



10	ES	11	NUMER	450857	10	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

## PATENTE DE INVENCION

40 PRIORIDADES			41 FECHA			42 PAIS		
40 NUMERO			22 de Agosto de 1.975			Alemania.		
P 25 37 416.7-45								
P 25 35 448.8			5 de Junio de 1.976			"		
43 FECHA DE PUBLICIDAD			44 CLASIFICACION INTERNACIONAL			45 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
			F 2. IN					
46 TITULO DE LA INVENCION								
PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CAPAS PROTECTORAS SOBRE LA SUPERFICIE DE REFLECTORES OPTICOS.								
47 SOLICITANTE (S)								
ROBERT BOSCH GMBH.								
48 DOMICILIO DEL SOLICITANTE								
7 Stuttgart 1, República Federal Alemana.								
49 INVENTOR (S)								
Ernst Zehender, Dr. Ing. Dr. Bernhard Bleich, Dr. Helmut Stein, Karl Kerner, Dipl.-Phys.								
50 TITULAR (ES)								
51 REPRESENTANTE								
GOMEZ-ACEBO.								

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una capa protectora sobre la superficie de reflectores ópticos, preferentemente metalizados con aluminio, en un recipiente de vacío, así como a un reflector fabricado según este procedimiento.

Las conocidas capas protectoras contra influencias corrosivas, como las que se han utilizado hasta ahora por ejemplo en reflectores para lámparas de vehículos, se producían por vaporización de sustancias inorgánicas. El procedimiento empleado previene que en la instalación de vaporización se encontraba además del vaporizador para aplicar la capa metálica altamente reflectente, otro vaporizador para aplicar la capa protectora. Esta puede consistir por ejemplo de fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ) vaporizado-metalizado, ó producirse por vaporización reactiva de  $SiO$  en atmósfera de oxígeno, formándose sobre el sustrato un óxido de silicio de alto grado de oxidación ( $SiO_x$ ). Las capas protectoras de este tipo, en el caso de que estas tengan que fabricarse económicamente en grandes series, no están a la altura de las altas exigencias de calidad al tratarse de reflectores para lámparas de vehículos.

La invención se fundamenta en el cometido de crear un nuevo recubrimiento con buenas propiedades de protección contra la corrosión y ópticas, especialmente mejorar el efecto de protección contra la corrosión en reflectores de faros metalizados con aluminio. Las capas protectoras de nuevo tipo deben garantizar una larga duración de la parte protegida, imponiéndose adicionalmente la exigencia de una neutralidad óptica lo más completa posible, para el empleo en aparatos de efecto óptico. Debe indicarse un procedimiento para la producción del recubrimiento, el cual con pocas fases de trabajo y bajos costes garantice la producción de una capa resistente y valiosa en grandes series; el procedimiento debe ser

seguro y sencillo, de manera que se descarten lo más ampliamente posible las fuentes de defectos durante el servicio, y sean reducidas a una medida mínima los desechos de fabricación.

5 Este cometido se soluciona según la invención porque los reflectores se exponen a un gas monómero, y porque la capa protectora se precipita por polimerización de la fase gaseosa. En lo referente a la neutralidad óptica, especialmente después de largo tiempo de servicio del reflector, se ha mostrado como especialmente ventajoso si la capa protectora hidrofoba producida mediante la polimerización sobre el reflector, se hidrofaliza en su superficie mediante un tratamiento posterior. En lo relacionado al procedimiento es aquí conveniente si la polimerización se efectúa bajo la influencia de radiación y si la radiación durante el tratamiento posterior sigue permaneciendo eficaz para la hidrofugación de la superficie de la capa protectora. Se obtiene además un transcurso especialmente sencillo del procedimiento de fabricación si la metalización para la producción de la capa de reflexión, la polimerización de la capa protectora hidrofoba sobre la capa de reflexión y la siguiente hidrofalización de la superficie de la capa protectora, se realizan en el mismo recipiente, en fases de trabajo sucesivas.

15 Como especialmente ventajoso tanto en lo referente a las condiciones de fabricación como también en lo referente al efecto protector, se han acreditado como sustancias de partida compuestos orgánicos de silicio, sin embargo también compuestos puramente orgánicos, preferentemente hidrocarburos bajomoleculares no saturados, prometen en la polimerización de la fase gaseosa buenas capas protectoras eficaces contra influencias corrosivas. Tales compuestos son por ejemplo:

30 Olefinas: etileno, propileno, y sus homólogos superiores.

Aromatos: benceno, tolueno, xileno, etc.

