

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 12 13	NUMERO 449930	10 A1
		FECHA DE PRESENTACION 17-7-1976	

P.- 62.856

RCA 69557

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
599.130	25-7-75	E.U.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C23C; B32B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "UN METODO DE FABRICAR UN ARTICULO REVESTIDO CON METAL"
--

71 SOLICITANTE (S) RCA CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y. 10020, Estados Unidos de América
--

72 INVENTOR (ES) John Louis Vossen, Jr., Frederick Russell Nyman y George Frederick Nichols
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 Esta invención se refiere a un artículo de
fabricación, que comprende un substrato polímero, una pelí-
cula delgada de cobre sobre el substrato, y una capa de ní-
quel-cromo (o níquel-cromo-hierro) sobre la película de co-
5 bre. Si se desea, puede haber, también, una segunda pelícu-
la delgada de cobre sobre la capa de aleación y una pelícu-
la polímera sobre la película de cobre. Alternativamente,
el cobre puede incluirse con la aleación de níquel-cromo,
como una sola capa.

10 Las películas delgadas de metales conducto-
res y/o decorativos, en particular de metales de transición
o de sus aleaciones, sólo pueden aplicarse a substratos po-
límeros o recubrirse con películas poliméricas, de manera
selectiva, debido a la falta de adherencia de la mayor par-
15 te de los metales a los polímeros. En general, la superfi-
cie del polímero debe ser modificada, tal como por oxida-
ción, tratamiento para ponerlo áspero, y similares, o debe
aplicarse un agente intermedio favorecedor de la adherencia
sobre el polímero o sobre la superficie metálica, lo cual
20 se añade al coste y, algunas veces, perjudica el aspecto de
tales estratificados. El uso de delgadas películas de meta-
les como recubrimientos decorativos y duraderos para juegue-
tes, accesorios de automóviles y similares, aumentaría, si
se pudiera encontrar un método para aplicar como recubri-
25 miento películas metálicas, fuertemente adherentes, sobre
substratos polímeros.

30 La solicitante ha encontrado que el cobre
mejora la adherencia de las películas delgadas de aleación
de níquel y cromo a los substratos y recubrimientos políme-
ros. El cobre puede aplicarse como una película muy delgada

1 entre el material polímero y el metal que ha de ser deposi-
tado, o puede ser mezclado primeramente con el metal que ha
de ser depositado, como un constituyente de aleación. Cuan-
to mayor sea la cantidad de cobre añadida, mayor será la
5 adherencia proporcionada, pero una película tan delgada co-
mo de aproximadamente 25 angstroms de espesor en la interca-
ra polímero-metal, o la adición de una cantidad tan pequeña
como aproximadamente 10 por ciento atómico de cobre a una
composición de aleación, mejora la adherencia entre metal
10 y polímero en varios órdenes de magnitud.

La presente invención se describirá en parti-
cular con relación a la preparación de un disco de vinilo
metalizado, como el descrito por Clemens en las patentes de
Estados Unidos 3.842.194 y 3.842.217, que se incorporan
15 aquí como referencia, pero se comprenderá fácilmente que la
invención es aplicable a otros sustratos y recubrimientos
polímeros.

Las aleaciones metálicas utilizables aquí
son aleaciones de níquel y cromo, que pueden contener hasta
20 aproximadamente un 10 por ciento en peso de hierro. Aleacio-
nes particularmente útiles contienen entre 65 y 80 por cien-
to en peso de níquel, entre 10 y 30 por ciento en peso de
cromo y entre 0 y 10 por ciento en peso de hierro.

Cuando se ha de añadir cobre a las aleacio-
25 nes anteriormente descritas, el cobre debe ser añadido en
cantidades suficientes para comunicar a la aleación resulta-
nte adherencia con el polímero o polímeros que están siendo
utilizados. Para recubrimientos de adherencia mejorada, se
añade a la aleación entre aproximadamente 10 y aproximada-
30 mente 15 por ciento atómico de cobre. Alternativamente, se

1 puede depositar entre la intercara polímero-aleación, una
capa de entre aproximadamente 25 y aproximadamente 50 angstroms de espesor de cobre.

5 De acuerdo con un método de preparar los presentes estratificados, el substrato polímero que ha de ser recubierto con una película de metal adherente y conductora, se coloca en una cámara de vacío y se conecta a una fuente de corriente positiva, tal como una fuente de magnetrón planar. La cámara de vacío se equipa, también, con un electrodo negativo de cobre y con otro electrodo de la aleación de níquel-cromo que ha de ser depositada. La cámara se evacúa seguidamente hasta una presión de aproximadamente 5×10^{-6} a 3×10^{-5} mm Hg y se introduce en la cámara una pequeña cantidad de un gas inerte, tal como argón, hasta una presión de hasta aproximadamente 0,015 mm Hg. Sin embargo, la presión no es esencial, y puede variar entre aproximadamente 2 y aproximadamente 100 milésimas de mm de mercurio.

