

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 791**

51 Int. Cl.:

C23C 18/31

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2009 E 09781302 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2326747**

54 Título: **Procedimiento no electrolítico de metalización en línea de sustratos por proyección con tratamiento previo de la superficie y dispositivo para la implementación del procedimiento**

30 Prioridad:

30.07.2008 FR 0855262

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.06.2015

73 Titular/es:

**JET METAL TECHNOLOGIES (100.0%)
4 rue Jean Elysée Dupuy
69410 Champagne-Au-Mont-D'Or, FR**

72 Inventor/es:

STREMSDOERFER, SAMUEL

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 538 791 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento no electrolítico de metalización en línea de sustratos por proyección con tratamiento previo de la superficie y dispositivo para la implementación del procedimiento

Sector de la técnica

El campo técnico de la invención es el del revestimiento de la superficie de sustratos mediante películas metálicas.

La presente invención se refiere a procedimientos no electrolíticos de metalización de sustratos para decoración, por ejemplo aplicables a vidrios huecos, a la fabricación de frascos, a piezas cosméticas, a piezas para aeronáutica, para el automóvil y la domótica. La presente invención también se refiere a la metalización no electrolítica de sustratos para electrónica, concretamente la realización de pistas conductoras.

Estado de la técnica

El plateado del vidrio para la fabricación de espejos es una de las más antiguas aplicaciones industriales de metalización por vía química. Su procedimiento consiste en utilizar la gravedad para hacer precipitar el metal, por inmersión en baños de soluciones metálicas que contienen una sal metálica, un reductor y un complejante. La superficie debe sensibilizarse previamente mediante aplicación de una solución ácida de cloruro estañoso (SnCl_2). Esta etapa de sensibilización puede completarse con una etapa de activación que hace intervenir a una solución ácida de cloruro de paladio (PdCl_2). Estas etapas son costosas en energía, en tiempo, en agua y los productos utilizados son peligrosos. La técnica del plateado «clásico» presenta, además, numerosos inconvenientes y concretamente:

- el vidrio es el único sustrato utilizable,
- la superficie del sustrato a metalizar deba ser plana,
- la inestabilidad de los baños de depósito,
- la cinética de depósito limitada a 20 μm de grosor por hora,
- la dificultad técnica vinculada al codepósito simultáneo de diferentes metales,
- el espectro limitado de los metales o aleaciones depositables,
- la imposibilidad de obtener depósitos localizados,
- el carácter perfectible de la adherencia sobre los sustratos de las películas metálicas depositadas.

Para remediar los problemas relativos a la metalización no electrolítica de sustratos por inmersión en baños de soluciones metálicas, el documento FR-A-2 763 962 y la solicitud de patente francesa depositada con el número 06 10287 divulgan un procedimiento no electrolítico de metalización de un sustrato mediante la proyección de un aerosol que contiene un metal en forma catiónica (oxidante) y un reductor. En el procedimiento perfeccionado, la etapa de activación de la superficie no es obligatoria y una etapa previa de humectación de la superficie del sustrato permite mejorar la adhesión de la película al sustrato. Sin embargo, la optimización de la industrialización del procedimiento y la mejora de las prestaciones de adhesión de la película a la superficie a metalizar en función de cada sustrato también están por prever.

Por otro lado, el documento «Copper deposition by Dynamic Chemical Plating» publicado en 2003 en el «Journal of Materials Science», volumen 38, páginas 3285-3291, trata de la realización de circuitos impresos por metalización (cobre) química de sustratos plásticos (PET, ABS o PVC). La superficie a metalizar de los sustratos se desengrasa y se somete a un tratamiento por corona para aumentar la energía superficial. La metalización se efectúa a continuación por proyección de un aerosol que contiene un metal en forma catiónica (oxidante) y un reductor. No se aplica ninguna capa de acabado sobre el revestimiento de metalización obtenido de este modo. Dicho procedimiento no tiene en cuenta ni restricciones vinculadas al aspecto decorativo ni las vinculadas a la adherencia de las capas de metalización sobre los sustratos en función de la naturaleza de dichos sustratos y de la naturaleza de los metales depositados.

La técnica del plateado, desarrollada anteriormente, ha sido adaptada a la decoración. El documento US-A-4 975 305 describe un procedimiento de metalización de artículos, concretamente de material plástico, por proyección que consiste en:

- aplicar una primera capa de resina monocomponente,
- secar,
- aplicar una solución acuosa ácida que contiene cloruro estañoso,
- aclarar,
- proyectar simultáneamente una solución acuosa de nitrato de plata que contiene un complejo amoniacal y una solución acuosa de azúcar reductor,
- aclarar,
- y aplicar un barniz de acabado.

Este procedimiento se implementa con ayuda de una instalación manual que no permite una adaptación industrial de su procedimiento de metalización. Esta técnica no da resultados satisfactorios en materia de adherencia de las películas metálicas sobre la superficie del sustrato, ya que el procedimiento se implementa de forma idéntica sea cual sea el sustrato (plástico, metal, madera, polímero...) y no se adapta, por lo tanto, a las características de cada soporte a metalizar.

Objeto de la invención

Sería deseable, por lo tanto, disponer de un procedimiento industrial de metalización de la superficie de un sustrato por vía no electrolítica y por proyección de una o más soluciones oxidorreductoras que satisfaga al menos uno de los siguientes objetivos:

- el procedimiento debería favorecer la adhesión de la película metálica a la superficie del sustrato,
- el procedimiento debería ser «limpio», es decir utilizar soluciones poco o no tóxicas o en cantidades muy pequeñas y permitir el reciclado de los efluentes procedentes del procedimiento,
- el procedimiento debería implementarse con ayuda de una instalación compacta que se integra en líneas de barnizado utilizadas habitualmente, por ejemplo de longitud de cabina que varía entre 1 m y 5 m, y permitir el tratamiento de los sustratos en líneas automatizadas,
- el procedimiento debería adaptarse también a cada sustrato con el fin de optimizar al máximo la adherencia de la película al sustrato y el aspecto decorativo,
- el procedimiento debe permitir obtener revestimientos decorativos de varios tipos (plata, cobre, níquel...) en línea en instalaciones tradicionales industriales de laqueado,
- el procedimiento debe permitir obtener un depósito metálico decorativo caracterizado de «blanco» que sustituye perfectamente al depósito de aluminio al vacío.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un dispositivo para la implementación de la totalidad de dicho procedimiento de metalización en línea de sustratos.

Ahora bien, después de largas investigaciones la solicitante ha descubierto que un tratamiento previo de la superficie del sustrato a metalizar permitía concretamente aumentar la adhesión de la película metálica al sustrato y el aspecto decorativo

Es por ello que la presente invención tiene por objeto un procedimiento de metalización de la superficie de un sustrato, caracterizado por que se implementan las siguientes etapas:

- a. tratamiento físico del sustrato antes de la metalización, de modo que la energía superficial del sustrato sea superior o igual a 50 dinas, estando el tratamiento físico seleccionado de entre los siguientes tratamientos: un flameado un tratamiento por corona, un tratamiento por plasma y sus combinaciones,
- b. metalización no electrolítica de la superficie del sustrato tratada en la etapa a, por proyección de una o más soluciones oxidorreductoras en forma de aerosol o aerosoles,
- c. realización de una capa de acabado sobre la superficie metalizada, que es la aplicación de una composición líquida reticulable o un engrosamiento electrolítico de la superficie metalizada.

