

30 AGO



No. 323.618

323618

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: RADIATION RESEARCH CORPORATION

RESIDENCIA: 1150 Shames Dr. WESTBURY, L.I., N.Y.

EE.UU.

ENUNCIADO: "METODO DE POLIMERIZACION DE UN REVES
TIMIENTO DE MATERIAL ORGANICO SOBRE UN
OBJETO".

Prioridad: Patente ... n.º ... del



323618

20

1 La presente invención se relaciona con nuevos y per
feccionados conductores eléctricamente aislados y más parti
cularmente con electrodos eléctricamente aislados para uso
en la fabricación de condensadores o similares, y con nue
5 vos y perfeccionados sistemas para construir tales electro
dos.

Es sabido que puede obtenerse una reducción en las
dimensiones de los condensadores utilizando estratos delga
dos de materiales dieléctricos, habiéndose hecho uso de tal
10 sistema para la producción de pequeños condensadores. Sin
embargo, cuando se ha intentado utilizar películas de di--
eléctrico del espesor de una o dos micras han surgido mu--
chos problemas, uno de los cuales es la inutilización del
condensador a causa de la perforación de las películas di-
15 eléctricas, producida por la descarga disruptiva. La causa
de tal descarga disruptiva se atribuye diversamente ya sea
a las aberturas similares a picaduras de alfiler o bien a
otras formas de impurezas introducidas en la película.

Un objeto de la presente invención es por consi--
20 guiente realizar películas dieléctricas de espesor inferior
a dos micras, sustancialmente libres de imperfecciones que
provocuen descargas disruptivas.

Un segundo problema relacionado con las películas
dieléctricas de tal espesor ha sido su extremada fragili-
25 dad. Como quiera que las películas son delgadas, no son fa
cilmente autosustentables y los procedimientos requeridos
para su fabricación antes de la aplicación a un electrodo
o antes de la inserción en un condensador, constituyen un -
inconveniente a causa de la extremada atención que ha de
30 prestarse.

323618

20



1 Otro objeto de la invención es por consiguiente -
realizar un sistema para la formación de películas dieléctricas delgadas directamente sobre las superficies sobre -
las que aquellas han de emplearse.

5 Otro objeto de la invención es realizar delgadas
películas dieléctricas que, una vez aplicadas a superficies
conductoras delgadas adecuadas para enrollarse en estructu
ras compactas de condensadores, quedan unidas a la superfi
cie conductora sin agrietarse ni desconcharse.

10 Otro objeto de la invención es la producción de -
películas dieléctricas delgadas dotadas de resistividades
del orden de 10^{14} ohmio-cm o mayores aún.

15 Según la presente invención, se ha observado que
películas dieléctricas delgadas que satisfacen los anterio
res requisitos y que son además útiles en otras aplicacio
nes que se describirán seguidamente, pueden obtenerse me--
diante la polimerización de un material orgánico aislante
sobre un electrodo.

20 Es sabido igualmente que la polimerización de ma
teriales orgánicos puede obtenerse mediante la aplicación
de calor, mediante la exposición a la luz ultravioleta ó;
mediante el uso de un catalizador. Tales sistemas se han -
aplicado en general a la preparación de polímeros de gran
masa. Según la presente invención, se ha comprobado que sus
25 tancias orgánicas ionizadas y parcialmente desmenuzadas en
fragmentos eléctricamente cargados en la zona neutra de --
una descarga gaseosa, pueden ser impulsadas hacia cierta -
superficie por medio de un campo eléctrico, y que las par
tículas se depositan sobre aquella en forma de película de
30 material polimerizado. De acuerdo con ésto, sobre una su--

323618



1 perficie no conductora colocada en tal campo o sobre una
superficie conductora de un electrodo recorrido por una co
rriente de descarga, pueden formarse películas delgadas.

5 Como quiera que no es bien conocida la naturaleza
del procedimiento de polimerización, pueden hacerse diver
sas observaciones generales en lo que respecta al modo en
que parece desarrollarse aquella.

