



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0916730-7 B1



(22) Data do Depósito: 30/07/2009

(45) Data de Concessão: 07/05/2019

(54) Título: PROCESSO DE METALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE UM SUBSTRATO, DISPOSITIVO PARA A IMPLEMENTAÇÃO DO PROCESSO E SUBSTRATO METALIZADO

(51) Int.Cl.: C23C 18/31.

(30) Prioridade Unionista: 30/07/2008 FR 0855262.

(73) Titular(es): JET METAL TECHNOLOGIES.

(72) Inventor(es): SAMUEL STREMSDOERFER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009059889 de 30/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/012810 de 04/02/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 31/01/2011

(57) Resumo: PROCESSO NÃO ELETROLÍTICO DE METALIZAÇÃO DE SUBSTRATO POR PULVERIZAÇÃO EM LINHA COM UM TRATAMENTO PRELIMINAR DA SUPERFÍCIE, E DISPOSITIVO PARA A IMPLEMENTAÇÃO DO PROCESSO A presente invenção tem por objeto um processo de metalização da superfície de um substrato por meio não eletrolítico e por pulverização com uma ou diversas soluções oxirredutoras, método este que é indústria, automatizável, limpo, multi-substrato, ótimo em termos de aderência e de aspecto decorativo. Para se obter tal efeito, o processo compreende as seguintes etapas: a. tratamento físico ou químico para a redução de tensão superficial do substrato antes da metalização, b. metalização não eletrolítica da superfície do substrato tratado na etapa a., por pulverização com uma ou muitas soluções oxirredutoras em forma de aerossol (óis), c. formação de uma camada de acabamento sobre a superfície metalizada. Os dispositivos compactos pela implementação deste processo constituem um outro objetivo da invenção, assim como os produtos obtidos, mais exatamente principalmente: os frascos de vidro oco principalmente para uso cosmético, peças automotivas, peças para eletrônicos domésticos ou para aeronáutica e peças de eletrônica tais como uma pista condutora, uma antena de rotulação de radio frequência ou um revestimento para uma blindagem eletromagnética.

“PROCESSO DE METALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE UM SUBSTRATO, DISPOSITIVO PARA A IMPLEMENTAÇÃO DO PROCESSO E SUBSTRATO METALIZADO”

CAMPO TÉCNICO

[001]O campo técnico da presente invenção é o de revestimento da superfície de substratos com películas metálicas.

[002]A presente invenção se refere a processos não eletrolíticos de metalização de substratos para decoração, aplicáveis, por exemplo, a vidros ociosos, para a formação de frascos, peças cosméticas, peças para a aeronáutica, para automóveis e eletrodomésticos. A presente invenção visa também a metalização não eletrolítica de substratos para a indústria eletrônica, principalmente para a realização de pistas condutoras.

TÉCNICA ANTERIOR – PROBLEMA TÉCNICO

[003]O revestimento do vidro com prata para a fabricação de espelhos é uma das aplicações industriais mais antigas de metalização por meio químico. O seu processo consiste em utilizar a gravidade para fazer o metal se precipitar, por imersão em banhos de soluções metálicas contendo um sal metálico, um redutor e um complexante. A superfície deve ser inicialmente sensibilizada por aplicação de uma solução ácida de cloreto estânico (SnCl_2). Esta etapa de sensibilização pode ser completada por uma etapa de ativação fazendo intervir uma solução ácida de cloreto de paládio (PdCl_2). Estas etapas exigem muita energia, tempo e água e os produtos utilizados são perigosos. A técnica de revestimento “clássico” com prata apresenta, além disso, numerosos inconvenientes e principalmente:

- o vidro é o único substrato utilizável,
- a superfície do substrato a ser metalizado deve ser plana,
- a instabilidade dos banhos de deposição,
- a cinética de deposição limitada a 20 nm de espessura por hora,
- a dificuldade técnica associada a uma co-deposição simultânea de diferentes metais,
- o espectro restrito dos metais ou das ligas depositáveis,
- a impossibilidade de se obter deposições localizadas,
- o caráter perfectível da aderência sobre os substratos das películas metálicas depositadas.

[004]Para se remediar os problemas relativos à metalização não eletrolítica de substratos por imersão nos banhos de soluções metálicas, FR-A-2 763 962 e o pedido de patente francesa depositado com o número 06 10287 divulgam um processo não eletrolítico de metalização de um substrato por pulverização de um aerossol contendo um metal sob forma catiônica (oxidante) e um redutor. No processo aperfeiçoado. A etapa da ativação da superfície não é obrigatória e uma etapa preliminar de umectação da superfície do substrato

permite que se melhore a adesão da película ao substrato. No entanto, a otimização da industrialização do processo e o aperfeiçoamento dos desempenhos de adesão da película à superfície a ser metalizada em função de cada substrato devem ser previstos ainda.

[005]Por outro lado, o documento “Copper deposition by Dynamic Chemical Plating” publicado em 2003 no “Journal of Materials Science”, volume 38, páginas 3285-3298, trata da realização de circuitos impressos por metalização (cobre) química de substratos plásticos (PET, ABS ou PVC). A superfície a ser metalizada dos substratos é desengordurada e submetida a um tratamento Corona para aumentar a energia da superfície. A metalização é efetuada a seguir por pulverização com um aerossol contendo um metal em forma catiônica (oxidante) e um redutor. Nenhuma camada de acabamento é aplicada sobre o revestimento da metalização assim obtido. Um tal processo não leva em conta nem as exigências associadas ao aspecto decorativo nem aquelas associadas à aderência das camadas de metalização sobre os substratos em função da natureza dos substratos e da natureza dos metais depositados.

[006]A técnica de revestimento com prata, desenvolvido acima, foi adaptada à decoração. O documento US-A-4 975 305 descreve um processo de metalização de artigos, principalmente de matéria plástica, por pulverização e que consiste em:

- aplicação de uma primeira camada de resina monocomponente,
- secagem,
- aplicação de uma solução aquosa ácida contendo cloreto estanoso,
- enxágue,
- pulverização simultânea de uma solução aquosa de nitrato de prata contendo um complexo amoniacal e uma solução aquosa de açúcar redutor,
- enxágue
- e aplicação de um verniz de acabamento.

[007]Este processo é implementado com a ajuda de uma instalação manual que não permite uma adaptação industrial deste procedimento de metalização. Esta técnica não produz resultados satisfatórios em matéria de aderência películas metálicas sobre a superfície do substrato, pois o processo é implementado de modo idêntico, qualquer que seja o substrato (plástico, metal, madeira polímero...), e não se adapta, portanto, às características de cada suporte a ser metalizado.

OBJETIVOS

[008]Seria, portanto, desejável se dispor de um processo industrial de metalização da superfície de um substrato por meio não eletrolítico e por pulverização de um ou mais soluções oxirredutoras que satisfizesse pelo menos um dos objetivos abaixo:

- o processo deveria favorecer a adesão da película metálica à superfície do substrato,

- o processo deveria ser “limpo”, isto é, deveria utilizar soluções pouco tóxicas ou não tóxicas ou em quantidades muito pequenas e permitir a reciclagem dos efluentes provenientes do processo,

- o processo deveria ser implementado com o auxílio de uma instalação compacta que se integrasse nas linhas de envernizamento atualmente utilizadas, tal como, por exemplo, o comprimento da cabine tendo de 1 m a 5 m, e permitir o tratamento dos substratos em linhas automatizadas,

- o processo deveria também se adaptar a cada substrato visando a otimização máxima da aderência da película ao substrato e do aspecto decorativo,

- o processo deve permitir a obtenção dos revestimentos decorativos de diversos tipos (prata, cobre níquel..) em linha nas instalações tradicionais industriais de laqueamento,

- o processo deve permitir a obtenção de um depósito metálico decorativo caracterizado de “branco” que se situe perfeitamente na deposição de alumínio a vácuo. Um outro objetivo da invenção consiste em fornecer um dispositivo para a colocação em prática da totalidade de um tal processo de metalização em linha de substratos.

DESCRIÇÃO SUCINTA DA INVENÇÃO

[009]Ora, depois de longas pesquisas, o requerente descobriu que um tratamento preliminar da superfície do substrato a ser metalizado permitia principalmente o aumento da adesão da película metálica ao substrato e o aspecto decorativo.

[0010]Por este motivo, a presente invenção tem por objetivo um processo de metalização da superfície de um substrato caracterizado pelo fato de se implementar as etapas seguintes:

- a. tratamento físico ou químico para a redução da tensão superficial do substrato antes da metalização,

- b. metalização não eletrolítica da superfície do substrato tratado na etapa a., por pulverização de uma ou mais soluções oxirredutoras na forma de aerossol (óis).

- c. formação de uma camada de acabamento sobre a superfície metalizada.