Compuestos de vinilo: esireno, éster acrílico, haluros de vinilo, ésteres de alcohol, vinílico e hidrocarburos fluorados tal como tetrafluoretileno.

5 Las capas orgánicas de silicio tienen la ventaja de que éstas son especialmente resistentes a la temperatura y poco sensibles contra influencias como el envejecimiento y el decoloramiento. Además la molestias por olores es menor respecto a la mayoría de sustancias puramente orgánicas, mientras que éstas presentan en parte mayores velocidades de polimerización.

10 El recubrimiento se forma ventajosamente mediante polimerización de siloxanos de bajo peso, molecular con contenido en grupos metilo, vinilo ó fenilo, preferentemente hexametildisiloxano (HMDS), ó mediante polimerización de metil<sub>3</sub>, vinil<sub>3</sub> cloro<sub>7</sub> ó alcoxi<sub>3</sub> silanos, preferentemente mediante la polimerización de viniltrimetilsilano (VTMS).

15 Ambos monómeros (HMDS y VTMS) son líquidos incoloros, combustibles, de baja viscosidad con peso molecular 162 (HMDS) y 100 (VTMS). HMDS es de olor más débil, tiene una viscosidad de 0,6 cSt y tiene a 20°C una presión de vapor de 40 mbar. Por el contrario 20 VTMS tiene un olor más intenso, tiene una viscosidad más baja, una presión de vapor más alta y es químicamente más activo a causa del enlace noble de los grupos vinilo que se rompe con relativa facilidad. Este puede polimerizarse más fácilmente que el HMDS, lo cual 25 conduce a mayores índices de crecimiento. Las capas polimerizadas formadas de ambas sustancias tienen propiedades comparables, tendiendo la capa de VTMS a reacciones posteriores, mientras que la capa de HMDS no contiene apenas radicales libres. Finalmente el aceite de silicona HMDS es más fácil de adquirir en el comercio y 30 es más barato que el VTMS.

En la práctica es inevitable que las lámparas incandescentes utilizadas con los reflectores emitan vapores que proceden de la masilla de las lámparas, de los residuos de los medios de soldadura, etc.

5 Especialmente al tratarse de un sistema cerrado, estos vapores se condensan sobre una superficie hidrofoba, como la que representa la capa protectora polimera, como gotas que producen luz dispersa y son visibles como sedimentos.

10 Para garantizar las buenas propiedades ópticas del reflector dotado de una capa protectora, un perfeccionamiento especialmente ventajoso de la invención consiste por lo tanto en que se realiza una hidrofiliación de la superficie de la capa protectora hidrófoba, para lo cual es especialmente apropiado un tratamiento superficial con oxígeno. Para esto se mete convenientemente al oxígeno en el recipiente, preferentemente inmediatamente después de la conclusión de la alimentación de gas monómero, bajo acción continua de la radiación empleada para la polimerización de gas monómero. Se han logrado buenos resultados si la presión del oxígeno supone 1/3 de la presión del gas monómero y si el tiempo de tratamiento posterior con oxígeno supone aproximadamente el 30% del tiempo necesario para la fabricación de la capa polimerizada.

20 Mediante el perfeccionamiento de la invención mencionado anteriormente se ha logrado la eliminación de la eficacia óptica de los sedimentos sobre la superficie especular, porque sobre la superficie hidrófila de la capa protectora se condensan los vapores como película homogénea. Las ventajas de este perfeccionamiento de la invención consisten pues primeramente en la condensación homogénea y por lo tanto no visible de vapores perjudiciales sobre la superficie hidrófila producida por el procedimiento según la invención, sin que se reduzca notablemente la destacada protección

30

5        contra la corrosión de las capa polimerizadas hidrofóbas. Además de esto en relación a la pretendida adherencia, la superficie enriquecida mediante grupos hidroxilo y carboxilo, se comporta más favorablemente al pegarse cristales de dispersión sobre los reflectores recubiertos.

10        Un procedimiento especialmente rentable para la fabricación de la capa protectora según la invención sobre un sustrato metalizado, consiste en que la polimerización se efectúa en los mismos recipientes que la metalización, metiéndose, ventajosamente después de la ejecución de la metalización, a través de una válvula dosificadora, gas monómero de un depósito de reserva en el que la sustancia polimerizables se encuentra en forma líquida. Las partes a proteger pueden permanecer en su sitio en recipientes, y se suprimen medidas costosas y que llevan tiempo para el cambio de preparación ó para la dotación de una instalación separada. Convenientemente antes de meterse el gas monómero se pone el recipiente a una presión de  $10^{-7}$  bar y a continuación se llena con gas monómero. El procedimiento se acelera y la capa protectora será especialmente uniforme, si se logra una circulación permanente del recipiente con gas monómero, compensando mediante apertura de una válvula dosificadora para un gas monómero la caída de presión producida mediante la conexión del recipiente a una válvula de vacío.