10 Es sabido que una atmósfera gaseosa enrarecida pue
de conducir una corriente eléctrica, sometiendo la citada
atmósfera a un campo eléctrico de intensidad suficiente pa
ra la formación de iones en el gas. Donde la atmósfera ga
seosa tiene una presión de 5 mm de mercurio aproximadamen
te, esta descarga es de la naturaleza de una descarga res
plandeciente y la corriente que pasa entre dos electrodos
15 situados en la atmósfera está constituida por iones y elec
trones. Estas descargas resplandecientes se emplean frecuen
temente como fuentes luminosas, puesto que la zona neutra
ionizada de la descarga emite luz y en tales aplicaciones
puede emplearse como atmósfera uno de los gases nobles o va
por de mercurio.
20

25 Según la presente invención, al gas noble anterior
mente citado se le sustituye por el vapor de un material or
gánico y, bajo la influencia de la descarga, las moléculas
del vapor se ionizan y se fragmentan parcialmente en partí
culas cargadas eléctricamente, y el grado de subdivisión a
que es sometida cierta molécula en el proceso de ionización
parece depender de la estructura molecular del material --
inicial. Así, cuando un monómero de estireno tiene una ca
dena lateral fácilmente reactiva, los polímeros producidos
30 con tal procedimiento están constituidos esencialmente de



1 polistireno, conservándose la estructura anular del bence-
no incluso después del procedimiento de ionización. Sin em
bargo, cuando se emplea como material inicial el mismo ben
ceno, la estructura anular del benceno resulta cortada, --
5 dando lugar a un polímero que contiene una proporción rela
tivamente pequeña de la estructura anular del benceno. Re-
sulta pues que, aun cuando puedan polimerizarse de este mo
do materiales iniciales de naturaleza conocida, como los -
mencionados seguidamente, la repetida estructura del polí-
10 mero resultante no es siempre la del material inicial.

Otra característica de la invención es su manifies
ta insensibilidad a las variaciones de presión del vapor y
de la corriente de descarga. Así, aunque los límites supe
rior e inferior del campo de las presiones de funcionamien
15 to son fijados como el punto en el que cesa la polimeriza
ción en una película homogénea continua, y el punto en que
cesa el paso de corriente en la descarga, las películas de
seadas pueden polimerizarse con buen éxito en el campo de
presiones comprendido entre aquellos. Análogamente, aunque
20 el campo de las corrientes de descarga está limitado por -
arriba por la carbonización de la película depositada, el -
efecto principal de la variación de corriente por debajo -
del punto en que resulta apreciable la carbonización es --
una variación proporcional de la velocidad de producción
25 de una película polimerizada.

Otras características y ventajas de la invención
resultarán evidentes con la siguiente descripción y con el
dibujo, en el cual:

La figura 1 es una representación esquemática, par
cialmente en sección transversal, de un aparato utilizado
30



1 en la producción de electrodos revestidos con una película dieléctrica.

La figura 2 es una sección transversal de un condensador parcialmente montado que emplea una película dieléctrica producida según la invención; y

La figura 3 es una sección ampliada de la estructura mostrada en la figura 2.

La figura 1 muestra una forma de realización de un aparato en el que pueden producirse películas dieléctricas según la presente invención. Una chapa básica 10, producida como es habitual de metal, está provista de una muesca anular 12 para recibir un anillo de caucho 14 en O. En la chapa básica 10 se disponen unas aberturas 16 y 18 para recibir respectivamente un conducto de descarga 22 y un conducto de envío del vapor 24. Los conductos 22 y 24 están provistos de válvulas de control 26 y 28 respectivamente, para aislar una instalación en vacío 30 y un recipiente 32 para el envío de vapor. Colocado sobre el anillo 14 en O, se encuentra un borde saliente 32 de una campana 34, aplicándose al anillo en O un revestimiento de grasa en vacío, de manera tal que se asegure integralmente el cierre hermético del contacto que se establece entre la campana 34 y la chapa básica 10. Una tercera abertura presente en la chapa básica 10 permite el paso a través de ella de un conductor de alimentación 36, que está cerrado herméticamente en la chapa básica 10 por medio de un aislador 38 de manera bien conocida en la técnica. Sustentados sobre un pedestal 40 situado dentro del espacio de evacuación formado por la chapa básica 10 y la campana 34, se encuentran unos soportes aislantes 42 y 44, a los que a su vez van fijados



