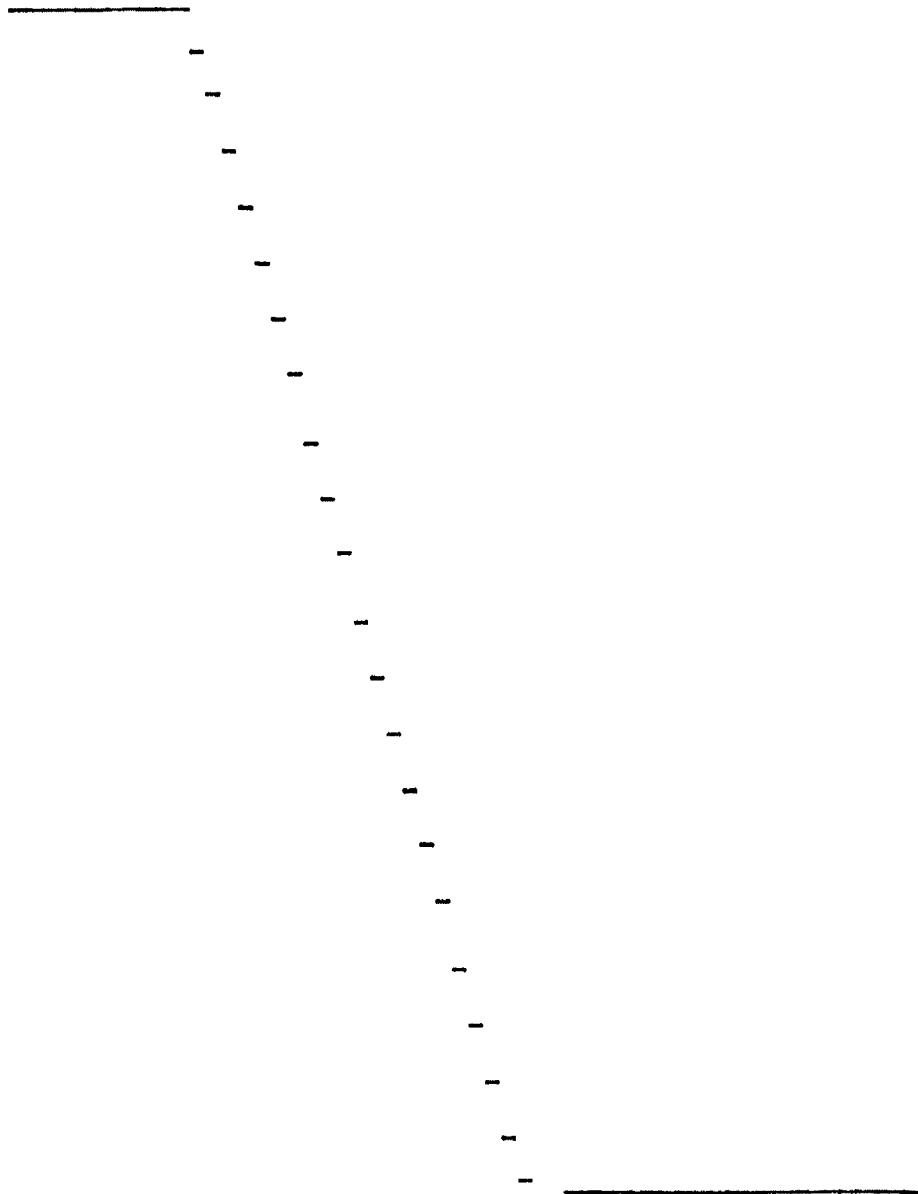
10

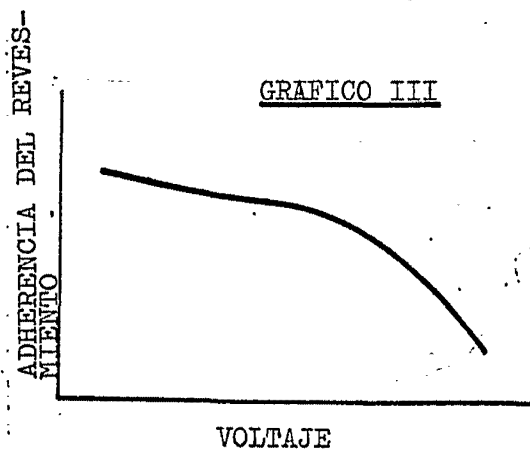
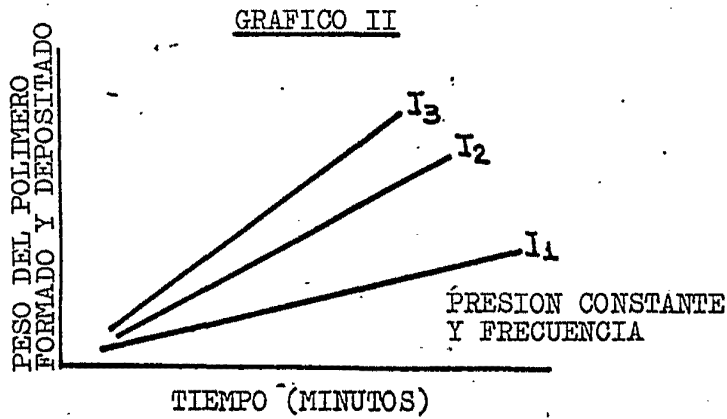
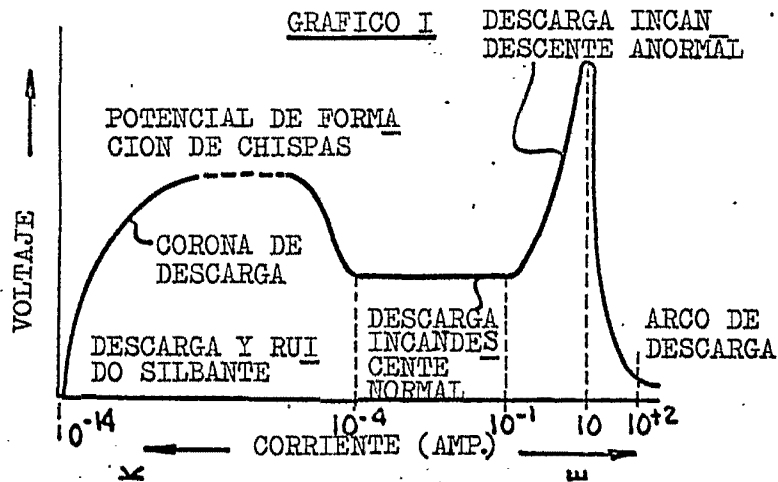
15

