

ES 50687 AT
NUMERO
FECHA DE PRESENTACION
13 AGO. 1976



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

COPIA

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 29 36 013.8			32 FECHA 13-Agosto-1975			33 PAIS República Federal Alemana		
37 FECHA DE PUBLICIDAD			38 CLASIFICACION INTERNACIONAL C23C			39 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
34 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA DURABILIDAD DE CAPAS PROTECTORAS VAPORIZADAS								
35 SOLICITANTE (S) ROBERT BOSCH GMBH.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 7 Stuttgart 1. República Federal Alemana.								
36 INVENTOR (ES) Dr. Bernhard Bleich. Dr. Ernst Zahender. Karl Kerner.								
37 TITULAR (ES)								
38 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO								

La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la durabilidad de capas protectoras que constan de óxidos de silicio, que por su parte deben proteger de la corrosión sustratos vaporizados con metal tales como por ejemplo reflectores de faros de vehículos vaporizados con aluminio.

Las capas conocidas para la protección contra la corrosión, tales como las que se utilizan hasta ahora por ejemplo en reflectores para faros de autovehículos se producen mediante evaporación de sustancias inorgánicas, por ejemplo óxidos de silicio o MgF_2 .

El procedimiento empleado hasta que en la instalación de vaporización para la aplicación de la capa especular metálica se encuentra además de un alambre de wolframio recubierto del metal a vaporizar, un alambre de tantalio que se pintó con una suspensión de por ejemplo polvo de silicio o subóxido de silicio. Una vez efectuada la vaporización con metal se mete en la instalación de vaporización, para producir el recubrimiento protector, a través de una válvula dosificadora, una pequeña cantidad de oxígeno y a continuación se vaporiza el silicio o subóxido de silicio en un denominado procedimiento reactivo, formándose sobre los sustratos un óxido de silicio de grado de oxidación indeterminado (SiO_x) eligiéndose las condiciones de vaporización de manera que se consiga un grado de oxidación x de aproximadamente 2.

Sin embargo estas capas protectoras tienen la desventaja de que con un espesor máximo de aproximadamente 50 nm, que se determina especialmente por una pérdida de reflexión que surge al ser excesivo el espesor, garantizan sólo una limitada resistencia a la corrosión de la capa especular metálica en atmósfera húmeda caliente, como la que reina por ejemplo en un faro de un vehículo.

La invención se fundamenta por tanto en el cometido de mejorar la durabilidad de una capa SiO_x vaporizada con metal, y proteger así eficazmente de las influencias de la corrosión a una capa me

tálica situada debajo. Así pues deben protegerse eficazmente de las influencias corrosivas del agua y el vapor de agua los reflectores de los faros de vehículos metalizados con aluminio.

Las investigaciones han dado como resultado el que la deficiente durabilidad de las capas SiO_x empleadas hasta ahora se ha de atribuir a una fuerte hidrofilia de estas capas, de manera que el agua y el vapor de agua atacan primeramente la capa protectora y finalmente atraviesan esta capa y pueden actuar en forma corrosiva sobre el espejo metálico.

El cometido formulado anteriormente se soluciona ahora según la invención porque se hidrofuga la capa protectora.

Esta solución es del todo sorprendente, pues aún cuando se sabe por investigaciones que la insuficiente durabilidad de la capa SiO_x se ha de atribuir a su hidrofilia, no ha de sacarse la conclusión de que una hidrofugación de la capa lleve a una mejor durabilidad en una atmósfera de vapor de agua caliente ya que la conocida impermeabilidad al agua de las capas hidrofobas no quiere decir necesariamente que una semejante capa es también impermeable al vapor de agua, cuanto más que es conocido que en tales capas por ejemplo al haber gotas de agua, las zonas marginales en donde el agua, el vapor de agua, aire y la capa protectora constituyen un límite de tres fases, están especialmente perjudicadas en lo referente a la corrosión de una capa metálica situada debajo. Decisivo aquí es una acción conjunta entre la hidrofobia y la inercia de reacción de las partes hidrofobas de la capa, que lleva a una alta resistencia a la hidrólisis de la capa protectora.