1 unos electrodos 46 y 48 por medio de dispositivos de fija-
ción conocidos en la técnica. Unos conductores de enlace -
a los electrodos, 50 y 52 respectivamente, proporcionan los
5 enlaces eléctricos entre la chapa básica 10 y el conductor
de alimentación 36, y el electrodo 46 y la chapa básica 10,
respectivamente. Unos conductores de enlace al alimentador
54 y 56 respectivamente, realizan a su vez los enlaces eléc-
tricos externos entre la chapa básica 10 y el conductor de
10 alimentación 36 con un alimentador 58. En el conductor 56
de enlace con el alimentador, va inserto un resistor 55 que
sirve para elevar la impedancia del alimentador como en los
habituales circuitos para descarga en los gases. En una for-
ma de realización preferida de la invención, el alimentador
15 58 es alimentado mediante enlaces eléctricos 60 con corrien-
te alterna de 60 ciclos y 110 voltios, controlándose el en-
vío de energía al alimentador por medio de un interruptor
62. Para mayor conveniencia, la tensión de salida del ali-
mentador 58 deberá ser variable y capaz de enviar la co--
rriente de alimentación a los electrodos 46 y 48 en un cam-
20 po de tensión de 300 a 800 voltios por ejemplo.

Como ejemplo ilustrativo del modo de preparación
de las películas dieléctricas según la invención, pueden
formarse unas películas de polistireno sustancialmente li-
bres de aberturas similares a picaduras de alfiler, sobre
25 las superficies opuestas de los electrodos 46 y 48, del -
modo seguidamente descrito. La campana 34 se vacía por me-
dio de una bomba de vacío 30 y se cierra la válvula 26. --
Luego puede cerrarse el interruptor 62, enviando a los elec-
trodos 46 y 48 una tensión de 450 voltios aproximadamente,
30 proporcionada por el alimentador 58. Luego se abre la vál-

323618

26



1 vula 28 para permitir el paso del vapor del monómero de es
tireno desde la cámara 32, donde se contiene un monómero de
estireno puro y desgasificado en forma líquida, al interior
de la campana evacuada 34. La presión del vapor en la campa
5 na 34 puede alcanzar aproximadamente 5 mm de mercurio ó --
bien llegar hasta un valor en el que tenga lugar la ioniza-
ción del vapor, lo que es evidenciado por la emisión de luz
visible por la zona neutra de una descarga eléctrica entre
los electrodos. El flujo de vapor es controlado luego por
10 medio de una válvula 26 para mantener el nivel de descarga
establecido, manteniendo la reposición de vapor a medida -
que se emplea éste en la formación de película de polímero
sobre los electrodos. El procedimiento se continua hasta -
que se produce una película del espesor deseado.

15 Se ha observado que la velocidad de depósito del
polímero sobre las superficies de los electrodos 46 y 48
es función de la presión del vapor en el espacio neutro de
la descarga o bien del paso de corriente por el área inte-
resada. Así, para un área determinada del electrodo, un au-
20 mento de presión del vapor produce un aumento de la veloci-
dad de producción de la película, y un aumento de la corrien-
te de descarga produce también un aumento de la velocidad -
de depósito. Una presión de vapor demasiado elevada da lu-
gar a una polimerización prematura del vapor en la zona de
25 descarga fuera de los electrodos, dando lugar a una produ-
cción de niebla polimerizada entre los electrodos, cuya nie-
bla es luego recogida sobre las superficies de los electro-
dos en forma pulverulenta, no adhesiva, porosa, de escasa
utilidad como dieléctrico. Análogamente, cuando se emplean
30 materiales que pueden carbonizarse, el procedimiento es in



1 fluido desfavorablemente por una excesiva corriente de des-
carga, puesto que las corrientes elevadas tienden a produ-
cir la carbonización del material de las películas que se
van depositando sobre los electrodos. Tal carbonización es
5 indeseable, puesto que tiende a reducir la resistividad de
las películas completadas.

Por estos motivos, y a causa de las variaciones
del distanciamiento de los electrodos, de la superficie y
de las diferencias de volumen de la campana, que dependen
10 del particular aparato empleado, los parámetros óptimos de
funcionamiento deben establecerse con la experiencia para
cada disposición particular y para cada material que ha de
ser polimerizado. Debe destacarse que los campos de presión
y de corriente en los cuales puede realizarse el procedi-
15 miento no parecen particularmente críticos, siempre que no
sean rebasados los límites específicos establecidos.

