

A1 437389 770701 B05D 2/46  
437.379

437389

8 FEB. 1977

CONCEDIDA

Int. Cl.: C03C//C23D; C05G

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE UNA  
PATENTE DE INVENCION

Por VEINTE AÑOS, a favor de FERRO CORPORATION  
con domicilio en, One Erieview Plaza, City of  
Cleveland, State of Ohio, United States of  
America, por:

"POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION  
ELECTROSTATICA"

5. La presente invención se refiere a la deposición de polvos cerámicos, tal como en el esmalado de porcelana; en la que partículas vítreas o frita se deposita sobre un substrato y luego se funde por calor para formar una capa cerámica.

Más particularmente, la invención se refiere a la deposición electrostática de dicho polvo cerámico, mientras se mantiene en un estado seco.

10. Durante muchos años, la frita cerámica se ha aplicado a un substrato, o pieza a trabajar, a partir de una suspensión acuosa.

BAD ORIGINAL

14. En la práctica, la frita vítrea se ha molido en húmedo en la presencia de varios aditivos, designados primariamente para modificar el comportamiento reológico de la suspensión.
15. El control de la reología de los baños de esmalte de porcelana puede ser uno de los problemas más difíciles a resolver en la fabricación de productos cerámicos revestidos aceptables.
- Además en un proceso húmedo, el utensilio se debe secar en una operación separada para eliminar el agua, antes de la cocción.
20. Se ha utilizado la aplicación electrostática de suspensiones o de baños de esmalte de porcelana húmedos. Este proceso se desarrolla aplicando una carga electrostática a las gotículas de la suspensión. Una nube de gotículas cargadas se extiende hacia el utensilio puesto a tierra, al cuál son atraídas dichas gotículas por fenómenos electrostáticos y en él se depositan.
25. La carga de las gotículas se disipa inmediatamente cuando éstas chocan con el utensilio y solamente el carácter reológico del baño es lo que origina que las gotículas permanezcan en su lugar como una película sobre el utensilio. En consecuencia, todavía se tienen en esta forma de deposición electrostática muchos de los problemas de la aplicación húmeda de baños cerámicos.
30. Por consiguiente, sería atrayente una deposición en seco del polvo cerámico a fin de eliminar los problemas reológicos, el molido en húmedo y otras etapas del proceso por vía húmeda concomitantes, tales como el secado por separado. Aunque se ha sugerido la utilización de cargas
- 35
- 40.

- electrostáticas para la aplicación de polvos plásticos, completamente orgánicos, a los substratos, no se ha probado que esta técnica sea fácilmente transferible a las partículas con base vítrea, debido a -
45. las diferencias con las características eléctricas - de los respectivos polvos implicados. Mientras los - polvos plásticos, completamente orgánicos, son buenos aisladores eléctricos, los polvos cerámicos tiene una resistividad eléctrica considerablemente más baja. -
50. Por otra parte, no existe ningún problema particular con la adherencia de las partículas termoplásticas, - completamente orgánicas, a un substrato. Los substratos revestidos con partículas plásticas se pueden manipular fácilmente y transportarse mecánicamente a un
55. horno sin formación de capas no adherentes u otras - pérdidas de partículas plásticas.

- Por consiguiente, la diferencia principal para la deposición satisfactoria de un polvo cerámico sobre un substrato, en contraste con la deposición electrostática de unas partículas plásticas completamente orgánicas, radica en conseguir una satisfactoria -
60. adherencia del polvo cerámico depositado al substrato hasta que se pueda realizar la cocción. En el caso de deposición electrostática, este problema adopta la forma de conseguir la retención de una carga eléctrica -
65. en el polvo, durante un tiempo suficientemente largo, de modo que el polvo permanezca sobre el substrato revestido, hasta que el substrato se pueda manipular o procesar, de otro modo, a través de una operación de -
70. cocción.

Las partículas vítreas tienen, inherentemente, una baja resistividad eléctrica. Una carga eléctrica -

75. se separa fácilmente de dichas partículas. Parece ser evidente, que cualquier carga que se pueda retener temporalmente en una partícula cerámica, lo hace principalmente en la superficie de la partícula, lo que no está en contradicción con el principio de Faraday. Las pérdidas de carga se hacen más patentes por cualquier unidad presente en el aire ambiental. La situación se hace inadmisibles en condiciones de elevada humedad relativa, por ejemplo, para una unidad relativa del 60% y superior. Cuando se incrementa la unidad relativa, se cree que la mayor parte del álcali en el vidrio, tal como los iones de sodio, se lixivian del vidrio, por la humedad, a la superficie de las partículas de polvo. Puesto que los iones alcalinos, son móviles disminuye la resistividad eléctrica de la superficie.

80. Anteriormente, los substratos electrostáticamente revestidos con polvo cerámico se podrían mover solamente teniendo un gran cuidado, para que el polvo no se desprendiera parcial o totalmente y se separara del substrato. Una técnica recomendada para superar este problema ha sido moler el polvo cerámico hasta un tamaño muy fino. La exposición razonada era que la adherencia mecánica de los polvos a un substrato es proporcional al radio de la partícula, mientras que las fuerzas de separación electrostática son proporcionales al cuadrado del radio. Por consiguiente, se sostuvo que las partículas muy finas se adherirían mejor. Sin embargo, esta técnica no ha sido completamente satisfactoria, debido, por ejemplo, a la dificultad de conseguir el grado de finura por molido que se estime necesario. Las sacudidas o vibraciones más ligeras pueden dar lugar a la pérdida de algunos polvos, de modo que sería inútil el ulterior proceso de cocción de la pieza a trabajar. Además de

85.

90.

95.

100.

105.

110. mejorar la retención de una carga electrostática en el polvo cerámico, después de la deposición sobre un sustrato, un revestimiento de una resistividad eléctrica relativamente alta en el polvo cerámico, también permite la utilización de una cantidad más pequeña de dicho revestimiento, con el consiguiente ahorro económico.