15        20

25        La polimerización de la capa puede originarse ventajosamente mediante una descarga dependiente, concentrada en gas, provocada por electrones de emisión de incandescencia, denominada abreviadamente en lo sucesivo "emisión de incandescencia de electrones". Al producirse la capa protectora hidrofoba mediante emisión de incandescencia de electrones puede construirse muy sencilla la instalación. Adicionalmente, en la emisión de incandescencia de electrones se descarta, por ejemplo en contraposición de una descarga de

30

efluvios independiente, la aparición de saltos de chispas entre  
 los electrodos de alta tensión el sustrato, con lo cual puede  
 reducirse mucho en la producción el número de piezas defectuosas.  
 La presión necesaria en la instalación, en la polimerización median-  
 5 te emisión por incandescencia de electrones, se halla aproximada-  
 mente en dos potencias de 10 más baja que al tratarse de una polime-  
 rización por efluvios, por la cual se reduce también la carga de  
 gas monómero y se logra con ello un considerable ahorro. Junto a  
 las ventajas ya citadas, la emisión de incandescencia, tiene ade-  
 10 más la ventaja de que se producen un revestimiento uniforme alrede-  
 dor del cátodo de incandescencia, es decir bajo un ángulo de casi  
 360°, mientras que al emplearse un electrodo de efluvios, el recu-  
 brimiento se limitaría esencialmente a la zona de la extensión del  
 electrodo.

15 A Al emplearse la emisión de incandescencia de electrones pa-  
 ra la producción de la capa, una estructuración de la invención es  
 especialmente ventajosa en lo referente al coste de producción con-  
 siste en que la polimerización se origina por un alambre de vapori-  
 zación que trabaja como cátodo de incandescencia, que una vez con-  
 20 cluido el proceso de vaporización metálica para aplicar la capa -  
 protectora se calienta a una temperatura más alta, suficiente para  
 la emisión por incandescencia de electrones, y se pone a una ten-  
 sión negativa respecto al sustrato. Así pues para la producción de  
 la capa protectora no son ya necesarios dispositivos especiales -  
 25 dentro del recipiente, con lo cual se simplifica mucho la instala-  
 ción. La temperatura a la que se calienta por ejemplo un alambre -  
 de vaporización de wolframio ó de tántal<sup>o</sup> antes de meterse el gas  
 monómero, es convenientemente de 1.800° C. aproximadamente y la -  
 presión del gas queda por debajo de 10<sup>-7</sup> bar; a continuación se -  
 30 llena el recipiente con gas monómero a una presión de aproxima-

mente  $5.10^{-6}$  bar, lo cual es posible sin medios técnicos adicionales, a la vista de la alta presión del vapor sobre el líquido monómero.

5 En la siguiente descripción se aclara con detalle la invención a base de las figuras.

La figura 1 muestra una sección transversal de un dispositivo según la invención para producir la nueva capa protectora y la figura 2 muestra un esquema de distribución simplificado para un dispositivo con emisión por incandescencia de electrones para la fabricación de la capa polimera.

10 En la figura 1 se designa con 10 un recipiente que está conectado por una parte a través de una tubuladura 11 a una bomba de alto vacío y a través de una tubuladura 12 a una bomba previa. -- Frente al dispositivo de aspiración está prevista una válvula dosificadora 13 mediante la cual puede meterse gas monómero de un depósito no representado; el gas monómero se encuentra en el depósito como sustancia en forma líquida polimerizable, donde a causa de la alta presión de vapor hay a disposición constantemente gas suficiente para llenar la instalación a la deseada presión. Dentro del recipiente 10 están dispuestos soportes de sustrato 14 que tienen figura cilíndrica y giran por una parte alrededor del eje del recipiente y por otra parte alrededor de su propio eje. En los soportes 14 se asientan sustratos 15 que deben cubrirse con una capa protectora eficaz contra influencias corrosivas. En el ejemplo de ejecución representado en la figura 1 los sustratos son reflectores de lámpara de vehículo, que primeramente se metalizan con una capa especular de aluminio y a continuación obtienen una capa protectora para la protección de la capa de aluminio.