Análisis de las películas producidas con el pro-
cedimiento descrito indican que, en el caso en que los mate-
riales iniciales estén constituidos por un monómero de es-
20 tireno por ejemplo, en el material depositado se ha produ-
cido una polimerización sustancialmente completa, dando lu-
gar a la formación de una película sustancialmente insolu-
ble con enlaces transversales de material constituido esen-
cialmente por polistireno. Se han obtenido resistividades
25 del orden de 10^{17} ohmio-centímetro.

Como materiales iniciales para el procedimiento
pueden emplearse materiales distintos al estireno; por ejem-
plo, se ha empleado el vapor de benceno y, aunque la es-
30 tructura anular del benceno resultase aparentemente des-
truido por el proceso de ionización, se producían unas pe-



323618

26

1 lículas aislantes orgánicas con enlaces transversales de -
tipo continuo y homogéneo y de resistividad de 10^{15} ohmios-
cm. aproximadamente (antes de que cesase el paso de corrien-
te de polimerización). Como materiales iniciales, se han em-
5 pleado el estireno, benceno, tolueno, etileno, cloruro de
vinilo, metacrilato de metilo, divinilbenceno y sus mezclas
produciendo todos ellos películas dieléctricas con enlaces
transversales de naturaleza homogénea y continua.

10 Debe entenderse que la polimerización de pelícu-
las orgánicas puede efectuarse con aparatos distintos y con
tipos diferentes de campos eléctricos respecto a los ante-
riormente descritos. Por ejemplo, las películas pueden pro-
ducirse sobre objetos no conductores en lugar de sobre los
electrodos 46 y 48, poniendo al objeto en la zona del cam-
15 po situada frente a uno u otro electrodo, de manera que las
películas orgánicas cargadas atraídas por un electrodo car-
gado sean interceptadas por el objeto y se polimericen sobre
el mismo. Análogamente, la alimentación en corriente alter-
na de 60 ciclos puede ser sustituida por una alimentación
20 de corriente de frecuencia de radio o por una alimentación
de corriente continua a fin de excitar los electrodos para
conseguir la descarga. De manera distinta, e ilustrando es-
tos dos principios, una película de material orgánico pue-
de ser polimerizada sobre la superficie interna de una cam-
25 pana como la de la figura 1, aplicando una descarga de una
bobina de Testa por medio de un electrodo mantenido contra
la superficie externa del vidrio, no utilizándose los elec-
trodos 46 y 48.

30 Los electrodos revestidos con una película die-
léctrica son útiles, por ejemplo, en las baterías activa-

323618



1 das por fuentes emisoras de rayos beta, como se describen
en la solicitud estadounidense de la solicitante, número
284.395, depositada el 25 de abril de 1.952 por John H. Co
5 leman. Como se describe en tal solicitud, la presencia de
una película dieléctrica se requiere sobre las superficies
del electrodo colector de los rayos beta en baterías que -
contienen gas ionizado, de modo que impida las pérdidas de
carga de los electrodos a través del gas conductor. Como el
10 rendimiento de la batería depende de la corriente de rayos
beta que alcanza al electrodo colector, cuando se emplea -
como fuente de radiación el tritio, puede obtenerse un ren
dimiento de corriente del 50% mediante el uso de una pelí-
cula producida a partir de un monómero de estireno del mo-
15 do anteriormente descrito y que posea el espesor de una mi
cra. Una película de este tipo, que esté sustancialmente -
libre de aberturas similares a picaduras de alfiler, es --
ideal para su empleo en esta aplicación, habiéndose obser-
vado que posee una tensión de perforación superior a 200 -
voltios.

20 Un segundo empleo de película dieléctrica produ
cida según la presente invención es el condensador ilustra
do en las figuras 2 y 3.

25 En la figura 2, un condensador 134 presenta la
forma de láminas colocadas sobre la superficie de una cin
ta flexible de sustentación 132, por ejemplo de "Mylar" --
(tereftalato de polietileno). Un extremo del conjunto de -
condensador de cinta se fija a la superficie de un núcleo
o ánima 130 que, para facilitar el enlace eléctrico del -
30 condensador 134, se construye de metal, aun cuando puedan
emplearse otros materiales. Como puede verse más detallada-



