



Nº 345.360

**345360**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: FORD MOTOR COMPANY

RESIDENCIA: The American Road, DEARBORN, Michigan,

ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR UN ANODO

POR DEPOSITO INDUCIDO ELECTRICAMENTE".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 583.610 del 3-10-66



345360

1                   Esta invención se refiere a una composición aglutinante de pintura depositable eléctricamente, que comprende una resina de ácido policarboxílico nueva, silicona-modificada y monómeros de vinilo copolimerizables con la misma por radiación ionizante.

5                   Como quiera que tales aglutinantes pueden mezclarse con un disolvente ordinario y aplicarse mediante técnicas usuales de aplicación de pintura, están especialmente adaptados para su íntima dispersión en soluciones acuosas de amino-compuestos y resultan particularmente adecuados para utilizarse en el revestimiento de objetos  
10 eléctricamente conductores por depósito inducido eléctricamente. En el depósito inducido eléctricamente a partir de un baño acuoso, los aglutinantes de esta invención se caracterizan en cuanto a su comportamiento en depósito en el hecho de que éste es, de modo esencial, directamente proporcional a la corriente continua que pasa a través  
15 del baño entre el objeto que se reviste y un electrodo opuesto. Tales aglutinantes se depositan en forma de una película que se constituye en resistencia eléctrica, con profundidad, y, por ende, termina con un grueso máximo para un voltaje dado. Estas películas son sensiblemente uniformes en grueso, siempre que se aporte una inducción eléctrica sensiblemente igual para el revestimiento en todas  
20 las superficies de la pieza que se trabaje, esencialmente insolubles en agua y rápidamente polimerizadas por energía radiante a un estado exento de viscosidad.

25                   Las resinas aglutinantes para pintura objeto de este invento, llevan incorporados en su estructura molecular constituyentes de silicona derivados de siloxanos cíclicos y/o acíclicos que confieren relevantes características de resistencia a las condiciones climatológicas al revestimiento resultante y un número suficiente de unidades de insaturación olefínica alfa-beta, para permitir la rápida  
30 copolimerización con monómeros vinílicos, comprendiendo por enci-



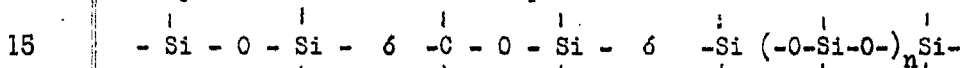
345360

22

1 ma de aproximadamente 1 y por debajo de aproximadamente 15, ventajosamente por encima de unas 7 y por debajo de aproximadamente 14,5, y preferentemente entre aproximadamente 9 y aproximadamente 14, por ciento, en peso, del aglutinante orgánico.

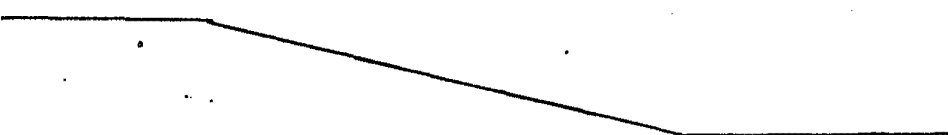
5 Estas resinas de ácido policarboxílico tienen un peso molecular superior a aproximadamente 1.000, con ventaja entre los límites de aproximadamente 2.000 y aproximadamente 20.000 o superior aproximadamente 0,5 a unas 3,0, de preferencia unas 0,8 a unas 2,0, unidades de insaturación olefínica alfa-beta por 1.000 unidades de peso molecular; un número de acidez superior a aproximadamente 30, por ejemplo de 30 a 300, comunmente de 40 a 120 y un peso eléctrico equivalente de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 20.000, de preferencia de 1.000 a 3.000. El término "siloxano" tal como aquí

se emplea se refiere a un compuesto contentivo de un enlace



satisfaciéndose las restantes valencias por un radical de hidrocarburo, un grupo hidroxilo, hidrógeno, un grupo hidroxilo, o un átomo de oxígeno que establece interconexión con el átomo de silicio proporcionando tal valencia con otro átomo de silicio. Los siloxanos apropiados presentan en su estructura molecular antes de la incorporación por lo menos dos grupos reactivos, por ejemplo grupos hidroxilo o hidroxilo.

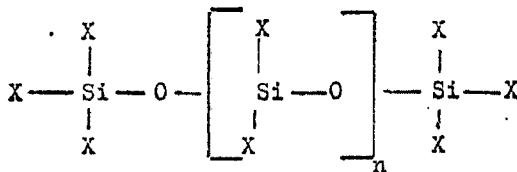
25 Las moléculas de siloxano acíclico para uso en la preparación de las resinas de esta invención contienen ventajosamente cuando menos tres átomos de silicio por molécula con los correspondientes enlaces de oxígeno. Los siloxanos acíclicos preferidos se representarán por la siguiente fórmula general:





# 345360

1



5

donde n es, por lo menos, 1, y X es (a) un radical de hidrocarburo monovalente, C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, de preferencia un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, o (b) un radical hidrocarbonoxi monovalente C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, de preferencia un radical alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, o (c) un radical hidróxilo, o (d) hidrógeno, siendo por lo menos dos de los grupos X, separados por un enlace X - Si - O - Si - X, o bien (b) o bien (c).

10

Las moléculas de siloxano cíclico para este uso contienen por lo menos tres, y de preferencia de 6 a 12, y de ordinario no más de 18, átomos de silicio por molécula, con los enlaces de oxígeno correspondientes. Los siloxanos acíclicos pueden presentar la forma de una de las siguientes fórmulas tipo:

15

I. X<sub>n</sub>, Si<sub>n</sub> O<sub>n</sub> " donde

n = un número entero impar positivo, por lo menos 3

n' = 2n, y

n" = n

X = (a) un radical de hidrocarburo monovalente C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, de preferencia un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, o (b) un radical hidrocarbonoxi monovalente C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, de preferencia un radical alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, o (c) un radical hidróxilo, o (d) hidrógeno

20

siendo por lo menos dos de los grupos X separados por un enlace



o bien (b) o bien (c)

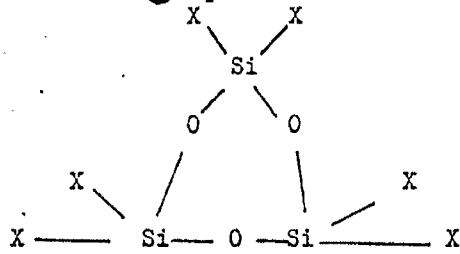
25

30

Representado por la siguiente fórmula:



345360



II.  $X_n, Si_n, O_n$  donde

$n$  = un número entero  
 impar positivo,  
 por lo menos 5,

$X$  = (a) un radical hidrocarburo mono-  
 valente  $C_1$  a  $C_8$ , de preferen-  
 cia un radical alquilo  $C_1$  a  
 $C_4$ , o

$n' = n + 3$ , y

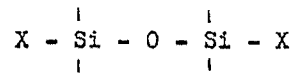
(b) un radical hidrocarbonoxi mo-  
 novalente  $C_1$  a  $C_8$ , de prefe-  
 rencia un radical alcoxi  $C_1$  a  
 $C_4$ , o

$n'' = 6, 6 + 3, 6 + 6 +$   
 un múltiplo de 3

(c) un radical hidróxilo, o

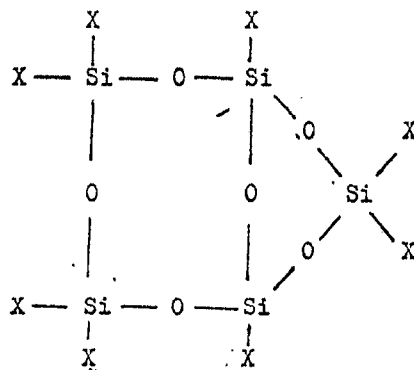
(d) hidrógeno -

siendo por lo menos dos de los  
 grupos  $X$  separados por un en-  
 lace



o bien (b) o bien (c).