[0011]Na etapa a., o tratamento físico é vantajosamente escolhido ou dentre os tratamentos seguintes: um chama, um tratamento corona, um tratamento de plasma e suas combinações; ou dentre os tratamentos seguintes: um chama um tratamento de plasma e suas combinações. É preferível que o tratamento físico da etapa a. seja um tratamento por chama. Além disso, o tratamento físico é com vantagem um tratamento por chama e/ou por plasma, quando o substrato é um substrato rígido de matéria plástica, de material compósito, polimérico ou um substrato flexível polimérico, metálico tal como uma lâmina de metal, têxtil ou papel. O chama, por exemplo, consiste na passagem do substrato a ser metalizado sob uma chama cuja temperatura é de aproximadamente 1200°C a 1700°C. A duração do chama é geralmente de 4 a 50 segundos. A chama é, de preferência obtida por combus-

tão de um combustível como o gás butano (gás doméstico) na presença de um comburente tal como o oxigênio. O tratamento por plasma corresponde, por exemplo, na passagem do substrato a ser metalizado por uma tocha de plasma, tal como as comercializadas, por exemplo, por ACXYS® ou PLASMATREAT®.

[0012]Na etapa a., o tratamento químico é escolhido, de preferência, dentre os seguintes tratamentos: aplicação de uma solução à base de silano, uma despassivação da superfície com o auxílio de uma ou mais soluções ácidas um polimento à base de óxido de terras raras, uma fluoração e suas combinações. De modo ainda mais preferencial, o tratamento químico da etapa a. consiste na aplicação de uma solução à base de silano, uma despassivação por pulverização de uma ou mais soluções ácidas, uma fluoração ou suas combinações. Além disso, o tratamento químico é mais especialmente empregado quando o substrato é um substrato rígido de vidro oco, de metal ou liga. Uma “despassivação” significa, por exemplo, que a superfície do substrato é corroída até a eliminação da camada de óxido que a recobre, pela ação de uma substância corrosiva lançada sobre o substrato, tal como uma solução de ácido forte, à base de ácido nítrico, cítrico, sulfúrico e suas misturas, por exemplo. O “polimento à base de óxido de terra rara” significa, por exemplo, que é aplicada sobre o substrato a ser metalizado uma solução à base de óxido de terra rara e que patins vão polir a superfície do substrato, principalmente por atrito contra sua superfície, até a obtenção da eliminação de uma eventual camada de óxido presente na superfície e o alisamento desta. É preferível que a solução à base de óxido de terra rara seja uma solução à base de óxido de cério, que é, por exemplo, do tipo daquele comercializado pela firme POLIR-MALIN® com o nome GLASS POLISHING®. É preferível que o polimento à base de óxido de terra rara compreende uma etapa de enxágue da superfície assim polida principalmente com água destilada. A fluoração corresponde, por exemplo, à colocação em contato, dentro de câmara a pressão reduzida, do substrato a ser metalizado e de uma solução gasosa à base de gás inerte (argônio) contendo um aditivo de flúor. De acordo com a presente invenção, a fluoração é realizada, por exemplo, com um aparelho do tipo dos comercializados por AIR LIQUIDE®.

[0013]O tratamento físico ou químico para a redução da tensão superficial do substrato intervém, de preferência, imediatamente antes da etapa b. de metalização, sem nenhuma etapa intermediária. A duração entre as etapas a. e b. não pode exceder alguns minutos. A duração entre as etapas a. e b., por exemplo, deve ser inferior a 30 minutos, de preferência, inferior a 10 minutos, sendo mais preferível que a etapa d. intervenha imediatamente após a etapa a.

[0014]Na etapa b. de metalização, o metal é vantajosamente escolhido:

- ou do grupo dos metais seguintes: prata, níquel, estanho, suas ligas e suas justaposições;

- ou do grupo dos metais seguintes: prata, níquel, estanho, cobre, suas ligas e suas justaposições; sendo a prata especialmente preferida. Por “justaposição de metais” designa-se, por exemplo, no presente documento, diversos metais que não formam uma liga.

[0015]A ou a(s) solução (soluções) oxirredutora(s) desta etapa b. corresponde(m), por exemplo:

- ou a uma única solução contendo simultaneamente um ou mais oxidantes e um ou mais redutores,

- ou a duas soluções: a primeira contendo um ou mais oxidantes e a segunda contendo um ou mais redutores,

- ou uma multiplicidade de soluções contendo cada uma delas ou um ou diversos oxidantes ou um ou diversos redutores, desde que haja pelo menos uma solução oxidante e pelo menos uma solução redutora.

[0016]A etapa c. pode consistir com vantagem em um envernizamento e/ou em um espessamento metálico eletrolítico.

[0017]No presente documento, os termos no singular devem ser subentendidos também como se referindo ao plural, e vice versa.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Substratos:

[0018]Nas condições preferenciais da implementação do processo descrito acima, o substrato é um substrato rígido. Este é escolhido, por exemplo, dentre os seguintes compostos: o vidro, as matérias plásticas, os metais, os materiais compósitos como o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno com carga de fibra de vidro, as ligas e os polímeros. É preferível que o substrato rígido seja escolhido dentre os compostos seguintes: os substratos em vidro oco, as matérias plásticas, os metais, os materiais compósitos como o copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno com carga de fibra de vidro, as ligas e os polímeros. São preferidos especialmente os substratos de vidro oco e os polímeros.

[0019]Dentro dos princípios da invenção, um substrato de vidro oco é um substrato de vidro não plano, principalmente um recipiente de vidro como um frasco ou uma garrafa de vidro.

[0020]Em outras condições preferenciais a implementação do processo da invenção, o substrato é um substrato flexível. Ele é, por exemplo, escolhido dentre os seguintes compostos: os polímeros, os metais, os têxteis, as lâminas de metais e o papel. É preferível que o substrato flexível seja um têxtil ou um polímero em película. O substrato flexível, por exemplo, consiste em uma película de polietileno cuja espessura é de 100 µm a 5 mm, um tecido ou uma folha de papel cuja densidade varia de 50 a 600 g/m².

[0021]Na presente invenção, fica subentendido como um substrato flexível um que pode ser curvado, dobrado pela força humana sem ser quebrado nem danificado.

Etapas a.: tratamento físico ou químico para a redução da tensão superficial:

[0022]De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, o tratamento físico ou químico para a redução da tensão superficial do substrato deve ser realizado de modo que a energia superficial do substrato seja superior ou igual a 50 ou a 55 dinas, de preferência superior ou igual a 60 ou 65 dinas, sendo ainda mais preferido superior ou igual a 70 dinas. Abaixo destes valores, a umectação do substrato é insuficiente e o revestimento metálico obtido depois da metalização apresenta características de aderência, de brilho e de refletividade insatisfatórias. O valor da energia superficial que é inversamente proporcional ao valor da tensão superficial pode ser medida, por exemplo, por técnicas conhecidas dos versados na técnica que consistem em se aplicar sobre o substrato, com o auxílio de um pincel ou de feltro, de uma solução específica e em medir a retração da solução assim aplicada.

[0023]Conforme se viu, o tratamento físico ou químico da superfície do substrato tem por efeito a redução da tensão superficial do substrato e, portanto, o de aumentar a capacidade de umectação deste substrato pelas soluções que são em seguida pulverizadas. O efeito pode vir, por exemplo, de uma modificação da superfície, isto é, de uma oxidação no caso de chama e de uma criação de ligações do tipo oxigênio para o plasma.

[0024]Quando o substrato utilizado for um substrato de vidro oco, o tratamento da superfície é, de preferência, um polimento à base de óxido de terra rara, principalmente de cério.

[0025]Quando o substrato a ser metalizado é uma matéria plástica ou um polímero, é vantajoso que o tratamento físico da superfície seja um chama.

[0026]Quando o substrato a ser metalizado é à base de metal, é preconizado o tratamento químico por despassivação da superfície.

[0027]Quando o substrato a ser metalizado é um suporte flexível, o tratamento da superfície por chama é o preferido.

Etapas b. de metalização não eletrolítica:

[0028]No processo de acordo com a presente invenção, a etapa de metalização não eletrolítica compreende, nesta ordem, no mínimo as etapas seguintes:

- pulverização de uma ou mais soluções oxirredutoras em forma de aerossol,
- enxágue.

[0029]De acordo com uma primeira possibilidade a etapa de metalização não eletrolítica compreende, nesta ordem, as seguintes etapas;

- umectação da superfície,
- pulverização de uma ou mais soluções oxirredutoras em forma de aerossol,
- enxágue,
- eventualmente secagem.

[0030]De acordo com uma segunda possibilidade, a etapa de metalização não eletrolítica compreende, nesta ordem, as seguintes etapas:

- sensibilização da superfície, de preferência, com uma solução à base de SnCl_2 ,
- enxágüe,
- pulverização de uma ou mais soluções oxirredutoras em forma de aerossol,
- enxágüe,
- eventualmente secagem.

[0031]De acordo com uma terceira possibilidade, a etapa de metalização não eletrolítica compreende, nesta ordem, as seguintes etapas:

- sensibilização da superfície, de preferência, com uma solução à base de SnCl_2 ,
- enxágüe,
- pulverização de uma solução denominada “de ativação branca”,
- enxágüe,
- eventualmente secagem.

[0032]“Solução de ativação branca” significa uma solução de oxidante metálico, que será definido abaixo, diluído com uma solução que contém tensoativos aniônicos, catiônicos ou neutros.