La hidrofugación de la capa protectora SiO_x se consigue debido a que durante la evaporación del silicio y/o de un subóxido de silicio, se conduce a la cámara de vaporización, junto al oxígeno, también un compuesto orgánico de silicio gaseoso. Criterios para la selección de este compuesto orgánico de silicio son sobre todo los siguientes: éste tiene que contener por lo menos un grupo molecular reaccionable, o un átomo semejante, así como por lo menos un grupo molecular hidrófobo; la

presión del vapor del compuesto a temperatura ambiente tiene que su-
poner como mínimo 10^{-3} mbar.

En lo referente a los grupos moleculares o áto-
mos reaccionables entran en consideración sobre todo los siguientes, di-
rectamente ligados al átomo de silicio:

5

Grupos alcoxi - OR, p.e. Metoxi, etoxi-,
-metoxietoxi-;

Grupos aciloxi - O-C-R, p.e. Acetoxy-,
" "
O

10

Grupos amino - NH-R, p.e. metilamino-, etilamino-, $\text{-NH-Si(CH}_3)_3$,

Grupos amido - N-C-R¹ " , donde R¹ y R² pueden ser
" "
R²O

diferentes y en caso dado
grupos metilo o etilo;

15

Grupos aminoxi - $\begin{matrix} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ - R² , donde para R¹ y R² sirven las
mismas indicaciones que en los grupos amido;

Grupos oximo - O-N=C $\begin{matrix} \text{R}^1 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}^2 \end{matrix}$, donde para R¹ y R² sirven de nuevo las
mismas indicaciones que en ambos ejemplos an-
teriores;

20

halogeno, p.e. -Cl

hidrógeno -H.

25

Como puede extraerse de la enumeración de los ejem-
plos, se trata de aquellos grupos que son fácilmente hidrolizables, al me-
nos cuando éstos están directamente ligados a un átomo de silicio.

Como grupos moleculares hidrófobos, que están li-
gados asimismo directamente al átomo de silicio, entran en consideración -
por ejemplo los siguientes:

Grupos alquilo, como p.e. grupos metilo o etilo;

Grupos alquilenos, como p.e., grupos vinilo, propenilo o alilo;

Grupos arilo, como p.e., grupos fenilo o sus homólogos.

Con el fin de una mejor hidrofugación los átomos de hidrógeno de estos grupos moleculares pueden estar sustituidos parcialmente, sobre todo por fluor.

La configuración de la capa protectora que se efectúa por vaporización de silicio y/o subóxido de silicio en presencia de oxígeno y uno de los citados compuestos orgánicos de silicio se incorpora como monómero en la capa SiO_x , en caso dado por mediación de una agrupación $SiOH$, bajo reacciones de condensación, lo cual conduce a una reticulación así como la hidrofobia.

La invención se aclara con detalle a base de la figura que muestra una sección transversal de un dispositivo para la ejecución del procedimiento según la invención.

Con 10 está designado un recipiente que está conectado a través de una tubuladura 11 a un puesto de bomba de vacío. En el recipiente está prevista según sea su longitud al menos una válvula dosificadora 12, mediante la cual puede meterse el compuesto orgánico de silicio, gaseoso, desde un depósito no representado. Con 13 está designada otra válvula dosificadora / (al tratarse de recipientes más largos se ponen correspondientemente varias), por la cual puede meterse el oxígeno desde una botella de acero que tampoco está representada. Dentro del recipiente 10 están dispuestos soportes de sustrato 14, que tienen forma cilíndrica y que giran por una parte a lo largo de la pared del recipiente y por otra parte alrededor de su propio eje. Sobre los soportes 14 sientan sustratos 15 que deben cubrirse con una capa protectora SiO_x hidrofuga eficaz contra las influencias de corrosión. En el ejemplo de ejecución representado en la figura los sustratos que se tratan se tratan reflectores de faros de vehículo, que primeramente se vaporizan con una capa especular de aluminio y a conti-

nunciación obtiene para la protección de la capa de aluminio una capa protectora SiO_x .

Para la vaporización del aluminio está previsto un alambre vaporizador 16 que consta de wolframio y está recubierto en forma usual con aluminio.

5 En los recipientes está previsto además un alambre de vaporización 17 de tantalio que está pintado con una suspensión acuosa de silicio y/o polvo de sub-óxido que sirve para la vaporización con metal de la capa SiO_x .