Representado por la siguiente fórmula estructural:





# 345360

1

III.  $X_n Si_n O_n$  donde

$n = 6$  ó un múltiplo de 6,

$n' = 8, 8 + 6, u 8 +$   
un múltiplo de 6

$n'' = 8, 8 + 9, u 8 +$   
un múltiplo de 9

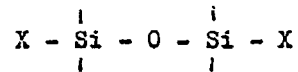
X = (a) un radical hidrocarburo monovalente  $C_1$  a  $C_8$ , de preferencia un radical alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , o

(b) un radical hidrocarbonoxi monovalente  $C_1$  a  $C_8$ , de preferencia un radical alcoxi  $C_1$  a  $C_4$ , o

(c) un radical hidróxilo, o

(d) hidrógeno -

siendo por lo menos dos de los grupos X separados por un enlace



o bien (b) o bien (c).

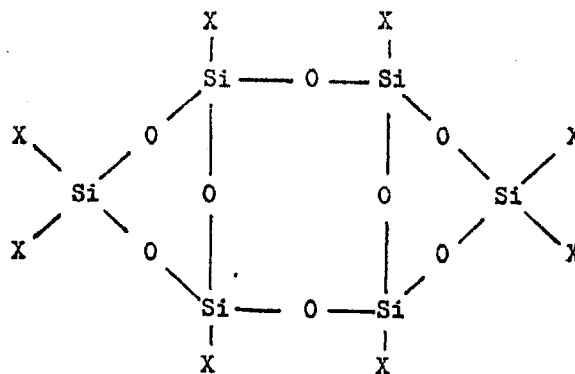
5

10

15

Representado por la siguiente fórmula estructural:

20



25

o un dímero, trímero, etc. de condensación correspondiente, formado con pérdida de agua o alcohol.

IV.  $X_n Si_n O_n$  donde

$n =$  un número entero par. positivo,  
por lo menos 4,

X = (a) un radical hidrocarburo monovalente  $C_1$  a  $C_8$ , de preferencia un radical alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , o

30



# 345360

22

1

$n' = n + 4, y$

(b) un radical hidrocarbocoxi monova-

$n'' = 4, 4 + 3, 6 4 +$

lente  $C_2$  a  $C_8$ , de preferencia

un múltiplo de 3

un radical alcoxi  $C_1$  a  $C_4$ , o

(c) un radical hidróxilo, o

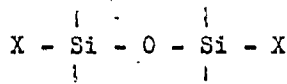
5

(d) hidrógeno -

siendo por lo menos dos de los

grupos X separados por un enla-

ce

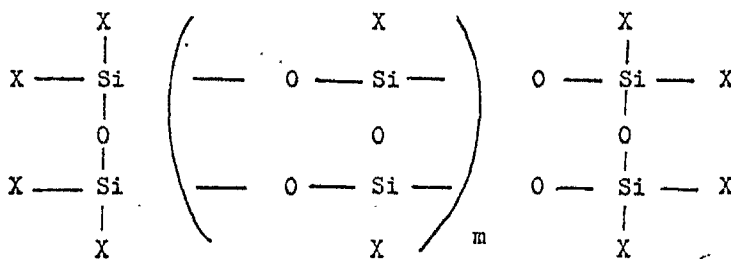


o bien (b) o bien (c)

10

Representado por la siguiente fórmula estructural:

15



donde m es 0 o un número entero positivo.

V.  $X_n, Si_n O_n$  donde

20

n = un número entero par positivo, por lo menos 8,

X = (a) un radical hidrocarburo  $C_1$  a  $C_8$  monovalente, de preferencia un radical alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , o

$n' = n + 2, y$

o

$n'' = 11, 11 + 3, u$

(b) un radical hidrocarbonoxi

monovalente  $C_1$  a  $C_8$ , de

preferencia un radical alcoxi  $C_1$  a  $C_4$ , o

25

(c) un radical hidróxilo, o

(d) hidrógeno -

siendo por lo menos dos de los

grupos X separados por un en-

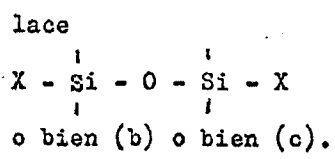
30



# 345360

22

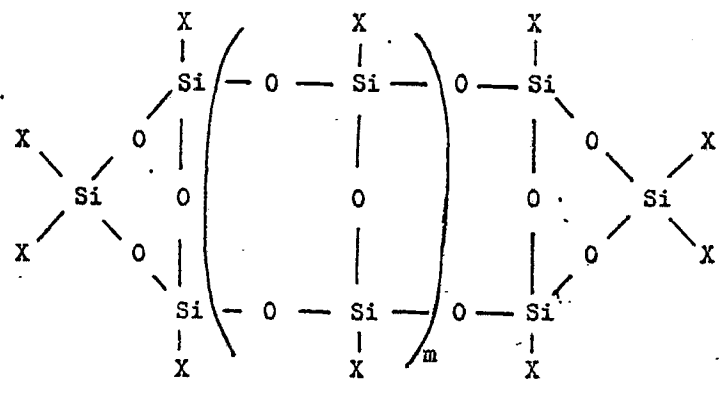
1



5

Representado por la siguiente fórmula estructural:

10



en la que m es un número entero positivo.

15

Se conoce una diversidad de métodos, en la industria, para la preparación de siloxanos. Comprenden los mismos la hidrólisis regulada de los siloxanos, la polimerización de un siloxano de bajo peso molecular en presencia de un alcoxisilano, la reacción de tetracloruro de silicio con un alcohol, etc. Los siloxanos, su preparación y su incorporación a las resinas orgánicas se describen en las Patentes de EE.UU. 3.154.597; 3.074.904; 3.044.980; 3.044.979; 3.015.637; 2.996.479; 2.973.287; 2.937.230; 2.909.549 y 2.877.202.

20

Las resinas silicona-modificadas de este invento contienen por lo menos aproximadamente 10, ventajosamente de unas 15 a unas 50, y de preferencia de unas 20 a unas 40 siliconas por ciento en peso, esto es, una estructura derivada de los siloxanos.

25

Las mencionadas ventajas y otras, de esta invención, se desprenderán de la siguiente descripción, tomada en conjunción con los planos que se acompañan, en los cuales:

30

La figura 1 es una vista esquemática de conjunto de una modalidad de realización del equipo que puede utilizarse para llevar a efecto el método de esta invención;

345360



1            la figura 2 es una ilustración esquemática parcial de una forma estructural de uno de los dos dispositivos de descarga electrónica que aparecen en la figura 1;

5            la figura 3 es una hoja de chapa metálica que sirve como ventana de electrones del dispositivo representado en la figura 2;

10           la figura 4 es una vista en perspectiva de una forma de realización de una combinación de rejilla de soporte de ventana y eliminación de calor, que forma una parte del dispositivo representado en la figura 2;

15           la figura 5 es una vista en perspectiva de un elemento de sustentación de ventana, abierto, que sirve como bastidor de la ventana de electrones de las figuras 2 y 3 y que mantiene dicha ventana en contacto con la rejilla de soporte de ventana y de eliminación de calor de la figura 4; y

            la figura 6 es una vista tomada a lo largo de la línea 6-6 de la figura 1.