Pulverização

[0033]As soluções oxirredutoras utilizadas no decorrer da etapa de metalização não eletrolítica são projetadas em forma de aerossóis sobre o substrato e são, de preferência, obtidas a partir de soluções, com vantagem aquosas, de um ou mais cátions metálicos oxidantes e de um ou mais compostos redutores. Estas soluções oxirredutoras são obtidas, de preferência, por diluição de soluções mães concentradas. O diluente é, de preferência, água.

[0034]Em seguida, de acordo com uma modalidade preferida de invenção, prepara-se o(s) aerossol (óis) de pulverização por nebulização e/ou atomização da(s) solução (ões) e/ou de dispersão (ões) de modo a se obter uma névoa de gotículas de tamanho inferior a $100\text{ }\mu\text{m}$, de preferência de $60\text{ }\mu\text{m}$, e sendo mais preferível ainda de $0,1$ a $50\text{ }\mu\text{m}$.

[0035]No processo de acordo com a invenção, a pulverização de soluções metálicas tem lugar, de preferência, de modo contínuo e o substrato é colocado em movimento e submetido à pulverização. Quando o depósito metálico é à base de prata, por exemplo, a pulverização é contínua. Para um depósito metálico à base de níquel, por exemplo, a pulverização se faz alternando-se com períodos de relaxamento.

[0036]No processo da presente invenção, a pulverização tem uma duração de $0,5$ a 200 segundos, de preferência de 1 a 50 segundos, sendo ainda mais preferível de 2 a 30 segundos para uma superfície a ser metalizada de 1 dm^2 . A duração da projeção tem um efeito sobre a espessura do depósito metálico e, portanto, sobre a opacidade deste depósi-

to. Para a maioria dos metais, se a duração da pulverização for inferior a 15 segundos, o depósito é qualificado de semitransparente e se a duração da pulverização for superior a 15 segundos, o depósito é qualificado de opaco. O substrato pode ser colocado em rotação pelo menos parcial no decorrer da pulverização de metalização.

[0037]De acordo com um primeiro método de pulverização, pulveriza-se simultaneamente sobre a superfície a ser tratada, em um ou mais aerossóis, uma ou diversas soluções de cátion(s) metálico(s) e uma ou diversas soluções de redutor(es) de modo contínuo. Neste caso de figura, a mistura entre a solução oxidante e da solução redutora pode se efetuar imediatamente antes de formação do aerossol de pulverização ou mesmo por fusão de um aerossol produzido a partir da solução oxidante e de um aerossol produzido a partir da solução redutora, de preferência antes da entrada em contato com a superfície do substrato a ser metalizado.

[0038]Conforme um segundo método de pulverização, pulveriza-se sucessivamente, por intermédio de um ou de diversos aerossóis, uma ou diversas soluções de cátion(s) metálico(s), em seguida uma ou diversas soluções de redutor (es). Em outras palavras, a pulverização da solução oxirredutora é efetuada por pulverização (ões) separada (s) de uma ou de diversas soluções de um ou de diversos oxidantes metálicos e de uma ou de diversas soluções de um ou de diversos redutores. Esta segunda possibilidade corresponde a uma pulverização alternada da ou das soluções redutores e do ou dos sais metálicos.

[0039]Dentro do quadro do segundo método de pulverização, a associação de diversos cátions metálicos oxidantes para formar uma multicamada de metais ou de ligas diferentes, é tal, que os sais diferentes são, de preferência, pulverizados naturalmente separadamente do redutor, mas também separadamente uns dos outros e sucessivamente. Naturalmente que além da natureza diferente dos cátions metálicos, pode-se utilizar os contra-ânions diferentes entre si.

[0040]De acordo com uma variante da etapa de pulverização, procede-se de um modo tal, que a mistura do oxidante ou dos oxidantes e do redutor ou dos redutores seja meta-estável, e, que depois da pulverização da mistura, ative-se esta última de modo que seja desencadeada a transformação em metal, de preferência por colocação em contato com um iniciador, introduzido com vantagem por meio de um ou de diversos aerossóis, antes, durante ou depois da pulverização da mistura reacional. Esta variante permite que se misture previamente o oxidante e o redutor retardando ao mesmo tempo sua reação até que eles recubram a superfície do substrato depois da pulverização. O desencadeamento ou a ativação da reação é em seguida obtido por qualquer meio físico (temperatura, UV...) ou químico adequado.

[0041]Além das considerações metodológicas apresentadas acima e ilustradas abaixo nos exemplos, convém dar algumas informações mais precisas no tocante aos pro-

duto empregados no processo de acordo com a invenção.

[0042]A água aparece como sendo o solvente mais bem adaptado, sem se excluir, no entanto, a possibilidade de se utilizar solventes orgânicos para a produção de soluções a partir das quais serão produzidos os aerossóis pulverizados.

[0043]As soluções oxirredutoras pulverizadas no decorrer da etapa de metalização do substrato consistem em uma ou em diversas soluções de um oxidante metálico ou em uma ou em diversas soluções de um redutor.

[0044]As concentrações em sais metálicos na solução oxidante a serem pulverizadas são de 0,1 g/L a 100 g/L e, de preferência, de 1 a 60 g/L e, as concentrações em sais metálicos das soluções mães são de 0,5 g/L a 10^3 g/L ou então o fator de diluição das soluções mães é de 5 a 500. Vantajosamente, os sais metálicos são escolhidos dentre o nitrato de prata, o sulfato de níquel, sulfato de cobre, cloreto de estanho e suas misturas.

[0045]A seleção dos redutores é feita, de preferência dentre os compostos seguintes: os boridratos, o dimetil aminoborano, a hidrazina, o hipofosfito de sódio, formol, hidrato de alumínio lítio, os açúcares redutores como os derivados de glicose ou o eritorbato de sódio e suas misturas. A seleção do redutor impõe a consideração do pH e de propriedades visadas para a película de metalização. Estes ajustes de rotina estão ao alcance dos versados na técnica. As concentrações do redutor na solução redutora a ser pulverizada são de 0,1 g/L a 100 g/L e, de preferência, de 1 a 60 g/L e as concentrações de redutor das soluções mães são de 0,5 g/L a 10^3 g/L ou então o fato de diluição das soluções mães é de 5 a 100.

[0046]De acordo com uma disposição especial da invenção as partículas são incorporadas a pelo menos uma das soluções oxirredutoras para serem pulverizadas no momento da metalização. As partículas são assim aprisionadas no depósito metálico. Estas partículas duras são, por exemplo, diamante, cerâmica, nanotubos de carbono, partículas metálicas, óxidos de terras raras, PTFE (politetrafluoretileno), grafite, óxidos metálicos e suas misturas. A incorporação destas partículas à película metálica confere propriedades mecânicas, tribológicas, elétricas, funcionais e estéticas específicas ao substrato metalizado.

Enxágue:

[0047]Vantajosamente, a etapa de enxágüe, isto é, a colocação de toda a superfície do substrato ou parte dela em contato com uma ou mais fontes de líquido de enxágüe, é realizada pela pulverização de um aerossol de líquido de enxágüe, de preferência, de água.

Secagem:

[0048]A secagem consiste na evacuação da água de enxágüe. Ela pode ser realizada com vantagem a uma temperatura de 20 a 40°C com o auxílio, por exemplo, de um sistema de ar comprimido pulsado a 5 bar (500 kPa)/ar pulsado a uma temperatura de 20 a 40°C.

Umectação:

[0049]A etapa preliminar de umectação acima citada consiste em se revestir com uma película líquida a superfície do substrato para favorecer o espalhamento das soluções oxirredutoras. A escolha do líquido de umectação se efetua no grupo seguinte: água deionizada ou não, eventualmente com a adição de um ou diversos tensoativos aniônicos, catiônicos ou neutros, uma solução alcoólica compreendendo um ou diversos alcoóis (tais como isopropanol, etanol, por exemplo, e sua mistura) e suas misturas. Escolhe-se, principalmente, como líquido de umectação água deionizada com adição de um tensoativo aniônico e de etanol. Em uma variante de umectação de acordo com a qual o líquido de umectação é transformado em vapor que é lançado sobre o substrato sobre o qual ele se condensa, é preferível que o líquido seja essencialmente aquoso por motivos evidentes de conveniência industrial. A duração da umectação depende da superfície do substrato considerado e da taxa de pulverização do aerossol de umectação.

Sensibilização:

[0050]De acordo com uma modalidade especial da presente invenção, uma etapa de sensibilização da superfície do substrato pode ser implementada por meio de uma solução de sensibilização, principalmente de cloreto estânico, conforme a modalidade de implementação descrita em FR-A-2 763 962, por exemplo. Neste caso, uma etapa de enxágüe com o auxílio de um líquido de enxágüe tal como foi descrito acima é efetuada imediatamente após a etapa de sensibilização, sem nenhuma etapa intermediária.

[0051]De acordo com uma modalidade preferida de realização do processo, a metalização não eletrolítica consiste em revestimento com prata.

[0052]Todas as modalidades de metalização não eletrolítica dentro do sentido da presente invenção são descritas com mais precisão em FR-A- 2 763 962 e no pedido de patente francesa depositada com o número 06 10287.