115. En un problema relacionado, se utilizan polvos cerámicos blancos conteniendo titanio (óxido de titanio) en el revestimiento de artículos sanitarios metálicos, en cuyo caso el color blanco limpio es eufemísticamente agradable, si no necesario, para el presunto comprador de dichos artículos. Ejemplos de tales dispositivos sanitarios incluyen las bañeras lavabos y otros elementos blancos como frigoríficos y utensilios de cocina.

120. La fritta revestida de silicona fué previamente descartada para esta aplicación, porque la silicona afecta adversamente a las propiedades inherentes de un esmalte cerámico de titanio blanco opaco. Normalmente, se produce una disminución de la reflectancia, un incremento del color azulado y un aumento en la incidencia de una estructura con abundantes burbujas que afecta perjudicialmente al aspecto de la superficie.

125. La presente invención proporciona un polvo cerámico revestido, adaptado para ser electrostáticamente depositado sobre un sustrato, que está constituido por un polvo cerámico que tiene en su composición un organopolisiloxano que se cura a una forma sólida.

130. La invención también incluye un revestimiento de un polvo cerámico, antes de su deposición electrostática con un organopolisiloxano curable líquido y polimeri-

zación del polisiloxano en el polvo para una forma sólida.

145. En una forma, el organopolisiloxano curable líquido tiene la fórmula :



150. en la que R representa sustituyentes monovalentes que pueden ser los mismos o diferentes y que se seleccionan de entre un grupo constituido por hidrógeno, alquilo o cicloalquilo de hasta seis átomos de carbono, alquenilo o cicloalqueno de hasta seis átomos de carbono, alcoxilo de hasta cuatro átomos de carbono y arilo o aralquilo de hasta 10 átomos de carbono. R<sub>1</sub> es R o hidroxilo y n es un número entero suficientemente bajo para proporcionar un estado líquido a las temperaturas del ambiente es decir, comprendidas dentro de un margen aproximado de 65°F a 85°F.

155. El polisiloxano líquido, curable, recubre el polvo cerámico y luego se cura a una forma sólida. La polimerización se puede realizar a la temperatura de la sala de la experiencia o a temperaturas elevadas, o con un catalizador, o con una combinación de elevadas temperaturas y catalizador. Se utiliza bastante polisiloxano para que, después del curado a una forma sólida, el polvo cerámico contenga de 0,02% a 2% aproximadamente en peso, de polisiloxano.

160. En la práctica preferente, el polisiloxano se monosustituye dejando un número importante de sustituyentes R como hidrógeno.

170.

Durante la polimerización o curado, el polisiloxano reacciona a través de los enlaces de hidrógeno con las superficies del polvo cerámico y liga químicamente liga el polisiloxano curado a las partículas del polvo, al mismo tiempo que se libera hidrógeno como gas.

175.

A continuación, el polvo cerámico revestido de polisiloxano se puede depositar electrostáticamente, por medios normales, sobre un sustrato. La carga electrostática se retiene, debido a una elevada resistividad eléctrica sobre el polvo cerámico de  $10^{12}$  ohm-cm, como valor mínimo. El sustrato necesita no manipularse posteriormente sin el debido cuidado, pudiéndose tratar convencionalmente por cocción para fundir el polvo cerámico en una capa cerámica.

180.

En una forma práctica de la presente invención, un polvo cerámico se recubre con un organosiloxano líquido curable después de lo cual, el polisiloxano se polimeriza en el polvo para una forma sólida. El polvo cerámico revestido o frita se deposita, luego, electrostáticamente sobre un sustrato de una pieza a trabajar, tal como un utensilio metálico convencional y ésta se somete a cocción para fundir el polvo cerámico y formar una capa recubridora cerámica.

185.

190.

195.

200.

Considerando estos aspectos de la invención con mayor detalle, la composición del polvo cerámico no es crítica. Se puede emplear cualquier composición vítrea conocida anteriormente utilizada, por ejemplo, para fabricar frita. Se emplea frecuentemente un vidrio con base de sílice y esto facilita la interacción química entre las partículas vítreas y el polisiloxano, tal como se describe más adelante, aunque esto no sea necesario para la materiali-

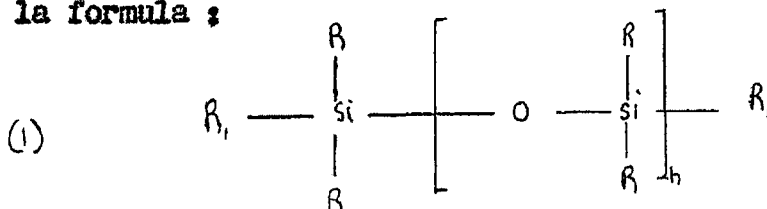
zación práctica de la invención y se puede obtener una interreacción química entre el vidrio y el polisiloxano, aunque el vidrio no tenga una base silícea.

205. El polvo cerámico también se puede pigmentar se se desea. Se puede emplear cualquiera de los pigmentos refractarios usuales, tales como dióxido de titanio para un color blanco las espinelas para los colores azul, negro, pardo o verde, sulfuro de cadmio para el color amarillo y sulfoseleniuros de cadmio para los colores rojo y naranja. La presente invención resulta especialmente ventajosa cuando se utiliza con polvos cerámicos blancos, tal como se describe más adelante. El tamaño de las partículas del polvo cerámico no es crítico, aunque deseablemente el polvo se muele a un tamaño adecuado para la deposición electrostática, por ejemplo, suficientemente fino para pasar a través del tamiz standard 325 U.S. Standard Sieve; pero más frecuentemente para que pase al menos un 85% a través del tamiz standard de 200 mallas US.