20

25

30

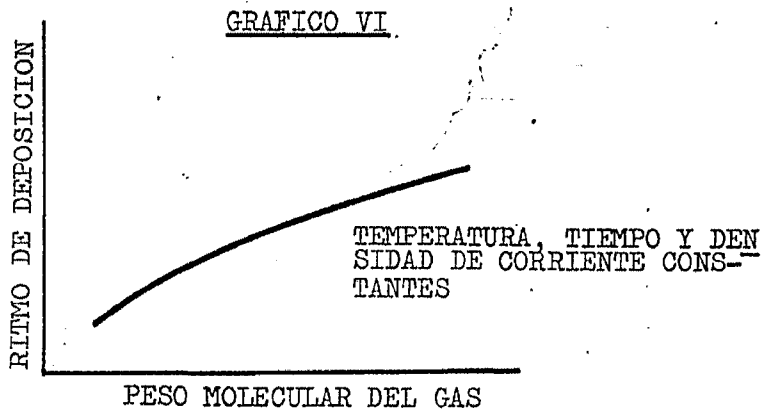
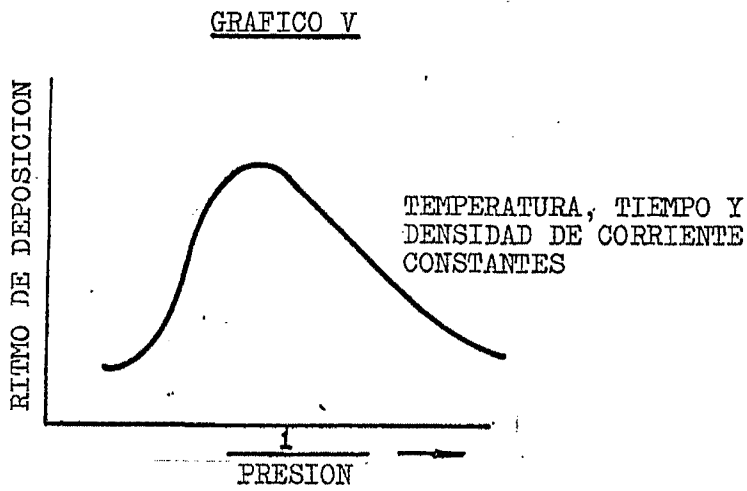
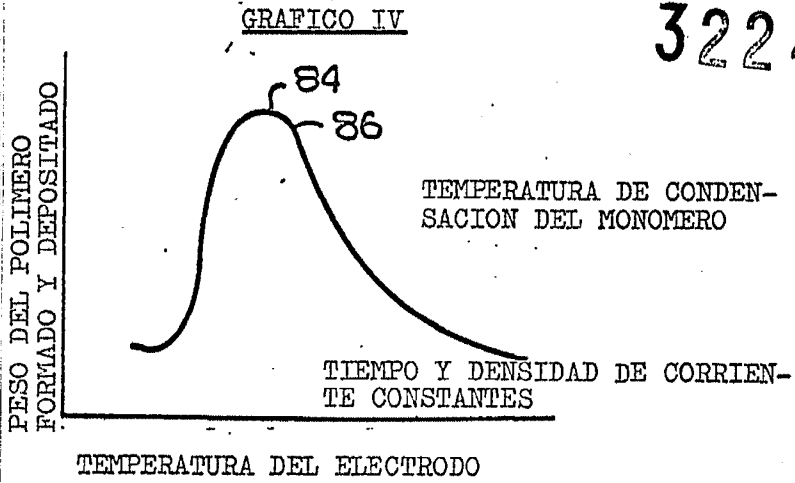






322462

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30



322462



1                    En resúmen, la Patente de Invención que se solici-  
ta, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

5                    1. Un procedimiento de revestimiento que compren-  
de el mantenimiento de un substrato que va a recibirlo a  
una temperatura inferior a la temperatura de condensación  
de un gas activable que va a ser polimerizado, introducir  
dicho gas activable de manera que esté en contacto con di-  
cho substrato, condensar una parte del mismo sobre la su-  
10                    perficie del substrato, y la aplicación de un potencial -  
eléctrico que mantenga una descarga a través de dicho gas  
activable para producir un revestimiento polimerizado so-  
bre dicho substrato.

15                    2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-  
ción 1, en el cual se mantiene dicho substrato a una tem-  
peratura no inferior a 10°C por debajo de la temperatura  
de condensación de dicho gas activable.

20                    3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindica-  
ciones 1 y 2, en el cual se mantiene una descarga incan-  
descente a través de dicho gas activable.

25                    4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de  
las reivindicaciones precedentes, en el cual el gas acti-  
vable es un material seleccionado de entre el grupo que -  
forman el estireno, el metacrilato de metilo, el metacri-  
lato de alilo, el benceno de divinilo y el butadieno.

30                    5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de  
las reivindicaciones precedentes, en el cual se reduce la  
presión en la región que rodea el substrato por debajo de  
la presión atmosférica, manteniéndose una descarga de ha-  
lo normal o anormal a través de dicho gas activable.

322462<sup>31</sup>



1                   6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual se reduce la presión en la región adyacente a dicho substrato a un margen comprendido entre 50 micras de mercurio y 10 mm de mercurio.

5                   7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, en el cual se mantiene una descarga de corona a través de dicho gas activable.

10                   8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el cual se mantiene una descarga de chispa a través de dicho gas activable, limitándose la corriente de dicha descarga de chispa por medio de una barrera dieléctrica.

15                   9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, 7 y 8, en el cual se mantiene la región que rodea dicho substrato a la presión atmosférica.