Ativação branca:

[0053]De acordo com uma disposição especial da invenção, uma etapa suplementar dita de “ativação branca” é implementada entre a etapa de enxágüe que se segue à etapa de sensibilização e a fase de metalização não eletrolítica. Esta etapa consiste em pulverizar uma solução “de ativação branca” descrita acima. A introdução desta etapa no processo permite que se obtenha um revestimento muito “branco”, isto é, um revestimento cuja refletividade é homogênea no espectro visível. Este tipo de revestimento se refere essencialmente aos depósitos de prata que apresentam naturalmente uma coloração amarelada indesejável do ponto de vista decorativo. Esta etapa de ativação branca resulta em um depósito metálico muito branco que substitui perfeitamente o depósito de alumínio a vácuo, evitando ao mesmo tempo as restrições de manipulação ligadas à utilização de vácuo. Esta etapa de “ativação branca” favorece a estruturação molecular do revestimento, o que permi-

te um caráter plano bom e uma boa homogeneidade do depósito. Assim efetuada, a metalização confere uma boa refletividade o substrato e um aspecto mais “branco”. Esta etapa é seguida pela etapa de pulverização das soluções oxirredutoras de metalização não eletrolítica descrita acima. A duração de tempo entre a etapa de ativação branca e a etapa de pulverização das soluções oxirredutoras de metalização não eletrolítica varia, de preferência, de 1 a 30 segundos, de preferência de 1 a 15 segundo.

Etapa c. de formação de uma camada de acabamento:

[0054]De acordo com uma primeira modalidade da implementação do processo de acordo com a invenção, a etapa c. consiste na aplicação de uma composição líquida reticulável sobre a superfície metalizada, de preferência, um verniz de acabamento. Este verniz pode ser à base hidrossolúvel ou orgânico, de preferência hidrossolúvel. Ele é selecionado, dependendo do substrato, dentre os compostos seguintes: os vernizes alquídicos, os de poliuretana, os epoxídicos, os vinílicas, os acrílicos e suas misturas. É preferível que ele seja selecionado dentre s compostos seguintes: os vernizes epoxídicos, os alquídicos e os acrílicos, sendo ainda mais preferível que se trate de um verniz epoxídico. A composição líquida reticulável de acabamento pode ser reticulada por raios UV ou por cozimento e pode conter pigmentos para a coloração. Quando a etapa c. consiste na aplicação de uma composição líquida reticulável, então se procede, de preferência, à sub-etapa de secagem da superfície metalizada durante a etapa de metalização não eletrolítica.

[0055]Esta etapa de formação de uma camada de acabamento pode ser eventualmente precedida de uma etapa de pulverização de uma primeira camada de aderência para a otimização da coesão entre a camada metálica e a camada de verniz de acabamento. A primeira camada de aderência consiste, de preferência, em uma solução à base de silano.

[0056]De acordo com uma segunda modalidade de implementação do processo de acordo com a invenção, a etapa c. de formação de uma camada de acabamento consiste na formação de um espessamento eletrolítico da superfície metalizada. Quando a etapa c. consiste na formação de um espessamento eletrolítico, então não se procede, de preferência, à secagem da superfície do substrato na etapa de metalização não eletrolítica. O espessamento eletrolítico se produz de preferência, por imersão do substrato pelo menos parcialmente metalizado em um banho de uma solução contendo eletrólitos e fazendo-se passar uma corrente elétrica suficiente entre um eletrodo presente no banho eletrolítico e o substrato pelo menos parcialmente metalizado. Dentro do âmbito da invenção, os eletrólitos são íons metálicos capazes de se depositar sobre a superfície metalizada do substrato, escolhidos, por exemplo, dentre os íons dos seguintes metais: níquel, prata ou cobre, tais como Ni^{2+} , Ag^+ e Cu^{2+} . A técnica do espessamento eletrolítico é bem conhecida dos versados na técnica. A quantidade de corrente necessária para a realização de uma camada de cobre de 1 μm , por exemplo, sobre um substrato que tem uma superfície metalizada de 1 dm^2 é de

0,4 a 20 A.s, a partir de uma solução de íons Cu^{2+} a 250 g/L. Geralmente a espessura da camada de acabamento realizada por espessamento eletrolítico varia de 2 a 40 μm . Quando a camada de acabamento realizada por espessamento eletrolítico, o substrato é, de preferência, parcialmente metalizado. A metalização parcial é possível principalmente mascarando-se uma parte da superfície do substrato antes da metalização.

[0057]Em outras condições preferenciais de implementação da invenção, o substrato é submetido, antes da etapa a., às etapas seguintes:

§ pré-tratamento de fixação da superfície do substrato,

[0058]§ aplicação de uma ou de diversas camadas de um revestimento de base, de preferência um verniz.

[0059]O pré-tratamento de fixação da superfície do substrato é, por exemplo, um tratamento por plasma ou por chama ou um tratamento químico para se reduzir a tensão superficial, conforme já descrito acima.

[0060]De acordo com uma modalidade especial da presente invenção, o substrato é submetido, antes da etapa a, ou a um pré-tratamento de fixação da superfície ou a uma aplicação de uma ou mais camadas de um revestimento de base.

[0061]Quando o pré-tratamento de fixação do substrato, por exemplo, for uma fluoração, isto permite a eliminação da etapa de aplicação de revestimento de base. O pré-tratamento de fixação é indispensável quando o substrato consiste, por exemplo, em polipropileno.

[0062]A camada de revestimento de base é, de preferência, um verniz hidrossolúvel ou orgânico, de preferência hidrossolúvel, selecionado, dependendo do substrato, dentre os compostos seguintes: os vernizes alquídicos, os de poliuretana, os epoxídicos, os vinílicas, os acrílicos e suas misturas. É preferível que ele seja selecionado dentre s compostos seguintes: os vernizes epoxídicos, os alquídicos e os acrílicos, sendo ainda mais preferível que se trate de um verniz epoxídico. O revestimento de base permite que se alise a superfície do substrato. O revestimento de base pode ser reticulado por raios UV ou por cozimento e pode conter pigmentos para a coloração.

[0063]No processo de acordo com a invenção, os efluentes originários das diferentes etapas do processo são vantajosamente novamente tratados e reciclados para serem reutilizados no processo, e para limitar o impacto ecológico.

[0064]No processo descrito acima, o novo tratamento e a reciclagem dos efluentes compreendem, nesta ordem, no mínimo as seguintes etapas:

- a recuperação dos efluentes, principalmente das águas usadas, em um recipiente,
- a destilação, de preferência em um evaporador,

[0065]- a reutilização do destilado no processo de metalização, como água de enxágüe, por exemplo, ou como diluente das soluções mães oxirredutoras, ou o descarte ao

esgoto.

[0066]É preferível, no processo acima descrito, que o novo tratamento e a reciclagem dos efluentes compreendam, nesta ordem, as seguintes etapas:

- a recuperação dos efluentes, principalmente das águas usadas, em um recipiente,
- eventualmente o acréscimo de um flocculante,
- eventualmente a decantação,
- eventualmente a separação do filtrado e das lamas, especialmente por filtração,
- eventualmente a neutralização do filtrado, principalmente a eliminação do amoníaco, por acréscimo do ácido controlando o pH,
- a destilação do filtrado, de preferência em um evaporador,
- eventualmente a passagem por um sistema de carvão ativado,
- a reutilização do destilado no processo de metalização, como água de enxágüe ou como diluente das soluções mães oxirredutoras, por exemplo, ou o descarte ao esgoto.

[0067]O flocculante acrescentado aos efluentes é, de preferência, um polímero orgânico com carga, como os comercializados por SNF FLOERGER®.

[0068]A separação do sobrenadante e das lamas se faz com vantagem por filtração sobre fritas, ou por transbordamento.

[0069]As lamas podem então ser evacuadas e encaminhadas para um centro especializado de novo tratamento ou de revalorização dos rejeitos.

[0070]O filtrado obtido pode ser neutralizado, principalmente por acréscimo de uma solução de ácido de normalidade de 0,1N a 120 N e até que o filtrado atinja um pH de 5 a 6. Os ácidos utilizados para neutralizar principalmente o amoníaco presente no filtrado são escolhidos dentre o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, o ácido nítrico e suas misturas.

[0071]A destilação do filtrado é realizada, de preferência, por meio de um evaporador, e o filtrado é aquecido a uma temperatura de 90 a 120°C. O resíduo que sobra no fundo do destilador no fim da destilação é evacuado para ser encaminhado para um centro especializado de novo tratamento ou de revalorização dos rejeitos. A água destilada pode ser reutilizada no processo de metalização e principalmente para a diluição das soluções mães assim como para as etapas de enxágüe e de umectação.