20 Cuando se emplea un magnetrón planar en la cámara, como fuente de corriente, la tensión puede variarse desde aproximadamente 300 a 1000 voltios, y la intensidad puede ser de hasta 10 amperios, dependiendo de la velocidad de formación de depósito deseada y del tamaño del electrodo.

25 Primeramente se activa el electrodo de cobre, para iniciar la pulverización por descarga eléctrica sobre el substrato y se continúa hasta que sea depositada una delgada capa de aproximadamente 25 a 50 angstroms de cobre. Entonces se interrumpe la corriente al electrodo de cobre y se activa el electrodo de aleación de níquel-cromo, de tal manera que se pulverice por descarga eléctrica una
30

1 capa de aleación del espesor deseado, generalmente de apro-
ximadamente 200 a aproximadamente 400 anstromgs de espesor.
En el caso de que un recubrimiento polimérico haya de ser
depositado sobre la aleación de níquel-cromo, se puede de-
5 positar también una tercera capa, también de cobre, sobre
la aleación de níquel-cromo, para proporcionar una delgada
película de cobre entre las intercaras del recubrimiento
polímero y el metal.

Las películas delgadas de cobre poseen una
10 excelente adherencia a los substratos polímeros, en parti-
cular al vinilo, y se adhieren bien, asimismo, a las capas
de aleación de níquel-cromo y a los recubrimientos políme-
ros, en particular a los recubrimientos de polímero de esti-
reno. Por lo tanto, la finalidad de las capas de cobre es
15 proporcionar una buena adherencia de la capa de metal con-
ductor y/o decorativo a un substrato polímero y, si se de-
sea, a una capa dieléctrica polímera subsiguientemente apli-
cada.

Asimismo, el cobre puede ser pulverizado
20 por descarga eléctrica simultáneamente con la aleación de
níquel-cromo en una cámara de vacío similar, a excepción de
que hay que disponer un electrodo de una aleación de níquel-
cromo, en el que se ha insertado cobre puro dentro de espa-
cios cortados con esta finalidad. El tamaño y situación del
25 cobre en el electrodo, se elige de manera que se deposite
la cantidad de cobre deseada sobre el substrato que ha de
ser recubierto. Entonces se da corriente al electrodo único
de aleación y cobre y se continúa la pulverización por des-
carga eléctrica hasta que se ha depositado sobre el substra-
30 to una capa generalmente de un espesor de aproximadamente

1 200 a 400 angstroms.

El mecanismo exacto de la adherencia mejorada de las presentes películas de metal es desconocido, pero se cree actualmente que el cobre sirve para liberar tensiones en la película de aleación de níquel-cromo. Tal como se determina por espectroscopía electrónica con fines de análisis químico, no está implicado ningún enlace químico entre la capa que contiene cobre y/o el substrato o recubrimiento polímero.

10 La invención será ilustrada adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, pero ha de entenderse que la invención no está limitada a los detalles descritos en esta memoria. En los ejemplos, todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique de otro modo.

15

EJEMPLO 1

Una cámara de vacío se equipó con dos cátodos de pulverización por descarga eléctrica de magnetron planar uno hecho de cobre y el otro de Inconel* -600, una aleación que contiene $76,8 \pm 3\%$ de níquel, $13,8 \pm 3\%$ de cromo, y $8,5 \pm 2\%$ de hierro (más cantidades menores de impurezas). Ambos cátodos eran de un tamaño de 20,96 x 9,04 cm. Un disco de video de vinilo de 30,5 cm de diámetro, se suspendió a unos 5,08 cm por encima de los electrodos y se hizo girar a 40 revoluciones por minuto.

25

La cámara se evacuó hasta una presión de 3×10^{-5} mm Hg y se rellenó a través de una válvula hasta una presión de aproximadamente 15 milésimas de mm de Hg, con argón.

30

El electrodo de cobre se activó con 360 voltios y 0,5 amperios de intensidad. La velocidad media de

*Inconel es una marca registrada de la International Nickel Co.

1 formación de depósito sobre el disco, en estas condiciones
era de aproximadamente 300 a 100 angstroms por minuto. La
formación del depósito de cobre se continuó durante aproxi-
madamente 30 segundos o hasta que se hubo depositado una ca-
5 pa de aproximadamente 50 angstroms de espesor de cobre, y
entonces se desactivó este electrodo.

El electrodo de Inconel-600 se activó enton-
ces con 650 voltios y 1,5 amperios de intensidad, dando co-
mo resultado una velocidad de formación de depósito de apro-
10 ximadamente 330 a 400 angstroms por minuto. Se continuó la
formación del depósito durante aproximadamente 30 segundos
o hasta que se hubo depositado una capa de aproximadamente
200 angstroms de espesor y, entonces, se desactivó el elec-
trodo.

15 En una realización alternativa, el electrodo
de cobre se reactivó entonces para aplicar otra capa de co-
bre de aproximadamente 50 angstroms de espesor sobre la ca-
pa de Inconel-600.