20           Con referencia ahora a la figura 1, diremos que un soporte de carrete 11 sustenta una bobina 13. El carrete 13, formado en un material adecuado no conductor, por ejemplo madera, plástico, va montado en disposición giratoria sobre el soporte 11 y sustenta una provisión de lámina metálica 15. Al desenrollarse del carrete 13, la provisión de lámina metálica 15 pasa sobre el cilindro loco 17, que puede ser del mismo o de diferente diseño que el cilindro loco de la figura 6, descrito a continuación. El cilindro loco 17 está montado en disposición giratoria sobre el eje 19, el cual, a su vez va sustentado por un elemento vertical de soporte 21. El eje 19 es no conductor, y el cilindro loco 17 se halla eléctricamente aislado de tierra. La provisión de lámina metálica 15 pasa sobre un contacto por escobilla o rodillo 23. La pieza de contacto 23 va sustentada por

25

30

345360

22



1 el eje metálico 25 y se encuentra en contacto eléctrico con el mis-  
mo. En una primera realización, el contacto 23 está montado girato-  
riamente sobre el eje 25. En una segunda forma estructural, el con-  
tacto 23 va fijamente montado sobre el eje 25. El eje 25 está susten-  
5 tado por el elemento horizontal de soporte 27. El elemento de sopor-  
te 27 es no conductor y está sustentado por un elemento vertical de  
soporte 21. En una primera forma de realización el eje 27 es un árbol  
hueco, una parte del eje 25 se proyecta dentro del eje 27 y queda  
sustentada en su interior, en disposición giratoria. En una segunda  
10 forma, el eje 25 va unido fijamente al extremo del eje 27.

Tras pasar en conexión eléctrica con el conductor 23,  
la provisión de lámina metálica 15 penetra en un baño acuoso 29, una  
dispersión del aglutinante de pintura descrito más arriba y a con-  
tinuación, agua, y compuesto amino. El baño 29 queda contenido en  
15 un tanque de revestimiento 31 que sirve como cátodo con conexión a  
tierra de una célula de depósito eléctrico. El tanque 31 está en con-  
tacto eléctrico con el conductor 33, que a su vez se halla en con-  
tacto eléctrico con una fuente de potencial eléctrico de corriente  
continua 35. Asimismo, en contacto eléctrico con la fuente de poten-  
20 cial 35 existe un conductor 37 que, por su parte, se halla en con-  
tacto eléctrico con el eje metálico 25 a través de un conmutador  
39 y un conductor 41. Así, se establece un circuito eléctrico que  
comprende: la provisión de lámina metálica 15, el contacto 23, el  
baño 29, el tanque puesto a tierra 31, el conductor 33, la fuente  
25 de energía 35, el conductor 37, el conmutador 39, el conductor 41  
y el eje 25.

Se mantiene una diferencia de potencial eléctrico entre  
la provisión de lámina metálica 15 y el tanque 31 que sobrepasa a  
la tensión umbral de depósito de la resina empleada. Tal como aquí  
30 se utiliza, el término "tensión de umbral de depósito" o "tensión

345360



1 de umbral" se refiere al voltaje mínimo al cual se inicia el depó-  
sito de una película eléctricamente resistente de la resina dada.  
Esta variará algo según la resina empleada y/o la composición del  
5 compuesto resina-amino que comprenda la dispersión. Esta tensión mí-  
nima será ordinariamente superior a unos 5 voltios e inferior a unos  
20 voltios. No obstante, por lo que se refiere a los tiempos de per-  
manencia práctica para la mayor parte de las operaciones industriales  
de revestimiento, se requerirá un voltaje superior a unos 50 voltios.  
10 Más comunmente, este voltaje estará comprendido entre aproximadamen-  
te 100 y aproximadamente 250 voltios. El límite superior de esta di-  
ferencia de potencial lo impone el potencial al cual se rompa la pe-  
lícula depositada si se mantiene a todo lo largo del período de per-  
manencia en el baño. Variará asimismo con la resina dada, pero or-  
dinariamente quedará por debajo de unos 500 voltios. En la forma  
15 estructural preferida, por lo menos la parte máxima de la película  
es eléctricamente irreversible bajo las condiciones del revestimien-  
to, es decir, por inversión de corriente.

La provisión de lámina metálica 15 emerge del baño 29  
llevando sobre sí un revestimiento continuo comprensivo de resina,  
20 de grueso sensiblemente uniforme. La película depositada eléctrica-  
mente se somete de preferencia a energía radiante productora de po-  
limerización inmediatamente después de su formación, es decir, an-  
tes de que se efectúe una deshidratación post-depósito importante.  
La polimerización se efectuará ordinariamente dentro de un tiempo  
25 comprendido entre algunos segundos y algunos minutos después de que  
la pieza en tratamiento abandone el baño, de preferencia menos de  
un minuto después.

Una vez que la provisión de lámina metálica revestida  
15 abandona el baño de revestimiento 29, pasa bajo el cilindro lo-  
co 43, una forma de realización del cual aparece con mayor detalle  
30



# 345360

1 en la figura 6. El cilindro loco 43 va montado giratoriamente median-  
te los cojinetes 45 y 47 dentro y sobre el soporte 49 del cilindro  
loco, El cilindro loco 43 es una estructura a modo de carrete con-  
sistente en un eje central 43-1 que se proyecta a través de unos co-  
5 jinetes 45 y 47 y gira sobre los mismos, un elemento tubular de so-  
porte 43-2 fijamente unido al eje 43-1 y por el cual pasa 43-1, unos  
elementos circulares de soporte 43-3 y 43-4 fijamente unidos al ele-  
mento de soporte 43-2 por sus extremos opuestos, sobre los que mon-  
tan los bordes de la lámina metálica 15 según la misma va siendo so-  
10 metida a tracción sobre el cilindro loco 43 haciendo que gire el ci-  
lindro loco. El contacto de la lámina metálica 15 con los elementos  
de soporte 43-3 y 43-4 deberá ser mínimo, ya que el revestimiento  
de la lámina metálica 15 no estará aún curado en esta fase y se es-  
tropearía fácilmente. Por tanto, estos elementos de soporte habrán  
15 de ser lo más estrechos que sea posible y adoptarán la forma de su-  
perficies en declive, con lo que se reducirá el contacto con la pro-  
visión de lámina metálica esencialmente a un contacto lineal en sus  
bordes. El cilindro loco 43 es no conductor y aísla la lámina metá-  
lica 15 de tierra.

20 Después de pasar sobre el cilindro loco 43, la lámina me-  
tálica revestida 15 pasa entre un par de unidades de emisión de elec-  
tronos situadas dentro de la caja 51 que efectúan la polimerización  
del revestimiento electrodepositado sobre la lámina metálica 15. Un  
dispositivo de emisión electrónica adecuado a este fin y representa-  
25 tivo de las unidades de emisión de electrones dentro de la caja 51,  
aparece ilustrado en las figuras 2-5 inclusive y se describe en deta-  
lle en relación con la descripción de dichas figuras.