En la etapa a, el tratamiento físico se selecciona de entre los siguientes tratamientos: un flameado, un tratamiento por corona, un tratamiento por plasma y sus combinaciones; o preferentemente de entre los siguientes tratamientos: un flameado, un tratamiento por plasma y sus combinaciones. Preferentemente, el tratamiento físico de la etapa a es un tratamiento por flameado. Además, el tratamiento físico es, ventajosamente, un tratamiento por flameado y/o por plasma, cuando el sustrato es un sustrato rígido de material plástico, de material compuesto, de polímero o un soporte flexible de polímero, metal tal como una lámina de metal, textil o papel. El flameado es, por ejemplo, el paso del sustrato a metalizar debajo de una llama cuya temperatura es, por ejemplo, de 1200 °C a 1700 °C. La duración del flameado es generalmente de 4 a 50 segundos. La llama se obtiene preferentemente por combustión de un carburante tal como gas butano (o gas ciudad) en presencia de un comburente como el oxígeno. El tratamiento (por) plasma corresponde, por ejemplo, al paso del sustrato a metalizar en una antorcha de plasma, por ejemplo las comercializadas por ACXYS® o PLASMATREAT®.

Un tratamiento químico puede seleccionarse de entre los siguientes tratamientos: aplicación de una solución a base de silano, una despasivización de la superficie con ayuda de una o más soluciones ácidas, un pulido a base de óxido de tierras raras, una fluoración y sus combinaciones. Aún más preferentemente, el tratamiento químico es una aplicación de una solución a base de silano, una despasivización por proyección de una o más soluciones ácidas, una fluoración o sus combinaciones. Además, este tratamiento químico puede implementarse cuando el sustrato es un sustrato rígido de vidrio hueco, metal o aleación. Una «despasivización» significa, por ejemplo, que la superficie del sustrato es corroída hasta la eliminación de la capa de óxido que la recubre, mediante la acción de una sustancia corrosiva proyectada sobre el sustrato, tal como una solución de ácido fuerte, por ejemplo a base de ácido nítrico, cítrico, sulfúrico y sus mezclas. El «pulido a base de óxido de tierra rara» significa por ejemplo que se aplica sobre el sustrato a metalizar una solución a base de óxido de tierra rara y que almohadillas pulirán la superficie del sustrato, concretamente mediante roce contra su superficie, hasta obtener la eliminación de una eventual capa de óxido

presente en la superficie y el alisado de ésta. Preferentemente, la solución a base de óxido de tierra rara es una solución a base de óxido de cerio, que es por ejemplo del tipo de la comercializada por la compañía POLIR-MALIN® con el nombre GLASS POLISHING®. Preferentemente, el pulido a base de óxido de tierra rara comprende una etapa de aclarado de la superficie pulida de este modo, concretamente en estado destilado. La fluoración corresponde, por ejemplo, a la puesta en contacto, en un recinto a presión reducida, del sustrato a metalizar y de una solución gaseosa a base de gas inerte (argón) que contiene un aditivo con flúor. De acuerdo con la invención, La fluoración se realiza, por ejemplo, con un aparato del tipo de los comercializados por AIR LIQUIDE®.

El tratamiento físico del sustrato tiene lugar preferentemente justo antes de la etapa b de metalización, sin etapa intermedia. El periodo entre las etapas a y b no puede superar varios minutos. Por ejemplo, el periodo entre las etapas a y b debe ser inferior a 30 minutos, preferentemente inferior a 10 minutos y más preferentemente la etapa b debe tener lugar inmediatamente después de la etapa a.

En la etapa b de metalización, el metal se selecciona ventajosamente:

- bien de entre el grupo de metales siguientes: plata, níquel, estaño, sus aleaciones y sus yuxtaposiciones;
- o bien de entre el grupo de metales siguientes: plata, níquel, estaño, cobre, sus aleaciones y sus yuxtaposiciones;

Siendo la plata particularmente preferida.

Por «yuxtaposición de metales», se designa por ejemplo en la presente exposición varios metales que no forman una aleación.

La o las soluciones oxidorreductoras de esta etapa b corresponden por ejemplo:

- a una única solución que contiene a la vez uno o más oxidantes y uno o más reductores,
- o a dos soluciones: conteniendo la primera uno o más oxidantes y conteniendo la segunda uno o más reductores,
- o a una pluralidad de soluciones que contienen, cada una, uno o más oxidantes o uno o más reductores, con la condición de que haya al menos una solución oxidante y al menos una solución reductora.

La etapa c puede ser ventajosamente un barnizado y/o un engrosamiento metálico electrolítico.

En la presente exposición, los términos en singular se entienden también en plural y viceversa.

Sustratos:

En condiciones preferentes de implementación del procedimiento descrito anteriormente, el sustrato es un sustrato rígido. Éste se selecciona, por ejemplo, de entre los siguientes compuestos: vidrio, materias plásticas, metales, materiales compuestos como el copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno cargado con fibra de vidrio, aleaciones y polímeros. Preferentemente, el sustrato rígido se selecciona de entre los siguientes compuestos: sustratos de vidrio hueco, materiales plásticos, metales, materiales compuestos como el copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno cargado con la fibra de vidrio, aleaciones y polímeros. Se prefieren particularmente los sustratos de vidrio hueco y los polímeros.

En el sentido de la invención, un sustrato de vidrio hueco es un sustrato de vidrio no plano, concretamente un contenedor de vidrio como un frasco o una botella de vidrio.

En otras condiciones preferentes de implementación del procedimiento de la invención, el sustrato es un sustrato flexible. Éste se selecciona por ejemplo de entre los siguientes compuestos: polímeros, metales, textiles, láminas de metales y papel. Preferentemente, el sustrato flexible es un textil o una película de polímero. Por ejemplo, el sustrato flexible es una película de polietileno cuyo grosor es de 100 µm a 5 mm, un tejido o una hoja de papel cuya densidad es de 50 a 600 g/m².

En la presente invención, se entienden por sustrato flexible, un sustrato que puede curvarse, doblarse mediante la sola fuerza del hombre sin romperse ni resultar dañado.

En oposición, en la presente invención, se entiende por sustrato rígido un sustrato que no puede curvarse, doblarse mediante la sola fuerza del hombre sin romperse ni resultar dañado.

Etapas a: tratamiento físico:

El tratamiento físico del sustrato debe realizarse de modo que la energía superficial del sustrato sea superior o igual a 50 o a 55 dinas, preferentemente superior o igual a 60 ó 65 dinas, y aún más preferentemente superior o igual a 70 dinas. Por debajo de estos valores, la humectación del sustrato es insuficiente y el revestimiento metálico obtenido después de la metalización presenta características de adherencia, de brillo y de reflectividad insatisfactorias. El

valor de la energía superficial, que es inversamente proporcional al valor de la tensión superficial, puede medirse, por ejemplo, mediante técnicas conocidas por el experto en la materia que consisten en aplicar sobre el sustrato, con ayuda de un pincel o de un rotulador, una solución específica y medir la retracción de la solución aplicada de este modo.

Como se ha visto, el tratamiento físico de la superficie del sustrato tiene por efecto disminuir la tensión superficial del sustrato y, por lo tanto, aumentar la humectabilidad de este sustrato por las soluciones que se proyectan a continuación. Por ejemplo, el efecto puede provenir de una modificación de la superficie, es decir una oxidación en el caso del flameado y una creación de enlaces de tipo oxígeno para el plasma.

Cuando el sustrato a metalizar es un material plástico o un polímero, el tratamiento físico de la superficie es ventajosamente un flameado.

Cuando el sustrato a metalizar es un soporte flexible, se prefiere el tratamiento de la superficie por flameado.

Etapas b de metalización no electrolítica:

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa de metalización no electrolítica comprende, en este orden, como mínimo las siguientes etapas:

- proyección de una o más soluciones oxidorreductoras en forma de aerosol,
- aclarado.

De acuerdo con una primera posibilidad, la etapa de metalización no electrolítica comprende, en este orden, las siguientes etapas:

- humectación de la superficie,
- proyección de una o más soluciones oxidorreductoras en forma de aerosol,
- aclarado,
- eventualmente secado.

De acuerdo con una segunda posibilidad, la etapa de metalización no electrolítica comprende, en este orden, las siguientes etapas:

- sensibilización de la superficie, preferentemente con una solución a base de SnCl_2 ,
- aclarado,
- proyección de una o más soluciones oxidorreductoras en forma de aerosol,
- aclarado,
- eventualmente secado.