[0072]As vantagens do processo de acordo com a presente invenção são numerosas. O tratamento da superfície, específico a cada tipo de substrato, permite que se controle a reação de metalização e que se melhore a adesão da película metálica à superfície. Os substratos obtidos e principalmente os substratos obtidos por metalização com a prata têm uma refletividade homogênea no espectro visível (400-800 nm) e refletem todos os comprimentos de ondas, inclusive no azul. Tais refletividades não eram obtidas pelos processos da técnica anterior. Além disso, os efluentes rejeitados pelo processo, que representam, na escala industrial, mais de uma tonelada por dia, são novamente tratados e reutilizados no

processo. A destilada que sai do módulo de novo tratamento é pura e pode ser utilizada no estado em que sai para a diluição das soluções mães de oxidante e de redutor, assim como para o enxágüe e a umectação. Esta vantagem não é desprezível, por um lado, do ponto de vista econômico, pois o consumo de água é significativamente reduzido e por outro lado, do ponto de vista ecológico, pois a quantidade de rejeitos a ser eliminada é consideravelmente reduzida. É importante se observar que a água industrial não é utilizável no processo e que uma etapa de purificação seria necessária, se o processo não dispusesse de um módulo de novo tratamento dos efluente e de purificação de águas servidas. Por outro lado, o processo utiliza soluções mães concentradas que são diluídas no local imediatamente antes da metalização. O volume de soluções mães a ser transportado é, portanto, menor do que seria se as soluções estivessem já diluídas, o que reduz os custos, principalmente com o transporte.

[0073]Por outro lado, as quantidades de redutor utilizadas são inferiores à normas autorizadas (ISO 14001), como este composto é tóxico para o meio ambiente, a redução das quantidades utilizadas representa uma vantagem ecológica importante.

[0074]Além disso, o espessamento eletrolítico formado de acordo com uma modalidade especial da invenção, apresenta a vantagem de ser seletivo: ele ocorre exclusivamente sobre a superfície metalizada do substrato, o que permite a criação de motivos metalizados em relevo, tal como as pistas condutoras.

[0075]O presente pedido tem, também, por objeto um processo de metalização de substratos, conforme definido na descrição acima, em que se trata em linha ser interrupção da cadeia, uma multiplicidade de substratos. Principalmente, o processo de metalização de acordo com a invenção não precisa de nenhuma etapa de manipulação, exceto pelas etapas de carregamento do substrato a ser metalizado e de descarga do substrato metalizado.

[0076]O processo descrito acima é implementado com vantagem por meio de um dispositivo industrial de metalização que compreende os seguintes elementos:

- § um módulo de tratamento físico ou químico para a redução da tensão superficial de substratos,

- § um módulo de metalização não eletrolítica

- § um módulo de formação de uma camada de acabamento.

[0077]O módulo de tratamento físico ou químico par a redução da tensão superficial compreende ou um meio de tratamento físico da superfície escolhido dentre os seguintes meios de tratamento: uma tocha de plasma ou uma estação de tratamento com chama, ou um meio de tratamento químico da superfície escolhido dentre os seguintes meios de tratamento: um dispositivo de fluoração, pistolas para a pulverização de soluções químicas ou uma cabine de polimento. O dispositivo de fluoração é equipado com um câmara a pressão reduzida e de meios de pulverização de uma solução gasosa de gás inerte (argônio) contendo flúor, pode se tratar, por exemplo, de um aparelho comercializado pela firma AIR

LIQUIDE®. A cabine de polimento compreende meios de aplicação de uma solução à base de óxido de terras raras, tais como pistolas HVLP, por exemplo, meios de polimento, tais como, por exemplo, patins rotativos, assim como meios de enxágüe da superfície assim polida, tais como, por exemplo, pistolas HVLP.

[0078]O módulo de metalização não eletrolítica compreende meios de metalização não eletrolítica que são meios correntes de pulverização de soluções, principalmente os descritos em FR-A-2 763 962. Estes meios de pulverização compreendem, por exemplo, uma série de pistolas de pulverização “de grande volume e de baixa pressão” HVLP (High Volume Low Pressure), estando cada uma das pistolas ligada a uma ou a diversas bombas alimentadas por uma solução. Um primeiro sistema de bomba/pistola é previsto para a etapa de umectação. Um segundo sistema de bomba/pistola é previsto para a etapa de sensibilização e um terceiro para o enxágüe. Um terceiro sistema de bomba/pistola pode ser previsto para a etapa dita “de ativação branca”. A pulverização das soluções metálicas de oxidante e de redutor se faz simultaneamente com o auxílio de pelo menos dois sistemas de bomba/pistola: um para a solução de oxidante e o outro para a solução de redutor. Para a pulverização da solução oxidante, o número de pistolas é de 1 a 30 pistolas ligadas a pelo menos uma bomba. O mesmo se aplica à pulverização da solução de redutor que conta de 1 a 30 pistolas. Um último sistema de bomba/pistola é previsto para o enxágüe depois da pulverização das soluções de metalização.

[0079]O módulo de metalização não eletrolítico pode compreender também meios de secagem da película metálica, com o auxílio de um sistema de ar comprimido, por exemplo, pulsado a 5 bar (500 kPa)/ar pulsado a uma temperatura de 20 a 40°C.

[0080]O módulo de realização de uma camada de acabamento compreende ou meios de aplicação de uma composição líquida reticulável de acabamento, pistolas HVLP (High Volume Low Pressure) de pulverização, por exemplo, ou de meios de realização de um espessamento eletrolítico da superfície metalizada, principalmente um banho eletrolítico cheio de solução contendo eletrólitos, pelo menos um eletrodo e um dispositivo que permite a circulação de uma corrente elétrica.

[0081]O módulo de metalização não eletrolítico é equipado em meios de secagem da película metálica, de preferência, quando dispositivo de acordo com a presente invenção prevê em seguida um módulo de formação de uma camada de acabamento que compreende meios de aplicação de uma composição líquida reticulável de acabamento. Quando o módulo de formação de uma camada de acabamento é constituído por meios de aplicação de uma composição líquida reticulável de acabamento, principalmente um verniz, compreendendo então o dispositivo de acordo com a presente invenção com vantagem meios de reticulação da camada de acabamento. Estes últimos compreendem sistemas térmicos, lâmpadas de raios infravermelhos, por exemplo, ou sistemas óticos à base de lâmpadas de

raios ultravioleta. A temperatura de reticulação varia de 10°C a 300°C, dependendo do verniz utilizado.

[0082]De acordo com uma modalidade de realização preferida do dispositivo da invenção, os substratos a serem metalizados são colocados sobre um transportador, uma correia com picos, por exemplo, que permite o seu encaminhamento de um módulo a outro. É preferível que a correia transportadora seja equipada com meios de se colocar em rotação os substratos sobre eles mesmos.

[0083]O dispositivo de acordo com a presente invenção compreende, de acordo com uma modalidade de realização preferida, um módulo de tratamento preliminar da superfície, módulo este que é constituído por meios de pré-tratamento de fixação da superfície assim como por meios de aplicação de um revestimento de base.

[0084]Os meios de pré-tratamento de fixação da superfície do substrato são os mesmos que os meios de tratamento físico ou químico para a redução da tensão superficial descrito acima.

[0085]Os meios de aplicação de um revestimento de base são, por exemplo, os mesmos que os meios de aplicação de uma composição líquida reticulável de acabamento tais como os descritos acima, e, além disso, o dispositivo de acordo com a presente invenção pode compreender meios de reticulação da camada de revestimento de base. Estes últimos compreendem sistemas térmicos, tais como lâmpadas de raios infravermelhos, por exemplo, ou sistemas óticos à base de lâmpadas ultravioletas. A temperatura de reticulação varia de 10 a 300°C, dependendo do verniz utilizado.

[0086]Além disso, uma das modalidades preferidas da invenção é caracterizada pelo fato de que o dispositivo de acordo com a invenção comporta meios de novo tratamento e de reciclagem dos efluentes.

[0087]A recuperação dos efluentes se faz, de preferência, por meio de canais recuperadores, como anteparos de chicana, que dirigem os efluentes para um recipiente de recuperação e que têm por fim proteger a mecânica do transportador sobre o qual estão dispostos os substratos a serem metalizados.

[0088]A decantação e a separação do filtrado e das lamas pode se efetuar por meio de um decantador ou de um dispositivo de transbordamento.

[0089]A destilação é realizada com o auxílio de aparelhagens que compreendem um ou mais destiladores e uma ou mais colunas refrigeradas.

[0090]A água purificada é encaminhada para diferentes módulos do processo para ser reutilizada, graças a meios de encaminhamento de líquido, condutos e bombas, por exemplo.

[0091]A presente invenção visa também um substrato metalizado obtido pelo processo tal como foi descrito acima, sendo o substrato, por exemplo, um vidro oco, principal-

mente para uso cosmético, uma peça automotiva, uma peça para eletrodoméstico ou para a aeronáutica.

[0092]A presente invenção tem também por objetivo um substrato metalizado obtido pelo processo conforme já descrito, sendo o substrato principalmente uma peça para eletrônica tal como uma pista condutora, uma antena de rotulação de radiofrequência (RFID: identificação de radiofrequência) ou um revestimento de blindagem eletromagnética.

[0093]A invenção será mais bem compreendida com a leitura da descrição a seguir de exemplos de implementação do processo e da realização do dispositivo pertinente, fazendo-se referência aos desenhos apensos nos quais:

- a Figura 1 representa um esquema global do processo de acordo com a presente invenção,
- a Figura 2 representa um esquema de um dispositivo de acordo com a invenção,
- a Figura 3 representa uma vista em seção transversal de um substrato metalizado pelo processo de acordo com a invenção,
- a Figura 4 representa uma vista em seção transversal de um outro substrato metalizado pelo processo de acordo com a invenção.