30 Después de pasar entre las citadas unidades de emisión de  
electrones, la lámina metálica 15, provista de su revestimiento poli-  
merizado en estado exento de viscosidad, se arrolla en torno al carre-

345360



1 te de toma 61. El carrete 61 está constituido en un material no con-  
ductor que aísla de tierra la lámina metálica 15. El carrete 61 va  
5 montado giratoriamente sobre un soporte de carrete, 63. Dicho carrete  
61 posee un eje central 61-1 que se halla conectado operativamen-  
te a un motor eléctrico 65. Este motor 65 está en conexión eléctrica  
con la fuente de energía 35 a través del conductor 67, el conmutador  
69 y el conductor 71. El motor 65 está asimismo en conexión eléctrica  
ca con tierra.

10 Cuando se recoge la cantidad deseada de lámina metálica  
revestida, en el carrete 61, se cierra el paso de energía a todos los  
circuitos, se corta la lámina metálica 15 entre la caja 51 y el ca-  
rrete 61, se desmonta el carrete 61 del soporte de carrete 63, se  
instala un nuevo carrete de recogida en el soporte de carrete 63,  
se fija la banda metálica 15 en el nuevo carrete y se inicia el pro-  
15 ceso nuevamente.

Aun cuando sólo se han representado en la figura 1 dos  
unidades de emisión de electrones, debe quedar entendido por los ex-  
pertos que la velocidad a la que se mueve la banda de lámina metálica  
a través de la zona de polimerización puede aumentarse aumentando  
20 el número de unidades de emisión electrónica empleadas para la po-  
limerización del revestimiento. Igualmente, puede aumentarse la lon-  
gitud del baño de revestimiento para permitir una mayor velocidad  
lineal a lo largo del mismo.

25 Las unidades de emisión de electrones dentro de la caja  
51 están en conexión eléctrica con tierra, a través del conductor  
55, y con la fuente de energía 35 a través del conductor 53, el con-  
mutador 55, y el conductor 57, como describiremos a continuación con  
mayor detalle.

30 Con referencia, a continuación, a la figura 2, diremos  
que se ha representado en ella una vista cortada del extremo inferior

345360

22



1 de un tubo acelerador de electrones 100, que comprende una caja  
principal 101 contentiva de una unidad catódica 103. La unidad ca-  
tódica 103 comprende una caja catódica 105 que presenta una abertura  
5 alargada 107 que se extiende a lo largo de una parte máxima de su  
lado inferior. Situado dentro de la caja 105, hay un par de barras  
ómnibus 109 y 111 que mantienen entre sí en comunicación eléctrica  
recíproca una pluralidad de filamentos de tungsteno 113, que sirven  
10 de cátodos. La abertura 107 es de un tamaño y una configuración ta-  
les que puede dirigir un plano de electrones emitidos por los fila-  
mentos 113 a la zona de ventana. En las formas de realización en que  
se emplea un rayo explorado, puede utilizarse un campo magnético cam-  
biante para dirigir el rayo de electrones a fin de conseguir la dis-  
tribución deseada de electrones en la superficie de la ventana. En  
conexión eléctrica con las barras ómnibus 109 y 111, respectivamente,  
15 se hallan los conductores 115 y 117, cada uno de los cuales, en fun-  
cionamiento, queda en conexión eléctrica con el terminal negativo  
de una fuente de energía eléctrica de corriente continua, es decir,  
la fuente de energía 35 a través del conductor 53, el conmutador  
55 y el conductor 57, tal como se ha representado en la figura 1 y  
20 descrito con referencia a la misma. Los conductores 115 y 117 se  
hallan aislados de la caja 101 y de la caja 105. La energía que se  
hace pasar a los conductores negativos 115 y 117 se regula por dis-  
positivos de control eléctrico ordinarios, no representados, con lo  
que se mantiene una ligera diferencia de potencial eléctrico, por  
25 ejemplo 5 voltios, entre los conductores negativos 115 y 117 para  
establecer una corriente eléctrica por los filamentos 113.

Un conductor 119 proporciona el conductor positivo y se  
halla en conexión eléctrica con la caja 101 y con tierra, es decir,  
a través del conductor 55 de la figura 1.

30 Fijada al extremo inferior de la caja 101 por medios

345360

22



1 adecuados de sujeción, por ejemplo pernos, grapas, tornillos, etc.,  
existe un eliminador de calor y rejilla de soporte de ventana 121.  
La rejilla 121 aparece con mayor detalle en la figura 4. En esta  
5 realización, la rejilla 121 es de cobre o aluminio o de una aleación  
de ambos y presenta una abertura 123, situada en el centro y que se  
extiende longitudinalmente. Una pluralidad de elementos transver-  
sales 125 se encuentran asentados en ranuras 127 y se extienden trans-  
versalmente respecto a la abertura 123. La rejilla 121 lleva también  
una pluralidad de orificios roscados 129 para su ensambladura con la  
10 caja 101 y la unidad de sustentación de la ventana, 151, que se des-  
cribirá después. La rejilla 121 tiene una muesca periférica 131 con-  
formada para recibir un conducto 133 destinado a aportar un fluido  
trocador de calor, agua, poniéndolo en relación de trueque térmico  
con la rejilla 121. Situada bajo la rejilla 121 se halla la placa  
15 que forma la ventana, 141, representada en la figura 3. La placa  
141 es una lámina metálica delgada que puede ser de aluminio; una  
aleación de aluminio que contenga cantidades menores de litio, tita-  
nio, berilio, magnesio y/o torio; acero inoxidable, etc. La placa  
constitutiva de la ventana, 141, aparece en las figuras 2 y 3 con  
20 grueso ampliado para facilitar su localización e identificación en  
los dibujos. Queda colocada de manera que cubre por completo la  
abertura 123 de la rejilla 121 y se extiende a cada lado de la aber-  
tura 123 en una distancia suficiente para fijarse a la rejilla 121  
mediante la unidad de sustentación de ventana, 151. La lámina que  
25 constituye la ventana, 141, está en conexión eléctrica con la caja  
101 y sirve como ánodo.

La unidad de sustentación de la ventana, 151, que apa-  
rece en mayor detalle en la figura 5, está provista de una abertura  
central 153 de dimensiones y configuración esencialmente iguales  
30 que las de la abertura 123 y lleva una pluralidad de orificios ros-



345360

22

1 cados 155. La abertura 153 sirve de bastidor a la ventana propiamente dicha. Los orificios roscados 155 proporcionan el medio de fijar la unidad sustentadora de la ventana, 151, a la rejilla 121, con lo que se sujeta la placa constitutiva de la ventana, 141, a la rejilla

5 121. La unidad de sustentación de la ventana, 151, la placa 141 que constituye la ventana, la rejilla 121 y la caja 101, se fijan entre sí como antes queda dicho, utilizando, si es necesario, empaquetaduras, anillos de hermeticidad, etc. adecuados, no representados, a fin de formar un cierre hermético, al vacío, en el extremo inferior de

10 la caja 101. También se ha representado en la figura 2 una parte de la banda de lámina metálica 15 de la figura 1 pasando a través de un haz de electrones procedente del acelerador arriba descrito y un haz similar procedente de un acelerador similar situado por debajo de la pieza que se está trabajando.