10 Para la fabricación de reflectores para faros de vehículos con capas protectoras SiO_x hidrófobas en instalaciones de vaporización, se procede como sigue: Una vez que la instalación se ha puesto a través de la tubuladura de la bomba 11 a un vacío de aproximadamente 10^4 mbar, puede realizarse la vaporización del aluminio mediante calentamiento del alambre de vaporización 16. En esto los sustratos 15 a metalizar se mueven en los soportes 14 móviles en forma planetaria, alrededor del alambre de vaporización 16, rotando adicionalmente alrededor de su propio eje los soportes 14.

15 Una vez realizada la vaporización del aluminio se mete con la válvula dosificadora 12 el compuesto orgánico de silicio, gaseoso, por ejemplo Vinyltrimethoxysilan, Sdp. 161°C; Vinyl(methoxyethoxy) silan, Sdp. 285°C; Methyl-trimethoxysilan, Sdp. 143°C; Dimethyldimethoxysilan, Sdp. 113°C. Este se extrae de un depósito de reserva no representado, en el que se encuentra el compuesto orgánico de silicio en forma líquida. Su presión de vapor de aproximadamente 10^{-3} mbar a 20°C basta para ajustar una presión parcial de aproximadamente $0,5 \times 10^{-3}$ mbar. Luego se mete con la válvula dosificadora 13 oxígeno, de manera que se establece una presión parcial del oxígeno de asimismo $0,5 \times 10^{-3}$ mbar aproximadamente, de manera que en los recipientes

20 recibe una presión total de aproximadamente 1×10^{-3} mbar. Para conseguir que se circule permanentemente la instalación con los gases, el recipiente permanece conectado al puesto de bomba de vacío durante la aplicación de la capa protectora.

25 Una vez que el recipiente 10 está alimentado con los gases, se calienta el alambre de vaporización de tantalio 17 pintado con -

30

una suspensión acuosa de polvo de silicio y/o de subóxido de silicio, hasta que se evapore el silicio o bien el subóxido de silicio y se forma sobre las partes 15 una capa protectora hidrofoba. Las condiciones de vaporización se eligen de manera que se produce una capa exenta de absorción de 20 a 40 nm de espesor, que junto al silicio y al oxígeno contiene también restos moleculares del compuesto orgánico de silicio.

Una vez concluido el proceso de vaporización se ventila el recipiente y se extraen los reflectores de faro.

Las capas protectoras fabricadas por el procedimiento según la invención muestran en atmósfera húmeda caliente un efecto protector por lo menos tres veces mejor que las capas protectoras SiO_x tradicionales, no hidrofugas. Estas son resistentes como mínimo hasta temperaturas de 150° y al frotarse para limpiarse tienen una resistencia mejor que la de las capas tradicionales.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse a la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente citadas son susceptibles de modificaciones de detalle cuando no altera su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para mejorar la durabilidad de capas protectoras vaporizadas que constan de óxido de silicio, especialmente sobre sustratos vaporizados con metal, tal como reflectores vaporizados con aluminio para faros de vehículos, caracterizados porque se hidrofobia la capa protectora.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque durante la vaporización del silicio y/o de un subóxido de silicio se conduce a la cámara de vaporización, junto al oxígeno, un compuesto orgánico de silicio, gaseoso.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto orgánico de silicio contiene por lo menos un grupo molecular reaccionable ó por lo menos un átomo reaccionable, así como por lo menos un grupo molecular hidrófobo.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, ó 3 caracterizado porque el compuesto orgánico de silicio a temperatura ambiente presenta una presión de vapor de por lo menos 10^{-3} mbar.

20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque el compuesto orgánico de silicio contiene como grupo molecular o átomo reaccionable, por lo menos uno de los siguientes grupos ó átomos ligados directamente al átomo de silicio: Grupo alcoxi, grupo aciloxi, grupo amino, grupo amido, grupo aminoxi, grupo oximo, halógeno o hidrogeno.

25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5 caracterizado porque el compuesto orgánico de silicio, gaseoso, contiene como grupos hidrófobos residuos de alquilo, alquileno o arilo, ligados al átomo de silicio.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado los grupos hidrófobos llevan al menos parcialmente, en lugar de hidrogeno sustituidos como fluor.