1 mente en la figura 3, el estrato más interno del condensa-
dor laminar 134 es un electrodo metálico 142 que se extien-
de más allá del cuerpo propiamente dicho del condensador,
de manera que cuando se enrolla el condensador 134 sobre el
5 núcleo 130 con la parte extendida del electrodo 142 coloca-
da contra el núcleo 130, se efectúa con este último el enla-
ce eléctrico. Análogamente, el enlace al electrodo externo
144 del condensador 134 se realiza por medio de una aleta
130 fijada al extremo opuesto de la cinta de sustentación
10 132. Aún cuando el condensador haya sido mostrado aquí par-
cialmente desenrollado, debe entenderse que el completamien-
to del montaje implica simplemente el enrollamiento del res-
to de la cinta 132 y de su condensador acoplado 134 alrede-
dor del núcleo 130, asegurando el conjunto de la aleta y -
15 del condensador contra su desenrollamiento de cualquier mo-
do conocido. Cuando se requiera ésto, al objeto de proteger
el condensador contra los agentes atmosféricos nocivos, el
conjunto puede ser "cerrado en caja" o cerrado hermética--
mente de otro modo.

20 La figura 3 muestra una sección amplificada de --
la estructura de cinta y condensador de la figura 2. El con-
densador 134 se forma mediante el depósito de estratos su-
cesivos sobre una superficie de la cinta de sustentación -
132, como se describirá seguidamente. A la superficie de la
25 película 132 se aplica primeramente el electrodo 138 median-
te el depósito de vapor. Se ha observado que una película
de aluminio de un espesor de 0,5 micra aproximadamente, de-
positada con vapor, como es habitual en una campana, produ-
ce un electrodo satisfactorio. Una pequeña parte 141 del -
30 extremo de la aleta de la cinta 132 debe ocultarse durante



1 esta operación al objeto de dejar una superficie de cinta
138 no metalizada, para los fines que se indicarán seguida-
mente. Luego se deposita una película dieléctrica 140 so-
bre el electrodo metalizado 138 mediante polimerización de
5 la manera que seguidamente se describirá. Debe destacarse
que en la realización de la polimerización, el electrodo me-
talizado 132 sirve como electrodo del circuito de descarga
sustituyendo el nuevo electrodo depositado 138 al electro-
do 46 en el aparato de la figura 1, por ejemplo con el elec-
10 trodo 138 desplazado hacia el espacio de descarga. Si se -
desea, sobre el soporte 42 pueden montarse más cintas, en-
lazadas electricamente entre si y luego al alimentador por
medio del conductor 50. Del mismo modo, muchas cintas de
este tipo pueden sustituir el electrodo 48 y enlazarse al
15 conductor 52. El procedimiento anteriormente descrito pue-
de proseguir luego introduciendo el vapor de un monómero -
de estireno y formando sobre los electrodos 138 películas
dieléctricas polimerizadas 140 por medio de una descarga
eléctrica entre los electrodos. Debe destacarse que una --
20 parte 142 del extremo en aleta de cada electrodo 138 se de-
ja libre de película dieléctrica 140 durante el procedi-
miento de revestimiento dieléctrico, de tal manera que se
produzca una porción de superficie expuesta del electrodo
138 respecto al núcleo de contacto 130. Esto puede obtener-
25 se protegiendo la porción 142 respecto a la descarga por
medio de una pantalla metálica aislante colocada entre los
extremos de la cinta durante el procedimiento de revesti-
miento dieléctrico.

30 La parte final de la preparación del condensa-
dor 134 comprende la evaporación del electrodo 144 sobre

323618²⁰



1 una película dieléctrica 140. Esto puede obtenerse del mis-
mo modo que con el electrodo 138, cuidando de ocultar el ex-
tremo del núcleo de la película dielectrica 140 respecto al
deposición de metal, de manera tal que se impida la formación
5 de enlaces eléctricos entre el electrodo básico 138 y el --
nuevo electrodo 144. El conjunto del condensador de cinta --
puede ser dotado luego de aletas y enrollado sobre el nucleo
130, como se ha indicado anteriormente.