20                   10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicho substrato comprende dos o más substratos, soportados en relación espaciada, que son mantenidos a una temperatura inferior a la de condensación de dicho gas activable, el cual es introducido de tal manera que parte del mismo se condense sobre las superficies de dichos substratos, y dicho potencial eléctrico se aplica con objeto de producir un revestimiento polimerizado sobre dichas superficies.

25                   11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual se aplica un potencial eléctrico fijo o fluctuante a través de dicho substrato con una tensión comprendida entre 200 y 2.000 voltios y una densidad de corriente de 0,05 a 7 miliamperios por centímetro cuadrado, teniendo dichas fluctuacio-

30

322462

81 E



1 nes una frecuencia de hasta 100 kilociclos.

12. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
"UN PROCEDIMIENTO DE REVESTIMIENTO".

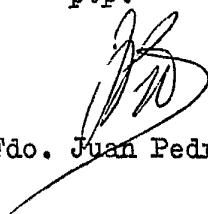
5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria descriptiva que consta de cincuenta y -  
dos páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 31 de Enero de 1.966

10

BERNARDO UNGRIA

P.P.

  
(Fdo. Juan Pedraza)

15

20

25

30

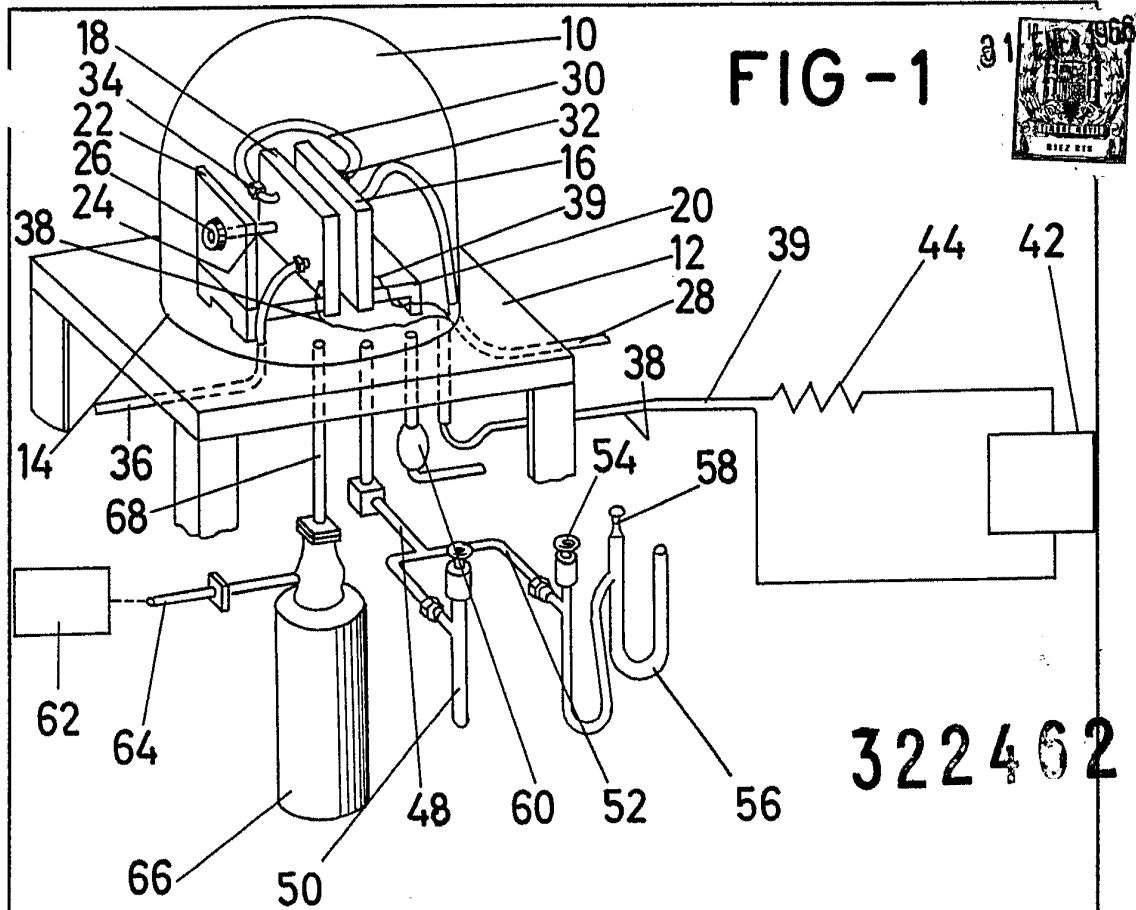


FIG-1



322462

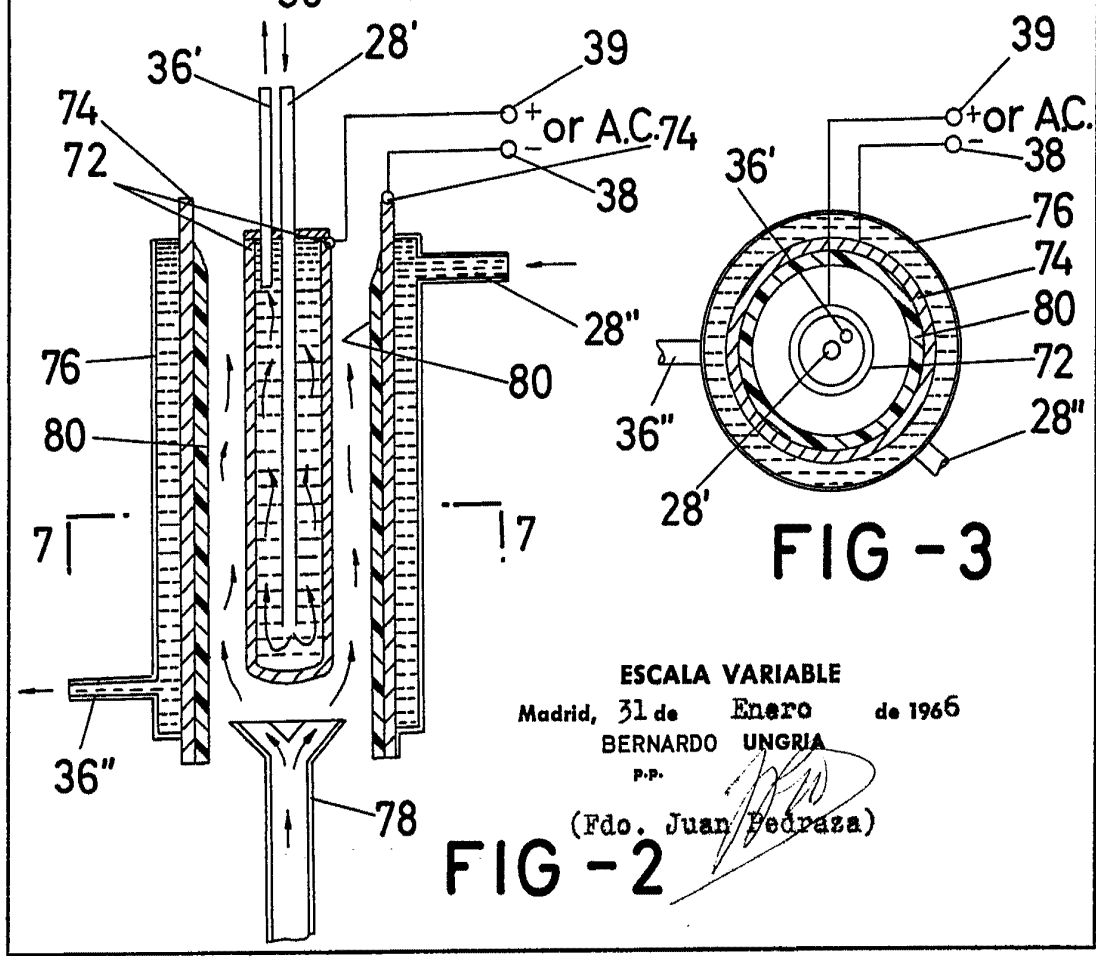


FIG-3

ESCALA VARIABLE  
 Madrid, 31 de Enero de 1965  
 BERNARDO UNGRIA  
 P.P.  
 (Fdo. Juan Pedraza)