220. Los polisiloxanos empleados en la invención son aquellos que son curables a un estado sólido. Los polisiloxanos están constituidos por cadenas lineales que tienen alternadamente átomos de oxígeno y de silicio y en la cual, los átomos de silicio llevan radicales sustituyentes monovalentes, normalmente orgánicos. El organosiloxano curable particular utilizado no es crítico y puede ser cualquiera de los conocidos en la industria. También son conocidas en la correspondiente sector los métodos y técnicas para preparar estos polisiloxanos. Los polisiloxanos, preferentes útiles en la práctica de la invención,

- 225.
- 230.

tienen la formula :



- en la que R representa substituyentes monovalentes que pueden ser los mismos odiferentes y que se seleccionan del grupo constituido por hidrógeno, alquiles de hasta 6 átomos de carbono tales como metilo, etilo propilo, butilo, etc; cicloalquiles de hasta 6 átomos de carbono, tales como ciclopropilo, ciclhexilo etc; alquenilos de hasta 6 átomos de carbono, tales como vinilo, alilo, etc; cicloalquenilos de hasta 6 átomos de carbono, tales como ciclhexenilo, etc, alcoxilos de hasta 4 átomos de carbono tales como metoxi-, etoxi-, etc; arilos de hasta 10 átomos de carbono, tales como fenilo, toliilo, xililo, naftilo, etc; aralkilos de hasta 10 átomos de carbono, tales como benzilo, feniletilo etc; R<sub>1</sub> representa a R e hidroxilo y n es un número entero suficientemente bajo para proporcionar el estado líquido.
- Normalmente, n es un número entero dentro del margen de 5 a 30 para producir la forma líquida.
235. Los substituyentes se conectan a los átomos de silicio mediante enlaces carbono-silicio, salvo, por supuesto, en el caso del hidrógeno que tenga un enlace silicio-hidrógeno. Los organopolisiloxanos típicos incluyen: polisiloxano de metilo e hidrógeno, polisiloxano de dimetilo, polisiloxano de metilo y alilo, polisiloxano de metilo y fenilo, polisiloxano de metilo y benzilo y otros similares. Los polisiloxanos deseables son los monosustituídos y el polisiloxano preferido es el polisiloxano de metilo e hidrógeno. Todos los poli-
- 240.
- 245.
- 250.
- 255.

260. siloxanos anteriormente indicados curan dando un revestimiento resinoso, sólido y seco, que tiene buenas propiedades hidrofóbicas. Para la finalidad indicada, los polisiloxanos se han encontrado superiores a los compuestos nopoliméricos que contienen silicio.

265. Puesto que el polisiloxano es líquido se prefiere utilizarlo en esta forma, sin tener que añadir ningún disolvente o líquido dispersor. No obstante, se pueden utilizar disolventes tales como la acetona o benceno

270. o líquidos dispersantes no-acuosos, si se desea, en el caso de polisiloxanos líquidos de peso molecular relativamente alto, en comparación, por ejemplo, con el polisiloxano de metilo e hidrógeno. La extensión de la dilución depende de las propiedades superficiales. Tal

275. como se indicó, se prefiere utilizar el siloxano como un líquido prepolímero, aunque si se desea, se puede emplear el monómero.

280. El polvo cerámico y el polisiloxano se pueden mezclar por cualquier medio conveniente, tal como dando vueltas al conjunto de los dos componentes. De hecho es preferible mezclar el polisiloxano con el polvo cerámico, mientras se está moliendo para un tamaño de partícula deseado. No obstante, también es posible mezclar el polisiloxano líquido con la frita cerámica antes del molido e incluso más tarde, después de que se haya terminado la operación del molido. No todo el polvo cerámico precisa ser revestido necesariamente. Bastante polisiloxano se utiliza ordinariamente de modo, que después del curado de este material, las par-

290. tículas cerámicas revestidas contengan de un 0,02% a un 2% en peso, aproximadamente, del polisiloxano.

Después de que el siloxano haya revestido al polvo cerámico, el siloxano se puede polimerizar a un estado sólido, de una manera conveniente. La polimerización se puede realizar a las temperaturas del lugar de trabajo. No se necesita añadir ningún catalizador, pues la humedad en el aire del ambiente puede iniciar la reacción.

300. Sin embargo esto puede llevar demasiado tiempo y para acelerar la reacción, se pueden utilizar elevadas temperaturas la adición de un catalizador, o ambas cosas. Las temperaturas de curado oscilan desde 120°C a 300°C aproximadamente, actuando durante un periodo de 1 a 20 minutos. Normalmente está presente un catalizador en la proporción de 0,1 parte a 3 partes de catalizador por 10 partes en peso de polisiloxano.

305. Catalizadores utilizables son el octoato de cinc, octoato de hierro, dilaurato de dibutilo y estaño, octoato estannoso y otros compuestos similares.

310. Una modificación preferente de la presente invención consiste en hacer reaccionar químicamente el polisiloxano con el polvo cerámico. Convenientemente, esto se realiza al mismo tiempo que el polisiloxano experimenta la polimerización a una forma sólida. Para facilitar la reacción química, la superficie del polvo cerámico tiene preferiblemente radicales reactivos con el siloxano, tales como átomos de hidrógeno en el polisiloxano. Puesto que normalmente están presentes en las superficies del vidrio película de humedad y ya que, como se recordará, la presente invención se adapta

320.

- especialmente para su uso en ambientes de elevada humedad, existe un amplio suministro de humedad que origina la presencia de grupos hidroxilo en las superficies de las partículas de vidrio del polvo cerámico. En el caso de vidrios con base de sílice, esto puede tomar la forma de radicales reactivos  $-Si-OH$ . Sin embargo, aunque el vidrio no tenga una base silíceo, se pueden formar radicales reactivos que lo sean respecto al polisiloxano.
- 325.
330. En una forma preferente de la invención, el polisiloxano tiene átomos de hidrógeno reactivos. Por lo tanto, se prefieren los polisiloxanos monosustituídos, aunque no la totalidad de la mitad de la cadena del polisiloxano polimérico se precisa que tenga átomos de hidrógeno. Por ejemplo, suficiente reacción química tiene lugar con el polvo cerámico si aproximadamente una mitad del polisiloxano monosustituído tiene átomos de hidrógeno, es decir, si aproximadamente una cuarta parte de los posibles lugares de sustitución del polisiloxano tienen hidrógeno. Entre los polisiloxanos monosustituídos, el sustituyente preferido es alquilo inferior a través de  $C_4$  y especialmente metilo. En un polisiloxano preferente, aproximadamente una mitad de los sustituyentes de R (Fórmula 1) es hidrógeno y la otra mitad es metilo.
- 335.
- 340.
345. Durante la reacción química, los átomos de hidrógeno reactivos del polisiloxano se hacen químicamente ligables directamente con la superficie vítrea del polvo cerámico. Por ejemplo, en el caso de un
- 350.