Se han construido condensadores cilíndricos del ti-
10 po anteriormente descrito, dotados de una capacidad de 0,05
mfd. y de un diámetro (omitiendo la aleta) inferior a 0,070
pulgada (0,177 cm). En estos condensadores, la base 132 com-
prendía una película de "Mylar" de 0,00025 pulgada (0,00063
cm) de una pulgada (2,54 cm) de anchura y de 5 pulgadas --
15 (12,70 cm) de longitud. Los electrodos 138 y 144 eran de -
aluminio metalizado, de un espesor aproximado de 0,5 micra
y la película dieléctrica 140 estaba formada de un monómero
de estireno polimerizado aplicado con un espesor de 1 micra
aproximadamente. La aleta 136 estaba constituida por una ho-
20 ja de aluminio de 0,00025 pulgada (0,00063 cm) y para sim-
plificar la estructura tenía una amplitud de 1 pulgada --
(2,45 cm), adaptándose por consiguiente a la cinta, y se -
extendía aproximadamente en 0,25 pulgada (0,63 cm) a par--
tir del extremo de la cinta, de modo tal que se realizase,
25 al enrollarse sobre el exterior del condensador cilíndrico,
una vaina resistente combinada con una superficie de enla-
ce para un electrodo de condensador, Los enlaces mecánicos
y eléctricos entre el núcleo 130, que estaba constituido -
por un hilo de un diámetro de 0,040 pulgada (0,101 cm), y
30 el electrodo 138, y entre la aleta 136 y el electrodo 134,

323618



1 se efectuaron por medio de lacas que contenían plata.

5 Debe indicarse que para la cinta de sustentación 132 pueden emplearse otros materiales distintos al "Mylar". El "Mylar" se ha descrito en la forma preferida de realización debido a su resistencia y flexibilidad en películas de un espesor de 0,00025 pulgada (0,00063 cm). El empleo de cintas más delgadas aún mejoraría el rendimiento volumétrico de la estructura del condensador enrollado. Por otra parte, la base de sustentación 132 puede ser sustituida por una hoja metálica, que serviría también de electrodo 138, eliminando en el procedimiento un depósito con vapor. La extensión de la película aislante 140 al extremo en aleta de la cinta se requeriría sin embargo para impedir el contacto entre los electrodos.

15 Aún cuando la invención haya sido descrita en sus detalles con referencia a los electrodos de condensadores y de baterías radioactivas, resultará evidente para los técnicos en el arte que en el procedimiento pueden realizarse variaciones y que pueden aplicarse películas dieléctricas a objetos conductores y no conductores de configuración no plana, sin apartarse por ello del ámbito de la invención.

20 En resumen, la Patente de Introducción que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1. Método de polimerización de un revestimiento de material orgánico sobre un objeto que consiste en ionizar el material orgánico en una descarga gaseosa mientras se limita la corriente en dicha descarga y, por medio de un campo eléctrico, atraer los iones del material orgánico hacia el objeto y sobre el mismo.

30

323618

30



1

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, que además consiste en colocar el objeto como un electrodo en -- una cámara evacuada y suministrar el material orgánico como un vapor en esta cámara, de manera que una parte del vapor sea polimerizada sobre el electrodo para formar una película dieléctrica sobre él.

5

3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, que además consiste en vaporizar un segundo electrodo sobre la mencionada película.

10

4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, que además consiste en formar el primer electrodo mediante vaporización de metal sobre un soporte flexible.

15

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "METODO DE POLIMERIZACION DE UN REVESTIMIENTO DE MATERIAL ORGANICO SOBRE UN OBJETO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

20

Madrid, 26 Febrero, 1966

BERNARDO UNGRIA

P.p.