15 Los electrones que efectúan la polimerización se establecen acelerando electrones en un tubo evacuado, esto es, el tubo 100, y permitiendo que los electrones surjan del tubo por una ventana de electrones apropiada tal como la indicada placa 141 constitutiva de ventana, pasando al revestimiento que se trata de polimerizar.

20 Para disponer la cobertura de la zona, puede hacerse surgir los electrones del tubo en forma de plano o lámina, y el objeto que se trata de irradiar puede moverse a través del plano de electrones. La unidad de emisión de electrones arriba descrita es meramente representativa de un número de tales dispositivos apropiados a tal fin. Véase, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. n.º

25 2.602.751 y 2.680.814.

30 La caja principal 101, la placa 141 que forma la ventana 141, la reja de soporte de la ventana, 121, y la unidad 151 de sustentación de la ventana, con empaquetaduras de junta adecuadas, dispositivos apropiados de fijación, etc., comprenden y definen una cá-



345360

1      mara de emisión esencialmente hermética a los gases, que se evacúa  
prácticamente de gas por un conducto y un dispositivo de bombeo no  
representados, por ejemplo a una presión de aire tan baja como  $10^{-5}$   
5      mm. Hg. La placa 141 constitutiva de ventana electrónica, a cuyo tra-  
vés surgen los electrones de alta energía del tubo de aceleración,  
será lo más delgada posible, por ejemplo de 0,001 pulgada (0,0254 mm)  
a fin de que los electrones puedan pasar a su través con una pérdida  
mínima de energía. Por otra parte, la placa 141 constitutiva de la  
10     ventana ha de ofrecer una resistencia mecánica suficiente para resis-  
tir una diferencia de presión de aproximadamente una atmósfera ya  
que el interior quedará expuesto a la cámara de emisión evacuada y  
el exterior, ordinariamente, se hallará expuesto a la presión atmos-  
férica.

15             Si bien la forma estructural de la invención que se ha  
ilustrado se refiere a piezas a revestir en forma de material en lá-  
mina, debe quedar entendido que la pieza a tratar puede ser una se-  
rie de objetos individuales que pasen por el baño de revestimiento,  
suspendidos de un transportador superior. En tal forma estructural,  
las posiciones de las unidades de aceleración de electrones se modi-  
20     ficarán según la forma y tamaño de la pieza, por ejemplo, por des-  
plazamiento lateral a partir del recorrido de la pieza a tratar, re-  
cien pintada y sustentada por el transportador. Debe quedar entendido  
asimismo que en los casos en que la pieza esté constituida por mate-  
rial laminar, los medios para alimentar, trasladar, cargar y recoger  
25     el material en lámina o banda pueden modificarse en una diversidad  
de formas sin dejar de cumplir las funciones de los medios correspon-  
dientes que se han ilustrado.

30             Con referencia ahora más específicamente al material de  
revestimiento, hemos de señalar que el "pintar" mediante depósito  
inducido eléctricamente queda entendido que significa aquí la inclu-

345360

22



1 sión del depósito de pigmento finamente dividido y/o polvo rellena-  
dor en el aglutinante, es decir, la mezcla de resina ionizable y de  
monómero de vinilo, el depósito de aglutinante sin pigmento y/o pol-  
vo rellenedor o con muy poca cantidad de los mismos, pero suscepti-  
5 ble de teñir si se desea, y el depósito de otras composiciones de  
revestimiento de superficies, reducibles por agua contentivas del  
aglutinante, que pueden considerarse en líneas generales análogas  
a las bases de esmaltes, barnices o lacas, y el material de reves-  
timiento para tal depósito se denomina aquí una "pintura". Así pues,  
10 el aglutinante que se convierte en una película resistente al agua  
mediante el depósito eléctrico y finalmente en una película durade-  
ra, resistente a condiciones de servicio ordinario por una polimeri-  
zación iniciada por electrones, puede ser todo o virtualmente todo  
cuanto ha de depositarse para formar la película, o puede ser un  
15 vehículo para el material rellenedor pigmentario y/o mineral y/u  
otras resinas sobre las que ejercerá la deseada acción para deposi-  
tar la película.

Funcionalmente, las resinas silicona-modificadas de esta  
invención difieren de las resinas aglutinantes hasta hoy conocidas  
20 por ser tanto electro-depositables con monómeros de vinilo a partir  
de una dispersión acuosa correspondiente y polimerizables con tales  
monómeros de vinilo mediante electrones de energía relativamente ba-  
ja, por ejemplo de 50.000 a 500.000 electrón-voltios - , cuando se  
extiende dicha película.

25 Con referencia ahora específicamente al baño 29, diremos  
que la dispersión acuosa contendrá entre aproximadamente 0,5 y apro-  
ximadamente 40 por ciento en peso del material aglutinante dispersado,  
ventajosamente de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 por ciento.  
El compuesto amino soluble en agua empleado como ayuda para la dis-  
30 persión está presente algo en exceso de la cantidad necesaria para



345360

1       efectuar la íntima dispersión de la resina y para impartir a la mis-  
ma un comportamiento de polielectrólito aniónico. La cantidad óptima  
de compuesto amino que ha de emplearse variará según el grado de aci-  
dez de la resina. Si el valor pH-resultante es suficientemente alto,  
5       el baño absorberá  $\text{CO}_2$  de la atmósfera a menos de que se emplee una at-  
mósfera regulada. La concentración del amino-compuesto o compuestos  
afectará asimismo a la resistencia eléctrica del baño y se considera  
excesiva cuando la resistencia del baño desciende sensiblemente por  
debajo de aproximadamente 500 ohmios-cm. La proporción de amina uti-  
10       lizada es mayor de la cantidad mínima necesaria para conferir un com-  
portamiento de polielectrólito aniónico a la resina aglutinante par-  
ticular o mezcla resinosa del baño. Se han revelado apropiadas con-  
centraciones de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5,3 veces tal  
mínimo. La resistencia específica del baño será ventajosamente de  
15       entre unos 700 y unos 1000 ohmios-cm. El resultado de una superior  
resistencia de baño será un revestimiento más delgado con una dife-  
rencia dada de potencial, y viceversa. Puede utilizarse un baño de  
un pH de 5 aproximadamente, hasta de aproximadamente 10. Resultará  
ventajoso que dicho valor pH sea de entre aproximadamente 6,5 y apro-  
20       ximadamente 8,5; de preferencia, de entre aproximadamente 7,0 y al-  
rededor de 7,5.

La viscosidad del baño se mantiene ventajosamente por  
debajo de aproximadamente 30 veces la viscosidad del agua. Las tem-  
peraturas del baño entre los límites de aproximadamente 15 y aproxi-  
25       madamente 50°C facilitan el mantenimiento de la estabilidad del mis-  
mo e inhiben la polimerización intra-baño.