FIG-2

322462

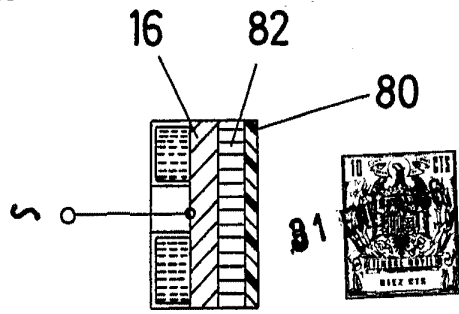
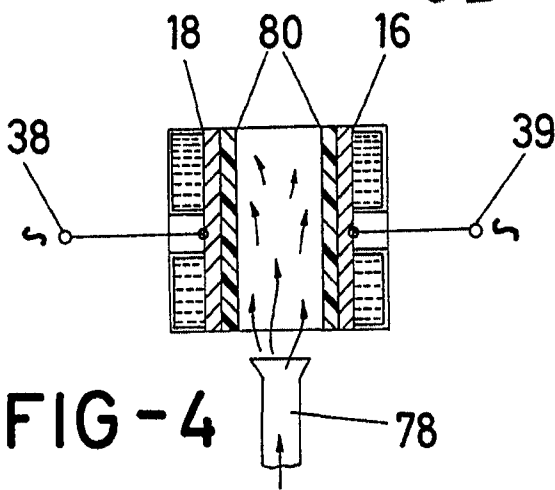