25 Para la metalización del aluminio está previsto un alambre de metalización 16 que consta de wolframio y se calienta primero a

una temperatura suficiente para la vaporización del aluminio.

La capa siliciosa orgánica producida es químicamente inactiva, resistente a temperatura y difícilmente soluble; ésta es especialmente resistente contra las influencias corrosivas que surgen por ejemplo por la sal dispersa en las carreteras, por lo cual es especialmente apropiada como capa protectora para reflectores metalizados con aluminio de autovehículos. La capa protectora es además clara, sólida al color y mecánicamente firme, lo cual aumenta todavía más su aptitud para lámparas de vehículos, ya que ésta es así pues por una parte ópticamente neutra y por otra parte no se deteriora al limpiarse. Las sustancias bajomoleculares se prestan especialmente bien a causa de su alta presión de vapor que es suficiente para llenar la instalación a través de la válvula dosificadora 13, sin medios auxiliares adicionales. Las sustancias anteriormente citadas, hexametildisiloxano y viniltrimetilsilano son especialmente de bajo peso molecular y por tanto muy apropiadas. El hexametildisiloxano produce una capa químicamente algo más estable que el viniltrimetilsilano, mientras que el último tiene la ventaja de que la polimerización discurre esencialmente más rápida, de manera que puede conseguirse un mayor nivel de crecimiento y así pues mayores cifras de producción.

La aplicación de la capa protectora producida por polimerización, se efectúa en el mismo recipiente de vacío 10 que la metalización. Aquí se logra una circulación permanente del recipiente 10 con gas monómero compensándose a través de la válvula dosificadora 13 para el gas monómero la caída de presión producida mediante la conexión del recipiente a una bomba de vacío.

Se obtiene un procedimiento de recubrimiento especialmente sencillo, si se utiliza un cátodo incandescente para la polimerización de la capa protectora. En el recipiente se conecta como cátodo

do incandescente el alambre de vaporizador 16 de wolframio, durante la aplicación de la capa protectora hidrofoba. Esto tiene lugar correspondientemente al esquema de distribución representado en la figura 2, de tal manera que el alambre de vaporización 16 se aplica por una parte al arrollamiento secundario aislado de un transformador de alta intensidad 21 regulable, por otra parte, durante la aplicación de la capa protectora, a través de una resistencia de limitación  $R_v$ , al polo negativo de una fuente de tensión continua  $U_g$ , cuyo polo positivo está puesto a masa. La tensión en el lado primario del transformador 21 está designada con  $U_p$  y la tensión en su lado secundario con  $U_s$ . Regulando hacia arriba el transformador, al concluir la metalización del aluminio, se calienta el alambre de wolframio 16 incorporado, a una temperatura de aproximadamente 1.800°C., en la que se efectúa una emisión de electrones por incandescencia. Luego se mete el gas monómero en la instalación y se establece una presión de aproximadamente  $5 \cdot 10^6$  bar. Para reducir la carga espacial que circunda al alambre incandescente y acelerar los electrones en dirección al sustrato 15 aplicado a masa, se conecta adicionalmente el alambre de vaporizador 16 a través de un interruptor S a la fuente de tensión continua  $U_g$  y así se pone hacia masa a un potencial negativo de aproximadamente 300 voltios. Para la estabilización de la descarga está conectada adicionalmente una resistencia previa  $R_v$  de magnitud apropiada. La magnitud de la resistencia previa y la tensión continua tienen que adaptarse a las respectivas instalaciones.

Los electrones producidos y acelerados experimentan en la cámara de gas una multiplicación por choques ionizantes, de manera que una corriente de carga amplificada alcanza el sustrato 15, y su energía posibilita la reticulación de las moléculas de gas absorbidos. Las cuotas de crecimiento conseguidas en una instalación -

bran, bajo las condiciones expuestas, de 2 a 8 mm/minuto. Es obvio que el procedimiento según la invención puede modificarse también de manera que para la producción de la emisión de electrones por incandescencia se emplee un alambre separado, ó que se produzcan electrones libres de otro modo, por ejemplo mediante un cañón electrónico.

Para lograr la superficie hidrofila de la capa protectora, se realiza inmediatamente después de la polimerización de la capa protectora hidrófoba un tratamiento posterior con oxígeno, cerrándose la válvula 13 para la alimentación de gas monómero y abriéndose una válvula de  $O_2$  17, mientras que sigue siendo eficaz la radiación de electrones por emisión de incandescencia del alambre de evaporador 16, empleada para la polimerización. El tiempo de tratamiento posterior para la hidrofiliación de la superficie supone aproximadamente el 30% del tiempo necesario para la fabricación de la capa de polímera, a una presión del  $O_2$  de aproximadamente  $1/3$  de la presión del gas monómero. En este proceso se liga químicamente oxígeno a la superficie de la capa polímera, lo cual conduce a la formación de grupos hidroxilo y carboxilo, y origina la hidrofiliación de la superficie.