De acuerdo con una tercera posibilidad, la etapa de metalización no electrolítica comprende, en este orden, las siguientes etapas:

- sensibilización de la superficie, preferentemente con una solución a base de SnCl_2 ,
- aclarado,
- proyección de una solución llamada «de activación de blanqueamiento»,
- proyección de una o más soluciones oxidorreductoras en forma de aerosol,
- aclarado,
- eventualmente secado.

Por «solución llamada “de activación de blanqueamiento”», se entiende una solución de oxidante metálico definido a continuación, diluida con una solución que contiene tensioactivos aniónicos, catiónicos o neutros.

Proyección:

Las soluciones oxidorreductoras utilizadas en el transcurso de la etapa de metalización no electrolítica son proyectadas en forma de aerosoles sobre el sustrato y se obtienen preferentemente a partir de soluciones, ventajosamente acuosas, de uno o más cationes metálicos oxidantes y de uno o más compuestos reductores. Estas soluciones oxidorreductoras se obtienen preferentemente mediante dilución de soluciones madre concentradas. El diluyente es preferentemente agua.

Como resultado, de acuerdo con una disposición preferida de la invención, se realiza el (o los) aerosol o aerosoles de proyección por nebulización y/o atomización de solución o soluciones y/o de dispersión o dispersiones, para obtener una niebla de gotitas de tamaño inferior a 100 μm , preferentemente a 60 μm , y aún más preferentemente de 0,1 a 50 μm .

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la proyección de soluciones metálicas tiene lugar preferentemente de manera continua y el sustrato se pone en movimiento y se somete a la proyección. Por ejemplo, cuando el depósito metálico es a base de plata, la proyección es continua. Para un depósito metálico a base de níquel por ejemplo, la proyección se realiza en alternancia con periodos de relajación.

En el procedimiento de la invención, la proyección tiene una duración de 0,5 a 200 segundos, preferentemente de 1 a 50 segundos y aún más preferentemente de 2 a 30 segundos para una superficie a metalizar de 1 dm². La duración de proyección tiene un efecto sobre el grosor del depósito metálico y, por lo tanto, sobre la opacidad de este depósito. Para la mayor parte de los metales, si la duración de proyección es inferior a 15 segundos, el depósito se califica de semitransparente y si la duración de proyección es superior a 15 segundos, el depósito se califica de opaco. Puede hacerse girar al sustrato al menos parcialmente en el transcurso de la proyección de metalización.

Siguiendo un primer método de proyección, se proyectan simultáneamente sobre la superficie a tratar, en uno o más aerosoles, una o más soluciones de catión(es) metálico(s) y una o más soluciones de reductor(es) de manera continua. En este caso particular, la mezcla entre la solución oxidante y la solución reductora puede efectuarse justo antes de la formación del aerosol de proyección o bien también por fusión de un aerosol producido a partir de la solución oxidante y de un aerosol producido a partir de la solución reductora, preferentemente antes de la entrada en contacto con la superficie del sustrato a metalizar.

De acuerdo con un segundo método de proyección, se proyectan sucesivamente, por medio de uno o más aerosoles, una o más soluciones de catión(es) metálico(s) a continuación una o más soluciones de reductor(es). En otras palabras, la proyección de la solución oxidorreductora se efectúa mediante proyección(es) independiente(s) de una o más soluciones de uno o más oxidantes metálicos y de una o más soluciones de uno o más reductores. Esta segunda posibilidad corresponde a una proyección alterna de la o de las soluciones reductoras y de la o de las sales metálicas.

En el marco del segundo método de proyección, la asociación de varios cationes metálicos oxidantes para formar una multicapa de metales o de aleaciones diferentes, es tal que las diferentes sales son, preferentemente, proyectadas de forma natural por separado del reductor pero también por separado unas de otras y sucesivamente. Es evidente que, además de la naturaleza diferente de los cationes metálicos, es previsible utilizar contraaniones diferentes entre sí.

De acuerdo con una variante de la etapa de proyección, se realiza de modo que la mezcla del o de los oxidantes y del o de los reductores sea metaestable y, después de la proyección de la mezcla, se activa esta última de modo que se desencadene la transformación en metal, preferentemente mediante puesta en contacto con un cebador, ventajosamente aportado por medio de uno o más aerosoles, antes, durante o después de la proyección de la mezcla de reacción. Esta variante permite premezclar el oxidante y el reductor mientras se retarda su reacción hasta que estos tapicen la superficie del sustrato después de la proyección. El cebado o la activación de la reacción se obtiene a continuación mediante cualquier medio físico (temperatura, UV...) o químico apropiado.

Más allá de las consideraciones metodológicas presentadas anteriormente e ilustradas a continuación en los ejemplos, conviene dar varias informaciones más precisas en cuanto a los productos empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención.

El agua aparece como el disolvente mejor adaptado, sin excluir sin embargo la posibilidad de utilizar disolventes orgánicos, para la producción de soluciones a partir de las cuales se producirán los aerosoles proyectados.

Las soluciones oxidorreductoras proyectadas en el transcurso de la etapa de metalización del sustrato son una o más soluciones de un oxidante metálico y una o más soluciones de un reductor.

Las concentraciones de sales metálicas en la solución oxidante a proyectar son de 0,1 g/l a 100 g/l y preferentemente de 1 a 60 g/l, y las concentraciones de sales metálicas de las soluciones madre son de 0,5 g/l a 10³ g/l, o bien el factor de dilución de las soluciones madre es de 5 a 500. Ventajosamente, las sales metálicas se seleccionan de entre nitrato de plata, sulfato de níquel, sulfato de cobre, cloruro de estaño y sus mezclas.

La selección de los reductores se realiza preferentemente de entre los siguientes compuestos: borohidruros, dimetilaminoborano, hidrazina, hidrofosfito de sodio, formol, aluminohidruro de litio, azúcares reductores como los derivados de glucosa o eritorbato de sodio, y sus mezclas. La selección del reductor impone tener en cuenta el pH y propiedades previstas para la película de metalización. Estos ajustes rutinarios están al alcance del experto en la materia. Las concentraciones de reductor en la solución reductora a proyectar son de 0,1 g/l a 100 g/l y preferentemente de 1 a 60 g/l, y las concentraciones de reductor de las soluciones madre son de 0,5 g/l a 10³ g/l, o bien el factor de dilución de las soluciones madre es de 5 a 100.

De acuerdo con una disposición particular de la invención, se incorporan partículas a al menos una de las soluciones oxidorreductoras para ser proyectadas en el momento de la metalización. Las partículas están atrapadas de este modo en el depósito metálico. Estas partículas duras son, por ejemplo, diamante, cerámica, nanotubos de carbono,

partículas metálicas, óxidos de tierras raras, PTFE (politetrafluoroetileno), grafito, óxidos metálicos y sus mezclas. La incorporación de estas partículas a la película metálica otorga propiedades mecánicas, tribológicas, eléctricas, funcionales y estéticas particulares al sustrato metalizado.

5 *Aclarado:*

Ventajosamente, la etapa de aclarado, es decir la puesta en contacto de toda o parte de la superficie del sustrato con una o más fuentes de líquido de aclarado, se realiza por proyección de un aerosol de líquido de aclarado, preferentemente agua.