La película de metal se ensayó para determi-
20 nar la adherencia, por almacenamiento durante 120 horas a
32,2°C y 90% de humedad relativa en aire, y por aplicación
de una cinta adhesiva a la superficie. No se eliminó nada
de película cuando se arrancó la cinta adhesiva.

Se efectuaron mediciones de tensiones inter-
25 nas, de la manera conocida, depositando películas como la
anterior sobre discos de óxido de aluminio muy delgados y
observando la flexión de los discos microscópicamente. Mien-
tras que una película de Inconel-600 de aproximadamente 225
angstroms de espesor, tenía una tensión interna de compresión
30 sión de 30×10^9 dinas/cm², un disco recubierto con 3 capas

1 preparado como se ha indicado anteriormente, tenía una resistencia a la compresión de solamente 6×10^9 dinas/cm².

EJEMPLO 2

5 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se preparó un electrodo de pulverización por descarga eléctrica, de Inconel-600, en el cual se maquinaron dos ranuras de 0,64 x 15,24 cm de tamaño, la primera a 3,11 cm de uno de los bordes largos del electrodo y paralela a éste, y la otra a 3,16 cm del otro borde largo del
10 electrodo y paralela a éste. En la ranura se ajustó una barra de cobre de 0,64 cm de anchura, y de la misma longitud que la ranura, de tal manera que el borde quedara enrasado con la superficie del electrodo. Se eligieron estas dimensiones de manera que la línea central de una de las barras de cobre estuviera en el centro de una huella formada por
15 pulverización por descarga eléctrica o electroerosión, y la otra barra estuviera sobre el borde interno de la segunda huella en el electrodo.

20 La cámara se evacuó hasta una presión de aproximadamente 3×10^{-6} mm Hg y se rellenoó con argón hasta una presión total de $1,5 \times 10^{-2}$ mm Hg.

Entonces se activó el electrodo con 650 voltios y 1,5 amperios de intensidad, dando como resultado una velocidad de formación de depósito de aproximadamente 330
25 a 400 angstroms por minuto. Se continuó la formación del depósito durante aproximadamente 30 segundos hasta que se hubo depositado una capa de aproximadamente 200 angstroms de espesor.

30 La película metálica resultante se ensayó para determinar su adherencia mediante el ensayo de la cin-

1 ta adhesiva, como en el Ejemplo 1. Cuando se arrancó la cinta adhesiva no se eliminó nada de película.

La tensión interna de compresión de esta película de metal, medido de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, era de sólo 5×10^9 dinas/cm².

El disco de vinilo recubierto con metal, tal como se ha preparado bien sea en el Ejemplo 1 (realización alternativa) o en el ejemplo 2 anterior, se recubrió con un polímero de estireno, de la manera siguiente: una cámara de vacío equipada como anteriormente, se evacuó hasta una presión de aproximadamente 3×10^{-3} mm Hg y se rellenoó con nitrógeno hasta una presión de aproximadamente 8 a 10×10^{-3} mm Hg. Seguidamente, se añadió monómero de estireno hasta una presión de 13 a 15×10^{-3} mm Hg. El disco recubierto con metal fue suspendido a aproximadamente 5,08 cm por encima de una fuente de magnetrón planar, que tenía un electrodo de un tamaño de 8,9 x 17,8 cm, para una frecuencia de suministro de energía de aproximadamente 10 kilohertzios y una tensión de 680 voltios. Se dió corriente durante 30 segundos y el disco se hizo descender hasta enfrentarlo con el electrodo y se hizo girar a aproximadamente 40 revoluciones por minuto durante 2 minutos, de tal manera que se depositara una película de polímero de estireno de aproximadamente 350 angstroms de espesor.

La tensión interna de compresión de la película resultante era de sólo 3×10^9 dinas/cm².

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método de fabricar un artículo revestido con metal, caracterizado por depositar sobre un substrato de material orgánico polímero una película de cobre que tiene un espesor de aproximadamente 25 a 50 angstroms y depositar sobre dicha película de cobre una capa de una aleación de cromo y níquel que puede contener hasta aproximadamente 10% en peso de hierro, con un espesor de aproximadamente 200 hasta aproximadamente 400 angstroms.

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha aleación contiene desde aproximadamente 65 hasta aproximadamente 80% en peso de níquel, desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 30% en peso de cromo y desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 10% en peso de hierro.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por depositar una segunda película de cobre sobre dicha capa de aleación y una película de un material polímero sobre dicha segunda película de cobre.

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho substrato es de resina sintética de vinilo.

5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación

1 ción 2ª, en el que dicha película de material polímero es
un polímero de estireno.

6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que las capas metálicas se depositan por pulverización mediante descarga eléctrica dentro de una cámara de vacío.

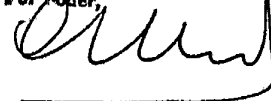
7ª.- Un método de fabricar un artículo revestido con metal.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 13 JUL 1917

P.A. Alberto de Elzaburu
Por Poder,



15

20

25