365. grupo hidroxilo en la superficie de un vidrio con base de sílice, el gas hidrógeno se desprende del hidrógeno del polisiloxano y el hidrógeno del grupo hidroxilo, dejando un radical de enlace químico  $-Si-O-Si-$  entre los átomos de silicio del polisiloxano es auto-adherente al polvo cerámico y no se precisa ningún ligante para este fin.

360. La invención no radica en ningún medio particular de deposición electrostática. Se pueden utilizar las pistolas eléctricas, las condiciones de tensión y de corriente y las técnicas afines conocidas en este ámbito, para realizar la deposición electrostática dispersa el polvo cerámico revestido cargado como una nube de partículas que se dirigen, en virtud de su carga y de la presión del aire de salida de la pistola pulverizadora, hacia un sustrato puesto a tierra. El sustrato de una pieza a trabajar sobre la que la deposición tenga lugar es conveniente que sea electroconductor, tal como

365. un sustrato metálico puesto a tierra como un panel de acero. Pero el sustrato no precisa ser electroconductor. Por ejemplo, una placa electroconductora puesta a tierra se pueda colocar detrás de un sustrato no-electroconductor, a fin de atraer a las

370. partículas cerámicas cargadas hacia y sobre tal sustrato. O una pantalla electroconductora (que puede ser una pantalla estarcida) se puede colocar ante un sustrato no-electroconductor, para atraer y dirigir a las partículas cerámicas cargadas a

375. través de la pantalla y sobre el sustrato. Des-

380.

385. pues de que el substrato se haya revestido con polvo cerámico, se somete a cocción por los procesos convencionales conocidos para fundir las partículas cerámicas y producir una capa. Las partes orgánicas del polisiloxano se eliminan por combustión durante la cocción.

390. Los siguientes ejemplos solamente tienen por objeto ilustrar la invención y no deben considerarse en el sentido de imponer limitaciones a las reivindicaciones. Las partes y los porcentajes son en peso, a no ser que se indique de otro modo.

EJEMPLO I

Ejemplo de trabajo.

395. Se utilizó frita de esmalte de porcelana teniendo esta composición general:

	<u>Ingrediente.</u>	<u>Porcentaje.</u>
	$\text{SiO}_2$	40-45
	$\text{B}_2\text{O}_3$	16-20
	$\text{Na}_2\text{O}$	8-11
400.	$\text{K}_2\text{O}$	5-8
	$\text{Li}_2\text{O}$	0,5-2
	$\text{TiO}_2$	16-21
	F	1-3
	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,5-3
405.	$\text{MgO}$	0,5-1
	$\text{ZnO}$	0,6-1,4

410. Una cantidad de 1000 gramos de esta frita y 5 gramos de un polisiloxano curable líquido, se colocaron en un molino de bolas y se molieron en seco durante aprox. 4,25 horas, para reducir las partículas de la

415. frita hasta que pasaron todas por un tamiz de 70 mallas, pero el 4% se retuvo en un tamiz de 200 mallas (tamaños de tamiz standard USA). El polisiloxano líquido se podía añadir a la frita, bien durante la operación de molido o bien, después de la misma.

420. El polisiloxano utilizado estaba constituido principalmente por polisiloxano de metilo y de hidrógeno, en el que los radicales R de la Fórmula 1 son casi por igual metilo e hidrógeno. Las propiedades típicas de este polisiloxano son:

Viscosidad a 77°F	30
% de hidrógeno	1,65
Peso específico a 77°F	1,0
Indice de refracción	1,3962
425. Porcentaje de silicona	100
Temperatura de inflamabilidad, copa abierta, °F	250
Indice de acidez	menor de 0,02
Color	Color blanco como el agua.

430. Las partículas de la frita revestida se sometieron a una cocción aproximadamente 200°C durante unos 10 minutos, con lo que se polimerizó el polisiloxano a una forma sólida. El polisiloxano representaba aprox. el 0,5 % en peso de las partículas calentadas, según se determinó por las técnicas de análisis del carbono standard.

435. En éste y en los siguientes ejemplos, la resistividad de los polvos cerámicos se determinó de la siguiente manera. Aproximadamente 8 gramos del polvo se colocaron en una matriz de 1,25 pulgadas y se presionaron bajo una presión de 16.000 psi, en la forma de discos. Estos discos se colocaron, luego, en 4 vasos

440.

- de tamaño de onza, conteniendo cada uno de ellos una solución seleccionada a partir de las Tablas Críticas Internacionales, para proporcionar un nivel predeterminado de humedad relativa, en el espacio por encima de la solución. Los discos de polvo cerámico no se pusieron en contacto con las soluciones, sino que se expusieron a la humedad relativa producida por las mismas en los recipientes. Los discos de polvo cerámico se dejaron en los recipientes de humedad relativa controlada, durante 20 - 5 horas, después de transcurrido dicho tiempo se retiraron y se midió sus resistividades, después de 3 minutos desde su separación.

Las medidas de la resistividad se realizaron utilizando un dispositivo de prueba con platinas de 3,1 cm<sup>2</sup> de área, bajo unas condiciones de laboratorio de 71 - 32F y 40 - 20% de humedad relativa. Un potencial de corriente continua de 300 voltios, se aplicó a través del disco y se midió la corriente resultante.