10 *Secado:*

El secado consiste en la evacuación del agua de aclarado. Puede realizarse ventajosamente a una temperatura de 20 a 40 °C con ayuda, por ejemplo, de un sistema de aire comprimido pulsado a 5 bares/aire pulsado a una

15 *Humectación:*

La etapa previa de humectación evocada anteriormente consiste en revestir con una película líquida la superficie del sustrato para favorecer el esparcimiento de las soluciones oxidorreductoras. La elección del líquido de humectación se efectúa en el siguiente grupo: agua desionizada o no, eventualmente adicionada con uno o más tensioactivos aniónicos, catiónicos o neutros, una solución alcohólica que comprende uno o más alcoholes (por ejemplo isopropanol, etanol y su mezcla), y sus mezclas. Concretamente, se selecciona, como líquido de humectación, agua desionizada adicionada con un tensioactivo aniónico y etanol. En una variante de humectación según la cual se

30 *Sensibilización:*

De acuerdo con una realización particular de la invención, una etapa de sensibilización de la superficie del sustrato puede implementarse por medio de una solución de sensibilización, concretamente de cloruro estañoso, por ejemplo de acuerdo con la implementación descrita en el documento FR-A-2 763 962. En este caso, una etapa de aclarado con ayuda de un líquido de aclarado tal como se ha descrito anteriormente se realiza justo después de la etapa de sensibilización, sin etapa intermedia.

De acuerdo con una realización preferida del procedimiento, la metalización no electrolítica es plateado.

40 Todas las realizaciones de la metalización no electrolítica en el sentido de la invención se describen de forma más precisa en el documento FR-A-2 763 962 y la solicitud de patente francesa depositada con el número 06 10287.

Activación de blanqueamiento:

45 De acuerdo con una disposición particular de la invención, una etapa suplementaria llamada «activación de blanqueamiento» se implementa entre la etapa de aclarado que sigue a la etapa de sensibilización y la fase de metalización no electrolítica. Esta etapa consiste en proyectar una solución «de activación de blanqueamiento» descrita anteriormente. La introducción de esta etapa en el procedimiento permite la obtención de un revestimiento muy «blanco», es decir un revestimiento cuya reflectividad es homogénea en el espectro visible. Este tipo de revestimiento se refiere esencialmente a los depósitos de plata, que presentan de forma natural un color amarillento no deseado desde el punto de vista decorativo. Esta etapa de activación de blanqueamiento da como resultado un depósito metálico muy blanco que sustituye perfectamente al depósito de aluminio al vacío, al tiempo que evita las limitaciones de manipulación vinculadas a la puesta en una campana de vacío. Esta etapa «de activación de blanqueamiento» favorece la estructuración molecular del revestimiento lo que permite una buena planeidad y una

55 buena homogeneidad del depósito. Efectuada de este modo, la metalización otorga una buena reflectividad al sustrato y un aspecto más «blanco». Esta etapa viene seguida por la etapa de proyección de las soluciones oxidorreductoras de metalización no electrolítica descrita anteriormente. La duración que transcurre entre la etapa de activación de blanqueamiento y la etapa de proyección de las soluciones oxidorreductoras de metalización no electrolítica está comprendida preferentemente entre 1 y 30 segundos, preferentemente entre 1 y 15 segundos.

60 Etapas de realización de una capa de acabado:

De acuerdo con una primera implementación del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa c. es la aplicación de una composición líquida reticulable sobre la superficie metalizada, preferentemente un barniz de acabado. Este barniz puede ser de base hidrosoluble u orgánica, preferentemente hidrosoluble. Se selecciona, de acuerdo con el sustrato, de entre los siguientes compuestos: alquidos, poliuretanos, epoxis, vinilos, acrílicos y sus

mezclas. Preferentemente, se selecciona de entre los siguientes compuestos: epoxis, alquidos y acrílicos y, aún más preferentemente, se trata de un barniz de epoxi. La composición líquida reticulable de acabado puede reticularse por UV o cocción y puede contener pigmentos para la coloración. Cuando la etapa c es la aplicación de una composición líquida reticulable, entonces, preferentemente, se procede a la subetapa de secado de la superficie metalizada durante la etapa de metalización no electrolítica.

Esta etapa de realización de una capa de acabado puede estar precedida eventualmente de una etapa de proyección de una imprimación de adherencia para optimizar la cohesión entre la capa metálica y la capa de barniz de acabado. La imprimación de adherencia es, preferentemente, una solución a base de silano.

De acuerdo con una segunda implementación del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa c de realización de una capa de acabado es la realización de un engrosamiento electrolítico de la superficie metalizada. Cuando la etapa c es la realización de un engrosamiento electrolítico, entonces, preferentemente, no se procede al secado de la superficie del sustrato en la etapa de metalización no electrolítica. El engrosamiento electrolítico se realiza preferentemente por inmersión del sustrato al menos parcialmente metalizado en un baño de una solución que contiene electrolitos y mediante el paso de una corriente eléctrica suficiente entre un electrodo presente en el baño electrolítico y el sustrato al menos parcialmente metalizado. En el marco de la invención, los electrolitos son iones metálicos adecuados para depositarse sobre la superficie metalizada del sustrato, por ejemplo seleccionados entre iones de los siguientes metales: níquel, plata o cobre, como Ni^{2+} , Ag^+ y Cu^{2+} . La técnica del engrosamiento electrolítico es bien conocida por el experto en la materia. Por ejemplo, la cantidad de corriente necesaria para la realización de una capa de cobre de $1\text{ }\mu\text{m}$ sobre un sustrato que tiene una superficie metalizada de 1 dm^2 es de 0,5 a 20 A.s, a partir de una solución de iones de Cu^{2+} a 250 g/l. Generalmente, el grosor de la capa de acabado ejecutada por engrosamiento electrolítico es de 2 a $40\text{ }\mu\text{m}$. Cuando la capa de acabado se ejecuta por engrosamiento electrolítico, el sustrato está preferentemente parcialmente metalizado. La metalización parcial es posible concretamente por enmascaramiento de una parte de la superficie del sustrato antes de la metalización.

En otras condiciones preferentes de implementación de la invención, el sustrato se somete, previamente a la etapa a, a las siguientes etapas:

- § pretratamiento de adhesión de la superficie del sustrato,
- § aplicación de una o más capas de un revestimiento de base, preferentemente un barniz.

El pretratamiento de adhesión de la superficie del sustrato es, por ejemplo, un tratamiento por plasma o por flameado o un tratamiento químico de la superficie, tal como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con una realización particular de la invención, el sustrato se somete, previamente a la etapa a, bien a un pretratamiento de adhesión de la superficie o bien a una aplicación de una o más capas de un revestimiento de base.

Por ejemplo, cuando el pretratamiento de adhesión del sustrato es una fluoración, esto permite prescindir de la etapa de aplicación de revestimiento de base. El pretratamiento de adhesión es indispensable cuando el sustrato es, por ejemplo, de polipropileno.

La capa de revestimiento de base es, preferentemente, un barniz de base hidrosoluble u orgánica, preferentemente hidrosoluble, seleccionado, de acuerdo con el sustrato, de entre los siguientes compuestos: alquidos, poliuretanos, epoxis, vinilos, acrílicos y sus mezclas. Preferentemente, se selecciona de entre los siguientes compuestos: epoxis, alquidos y acrílicos y, aún más preferentemente, se trata de un barniz de epoxi. El revestimiento de base permite alisar la superficie del sustrato. El revestimiento de base puede reticularse por UV o cocción y puede contener pigmentos para la coloración.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, los efluentes procedentes de las diferentes etapas del procedimiento son ventajosamente reprocesados y reciclados para ser reutilizados en el procedimiento, y para limitar el impacto ecológico.

En el procedimiento descrito anteriormente, el reprocesamiento y el reciclado de los efluentes comprenden, en este orden, como mínimo las siguientes etapas:

- recuperación de los efluentes, concretamente aguas residuales, en un contenedor,
- destilación, preferentemente en un evaporador,
- reutilización del destilado en el procedimiento de metalización por ejemplo como agua de aclarado o como diluyente de las soluciones madre oxidorreductoras, o desechado al alcantarillado.