30 8.- Procedimiento para mejorar la durabilidad de capas protectoras vaporizadas, tal y como queda suficientemente descrita en esta

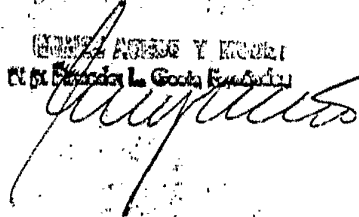
e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas por una
solo cara.

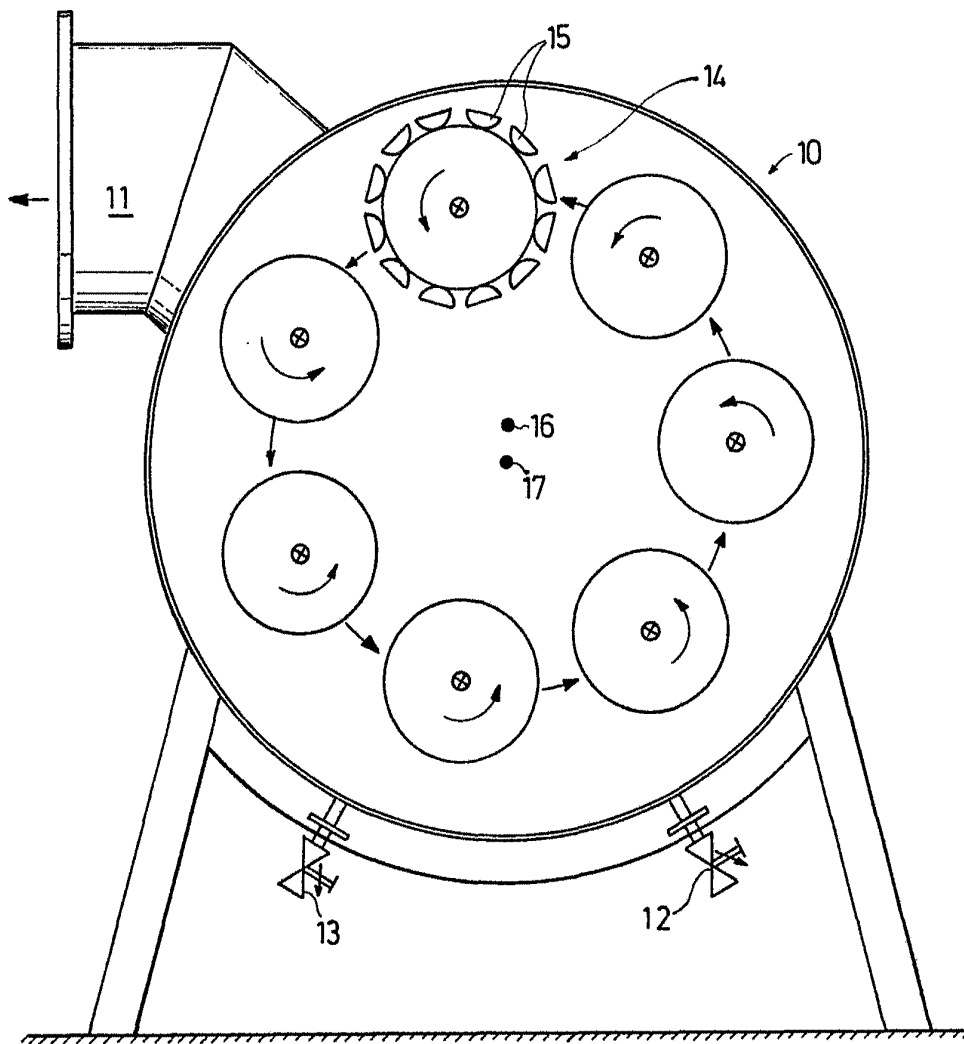
Madrid, 13 AGO. 1976

ROBERT BOSCH GMBH.

INGENIEROS Y ARQUITECTOS
C/pt. General L. Goya, 100-101

A large, stylized handwritten signature in dark ink, written over the typed text of the engineering and architectural firm.

ESCALA
VARIEDAD



[Handwritten notes and signatures]