Se empleó un tiempo de electrificación de 2 minutos. El polvo cerámico obtenido en este ejemplo, tenía los siguientes valores de la resistividad:

Exposición durante aproximadamente 20 horas a humedades relativas de :

Resistividad (ohm-cm)	66%	79%	88%	95%
	$1,8 \times 10^{15}$	$3,6 \times 10^{14}$	$1,1 \times 10^{15}$	$5,3 \times 10^{14}$

El polvo cerámico de este ejemplo se extendió electrostáticamente utilizando una pistola pulverizadora, accionada a 90 kilovoltios, sobre un panel de 6 pulgadas x 6 pulgadas de acero descarbonado para un peso de 8 gramos. De esta forma, el revestimiento

475. resultante soportó las sacudidas del panel sin desprenderse. A continuación, el panel se calentó a 135 F durante 3,5 minutos para fundir el polvo y formar una capa cerámica. No se encontraron problemas en la aplicación del polvo, su adherencia al papel, la manipulación del panel pulverizado, la cocción o en las propiedades de la capa cerámica final, tales como aspecto de la superficie, ligazón (adherencia), durabilidad química, reflectancia o color.

EJEMPLO 2

485. Este ejemplo ilustra los resultados inferiores obtenidos cuando se omite el revestimiento superficial de la presente invención. La frita del Ejemplo 1 se molió en seco de la misma manera que se expuso en dicho ejemplo, con la excepción de que no se utilizó ningún polisiloxano. Después del molido, el polvo cerámico pasó a través de un tamiz de 70 mallas standard US, pero se retuvo el 0,5 % en uno de 200 mallas. La resistividad del polvo se determinó como en el ejemplo 1. La resistividad del polvo inmediatamente después de extraerse del molino era de  $1,0 \times 10^{13}$  ohm-cm, pero después de una exposición de 20 horas a diversos niveles de humedad relativa, las muestras del polvo dieron los siguientes resultados:

490. Exposición de 20 horas a humedades relativas de:

Resistividad(ohm-cm)	$\frac{32 \%}{8,0 \times 10^8}$	$\frac{66 \%}{4,5 \times 10^7}$	$\frac{88 \%}{9,2 \times 10^6}$
----------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

500. Este polvo se extendió bajo condiciones de sequedad (14% de humedad relativa) con una pistola pulverizadora electrostática GEMA Modelo 720, accionada a 70 Kilovolts, sobre un panel de acero. Se comprobó que era

505. imposible aplicar un completo espesor de polvo cerámico sin defectos. La adherencia del polvo al panel era muy deficiente y solamente se precisó unas ligeras sacudidas para desprenderle.

EJEMPLO 3

510. Este ejemplo y el siguiente, ilustran la mejora obtenida en la resistividad cuando el polvo revestido con polisiloxano se somete a tratamiento térmico después de la operación del revestimiento. La frita del Ejemplo 1 se molió hasta que el polvo resultante pasara por un tamiz standard US de 70 mallas y se retuviera el 15 % del polvo en un tamiz de 200 mallas.

515. Aproximadamente 100 gramos del polvo molido se colocó en vaso de cuarto de galón, junto con 0,0625 gramos de un polisiloxano líquido.

520. Los dos componentes se mezclaron juntos, agitando el recipiente cerrado en una sacudidora de pintura, durante 30 minutos. No se utilizó ningún catalizador o acelerador de reacciones. La mitad del polvo, así preparado, se sometió a tratamiento térmico a 200 °C durante 10 minutos y la mitad restante no tuvo ningún ulterior tratamiento.

525. Ambas porciones de polvo eran de una gran fluidez. Las dos porciones tenían los siguientes datos de resistividad:

		<u>Resistividad (ohm-cm)</u>	
<u>Exposición de 20 horas a tal como salen</u>		<u>Después de tratamiento térmico:</u>	
<u>HUMEDADES</u>	<u>relativas de:</u>	<u>de la mezcla</u>	<u>miento térmico:</u>
530.	79 %	$7,5 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{14}$
	88 %	$1,2 \times 10^{13}$	$6,2 \times 10^{13}$
	95 %	$1,3 \times 10^{11}$	$2,7 \times 10^{12}$

EJEMPLO 4

535. Una composición de frita del Ejemplo 1 se molió con un 0,0625 % en peso de la frita del mismo polisi-

540

loxano líquido del Ejemplo 1, durante 4,25 horas. Durante las últimas 0,25 horas de molido, 0,002 % en peso de la frita de un acelerador de reacciones se añadió, constituido por un aminosilano básico, aunque esta adición no es esencial. El molino se cargó y descargó bajo una humedad relativa del 35 % El polvo resultante pasó un tamiz de 200 mallas. La mitad del polvo se trató térmicamente como en el ejemplo 3 y la otra mitad no. Las dos porciones tenían los siguientes datos de resistividad :

545.

Resistividad (ohm-cm)

Exposición de 20 horas a humedades relativas de :	Tal como salen del molino.	Después del Tratamiento térmico
Ninguna exposición	$1 \times 10^{15}$	$1,3 \times 10^{15}$
79 %	---	$2,1 \times 10^{14}$
88 %	$3,5 \times 10^{12}$	$1,8 \times 10^{14}$
95 %	$2,3 \times 10^{10}$	$4,9 \times 10^{10}$

550.

EJEMPLO 5

Este y los dos siguientes ejemplos, ilustran la superioridad de los resultados al utilizar un polisiloxano de la presente invención, en comparación con los obtenidos utilizando otros materiales no-poliméricos, conteniendo silicona.

555.

Se llevó a cabo un procedimiento como el del Ejemplo 4., con la excepción de que en lugar del polisiloxano se utilizó una cantidad mucho mayor, 0,5 % de difenilsilanodiel.

560.

El polvo resultante pasó un tamiz standard US de 70 mallas pero el 6 % se retuvo en uno de 200 mallas. El Polvo que no fué tratado térmicamente tenía las siguientes resistividades :

565.