El término "compuesto amino soluble en agua" como aquí  
se emplea comprende el amoniaco y las aminas solubles en agua. El  
amoniaco es menos ventajoso en este procedimiento para neutralizar  
30       parcialmente la resina o mezcla resinosa ácidas, ya que es altamente



# 345360

1 volátil a temperaturas operatorias y pequeñas adiciones del mismo  
pueden ocasionar cambios relativamente grandes en el valor pH del  
baño. Las aminas utilizadas son aminas solubles en agua a 20°C hasta  
5 un grado de por lo menos un 1 % aproximadamente sobre base de peso  
de la solución, y comprenden hidroxi-aminas, poliaminas y monoaminas  
tales como: monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil-  
etanolamina, N-amino-etiletanolamina, N-metil-dietanolamina, monoiso-  
propanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, "poli-glicol-  
aminas" tales como  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ , hidroxilamina, butanolamina,  
10 hexanolamina, metildietanolamina, octanolamina, y productos de reac-  
ción con óxido de alquileo de mono- y poliaminas tal como el produc-  
to reaccional de etileno-diamina con óxido de etileno o con óxido de  
propileno, lauril-amina con óxido de etileno, etc., etileno-diamina,  
dielileno triamina, trietileno-tetramina, hexametileno-tetramina,  
15 tetraetileno-pentamina, propileno-diamina, 1,3 diaminopropano, imino-  
bis-propil-amina, y similares; y mono-, di- y tri- alquilo inferior  
( $\text{C}_1\text{-C}_8$ ) aminas, tales como mono-, di- y tri-etil-amina.

Para aportar un suplemento a la resina de ácido carboxí-  
lico del baño en el transcurso de las operaciones, se añade composi-  
20 ción de aglutinante concentrado adicional, continua o interrumpidamen-  
te. Este concentrado, potestativamente, contendrá pigmento. Para la  
mayor facilidad de la dispersión, el concentrado presentará ventajo-  
samente la forma de una dispersión acuosa concentrada contentiva,  
sobre una base exenta de pigmento y de "filler" o rellenador, alre-  
25 dedor de un 50-95 por ciento en peso de resina de ácido policarboxí-  
lico (recta o extendida) y aproximadamente 1-10 por ciento en peso de  
compuesto amino soluble en agua sobre la base del peso de la resina  
de ácido policarboxílico, y el resto agua.

Los términos "radiación", "radiación ionizante" y "ener-  
30 gía radiante" tal como aquí se emplea significan radiación de una



345360

1 energía media de, o equivalente a 50.000 electrón-voltios. El método  
preferido de curado de películas de estos aglutinantes de pintura  
sobre los sustratos a los que se hayan aplicado es el de someter ta-  
5 les películas a un haz de electrones que efectúen la polimerización,  
que en su fuente de emisión, esto es, al emerger de la ventana de  
electrones, se halle dentro de los límites de unos 100.000 a unos  
450.000, de preferencia de unos 200.000 a unos 350.000 electrón-vol-  
tios, o sea equivalente a tales números.

Variando el espacio entre la fuente de electrones y la pe-  
10 lícula en relación con el potencial del haz, la diferencia en los  
grados de polimerización sobre profundidad puede reducirse a un míni-  
mo. Dentro de los citados límites de potenciales, se prefiere man-  
tener un voltaje mínimo de unos 25.000 voltios por pulgada (2,54 cm.)  
de separación entre el medio de emisión y la película que se trata  
15 de fraguar. Conforme a este procedimiento, la distancia entre el me-  
dio emisor y la película depositada sobre la pieza tratada puede va-  
riar desde unos 2 pies (60,10 cm.) hasta el mínimo espacio compatible  
con los contornos de la pieza. Ordinariamente, unos límites de en-  
tre unas 2 y unas 18 pulgadas (entre unos 5,08 y unos 45,72 centíme-  
20 tros) serán totalmente eficientes. La correlación de la distancia  
espacial con el potencial de emisión se va haciendo más importante  
con un aumento en la distancia espacial o en el grueso de la pelí-  
cula. Cuando se trata de los espacios menores, pueden emplearse con  
éxito voltajes de la zona más baja entre los límites citados. Los  
25 más altos voltajes que pueden permitirse en estos límites se hacen  
necesarios con las distancias mayores, para proporcionar la deseada  
uniformidad de los grados de polimerización con el grueso. Cuando se  
opera entre los límites de unos 200.000 a 300.000 electrón-voltios,  
se prefieren espaciamientos de unas 2 a unas 12 pulgadas (unos 5,08  
30 a unos 30,48 cm).



345360

1

Si bien la tolerancia a una excesiva exposición variará algo con la distinta composición de la película, el tiempo necesario para efectuar una polimerización sensiblemente completa de la película a su grueso máximo no deberá ser superior al de dos veces el tiempo requerido para polimerizar la parte de la película más fácilmente polimerizada. De preferencia, este tiempo es menos de 1,5 veces el período requerido para obtener la primera polimerización. La temperatura de la película ha de ser insuficiente para originar una evaporación importante de su componente más volátil, tanto antes como durante la polimerización. Manteniéndose dentro de estas limitaciones, se han revelado apropiadas dosificaciones de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 15, de preferencia 0,1 a 10 megarad./seg.

5

10

15

El término "Rad." tal como se emplea aquí significa la dosis de radiación que resulta de la absorción de 100 ergs de energía por gramo de absorbente, esto es, la película de revestimiento.

20

El término "monómero acrílico" tal como aquí se utiliza significa un ácido monocarboxílico alfa-beta-monó-insaturado o sus ésteres, e incluye, aunque sin limitación en modo alguno, ácido acrílico, ácidos alcacrílicos, por ejemplo ácido metacrílico, ésteres de alcohol monohídrico del ácido acrílico y de los ácidos alcacrílicos, por ejemplo metacrilato de glicidilo, 2-hidroxi-etil-metacrilato, etc.

25

El grado de acidez de las resinas sin grupos anhídridos apreciables pueden determinarse con KOH por el método standard ASTM 555-54. Si se encuentran presentes grupos anhídridos apreciables, podrá determinarse el grado de acidez refluendo una muestra de 1,5-2 gramos de la parte de la resina durante una hora con 50 ml. de KOH acuoso 0,5 N y 25 ml. de piridina y titrando después nuevamente con 0,5 N HCl de un punto extremo de fenolftaleína.

30

El peso eléctrico equivalente de una resina o mezcla re-

345360



1            sinosa dadas se define aquí como la cantidad de resina o de mezcla  
de resina que se deposite por Faraday de potencial de entrada de  
energía eléctrica bajo las condiciones operativas que a continuación  
se especifican. A tal fin, el valor de un Faraday en culombios se  
5            determina aquí como de 107,88 (peso atómico de la plata) + 0,001118  
(gramos de plata depositados por un culombio a partir de una solu-  
ción de nitrato de plata) o 96.493. Así, si 0,015 gramo de revesti-  
miento, cuya mitad de resina de ácido policarboxílico aglutinante  
es del 90 % en peso, y cuyo resto es compuesto amino utilizado para  
10           dispersarla en el baño, se transfiere y deposita sobre el ánodo por  
culombio de potencial de entrada, en el proceso, el peso eléctrico  
equivalente de la resina será de aproximadamente  $1303 \text{ ó } 0,015 \times 0,9$   
 $\times 107,88 + 0,001118$ .