Preferentemente, en el procedimiento descrito anteriormente, el reprocesamiento y el reciclado de los efluentes comprenden, en este orden, las siguientes etapas:

- recuperación de los efluentes, concretamente aguas residuales, en un contenedor,
- eventualmente adición de un floculante,

- eventualmente decantación,
- eventualmente separación del filtrado y de los lodos, concretamente por filtración,
- eventualmente neutralización del filtrado, concretamente eliminación del amoníaco, por adición de ácido controlando el pH,
- 5 - destilación del filtrado, preferentemente en un evaporador,
- eventualmente paso por un sistema de carbón activado,
- reutilización del destilado en el procedimiento de metalización por ejemplo como agua de aclarado o como diluyente de las soluciones madre oxidorreductoras o desechado al alcantarillado.

10 El floculante añadido a los efluentes es, preferentemente, un polímero orgánico cargado, como los comercializados por SNF FLOERGER®.

La separación del sobrenadante y de los lodos se realiza ventajosamente por filtración sobre fritas, o por desborde.

15 Los lodos pueden ser, entonces, evacuados y encaminados hacia un centro especializado de reprocesamiento o de revalorización de residuos.

El filtrado obtenido puede neutralizarse, concretamente por adición de una solución de ácido de 0,1 N a 10 N de normalidad y hasta que el filtrado alcance un pH de 5 a 6. Los ácidos utilizados para neutralizar concretamente el amoníaco presente en el filtrado se seleccionan de entre ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y sus mezclas.

20 La destilación del filtrado se realiza preferentemente por medio de un evaporador, y el filtrado se calienta a una temperatura de 90 a 120 °C. El residuo que queda en el fondo del hervidor al final de la destilación es evacuado para ser encaminado hacia un centro especializado de reprocesamiento o de revalorización de desechos. El agua destilada puede reutilizarse en el procedimiento de metalización, y concretamente para la dilución de las soluciones madre así como para las etapas de aclarado y de humectación.

25 Las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención son numerosas. El tratamiento de la superficie, específico de cada tipo de sustrato, permite controlar la reacción de metalización y mejorar la adhesión de la película metálica a la superficie. Los sustratos obtenidos, y concretamente los sustratos obtenidos por metalización con plata, tiene una reflectividad homogénea en el espectro visible (400-800 nm) y reflejan toda las longitudes de onda, incluyendo en el azul. Dichas reflectividades no eran alcanzadas por los procedimientos de la técnica anterior. Además, los efluentes desechados por el procedimiento, que representan, a escala industrial, más de una tonelada al día, son reprocesados y reutilizados en el procedimiento. El agua destilada que sale del módulo de reprocesamiento es pura y puede utilizarse tal cual para la dilución de las soluciones madre de oxidante y de reductor, así como para el aclarado y la humectación. Esta ventaja no es despreciable, por un lado, desde un punto de vista económico, ya que el consumo de agua se reduce significativamente y, por otro lado, desde un punto de vista ecológico, ya que la cantidad de desechos a evacuar disminuye considerablemente. Es importante destacar que el agua industrial no es utilizable en el procedimiento, y que una etapa de purificación sería necesaria si el procedimiento no dispusiera de un módulo de reprocesamiento de los efluentes y de purificación del agua residual. Además, el procedimiento utiliza soluciones madre concentradas que se diluyen *in situ* justo antes de la metalización. El volumen de soluciones madre a transportar es, por lo tanto, menor que si las soluciones estuvieran ya diluidas, lo que disminuye los costes, concretamente de transporte.

45 Por otro lado, las cantidades de reductor utilizadas son inferiores a la norma autorizada (ISO 14001), siendo este compuesto tóxico para el medio ambiente, la disminución de las cantidades utilizadas representa una ventaja ecológica importante.

50 Además, el engrosamiento electrolítico realizado de acuerdo con una realización particular de la invención, presenta la ventaja de ser selectivo: solamente tiene lugar sobre la superficie metalizada del sustrato, lo que permite crear motivos metalizados en relieve, como pistas conductoras.

55 La presente solicitud también tiene por objeto un procedimiento de metalización de sustratos, tal como se ha definido en la descripción anterior, en el que se trata una pluralidad de sustratos, en línea, sin rotura de la cadena. Concretamente, el procedimiento de metalización de acuerdo con la invención no necesita ninguna etapa de manipulación, aparte de las etapas de carga del sustrato a metalizar y de descarga del sustrato metalizado.

60 El procedimiento descrito anteriormente se realiza ventajosamente por medio de un dispositivo industrial de metalización que comprende los siguientes elementos:

- § un módulo de tratamiento físico de la superficie de sustratos seleccionado de entre los siguientes tratamientos: un flameado, un tratamiento por corona, un tratamiento por plasma y sus combinaciones,
- § un módulo de metalización no electrolítica que comprende medios de proyección de soluciones,
- 65 § un módulo de realización de una capa de acabado por aplicación de una composición líquida reticulable o por engrosamiento electrolítico

El módulo de tratamiento físico de la superficie comprende un medio de tratamiento físico de la superficie seleccionado de entre los siguientes medios de tratamiento: una antorcha de plasma o un puesto de flameado. Un medio de tratamiento químico de la superficie seleccionado de entre los siguientes medios de tratamiento: un dispositivo de fluoración, pistolas para la proyección de soluciones químicas o una cabina de pulido, puede estar presente. El dispositivo de fluoración está equipado con un recinto a presión reducida y con medios de proyección de una solución gaseosa de gas inerte (argón) que contiene flúor, puede tratarse por ejemplo de un aparato comercializado por la compañía AIR LIQUIDE®. La cabina de pulido comprende medios de aplicación de una solución a base de óxido de tierras raras, por ejemplo pistolas HVLP, medios de pulido, por ejemplo almohadillas giratorias así como medios de aclarado de la superficie pulida de este modo, por ejemplo pistolas HVLP.

El módulo de metalización no electrolítica comprende medios de metalización no electrolítica que son medios habituales de proyección de soluciones, concretamente los descritos en el documento FR-A-2 763 962. Estos medios de proyección comprenden, por ejemplo, una serie de pistolas de «alto volumen y baja presión» HVLP (*High Volume Low Pressure*) de proyección, estando dichas pistolas, cada una, conectadas a una o más bombas alimentadas con una solución. Un primer sistema de bomba/pistola está previsto para la etapa de humectación. Un segundo sistema de bomba/pistola está previsto para la etapa de sensibilización y un tercero para el aclarado. Un tercer sistema de bomba/pistola puede estar previsto para la etapa llamada «de activación de blanqueamiento». La proyección de las soluciones metálicas de oxidante y de reductor se realiza simultáneamente con ayuda de al menos dos sistemas de bomba/pistola: uno para la solución de oxidante y el otro para la solución de reductor. Para la proyección de la solución oxidante, el número de pistolas es de 1 a 30 pistolas conectadas a al menos una bomba. Lo mismo ocurre para la proyección de la solución de reductor que cuenta con de 1 a 30 pistolas. Un último sistema de bomba/pistola está previsto para el aclarado después de la proyección de las soluciones de metalización.

El módulo de metalización no electrolítica puede comprender también medios de secado de la película metálica, por ejemplo con ayuda de un sistema de aire comprimido pulsado a 5 bares/aire pulsado a una temperatura de 20 a 40 °C.

El módulo de realización de una capa de acabado comprende medios de aplicación de una composición líquida reticulable de acabado, por ejemplo pistolas HVLP (*High Volume Low Pressure*) de proyección, o medios de realización de un engrosamiento electrolítico de la superficie metalizada, concretamente un baño electrolítico lleno de solución que contiene electrolitos, al menos un electrodo y un dispositivo que permite la circulación de una corriente eléctrica.

El módulo de metalización no electrolítica está equipado con medios de secado de la película metálica preferentemente cuando el dispositivo de acuerdo con la invención prevé a continuación un módulo de realización de una capa de acabado que comprende medios de aplicación de una composición líquida reticulable de acabado. Cuando el módulo de realización de una capa de acabado está constituido por medios de aplicación de una composición líquida reticulable de acabado, concretamente un barniz, el dispositivo de acuerdo con la invención comprende entonces ventajosamente medios de reticulación de la capa de acabado. Estos últimos comprenden sistemas térmicos, por ejemplo, lámparas de infrarrojos o sistemas ópticos a base de lámparas ultravioleta. La temperatura de reticulación es de 10 °C a 300 °C, de acuerdo con el barniz utilizado.