Exposición de 15 horas a humedades relativas de :

	<u>45 %</u>	<u>66 %</u>	<u>79 %</u>
Resistividad (ohm-cm)	$3,5 \times 10^{13}$	$4,4 \times 10^{12}$	$2,3 \times 10^{11}$

- Al comparar la resistividad, con datos numéricos, de los ejemplos 4 y 5, resulta evidente que el polisiloxano de la presente invención produjo un polvo (tanto según sale del molino como después de tratado térmicamente) que tiene resistividades significativamente más elevadas a altas humedades, aunque el polisiloxano se utilizó a solamente 1/8 de la concentración del difenilsilanodiol. Por consiguiente, como una ventaja, el polisiloxano es mucho más económico en su uso por cuanto que se necesita menos para proteger al polvo cerámico del efecto de degradación que el vapor de agua atmosférico tiene sobre la resistividad de los polvos electrostáticos. Los datos de la resistividad del Ejemplo 4 indican que el 0,0625% del polisiloxano produce polvos de igual o mayor resistividad de  $1 \times 10^{12}$  ohm-cm, a humedades relativas de aprox. 90%. Por contraste, si se dibujan en una gráfica los datos del Ejemplo 5, para los polvos revestidos con difenilsilanodiol, dicha gráfica muestra resistividades por debajo de  $1 \times 10^{12}$  ohm-cm, cuando la humedad relativa supera el 70%. De este modo bajo condiciones de humedad frecuentemente encontradas en las plantas, especialmente durante los meses de verano, los polvos con revestimiento de polisiloxano actúan satisfactoriamente mientras que no ocurre lo mismo con los que utilizan difenilsilanodiol.

595.

#### EJEMPLO 6

Una ventaja adicional de los polisiloxanos, en comparación con los materiales no-poliméricos, conteniendo silicona, se puede demostrar con la mejora de la reflectancia obtenida con superiores cocidas de los

600. primeros.

Una parte del polvo del Ejemplo 5 se extendió electrostáticamente con una pulverizadora GEMA modelo 720, sobre paneles de acero de 6 x 8 pulgadas, que se habían revestido convencionalmente y sometidos a cocción con una "capa molida", de 4 milésimas de pulgada de espesor, aunque el empleo de una capa molida no sea necesario. Un peso total de polvo de 12 gramos se aplicó sobre los mismos. Los paneles revestidos se calentaron a 1360° F durante 4 minutos. La reflectancia media de tres paneles así preparados, fué de 75,3 %, medida con un reflectómetro Gardner Modelo XL-10.

Una parte de cada uno de los polvos, "según salen del molino" y "termotratados", del ejemplo 4 se pulverizaron similarmente y se cocieron. Las reflectancias en este caso fueron del 78,0 % para el polvo "tal como sale del molino" y del 77,3 % para el polvo termotratado. Estas reflectancias significativamente más elevadas se hicieron posibles, al menos en parte, debido a las superiores propiedades del revestimiento de polisiloxano, que con sólo el 1/8 de la cantidad necesaria de difenilsilanodiol hizo posible alcanzar los mencionados valores.

#### EJEMPLO 7

Este ejemplo también ilustra las ventajas de un polisiloxano sobre un material silicónico neopolimérico, como el difenilsilanodiol. En este ejemplo se utilizaron dos fritas. La frita A era de la composición dada en el ejemplo 1. La frita B era una capa molida blanda, fácilmente lixiviable, propiedades éstas que hacen normalmente muy difícil la aplicación de este material por medios electrostáticos.

Frita B

	<u>Oxido</u>	<u>% en peso</u>
	SiO <sub>2</sub>	26-31
635.	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19-24
	Na <sub>2</sub> O	14-17
	K <sub>2</sub> O	1-3
	Li <sub>2</sub> O	1-3
	F	1-3
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5-2
640.	ZnO	294
	CaO	9-12
	BaO	3-5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-4
	ZrO <sub>2</sub>	1-3
645.	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-1,5
	NiO	1-2,5
	MnO <sub>2</sub>	0,25-1,5
	CaO	0,5-2

650. Se prepararon dos moliendas de la Frita A. En una se añadió el 0,5% de polisiloxano de metilo y de hidrógeno del Ejemplo 1, mientras que en la otra se añadió 0,5% de difenilsilanol. Análogamente, se establecieron dos moliendas para la Frita B, una con un 0,5% de polisiloxano de metilo y de hidrógeno y la otra con un 0,5% de difenilsilanol. Cada molino actuó durante -

655. 4 horas. Cada polvo resultante pasó por un tamiz standard US de 70 mallas, pero el 2 al 8 % se reuvo en un tamiz de 200 mallas. Las resistividades de estos cuatro lotes de polvo, después de la exposición a altos niveles de humedad relativa y tras las pruebas anteriormente descritas, fueron:

660.

Resistividad (ohm-cm) después de 15 a 20 horas de exposición a humedades relativas de :

<u>Frita</u>	<u>Revestimiento</u>	<u>66%</u>	<u>79%</u>	<u>95%</u>
665.	A Difenilsilanodiol	$4,3 \times 10^{12}$	$2,3 \times 10^{11}$	$3,1 \times 10^7$
	B Difenilsilanodiol	$1,8 \times 10^9$	$1,3 \times 10^8$	$1,4 \times 10^7$
	A Polisiloxano de metilo e hidrógeno	$1,3 \times 10^{15}$	$5,0 \times 10^{14}$	$1,3 \times 10^{13}$
	B Polisiloxano de metilo e hidrógeno	$1,5 \times 10^{14}$	$4,8 \times 10^{11}$	$1,1 \times 10^9$

670. Los datos indican claramente que el polisiloxano es superior al silanodiol en lo que respecta al mantenimiento de la resistividad eléctrica de los polvos cerámicos revestidos. Porque es mucho mejor a este respecto, el polisiloxano se puede utilizar en menores cantidades que el silanodiol y todavía protege adecuadamente a la frita de los efectos degradantes del vapor de agua atmosférico. Se ha encontrado que una cantidad tan pequeña como el 0,1 % en peso de polisiloxano de metilo e hidrógeno es adecuada para su uso, especialmente con esmaltes de titanía (óxido de titanio).

675.

680.