15                            A modo de ilustración, diremos que el peso eléctrico  
equivalente de una resina o mezcla de resinas de ácido policarboxílico  
co particular puede hallarse simple y adecuadamente bajo condicio-  
nes de un proceso típicas siguiendo la siguiente norma: se estable-  
ce un concentrado de resina de ácido policarboxílico a 65,56°C  
(150°F) mezclando perfectamente 50 gramos de resina de ácido poli-  
20           carboxílico, 8 gramos de agua destilada y diisopropanol-amina en  
una cantidad suficiente para producir un pH de dispersión de resina  
de 7,8 o ligeramente inferior después de haber sido reducido el con-  
centrado al 5 % en peso de concentración de resina con agua destila-  
da adicional. Se diluye a continuación el concentrado hasta un li-  
25           tro con agua destilada adicional para dar un 5 % de concentración de  
resina en la dispersión resultante. (Si se ha utilizado una ligera  
insuficiencia de la amina, y el pH de dispersión es inferior a 7,8,  
se hace pasar el pH a 7,8 con amina de diisopropanol adicional.)  
Se vierte la dispersión en un tanque metálico, cuyas paredes latera-  
30           les más anchas son sensiblemente paralelas a 2,54 cm. hacia fuera,



# 345360



1967

1

EJEMPLO 1

Se prepara una resina de ácido policarboxílico, de tipo poliéster, silicona-modificada, con los siguientes componentes:

	<u>Moles</u>	<u>Gramos</u>	<u>Ml</u>
5	Anhídrido maleico	0,63	
	Anhídrido tetrahidroftálico	1,61	
	Glicol de neopentilo	2,48	
	Polisiloxano (25 % en peso)	175,0	
	Xileno		70
10	Hidroquinona	0,2827	

El polisiloxano empleado es un polisiloxano hidroxifuncional, cíclico, disponible en el mercado (Dow Corning Z-6018), que posee las siguientes propiedades:

	Contenido hidroxilo, Dean Stark	
15	% condensable	5,5
	% libre	0,5
	Peso molecular medio	1600
	Peso combinación	400
	Índice refractivo	1,531 a 1,539
20	Punto reblandecimiento, Durran's	
	Método mercurio, grados F.	200 (93,33°C)
	<u>Con un 60 % de sólidos en xileno</u>	
	Gravedad específica a 77°F ( °C)	1,075
	Viscosidad a 77°F, centipoises	33
25	Gardner-Holdt	A-1

Se añaden el glicol, el polisiloxano y el xileno a un matraz de litro de cuatro cuellos, que se calienta a una temperatura de aproximadamente 160 a aproximadamente 165°C durante unas 2 horas, al tiempo que se agita y bajo una atmósfera de nitrógeno. Se enfría la mezcla reaccional hasta de aproximadamente 125 a aproximadamente

30

345360



1 130°C; se añaden el anhídrido maleico, el anhídrido tetrahidrofáltico y la hidroquinona y se eleva lentamente la temperatura hasta de aproximadamente 190 a aproximadamente 200°C, que se mantiene durante aproximadamente 3,5 horas y a un grado de acidez de aproximadamente 47,7.

5 Se detiene el calentamiento, se descarga el xileno y se enfría la mezcla hasta aproximadamente 80°C. Se añaden unos 45,0 gramos de estireno y unos 45,0 gramos de metil-metacrilato. Se determina el grado ácido de esta solución aglutinante en aproximadamente 43,4. Esta solución aglutinante se denominará aquí, en adelante, Aglutinante A.

10 Se prepara una base molida con los siguientes componentes:

Dióxido de titanio	90 gramos
Aglutinante A	50,8 "
Estireno	7,0 "
Metilmetacrilato	7,0 "

15 Se coloca esta mezcla en un triturador de bolas y se muele durante aproximadamente 38 horas. Esta base molida se denominará aquí, en adelante, Base molida 1.

Se prepara una dispersión de monómero de resina con los siguientes componentes:

Base molida 1	13,8 gramos
Aglutinante A	66,2 "
Diisopropanolamina	7,3 "
Agua destilada	312,7 "

25 Se mezclan la amina y el agua en una mezcladora de alta velocidad. Se mezclan previamente la base molida y el aglutinante y a continuación se vierten en el vórtice de la mezcla acuosa de amina y agua. Se mezcla el resultado durante 10 minutos. Se detiene la mezcla durante 5 minutos y se continúa después durante otros 5 minutos. Se detiene la mezcla durante 20 minutos y se continúa luego durante 5 minutos. Tras 5 minutos más, se remueve la dispersión con 400 gramos

30

345360



P. 1967

1 de agua destilada. La emulsión resultante tiene aproximadamente un 10 % en sólidos.

5 Se sitúa esta emulsión en un tanque que sirve como cátodo de una célula de electrodepósito. Se reviste la lámina de acero a tratar disponiendo una diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y la lámina de acero (ánodo) de unos 100 voltios durante aproximadamente 1 minuto.

10 Se extrae del baño la banda de acero en una atmósfera de nitrógeno y se polimeriza el revestimiento practicado sobre la misma, sensiblemente uniforme y continuo, hasta un estado exento de viscosidad haciendo pasar el panel revestido a través de un haz de electrones.

Las condiciones de irradiación empleadas fueron las siguientes:

	Voltaje	275 electrón-kilovoltios
	Corriente	15 miliamperios
15	Dosificación total	10 megaradios
	Pasadas por el haz	2
	Velocidad lineal	10 pies (3,05 m)/min.
	Atmósfera	nitrógeno
20	Distancia, ventana electrónica a material en tratamiento	7"

EJEMPLO 2

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que se aumentó la concentración de pigmento en el baño, en distintas operaciones, al 15, 20 y 25 por ciento en peso de sólidos en el baño.

EJEMPLO 3

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que el polisiloxano empleado en el Ejemplo 1 se sustituyó por una cantidad equivalente en reacción de un hidrolisato parcial metoxilado de silanos de monofenilo y fenilmetilo disponible en el comercio



1967

# 345360

1 (Dow Corning - Sylkyd 50), consistente esencialmente en dimetiltri-  
fenil-trimetoxitrisiloxano con las siguientes propiedades típicas:

	Promedio de peso molecular	470
	Peso combinación	155
5	Gravedad específica a 77°F ( 20)	1,105
	Viscosidad a 77°F, centistokes	13.

Los ejemplos que quedan expuestos son sólo para fines de  
ilustración y no han de considerarse como limitaciones en el alcance  
real del invento que queda expuesto en las siguientes reivindicaciones,  
10 las cuales forman parte de la presente memoria.

Así pues, la Patente de Invención que se solicita, deberá,  
en resumen, recaer sobre las siguientes

15

20

25

30

345360,11 NOV 1968



- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para revestir un ánodo por depósito inducido eléctricamente, caracterizado porque se sumerge en una composición de baño, esencialmente, en una dispersión acuosa de pintura contentiva como fracción predominante de su aglutinante de pintura - constitutivo de una película, una resina de ácido policarboxílico, comprensiva de silicona, que posee

- a) un peso molecular superior a 1.000 aproximadamente
- b) de unas 0,5 a unas 3,0 unidades de insaturación olefínica alfa-beta por 1.000 unidades de peso molecular,
- c) un grado de acidez de entre aproximadamente 30 y aproximadamente 300, y
- d) un peso eléctrico equivalente de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 20.000,

caracterizándose además dicho procedimiento por el hecho de que por lo menos un 10 por ciento en peso de la misma es un radical siloxano divalente, y de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 por ciento en peso, monómeros de vinilo, sobre la base del peso del aglutinante, - neutralizándose dicha resina de ácido policarboxílico en la mencionada dispersión acuosa con una cantidad suficiente de amino-compuesto soluble en agua para mantener dicha resina de ácido policarboxílico como polielectrólito aniónico, y siendo la concentración de dicho aglutinante en la indicada dispersión acuosa de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 35 por ciento en peso.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la concentración del mencionado aglutinante en la referida dispersión acuosa es de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 12 por ciento en peso.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que de un 20 aproximadamente a un 40 aproximadamente por ciento, en peso, de dicha resina, es un radical de siloxano divalente.