De acuerdo con una realización preferida del dispositivo de la invención, los sustratos a metalizar se colocan en una cinta transportadora, por ejemplo de banda y dentada, que permite su encaminamiento de un módulo a otro. Preferentemente, la cinta transportadora está equipada con medios para hacer girar a los sustratos sobre sí mismos.

El dispositivo de acuerdo con la invención comprende, de acuerdo con una realización preferida, un módulo de tratamiento previo de la superficie que está constituido por medios de pretratamiento de adhesión de la superficie, así como por medios de aplicación de un revestimiento de base.

Los medios de pretratamiento de adhesión de la superficie del sustrato son los mismos que los medios de tratamiento físico o químico de la superficie descritos anteriormente.

Los medios de aplicación de un revestimiento de base son, por ejemplo, los mismos que los medios de aplicación de una composición líquida reticulable de acabado tal como se han descrito anteriormente y, además, el dispositivo de acuerdo con la invención puede comprender medios de reticulación de la capa de revestimiento de base. Estos últimos comprenden sistemas térmicos, por ejemplo lámparas de infrarrojos o sistemas ópticos a base de lámparas ultravioleta. La temperatura de reticulación es de 10 °C a 300 °C, de acuerdo con el barniz utilizado.

Además, una de las realizaciones preferidas de la invención se caracteriza por que el dispositivo de acuerdo con la invención consta de medios de reprocesamiento y de reciclado de los efluentes.

La recuperación de los efluentes se realiza preferentemente por medio de canales recuperadores, como deflectores, que dirigen los efluentes hacia un contenedor de recuperación, que tiene como objetivo proteger la mecánica de la cinta transportadora sobre la que están dispuestos los sustratos a metalizar.

La decantación y la separación del filtrado y de los lodos pueden efectuarse por medio de un decantador o de un dispositivo de desborde.

5 La destilación se realiza con ayuda de aparatos que comprenden uno o más hervidores y una o más columnas refrigeradas.

El agua purificada es encaminada hacia los diferentes módulos del procedimiento para ser reutilizada, gracias a medios de encaminamiento de líquido, por ejemplo conductos y bombas.

10 La presente invención también se refiere a un sustrato metalizado obtenido mediante el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, siendo el sustrato por ejemplo un vidrio hueco concretamente de uso cosmético, una pieza de automóvil, una pieza para domótica o para aeronáutica.

15 La presente invención también tiene por objeto un sustrato metalizado obtenido mediante el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, siendo el sustrato concretamente una pieza para electrónica tal como una pista conductora, una antena de etiqueta de radiofrecuencia (RFID: *radio frequency identification*) o un revestimiento de blindaje electromagnético.

20 Descripción de las figuras

La invención se entenderá mejor con la lectura de la descripción a continuación de ejemplos de implementación del procedimiento y de realización del dispositivo en cuestión, en referencia a los dibujos adjuntos en los que:

- 25 - la figura 1 representa un esquema global del procedimiento de acuerdo con la invención,
- la figura 2 representa un esquema de un dispositivo de acuerdo con la invención,
- la figura 3 representa una vista en corte transversal de un sustrato metalizado por el procedimiento de acuerdo con la invención,
- 30 - la figura 4 representa una vista en corte transversal de otro sustrato metalizado por el procedimiento de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de la invención

35 En la figura 1 se representa un esquema recapitulativo de las etapas esenciales y opcionales del procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 2 es una representación esquemática de un dispositivo para ejecutar un procedimiento de acuerdo con la invención. Este dispositivo comprende los cuatro módulos siguientes:

- 40 § un módulo opcional de tratamiento previo 3,
- § un módulo de tratamiento físico de la superficie 12,
- § un módulo de metalización no electrolítica 14,
- § un módulo de realización de una capa de acabado 27.

45 El módulo de tratamiento previo 3 comprende una cabina de pretratamiento de adhesión de la superficie 4, una cabina para la aplicación de un barniz de base 5 y una cabina de reticulación del barniz 6. La cabina de pretratamiento de adhesión de la superficie 4 es, por ejemplo, un puesto de flameado provisto de quemadores 7. La cabina para la aplicación de un barniz de base 5 está provista de pistolas 8 conectadas a una bomba 9, conectada a su vez a un depósito de barniz de base. La cabina de reticulación del barniz 6 consta de dos zonas: una primera zona para la evaporación del disolvente 10 gracias a lámparas de infrarrojos y una segunda zona de reticulación 11 por coacción UV/IR.

55 El módulo de tratamiento físico de la superficie 12 es, por ejemplo, un puesto de flameado provisto de quemadores 13.

60 El módulo de metalización no electrolítica 6 consta de dos zonas: una primera llamada «de proyección» 15 y una segunda, opcional, llamada «de secado» 16. La zona de proyección 15 está equipada con pistolas 17 conectadas a bombas 18, estando cada una de las bombas 18 conectada a una cubeta de solución que le es propia. La bomba 19 está reservada a la humectación de la superficie. La bomba 20 está prevista para la etapa de sensibilización de la superficie del sustrato y la bomba 21 para el aclarado. Las bombas 22 y 23 son bombas conectadas a las soluciones oxidorreductoras. La bomba 24 es una bomba de aclarado.

La zona opcional de secado 16 está constituida por una pistola 25 de aire comprimido pulsado a 5 bares y a continuación una pistola 26 de aire pulsado cuya temperatura es del orden de 30 °C.

65 El módulo de realización de una capa de acabado 28 comprende:

- bien una cabina para la aplicación de un barniz de protección de acabado 28, que está equipada con pistolas 31 de proyección conectadas a una bomba 30, y con una cabina de reticulación del barniz de protección 29. La cabina de reticulación del barniz de protección 29 consta de dos zonas: una primera zona para la evaporación del disolvente 32 gracias a lámparas de infrarrojos y una segunda zona de reticulación 33 por coacción UV/IR,
- o bien una cabina de engrosamiento electrolítico (no representada), constituida por una cuba que contiene un baño de solución electrolítica y por electrodos entre los cuales circula una corriente suficiente para realizar un engrosamiento electrolítico. Uno de los electrodos se sumerge en el baño de solución electrolítica y el otro está conectado al sustrato metalizado.

En el transcurso de un procedimiento que utiliza este dispositivo, el sustrato a metalizar 1 se coloca sobre una cinta transportadora 2 que lo encamina hacia el módulo opcional de tratamiento previo 3 en el que es sometido en primer lugar a un pretratamiento de adhesión de su superficie en la cabina de pretratamiento de adhesión de la superficie 4, que es por ejemplo un puesto de flameado. A continuación, la aplicación de un barniz de base 5 se realiza por proyección en la cabina de aplicación de un barniz de base 5. El sustrato barnizado de este modo es dirigido a continuación hacia la cabina de reticulación del barniz de base 6. El sustrato pretratado de este modo es encaminado a continuación hacia un módulo de tratamiento físico de la superficie 12. Este módulo de tratamiento físico de la superficie 12 es, por ejemplo, un puesto de flameado provisto de quemadores 13. El sustrato es dirigido a continuación hacia el módulo de metalización 14 que está instalado a continuación del módulo de tratamiento físico de la superficie 12. En la zona de proyección 15, la bomba 19 realiza la humectación de la superficie, por ejemplo con agua. A continuación la bomba 20 proyecta una solución de cloruro estañoso. Esta sensibilización viene seguida por una etapa de aclarado, por ejemplo con agua, por medio de la bomba 21. Las bombas 22 y 23 proyectan a continuación las soluciones oxidorreductoras necesarias para la realización de la película metálica. La bomba 22 está, por ejemplo, conectada a la solución de iones metálicos y la bomba 23 está conectada a la solución de reductor. El accionamiento de estas bombas puede ser simultáneo o consecutivo. Tras la metalización, una etapa de aclarado está prevista por medio de la bomba 24 conectada a una solución de líquido de aclarado, por ejemplo agua. El sustrato entra a continuación en la zona opcional de secado 16 donde la pistola 25 de aire comprimido pulsado a 5 bares y a continuación la pistola 26 de aire pulsado cuya temperatura es del orden de 30 °C, inducen el secado de la superficie metalizada. El sustrato metalizado de este modo es dirigido a continuación hacia el módulo opcional de realización de una capa de acabado 19 en el que se realiza la aplicación de un barniz de protección de acabado seguido de su reticulación en la cabina de reticulación del barniz de protección 29. El sustrato metalizado 34 por el procedimiento de acuerdo con la invención puede descargarse después de la reticulación del barniz de protección.