Junto al ventajoso efecto óptico expuesto ya al principio, de la superficie hidrofila, el tratamiento posterior con  $O_2$  conduce a que el alambre de wolframio 16 utilizado para la emisión de electrones por incandescencia no se cubran ya con un sedimento de carburo de wolframio ó otro compuesto de wolframio, que reduce notablemente la emisión, que hace necesario un recambio de los alambres después de un cierto número de cargas del recipiente. La duración de los alambres 16 en un tratamiento posterior con oxígeno está limitada sólo por la consistencia mecánica, con lo cual se consigue una prolongación del tiempo de duración de los alambres 16 en dos

a tres veces. Mediante el tratamiento posterior con  $O_2$  se oxida el carburo de wolframio, expulsándose del sedimento el carbono por su ligazón al oxígeno y aspirándose como gas.

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar - que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

10

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la fabricacion de capas protectoras sobre la superficie de reflectores ópticos, preferentemente reflectores metalizados con aluminio, en un recipiente de vacio, caracterizado porque los reflectores se exponen a un gas monómero y porque  
5 la capa protectora se precipita mediante polimerización de la fase gaseosa.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa bajo la influencia de radiación

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la capa protectora se forma mediante polimerización de una sustancia siliciosa orgánica.  
10

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la capa protectora se forma mediante polimerización de silicinas de bajo peso molecular con contenido en grupos metilo, vinilo ó fenilo, preferentemente hexametildisiloxano.  
15

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la capa protectora se forma mediante polimerización de metilvinilo, cloro- / ó alcoxi-silanos, preferentemente viniltrimetilsilano.  
20

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el gas monómero después de la metalización se mete desde un depósito de reserva en el que la sustancia polimerizable se encuentra en forma líquida.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la polimerización de la capa protectora se mantiene una circulación permanente del recipiente con gas monómero.  
25

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizados porque la radiación se origina mediante una descar-  
30

ga concentrada en gas, provocada por electrones de emisión por incandescencia.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la radiación se origina mediante un alambre de vaporización que trabaja como cátodo incandescente, que una vez concluido el proceso de vaporización se calienta a una temperatura más alta, suficiente para la emisión de electrones por incandescencia, y se aplica a una tensión continua negativa respecto al sustrato.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque mediante la polimerización se produce sobre el reflector una capa protectora hidrófoba, la cual se hidrofilita en su superficie.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la hidrofilitación de la superficie de la capa protectora se efectúa mediante un tratamiento posterior con oxígeno.

20 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 10 ó 11, caracterizados porque tanto la metalización para producir la capa de reflexión como también la polimerización de la capa protectora hidrófoba sobre la capa de reflexión, y la siguiente hidrofilitación de la superficie de la capa protectora, se realizan en el mismo recipiente, en fases de trabajo sucesivas.

25 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 10, caracterizados porque la radiación sigue siendo eficaz durante el tratamiento posterior para la hidrofilitación de la superficie de la capa protectora.

30 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque la presión del oxígeno supone aproximadamente la tercera parte de la presión del gas monómero, y el tiempo de tratamiento posterior con oxígeno supone aproximadamente el 30% del tiempo necesario para la fabricación de la capa polimerizada.

5 15.- Reflector óptico metalizado, obtenido por el procedimiento de las reivindicaciones anteriores especialmente metalizado con aluminio, caracterizado porque sobre la capa de reflexión metálica está aplicada una capa protectora a partir de una sustancia orgánica, la cual se precipita mediante polimerización de la fase gaseosa.

16.- Reflector según la reivindicación 15, caracterizado porque la capa protectora consta de una sustancia siliciosa orgánica.

10 17.- Reflector según las reivindicaciones, 15 ó 16, caracterizado porque la superficie de la capa protectora hidrófoba en sí se hidrofiliiza mediante el enlace químico de oxígeno.

15 18.- Procedimiento para la fabricación de capas protectoras sobre la superficie de reflectores ópticos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria, consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

20 Madrid, 1950

ROBERT BOSCH GMBH.

RODRÍGUEZ ABRAHAM  
Firmado: La Dirección