EJEMPLO 8

Se ha encontrado que se pueden conseguir resistividades aún más elevadas con el polisiloxano, si el polvo cerámico revestido con dicho material se somete a un tratamiento térmico, después de que se aplique el revestimiento. Este procedimiento adicional facilita aparentemente un curado más compacto y la adherencia del polímetro de polisiloxano a la superficie del polvo cerámico. Como una ilustración, a los polvos cerámicos del Ejemplo 7, que tienen un revestimiento de polisiloxano, se les sometió a un tratamiento térmico a 200° C de 10 minutos de duración. Después de este tratamiento térmico a 200° C las resistividades eléctri-

685.

690.

cas fueron las siguientes:

695. Resistividad eléctrica (ohm-cm) después de la exposición durante de 18 a 21 horas a humedades relativas de:

Frita	Revestimiento	66%	79%	95%
-------	---------------	-----	-----	-----

A	0,5% en peso de polisiloxano de metilo e hidrógeno.	$1,8 \cdot 10^{15}$	$8,6 \cdot 10^{14}$	$5,3 \cdot 10^{14}$
---	---	---------------------	---------------------	---------------------

700.	B	0,5% en peso de polisiloxano de metilo e hidrógeno.	$3,5 \cdot 10^{14}$	$2,3 \cdot 10^{13}$	$6,6 \cdot 10^8$
------	---	---	---------------------	---------------------	------------------

EJEMPLO 9

Los polvos cerámicos útiles en la presente invención incluyen no solamente los polvos totalmente vítreos sino también aquellos que son al menos parcialmente cristalinos.

705.

Como una ilustración, la frita C de la composición citada a continuación, se aplicó electrostáticamente, después de haberse molido en un molino de bolas con un 0,125% del polisiloxano líquido del Ejemplo 1. Esta frita es semicristalina en estado natural y se hace más cristalina durante la cocción. Se utiliza como un revestimiento poroso en hornos caseros del tipo de "limpieza continua".

710.

715.

Frita C

<u>Oxido</u>	<u>% en peso</u>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0 a 5,0
CaO	0,1 a 2,0
K <sub>2</sub> O	5,0 a 7,0
720.	
Li <sub>2</sub> O	0,75 a 2,0
MnO <sub>2</sub>	25,0 a 35,0
Na <sub>2</sub> O	1,5 a 3,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2 a 1,0
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,2 a 11,2
725.	
Si O <sub>2</sub>	28,5 a 35,5
Zn O	3,0 a 4,7

Ti O<sub>2</sub>

6,0 a 8,5

730. Después de moler la frita y el polisiloxano juntos, el polvo pasó una criba standard US de 70 mallas, mientras que un 0,2%, se retuvo en un tamiz de 200 mallas. Este polvo se extendió electrostáticamente con una pistola pulverizadora electrostática Nordson Modelo NPE-1A, sobre chapas de acero que se habían previamente revestido con una chapa base o de imprimación conocida y luego se sometió a cocción en una manera convencional. El polvo se extendió muy bien y presentó una buena adherencia al sustrato. Después de una cocción a 1.500 °F durante 4 minutos, el revestimiento adquirió el nivel preciso de porosidad y se probó y encontró que tenía una eficaz superficie de limpieza para los suelos de hornos típicos.

735.

740.

745. E110 Aparte de los sustratos de acero o hierro, también se pueden utilizar otros sustratos. Como una ilustración, dos esmaltes típicos utilizados sobre aluminio, fueron :

	<u>Oxido</u>	<u>Frita D -%</u>	<u>Frita E - %</u>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 a 2,0	-----
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,2 a 15,8	0,8 a 3,7
	CdO	2,5 a 4,7	2,2 a 4,1
750.	PbO	58 a 66	-----
	SiO <sub>2</sub>	4 a 7	37,3 a 44,4
	ZnO	15 a 19	-----
	ZrO <sub>2</sub>	0,2 a 1,5	-----
	BaO	-----	0,5 a 3,5
755.	CaO	-----	0,9 a 2,2
	K <sub>2</sub> O	-----	10,7 a 14,4
	Li <sub>2</sub> O	-----	2,6 a 5,8

	Na <sub>2</sub> O	-----	11,8 a 16,0
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-----	0,3 a 1,9
760.	TiO <sub>2</sub>	-----	15,2 a 18,2
	SnO <sub>2</sub>	-----	2,0 a 4,1

Estas fritas se cargaron en los molinos con un 0,125 % del polisiloxano del Ejemplo 1 y se molieron durante 5 horas. Después de este tiempo, una traza (≈ 0,1%) de los polvos era más gruesa que el paso de un tamiz standard US de 325 mallas. Como antes, las resistividades de polvos resultantes se midieron utilizando las técnicas del Ejemplo 1. Los discos se construyeron y probaron inmediatamente después de la operación de molido y con una humedad relativa entre el 30% y el 40%.

	<u>Frita</u>	<u>Revestimiento</u>	<u>Resistividad (ohm-cm) tal como sale del molino.</u>
	D	0,125% de polisiloxano de metilo e hidrógeno.	2 x 10 <sup>15</sup>
775.	E	0,125% de polisiloxano de metilo e hidrógeno.	3,2 x 10 <sup>12</sup>

Los polvos se extendieron electrostáticamente con una pistola Nordson sobre paneles de 4 4 6 pulgadas de aluminio 3003. El peso de aplicación para los polvos era de 3,5 gramos.

Ambos revestimientos se sometieron a cocción durante 10 minutos a 1100° F. Las propiedades de apariencia de la capa cocida eran bastante aceptables.