1

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 por ciento en peso de dicha resina es un radical siloxano divalente.

5

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la citada resina comprende el producto reaccional de una resina de poliéster que presenta insaturación olefínica alfa-beta y un siloxano.

10

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dichos monómeros de vinilo comprenden entre aproximadamente 7 y aproximadamente 14,5 por ciento en peso de dicho aglutinante.

15

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dichos monómeros de vinilo pertenecen al grupo consistente en estireno y metilmetacrilato y comprenden entre aproximadamente 9 y aproximadamente 14 por ciento en peso del citado aglutinante.

20

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR UN ANODO POR DEPOSITO INDUCIDO ELECTRICAMENTE".

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

25

Madrid, 22 de Septiembre 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

30

345360



1967

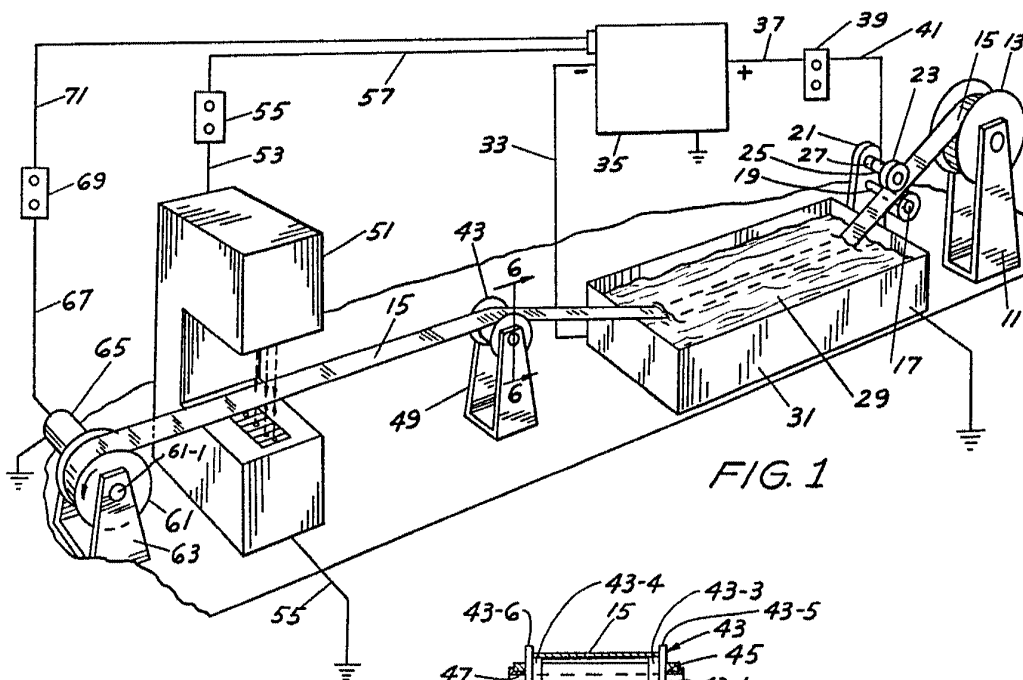


FIG. 1

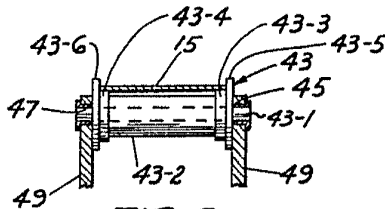


FIG. 6

ESCALA VARIABLE  
 MADRID, 22 DE Sept. DE 1967  
 BERNARDO UNGRÍA  
 P. P.

345360



1967

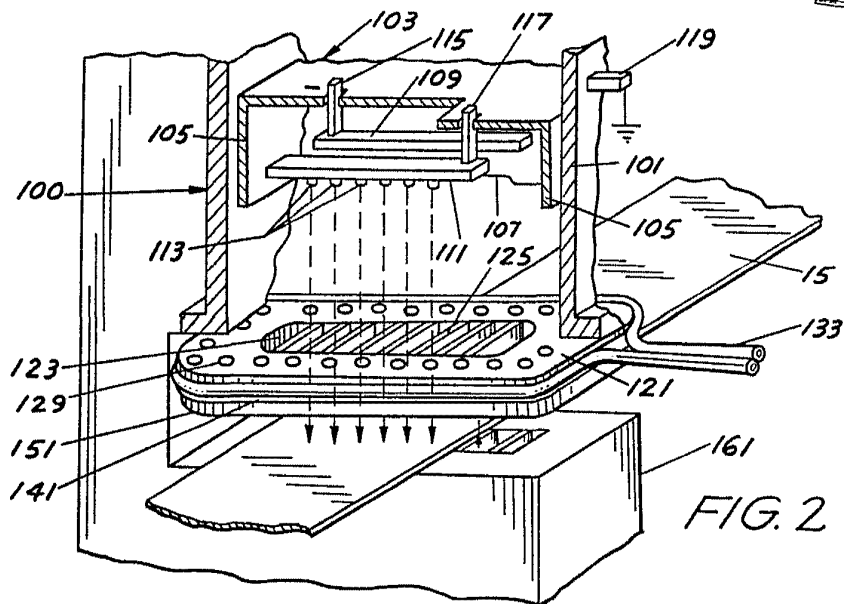


FIG. 2

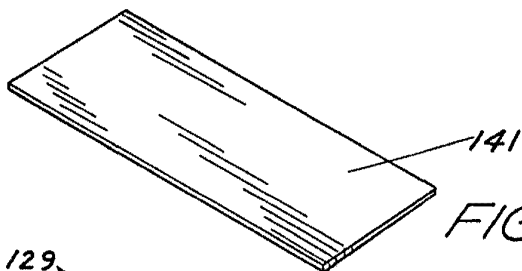


FIG. 3

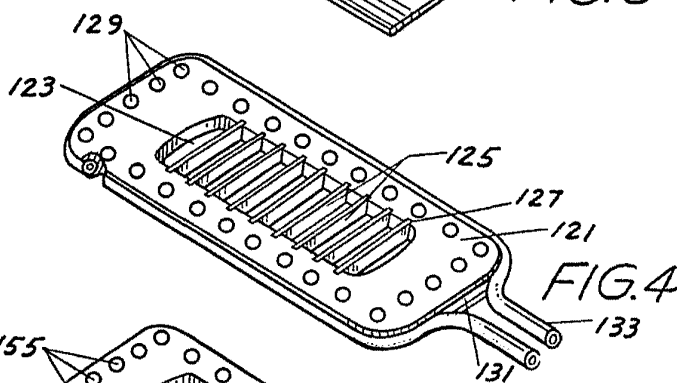


FIG. 4

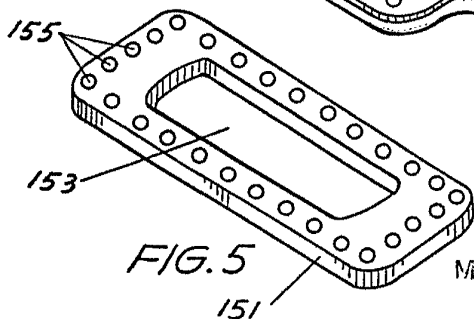


FIG. 5

ESCALA VARIABLE  
 MADRID, 22 DE Sept. DE 1967  
 BERNARDO UNGERIN  
 P. P.