[0094]Na Figura 1 é representado um esquema recapitulativo das etapas essenciais e opcionais do processo de acordo com a presente invenção.

[0095]A Figura 2 é uma representação esquemática de um dispositivo para a realização de um processo conforme a invenção. Este dispositivo compreende os quatro módulos seguintes:

- § um módulo opcional de tratamento preliminar 3,
- § um módulo de tratamento físico ou químico para a redução da tensão superficial 12,
- § um módulo de metalização não eletrolítica 14,
- § um módulo de formação de uma camada de acabamento 27.

[0096]O módulo de tratamento preliminar 3 compreende uma cabine de pré-tratamento de fixação da superfície 4, uma cabine para a aplicação de um verniz de base 5 e uma cabine de reticulação do verniz 6. A cabine de pré-tratamento para a fixação da superfície 4 é uma estação de tratamento com chama, por exemplo, munida de queimadores 7. A cabine para a aplicação de um verniz de base 5 é dotada de pistolas 8 ligadas a uma bomba, ela mesma ligada a um reservatório de verniz de base. A cabine de reticulação do verniz 6 comporta duas zonas: uma primeira zona para a evaporação do solvente 10 graças a lâmpadas de raios infravermelhos e uma segunda zona de reticulação 11 por cozimento UV/IV.

[0097]O módulo de tratamento físico ou químico para a redução da tensão da superfície 12 é uma estação de tratamento por chama dotado de queimadores 13.

[0098]O módulo de metalização não eletrolítica 6 comporta duas zonas: uma primeira denominada “de pulverização” 15 e uma segunda, opcional, denominada “de secagem” 16. A zona de pulverização 15 é equipada com pistolas 17 ligadas a bombas 18, sendo cada uma das bombas 18 ligada a um tanque de solução que é dedicado a ela. A bomba 19 é reservada à umectação da superfície. A bomba 20 é prevista para a etapa de sensibilização da superfície do substrato e a bomba 21 para o enxágüe. As bombas 22 e 23 são bombas ligadas às soluções oxirredutoras. A bomba 24 é uma bomba de enxágüe.

[0099]A zona opcional de secagem 16 é constituída por uma pistola 25 de ar comprimido pulsado a 5 bar (500 kPa) em seguida uma pistola 26 de ar pulsado cuja temperatura é da ordem de 30°C.

[00100]O módulo de formação de uma camada de acabamento 28 compreende:

- ou uma cabine para a aplicação de um verniz de proteção de acabamento 28 que é equipada com pistolas 31 de pulverização ligadas a uma bomba 30 e com uma cabine de reticulação do verniz de proteção 29. A cabine de reticulação de verniz de proteção 29 comporta duas zonas: uma primeira zona para a evaporação do solvente 32 graças a lâmpadas de raios infravermelhos e uma segunda zona de reticulação 33 por cozimento UV/IV.

- ou uma cabine de espessamento eletrolítico (não representada) constituída por uma cuba contendo um banho de solução eletrolítica de eletrodos entre os quais circula uma corrente suficiente para produzir um espessamento eletrolítico. Um dos eletrodos está mergulhado no banho de solução eletrolítica e o outro está ligado ao substrato metalizado.

[00101]No decorrer de um processo que utiliza este dispositivo, o substrato a ser metalizado 1 é colocado sobre uma correia transportadora 2 que o encaminha para o módulo opcional de tratamento preliminar 3 no qual ele é inicialmente submetido a um pré-tratamento de fixação de sua superfície na cabine de pré-tratamento de fixação da superfície 4, que é, por exemplo, uma estação de tratamento por chama. Em seguida, a aplicação de um verniz de base 5 é realizada por pulverização dentro da cabine de aplicação de um verniz de base 5. O substrato assim envernizado é em seguida dirigido para a cabine de reticulação do verniz de base 6. O substrato assim pré-tratado é em seguida encaminhado para um módulo de tratamento físico ou químico para a redução da tensão superficial 12. Este módulo de tratamento físico ou químico para a redução da tensão superficial 12 consiste, por exemplo, em uma estação de tratamento com chama dotada de queimadores 13. O substrato é em seguida dirigido para o módulo de metalização 14 que está instalado após o módulo de tratamento físico ou químico para a redução da tensão superficial 12. Na zona de pulverização 15, a bomba 19 efetua a umectação da superfície, com água, por exemplo. Em seguida a bomba 20 pulveriza uma solução de cloreto estânico. Esta sensibilização é seguida por uma etapa de enxágüe, com a água, por exemplo, por meio da bomba 21. As bombas 22 e 23 lançam em seguida as soluções oxirredutoras necessárias à formação da

película metálica. A bomba 2 é, por exemplo, ligada à solução de íons metálicos e a bomba 23 é ligada à solução de redutor. O acionamento destas bombas pode ser simultâneo ou consecutivo. Em seguida à metalização é prevista uma etapa de enxágüe por meio da bomba 24 ligada a uma solução de líquido de enxágüe, água, por exemplo. O substrato entra em seguida na zona opcional de secagem 16 onde a pistola 25 de ar comprimido pulsado a 5 bar (500 kPa) e em seguida a pistola 26 com ar pulsado, cuja temperatura é da ordem de 30°C, induzem a secagem da superfície metalizada. O substrato assim metalizado é finalmente dirigido para o módulo opcional de formação de uma camada de acabamento 19 em que é produzida a aplicação de um verniz de proteção de acabamento seguido pela sua reticulação na cabine de reticulação do verniz de proteção 29. O substrato metalizado 34 de acordo com o processo da presente invenção pode ser descarregado depois da reticulação do verniz de proteção.

[00102]Cada uma das Figuras 3 e 4 representa uma vista esquemática em seção transversal de um substrato metalizado por uma modalidade de realização do processo da presente invenção.

[00103]Na Figura 3, o substrato metalizado é constituído por 4 camadas A, B, C e D. A camada A representa o substrato, um substrato rígido de vidro, por exemplo. A camada B é a camada de verniz de base, um verniz epoxídico, por exemplo, comercializada pela firma AKZO NOBEL®. A camada C é a película metálica, uma película de prata, por exemplo, e a camada D consiste no verniz de proteção, um verniz epoxídico, por exemplo, comercializado pela firma AKZO NOBEL®.

[00104]Na Figura 4, o substrato é também constituído por 4 camadas denominadas A', B', C' e D'. A' representa um substrato flexível, um têxtil revestido com PVC, por exemplo. A camada B' é um verniz de base, um verniz alquídico, por exemplo, da firma LA CELLIOSE®. A camada C' é a camada metálica, de níquel, por exemplo, obtida por metalização cobrindo-se uma parte da superfície com máscara. A camada D' é uma camada de cobre, que é o resultado de um espessamento eletrolítico em um banho contendo o sulfato de cobre. O depósito desta camada d' é seletivo e tem lugar somente sobre a superfície da camada c'.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Metalização com prata de um substrato rígido de vidro oco

[00105]Aplica-se por pulverização por meio de pistolas HVLP, sobre um frasco cilíndrico de vidro, tendo 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro exterior, uma solução à base de silano a 0,1 g/L comercializada por DEGUSSA® como nome GLYMO®. Um verniz epoxídico comercializado por AKZO NOBEL® é em seguida lançado, também por meio de pistolas hvlp, sobre o frasco em rotação. Aquece-se em uma câmara térmica a 280°C durante 10 minutos.

[00106]O frasco é em seguida colocado em uma câmara de tratamento com chama tendo três queimadores de gás natural. O frasco é colocado em rotação sobre ele mesmo a uma velocidade de 120 rotações/minutos. A temperatura da chama é regulada para 1400°C e a durante do tratamento com chama é de 20 segundos.

[00107]O frasco assim tratado é colocado no interior de um dispositivo de metalização em que ele é submetido sucessivamente:

§ a uma sensibilização da superfície por pulverização, por meio de pistolas HVLP, de uma solução à base de cloreto estanhoso durante 5 segundos,

§ a um enxágüe da solução de sensibilização por lançamento de água durante 5 segundos, por meio de pistolas HVLP,

§ a uma pulverização de uma solução denominada “de ativação branca” à base de nitrato de prata em solução aquosa a 10% contendo um tensoativo aniônico durante 8 segundos, por meio de pistolas HVLP,

§ a uma pulverização de uma solução aquosa à base de nitrato de prata a uma concentração de 2 g/L durante 25 segundos simultaneamente com uma pulverização de uma solução aquosa de hidrazina a 7 g/L por meio de pistolas HVLP,

§ a um enxágüe com água durante 5 segundos, por pulverização por meio de pistolas HVLP,

§ a uma secagem por alternância de ar comprimido pulsado a 5 bar (500 kPa) à temperatura ambiente e de ar pulsado a pressão normal a 30°C.

[00108]O frasco assim metalizado é envernizado por pulverização por meio de pistolas HVLP, com um verniz epoxídico da firma LA CELLIOSE ® durante 10 segundos. Ele é em seguida aquecido em uma câmara térmica as 280°C durante 10 minutos.