FIG-4

FIG-5

322462

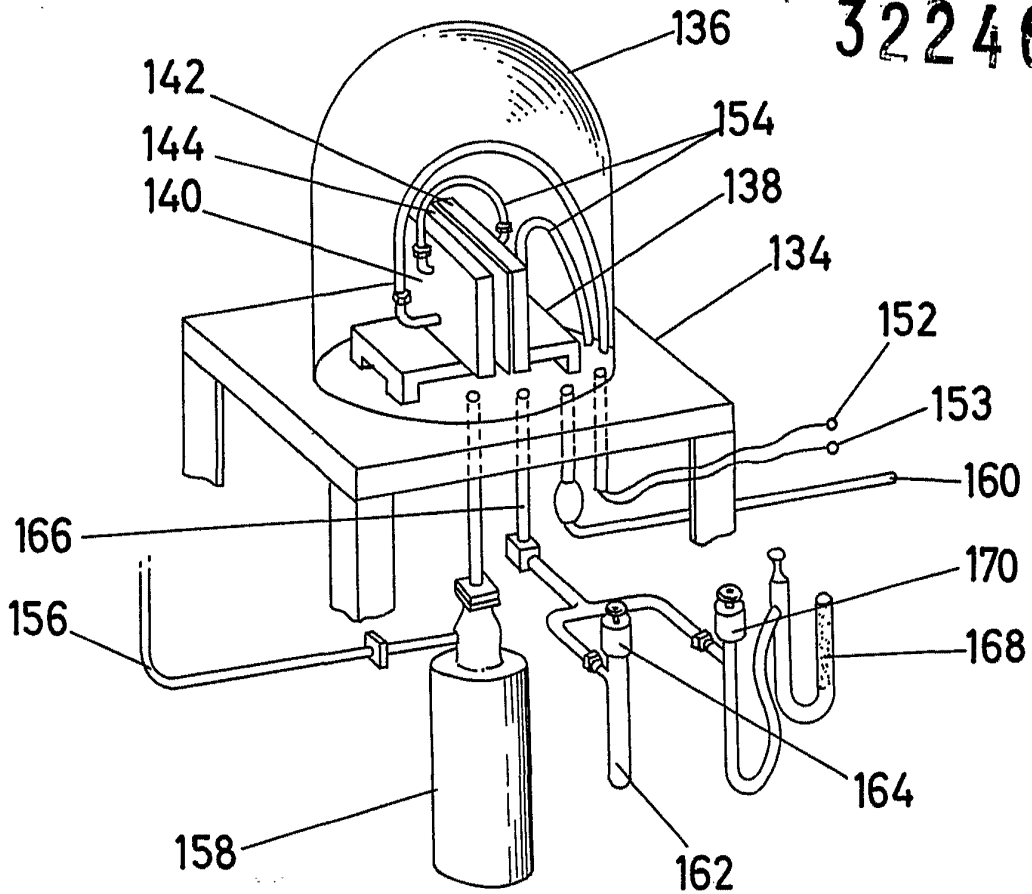


FIG-6

ESCALA VARIABLE

Madrid, 31 de Enero de 1966

BERNARDO UNGRIA

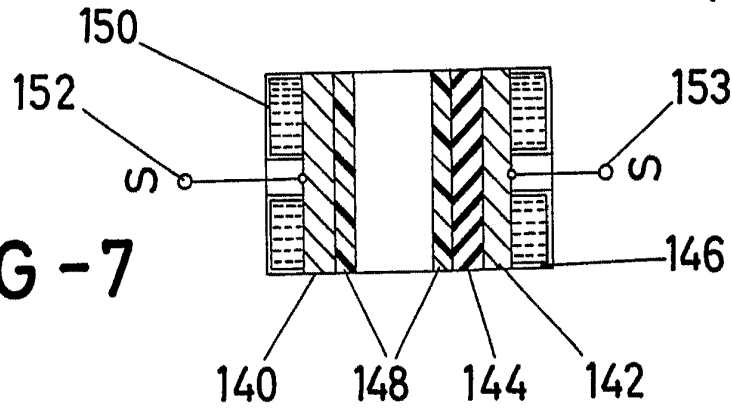
P.P.

(Fdo. Juan Pedraza)

322462



FIG - 7