Aparte de lo anterior, cuando polvos opacos cerámicos que contienen titanía se tratan generalmente con materiales silicónicos no-poliméricos, el revestimiento cerámico resultante es bajo en reflectancia, excesivamente azulado y tiene una estructura demasiado burbu

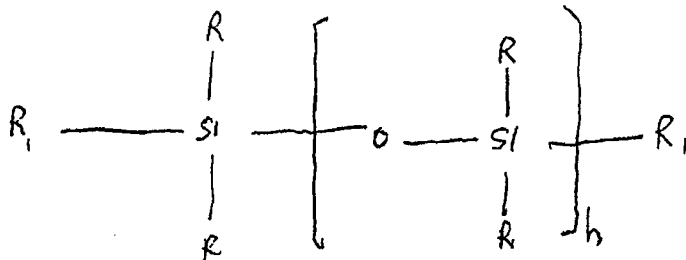
790. Deante, con defectos superficiales asociados. Estas deficiencias se hacen más pronunciadas cuando se incrementa el porcentaje del material silicónico. Los polvos cerámicos con revestimiento de polisiloxano de la presente invención son menos susceptibles a es-  
 795 tos defectos y en consecuencia, su utilización dásminuye en alto grado los resultados indeseables descri-  
 tos.

800. Aunque anteriormente se describieron varias mate-  
 rializaciones de la presente invención, se sobreent-  
 iende que la invención se puede materializar en al-  
 gunas otras formas dentro del alcance de las siguien-  
 tes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

805. PRIMERA.- "POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, caracterizado por estar adaptado para depositarse electrostáticamente sobre un substrato, que comprende un polvo cerámico caracterizado por tener en su composición un organopolisiloxano que se cura a una forma sólida.

810. SEGUNDA.- "POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según la reivindicación anterior, caracterizada porque en el organopolisiloxano antes de ser curado, se caracteriza por ser un líquido de fórmula:



815. en la que R representa un sustituyente monovalente que puede ser el mismo o diferente y seleccionado entre hidrógeno, alquilo o cicloalquilo de hasta seis átomos de carbono, alkenilo o cicloalkenilo de hasta seis átomos de carbono, alquilo de hasta cuatro átomos de carbono y arilo o aralkilo de hasta 10 átomos de carbono,  $R_1$  representada a R ó hidroxilo y  $n$  es un número entero suficientemente bajo para proporcionar un estado líquido.

825. TERCERA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho organosiloxano reacciona químicamente con la superficie de dicho polvo cerámico, durante el curado.

830. CUARTA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado además porque al menos una cuarta parte de dicho radical R monovalente del organosiloxano es hidrógeno y el organosiloxano reacciona químicamente con la superficie del polvo cerámico a través de los enlaces de hidrógeno del organopolisiloxano.

835. QUINTA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos la mitad de los sustituyentes monovalentes R del organopolisiloxano es hidrógeno y el resto es metilo.

840. SEXTA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivin-

845.           dicaciones anteriores, caracterizado, además, porque el 85% del polvo pasa a través de un tamiz standard US de 200 mallas.
- SEPTIMA.— POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque el organopolisiloxano es aproximadamente del 0,02% al 2% en peso del polvo cerámico revestido.
- 850.
- OCTAVA.— POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque el sustrato es metálico.
- 855.
- NOVENA.— POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque n está dentro del margen de 5 a 30.
- 860.
- DECIMA.— POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque el mencionado polisiloxano se cura calentando el polvo cerámico revestido.
- 865.
- UNDECIMA.— POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque el citado polisiloxano se cura calentando a una temperatura dentro del margen aproximado de 125°C a 300°C, durante un tiempo aproximado de 1 a 20 minutos.
- 870.
- DECIMOSEGUNDA.— POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado,
- 875.

además, porque tener una resistividad de al menos  $10^{12}$  ohm-cm, en un ambiente que tenga una humedad relativa de aproximadamente un 88%.

880. DECIMOTERCERA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, por revestir un polvo cerámico con un organopolisiloxano curable líquido, curando dicho organopolisiloxano para una forma sólida y depositando electrostáticamente el polvo cerámico revestido sobre dicho substrato.
885. DECIMOCUARTA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además porque dicho organopolisiloxano tiene la fórmula dada en la reivindicación segunda.
890. DECIMO QUINTA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque dicho substrato es metálico.
895. DECIMO SEXTA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque  $n$  es un número entero comprendido dentro del margen de 5 a 30.
900. DESCIMO SEPTIMA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizada, además, porque al menos una cuarta parte de los mencionados substituyentes monovalentes  $R$  es hidrógeno;

910. DECIMO OCTAVA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque al menos la mitad de los mencionados substituyentes R es hidrógeno con y el curado del polisiloxano se realiza a través de sus enlaces de hidrogeno con el polvo cerámico.
915. DECIMO NOVENA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque al menos la mitad de los substituyentes monovalentes R es hidrógeno y el resto metilo, y porque el paso de reacción comprende la reacción de los substituyentes de hidrógeno con grupos hidroxilo en el mencionado polvo cerámico.

920. VIGESIMA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, por realizar el curado de dicho polisiloxano calentando el polvo cerámico revestido a una temperatura dentro del margen de 125°C a 300°C aproximadamente, durante un tiempo aprox. de 1 a 20 minutos.
925. VIGESIMO-PRIMERA.-POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque el mencionado polvo cerámico revestido contiene de un 0,02% al 2% en peso de polisiloxano.

930. VIGESIMO-PRIMERA.-POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque el mencionado polvo cerámico revestido contiene de un 0,02% al 2% en peso de polisiloxano.
935. VIGESIMO-PRIMERA.-POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque el mencionado polvo cerámico revestido contiene de un 0,02% al 2% en peso de polisiloxano.

940. VIGESIMO-SEGUNDA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque después de la deposición electrostática el substrato se calienta para fundir el depósito de polvo en un revestimiento cerámico uniforme.

945. VIGESIMO-TERCERA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, porque el mencionado polvo cerámico revestido antes de la deposición electrostática, tiene una resistividad de por lo menos aprox.  $10^{12}$  ohm-cm, en un medio ambiente que tenga una humedad relativa de un 88%.

950. VIGESIMO-CUARTA.- POLVO REVESTIDO CERAMICO Y SU DISPOSICION ELECTROSTATICA.  
Tal y como se describe en la presente memoria, que consta de treinta y dos hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y planos para su mejor comprensión.

960. Madrid, a 2x de mayo de mil novecientos setenta y cinco.

963.

P.A.

ALEJANDRO DÍAZ LAR