[00109]Fica assim obtido um frasco de vidro metalizado com prata.

Exemplo 2: Metalização com prata de um substrato rígido de vidro oco

[00110]Aplica-se por pulverização por meio de pistolas HVLP, sobre um frasco cilíndrico de vidro, tendo 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro externo, uma solução à base de óxido de cério a 250 g/L comercializado por POLIR-MALIN® com o nome GLASS POLISHING®, pole-se em uma cabine de polimento que compreende patins rotativos e enxágua-se por pulverização com água destilada por meio de pistolas HVLP.

[00111]O frasco assim tratado é colocado no interior de um dispositivo de metalização no qual ele é submetido sucessivamente:

§ a uma sensibilização da superfície por pulverização, por meio de pistolas HVLP, de uma solução à base de cloreto estanhoso durante 5 segundos,

§ a um enxágüe com uma solução de sensibilização por pulverização com água durante 5 segundos, por meio de pistolas HVLP,

§ a uma pulverização com uma solução aquosa à base de nitrato de prata a uma

concentração de 2 g/L durante 25 segundos simultaneamente com uma pulverização com uma solução aquosa à base de gliconato de sódio a 15 g/L por meio de pistolas HVLP;

§ a um enxágüe com água durante 5 segundos, por pulverização por meio de pistolas HVLP.

§ a uma secagem por alternância de ar comprimido pulsado a 5 bar (500 kPa) à temperatura ambiente e de ar pulsado a pressão normal a 30°C.

[00112]O frasco assim metalizado é envernizado por pulverização por meio de pistolas HVLP, com um verniz epoxídico da firma LA CELLIOSE® durante 10 segundo. Ele é em seguida aquecido dentro de uma câmara térmica a 280°C durante 10 minutos.

[00113]É obtido assim um frasco de vidro metalizado com prata.

Exemplo 3: Metalização com níquel/cobre de um substrato flexível de tecido de poliéster

[00114]Pulverizando-se por meio de pistolas HVLP, aplica-se sobre um tecido de poliéster, cujas dimensões são de 10 cm por 10 cm e cuja espessura é de 2 mm, um verniz de poliuretano comercializado pela firma LA CELLIOSE®. Aquece-se em uma câmara térmica 40°C durante 40 minutos.

[00115]O tecido é em seguida colocado dentro de uma câmara de tratamento com chama com três queimadores de gás natural. A face envernizada do tecido é submetida à chama: a uma temperatura de chama de 1400°C e durante 20 segundos. O tecido assim tratado é colocado dentro de um dispositivo de metalização em que a face envernizada e tratada por chama é submetida sucessivamente:

§ a uma umectação por pulverização com água, por meio de pistolas HVLP, durante 5 segundos,

§ a uma pulverização com uma solução aquosa de sulfato de níquel a uma concentração de 5 g/L durante 30 segundos simultaneamente com uma pulverização com uma solução de hipofosfito de sódio a 20 g/L por meio de pistolas HVLP,

§ a um enxágüe com água durante 10 segundos, por meio de pistolas HVLP.

[00116]O têxtil assim metalizado é imerso em um banho eletrolítico de solução de íons cobre a 230 g/L. Um eletrodo é colocado no banho e uma corrente de 1 A é aplicada entre o eletrodo e o substrato. A durante da eletrólise é de 720 segundos e o espessamento é de 20 micra.

[00117]É obtido assim um têxtil de poliéster metalizado com níquel e espessado com cobre.

Exemplo 4. Metalização com níquel de um substrato rígido de polímero

[00118]Submete-se uma rolha de recipiente cosmético, de ABS, tendo um diâmetro de 3 cm e cuja altura é de 2 cm, a um tratamento com plasmas por meio de uma tocha de plasma comercializada por PLASMATREAT® com o nome de OPENAIR®.

[00119]A rolha assim tratada é colocada no interior de um dispositivo de metalização em que ela é submetida sucessivamente:

§ a uma pulverização com uma solução aquosa de sulfato de níquel à concentração de 5 g/L durante 30 segundos simultaneamente com uma pulverização com uma solução de boridrato de sódio a 20 g/L por meio de pistolas HVLP,

§ a um enxágüe com água durante 10 segundos, por meio de pistolas HVLP,

§ a uma secagem por alternância com ar comprimido pulsado a 5 bar (500 kPa) à temperatura ambiente e com ar pulsado à pressão normal a 30°C.

[00120]A rolha assim metalizada é envernizada por pulverização, por meio de pistolas HVLP, com um verniz epoxídico da firma LA CELLIOSE ® durante 10 segundos. Ela é aquecida em seguida em uma câmara térmica a 280°C durante 10 minutos.

[00121]É assim obtida uma rolha de ABS metalizada com níquel.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de metalização da superfície de um substrato, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as seguintes etapas são implementadas:

a. tratamento físico do substrato antes da metalização, de modo que a energia superficial do substrato seja superior ou igual a 50 dinas, em que o tratamento físico é selecionado dentre os seguintes tratamentos: um tratamento por chama, um tratamento corona, um tratamento por plasma e suas combinações,

b. metalização não eletrolítica da superfície do substrato processado na etapa a., por pulverização de uma ou muitas soluções redox como aerossol (óis),

c. formação de uma camada de acabamento sobre a superfície metalizada, que é a aplicação de uma composição líquida reticulável ou um espessamento eletrolítico da superfície metalizada.

2. Processo de metalização, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o tratamento físico da etapa a. é realizado de modo que a energia superficial do substrato é superior ou igual a 55 dinas, de preferência superior ou igual a 60 ou 65 dinas, e ainda mais preferido superior ou igual a 70 dinas.

3. Processo de metalização, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o tratamento físico da etapa a. é selecionado dentre os seguintes tratamentos: um tratamento por chama, um tratamento por plasma e suas combinações.

4. Processo de metalização, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o metal da etapa b. é selecionado do grupo dos seguintes metais: prata, níquel, estanho, suas ligas e suas justaposições, sendo a prata especialmente preferida.

5. Processo de metalização, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o substrato é submetido, antes de ser submetido à etapa a., às etapas seguintes:

§ pré-tratamento de fixação da superfície do substrato,

§ aplicação de pelo menos uma camada de um revestimento de base.

6. Processo de metalização, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o reprocessamento e a reciclagem dos efluentes provenientes das diferentes etapas do processo são realizados e, em que o reprocessamento e a reciclagem dos efluentes consiste, na ordem dada, nas seguintes etapas:

- recuperação dos efluentes em um recipiente,

- destilação em um evaporador, e

- reutilização do destilado no processo de metalização ou descarte para o esgoto.

7. Processo de metalização de substratos, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADO** pelo fato de que se procede ao tratamento em linha, sem interrupção da cadeia, de uma multiplicidade de substratos.

8. Dispositivo para a implementação do processo, conforme definido em qualquer uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADO** pelo fato de que inclui os seguintes elementos:

5 § um módulo de tratamento físico da superfície de substratos, em que o tratamento físico é selecionado dentre os seguintes tratamentos: um tratamento por chama, um tratamento corona, um tratamento por plasma e suas combinações,

 § um módulo de metalização não eletrolítica, compreendendo meios para soluções de pulverização,

10 § um módulo para formação de uma camada de acabamento pela aplicação de uma composição líquida reticulável ou por espessamento eletrolítico.

9. Substrato metalizado obtido pelo processo, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que este substrato é especificamente um vidro oco para uso cosmético, uma peça automotiva, uma peça para eletrodomésticos ou para a aeronáutica.

15 10. Substrato metalizado obtido pelo processo, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que este substrato é uma peça de eletrônica tal como uma pista condutora, uma antena de rotulação de radio frequência ou um revestimento para uma blindagem eletromagnética.