322462

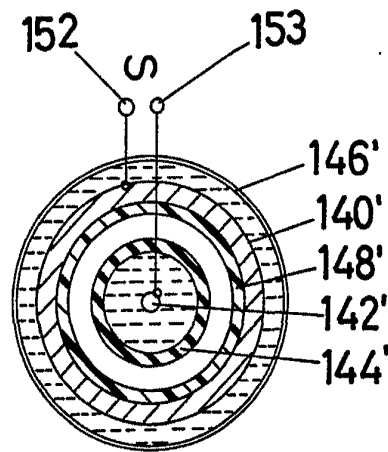
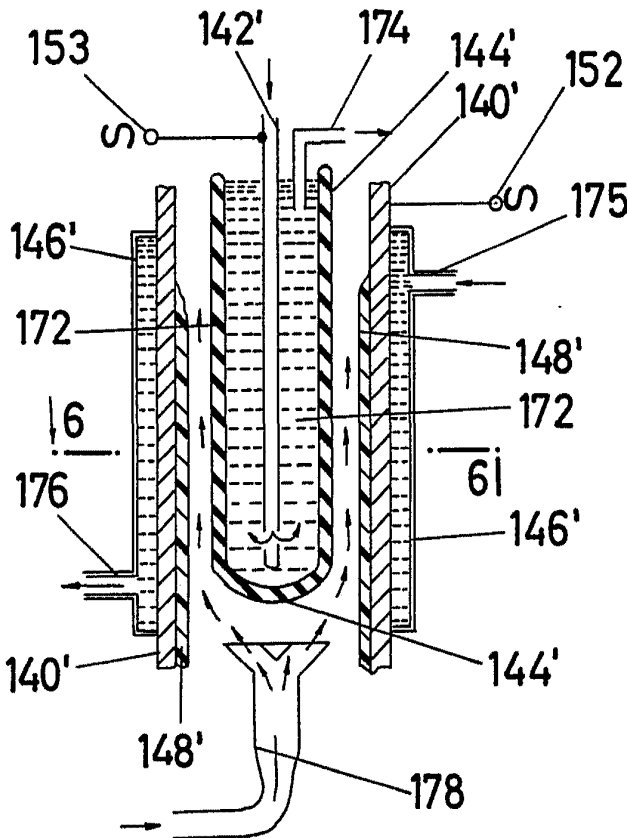


FIG - 9

FIG - 8

ESCALA VARIABLE

Madrid, 31 de Enero de 1966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

(Fdo. Juan Pedraza)