25

30



323618

FIG-1

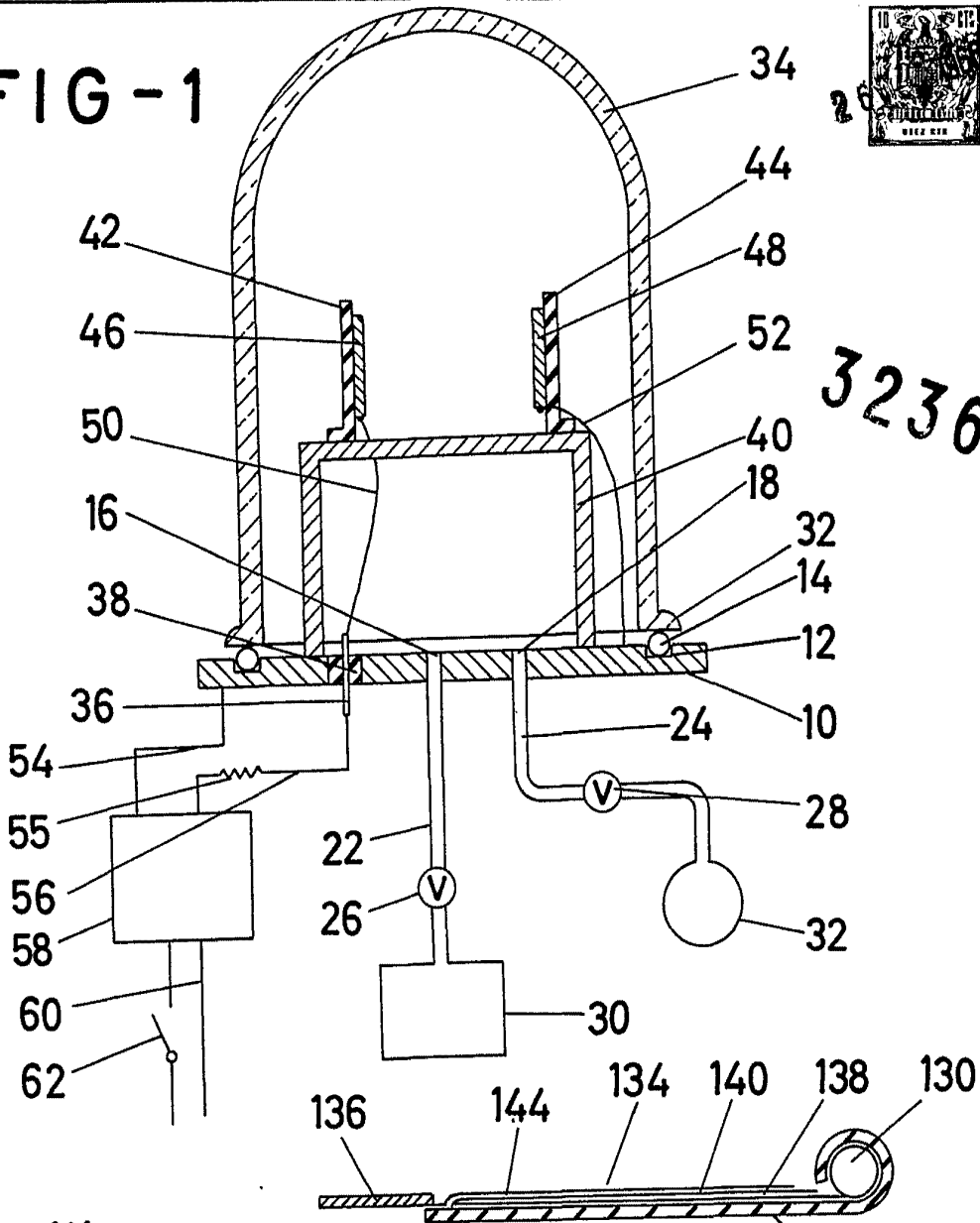


FIG-2

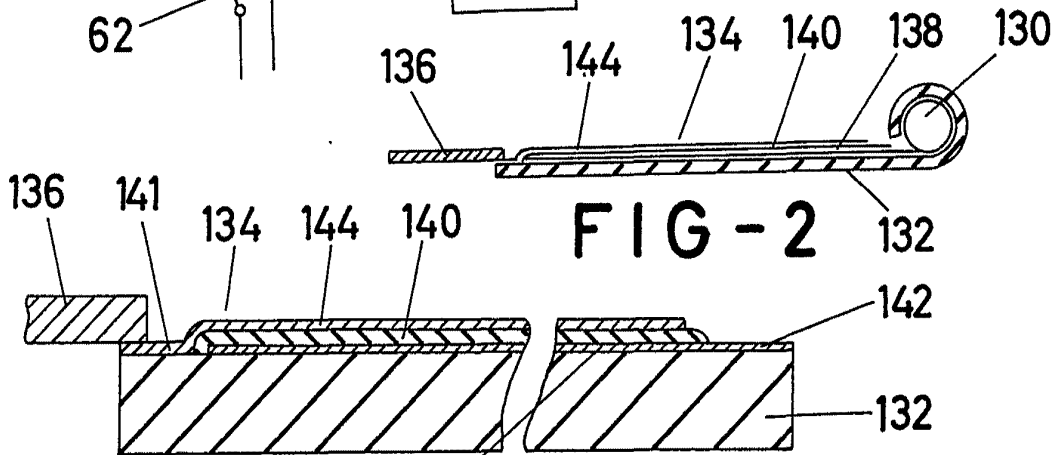


FIG-3

138

ESCALA VARIABLE

Madrid, 26 de febrero de 1966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

Juan Pedraza