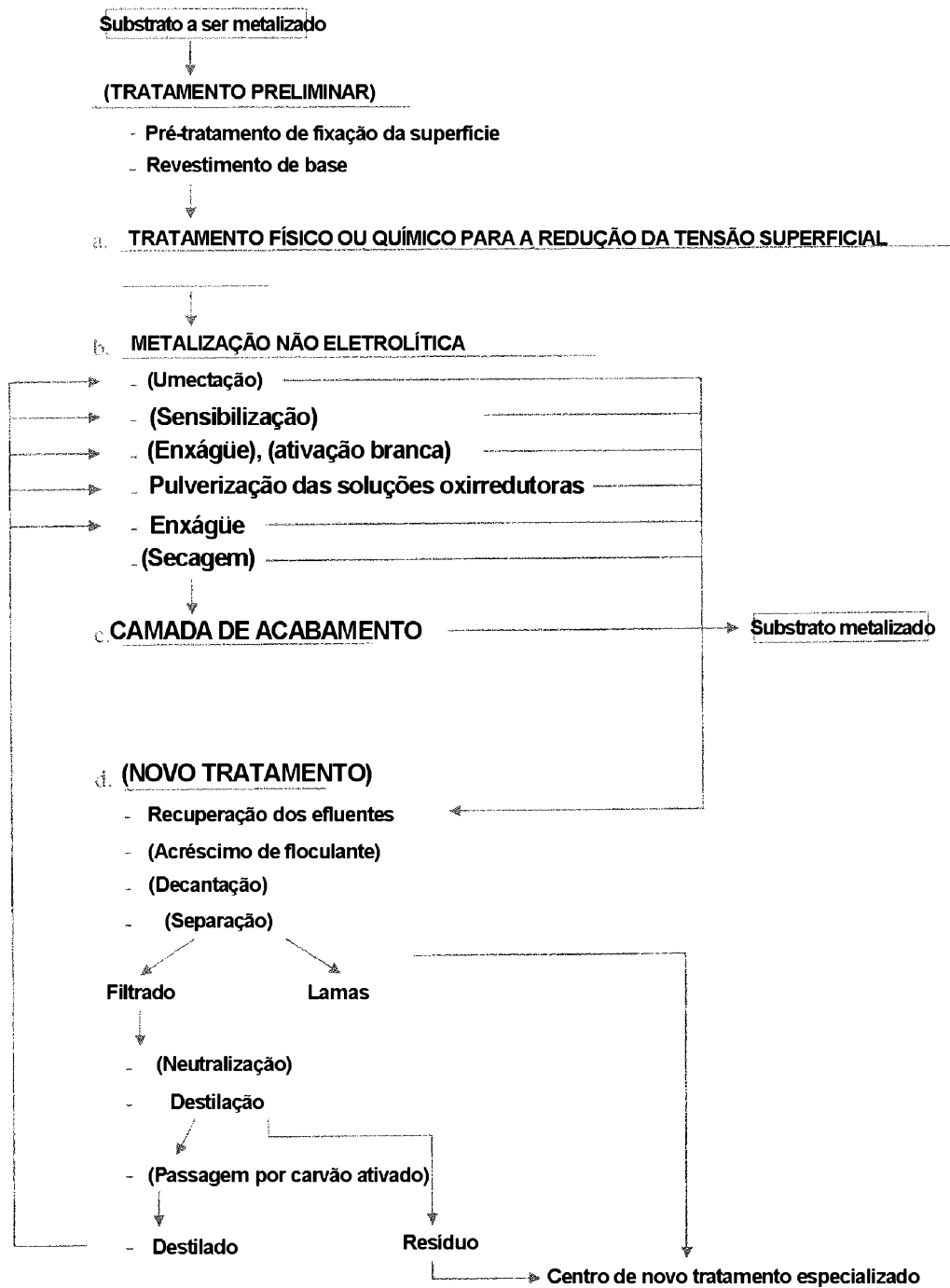


Figura 1

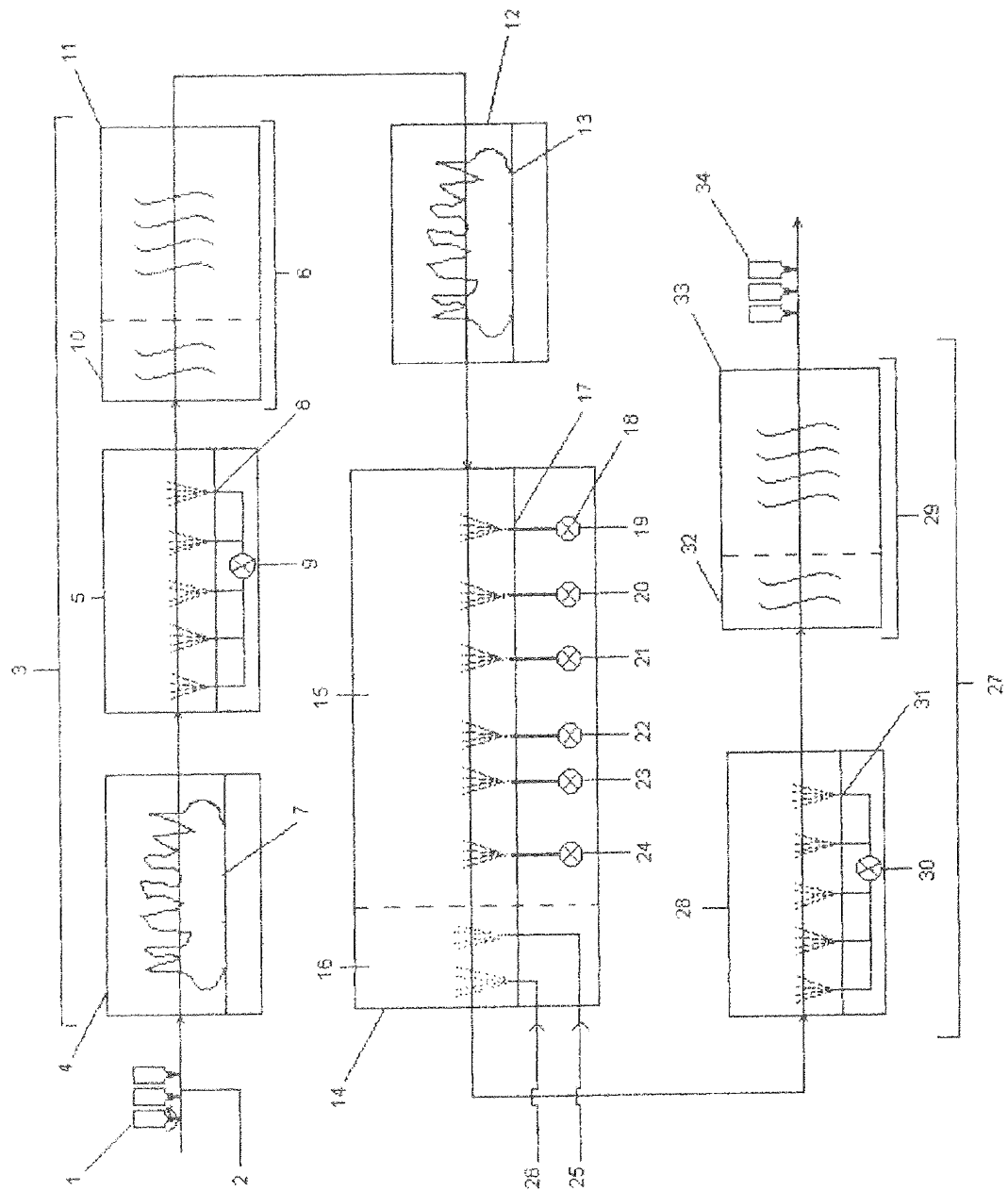


Figura 2

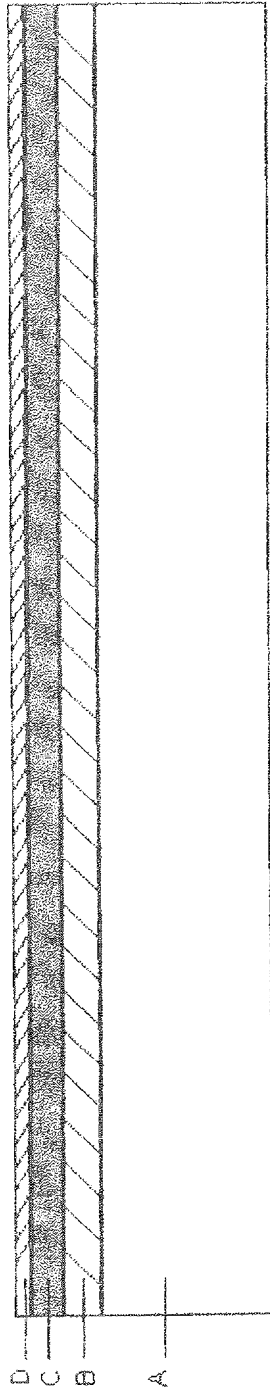


Figura 3

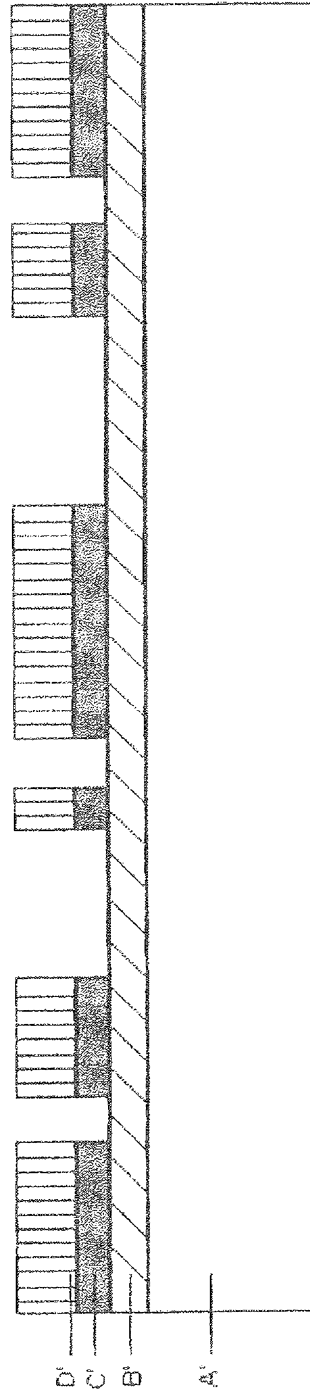


Figura 4