Las figuras 3 y 4 representan, cada una, una vista esquemática en corte transversal de un sustrato metalizado mediante una realización del procedimiento de la invención.

En la figura 3, el sustrato metalizado está constituido por 4 capas A, B, C y D. La capa A representa el sustrato, por ejemplo un sustrato rígido de vidrio. La capa B es la capa de barniz de base, por ejemplo un barniz de epoxi comercializado por la compañía AKZO NOBEL®. La capa C es la película metálica, por ejemplo una película de plata y la capa D es el barniz de protección, por ejemplo un barniz de epoxi comercializado por la compañía AKZO NOBEL®.

En la figura 4, el sustrato metalizado está constituido también por 4 capas llamadas A', B', C' y D'. A' representa un sustrato flexible, por ejemplo un textil impregnado de PVC. La capa B' es un barniz de base, por ejemplo un barniz alquídico de la compañía LA CELLIOSE®. La capa C' es la capa metálica, por ejemplo de níquel, obtenida por metalización con enmascaramiento de una parte de la superficie. La capa D' es una capa de cobre, que es el resultado de un engrosamiento electrolítico en un baño que contiene sulfato de cobre. El depósito de esta capa D' es selectivo y tiene lugar únicamente sobre la superficie de la capa C'.

Ejemplos

Ejemplo 1: Metalización con plata de un sustrato rígido de vidrio hueco

Por proyección por medio de pistolas HVLP, se aplica sobre un frasco cilíndrico de vidrio, de 10 cm de altura y de 5 cm de diámetro exterior, una solución a base de silano a 0,1 g/l comercializada por DEGUSSA® con el nombre GLYMO®. Un barniz de epoxi comercializado por AKZO NOBEL® se proyecta a continuación, también por medio de pistolas HVLP, sobre el frasco en rotación. Se calienta en un recinto térmico a 280 °C durante 10 minutos.

El frasco se coloca a continuación en un recinto de flameado con tres quemadores de gas natural. Se hace girar al frasco sobre sí mismo a una velocidad de 120 rpm. La temperatura de la llama está ajustada a 1400 °C y la duración del flameado es de 20 segundos.

El frasco tratado de este modo se coloca dentro de un dispositivo de metalización en el que es sometido sucesivamente:

§ a una sensibilización de la superficie por proyección, por medio de pistolas HVLP, de una solución a base de cloruro estañoso durante 5 segundos,

§ a un aclarado de la solución de sensibilización por proyección de agua durante 5 segundos, por medio de pistolas HVLP,

5 § a una proyección de una solución llamada «de activación de blanqueamiento» a base de nitrato de plata en solución acuosa al 10% que contiene un tensioactivo aniónico durante 8 segundos, por medio de pistolas HVLP,

§ a una proyección de una solución acuosa a base de nitrato de plata de 2 g/l de concentración durante 25 segundos simultáneamente con una proyección de una solución acuosa de hidrazina a 7 g/l, por medio de pistolas HVLP,

10 § a un aclarado con agua durante 5 segundos, por proyección por medio de pistolas HVLP,

§ a un secado por alternancia de aire comprimido pulsado a 5 bares a temperatura ambiente y de aire pulsado a presión normal a 30 °C.

15 El frasco metalizado de este modo se barniza por proyección, por medio de pistolas HVLP, de un barniz de epoxi de la compañía LA CELLIOSE® durante 10 segundos. A continuación se calienta en un recinto térmico a 280 °C durante 10 minutos.

De este modo se obtiene un frasco de vidrio metalizado con plata.

20 Ejemplo 2: Metalización con plata de un sustrato rígido de vidrio hueco

25 Por proyección por medio de pistolas HVLP, se aplica sobre un frasco cilíndrico de vidrio, de 10 cm de altura y de 5 cm de diámetro exterior, una solución a base de óxido de cerio a 250 g/l comercializada por POLIR-MALIN® con el nombre GLASS POLISHING®, se pule en una cabina de pulido que comprende almohadillas giratorias y se aclara por proyección de agua destilada por medio de pistolas HVLP.

El frasco tratado de este modo se coloca dentro de un dispositivo de metalización en el que es sometido sucesivamente:

30 § a una sensibilización de la superficie por proyección, por medio de pistolas HVLP, de una solución a base de cloruro estañoso durante 5 segundos,

§ a un aclarado de la solución de sensibilización por proyección de agua durante 5 segundos, por medio de pistolas HVLP,

35 § a una proyección de una solución acuosa a base de nitrato de plata de 2 g/l de concentración durante 25 segundos simultáneamente con una proyección de una solución acuosa a base de gluconato de sodio a 15 g/l, por medio de pistolas HVLP,

§ a un aclarado con agua durante 5 segundos, por proyección por medio de pistolas HVLP,

§ a un secado por alternancia de aire comprimido pulsado a 5 bares a temperatura ambiente y de aire pulsado a presión normal a 30 °C.

40 El frasco metalizado de este modo se barniza por proyección, por medio de pistolas HVLP, de un barniz de epoxi de la compañía LA CELLIOSE® durante 10 segundos. A continuación se calienta en un recinto térmico a 280 °C durante 10 minutos.

45 De este modo se obtiene un frasco de vidrio metalizado con plata.

Ejemplo 3: Metalización con níquel/cobre de un sustrato flexible de tejido de poliéster

50 Por proyección por medio de pistolas HVLP, se aplica sobre un tejido de poliéster, cuyas dimensiones son 10 cm por 10 cm y cuyo grosor es de 2 mm, un barniz de poliuretano comercializado por la compañía LA CELLIOSER®. Se le calienta en un recinto térmico a 40 °C durante 40 minutos.

55 El tejido se coloca a continuación en un recinto de flameado con tres quemadores de gas natural. La cara barnizada del tejido se somete a flameado: a una temperatura de llama de 1400 °C y durante 20 segundos. El tejido tratado de este modo se coloca dentro de un dispositivo de metalización en el que la cara barnizada y tratada por flameado es sometida sucesivamente:

§ a una humectación por proyección de agua, por medio de pistolas HVLP, durante 5 segundos,

60 § a una proyección de una solución acuosa de sulfato de níquel de 5 g/l de concentración durante 30 segundos simultáneamente con una proyección de una solución de hidrofosfito de sodio a 20 g/l, por medio de pistolas HVLP,

§ a un aclarado con agua durante 10 segundos, por medio de pistolas HVLP.

65 El textil metalizado de este modo se sumerge en un baño electrolítico de solución de iones de cobre a 230 g/l. Un electrodo se coloca en el baño y se aplica una corriente de 1 A entre el electrodo y el sustrato. La duración de la electrolisis es de 720 segundos y el engrosamiento es de 20 micrómetros.

Se obtiene de este modo un textil de poliéster metalizado con níquel y engrosado con cobre.

Ejemplo 4: Metalización con níquel de un sustrato rígido de polímero

5 Se somete a un tapón de contenedor cosmético, de ABS, de 3 cm de diámetro y cuya altura es de 2 cm, a un tratamiento por plasma por medio de una antorcha de plasma comercializada por PLASMATREAT® con la referencia OPENAIR®.

10 El tapón, tratado de este modo se coloca dentro de un dispositivo de metalización en el que es sometido sucesivamente:

15 § a una proyección de una solución acuosa de sulfato de níquel de 5 g/l de concentración durante 30 segundos simultánea con una proyección de una solución de borohidruro de sodio a 20 g/l, por medio de pistolas HVLP,
§ a un aclarado con agua durante 10 segundos, por medio de pistolas HVLP,
§ a un secado por alternancia de aire comprimido pulsado a 5 bares a temperatura ambiente y de aire pulsado a presión normal a 30 °C.

20 El tapón metalizado de este modo es barnizado por proyección, por medio de pistolas HVLP, de un barniz de epoxi de la compañía LA CELLIOSE® durante 10 segundos. A continuación se calienta en un recinto térmico a 280 °C durante 10 minutos.

Se obtiene de este modo un tapón de ABS metalizado con níquel.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de metalización de la superficie de un sustrato **caracterizado por que** se implementan las siguientes etapas:

- a. tratamiento físico del sustrato antes de la metalización, de modo que la energía superficial del sustrato sea superior o igual a 50 dinas, estando el tratamiento físico seleccionado de entre los siguientes tratamientos: un flameado, un tratamiento por corona, un tratamiento por plasma y sus combinaciones,
- b. metalización no electrolítica de la superficie del sustrato tratada en la etapa a, por proyección de una o más soluciones oxidorreductoras en forma de aerosol o aerosoles,
- c. realización de una capa de acabado sobre la superficie metalizada que es la aplicación de una composición líquida reticulable o un engrosamiento electrolítico de la superficie metalizada.

2. Procedimiento de metalización de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el tratamiento de la etapa a se lleva a cabo de modo que la energía superficial del sustrato sea superior o igual a 55 dinas, preferentemente superior o igual a 60 ó 65 dinas, y aún más preferentemente superior o igual a 70 dinas.

3. Procedimiento de metalización de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el tratamiento físico de la etapa a se selecciona de entre los siguientes tratamientos: un flameado, un tratamiento por plasma y sus combinaciones.

4. Procedimiento de metalización de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el metal de la etapa b se selecciona de entre el grupo de metales siguientes: plata, níquel, estaño, sus aleaciones y sus yuxtaposiciones, siendo la plata particularmente preferida.

5. Procedimiento de metalización de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el sustrato es sometido, previamente a la etapa a, a las siguientes etapas:

- § pretratamiento de adhesión de la superficie del sustrato,
- § aplicación de al menos una capa de un revestimiento de base.

6. Procedimiento de metalización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se procede al reprocesamiento y al reciclado de los efluentes procedentes de las diferentes etapas del procedimiento y **por que** el reprocesamiento y el reciclado de los efluentes comprenden, en este orden, las siguientes etapas:

- recuperación de los efluentes en un contenedor,
- destilación en un evaporador,
- reutilización del destilado en el procedimiento de metalización o desechado al alcantarillado.

7. Procedimiento de metalización de sustratos, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se trata una pluralidad de sustratos, en línea, sin rotura de la cadena.

8. Dispositivo para la implementación del procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** comprende los siguientes elementos:

- § un módulo de tratamiento físico de la superficie de sustratos seleccionado de entre los siguientes tratamientos: un flameado, un tratamiento por corona, un tratamiento por plasma y sus combinaciones,
- § un módulo de metalización no electrolítica que comprende medios de proyección de soluciones,
- § un módulo de realización de una capa de acabado por aplicación de una composición líquida reticulable o por engrosamiento electrolítico.

9. Sustrato metalizado obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** este sustrato es un vidrio hueco concretamente de uso cosmético, una pieza de automóvil, una pieza para domótica o para aeronáutica.

10. Sustrato metalizado obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** este sustrato es una pieza electrónica tal como una pista conductora, una antena de etiqueta de radiofrecuencia o un revestimiento para un blindaje electromagnético.

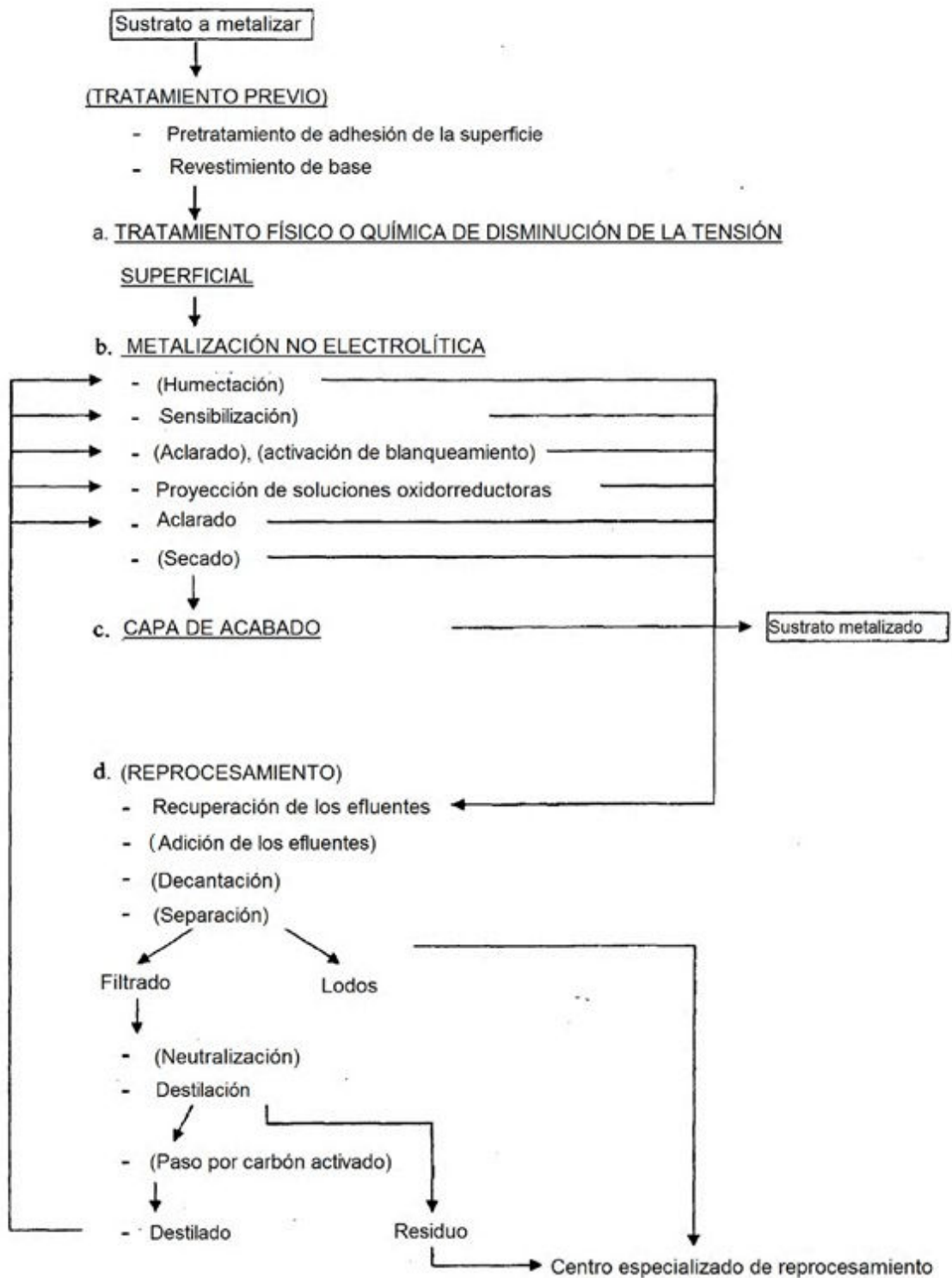


Figura 1

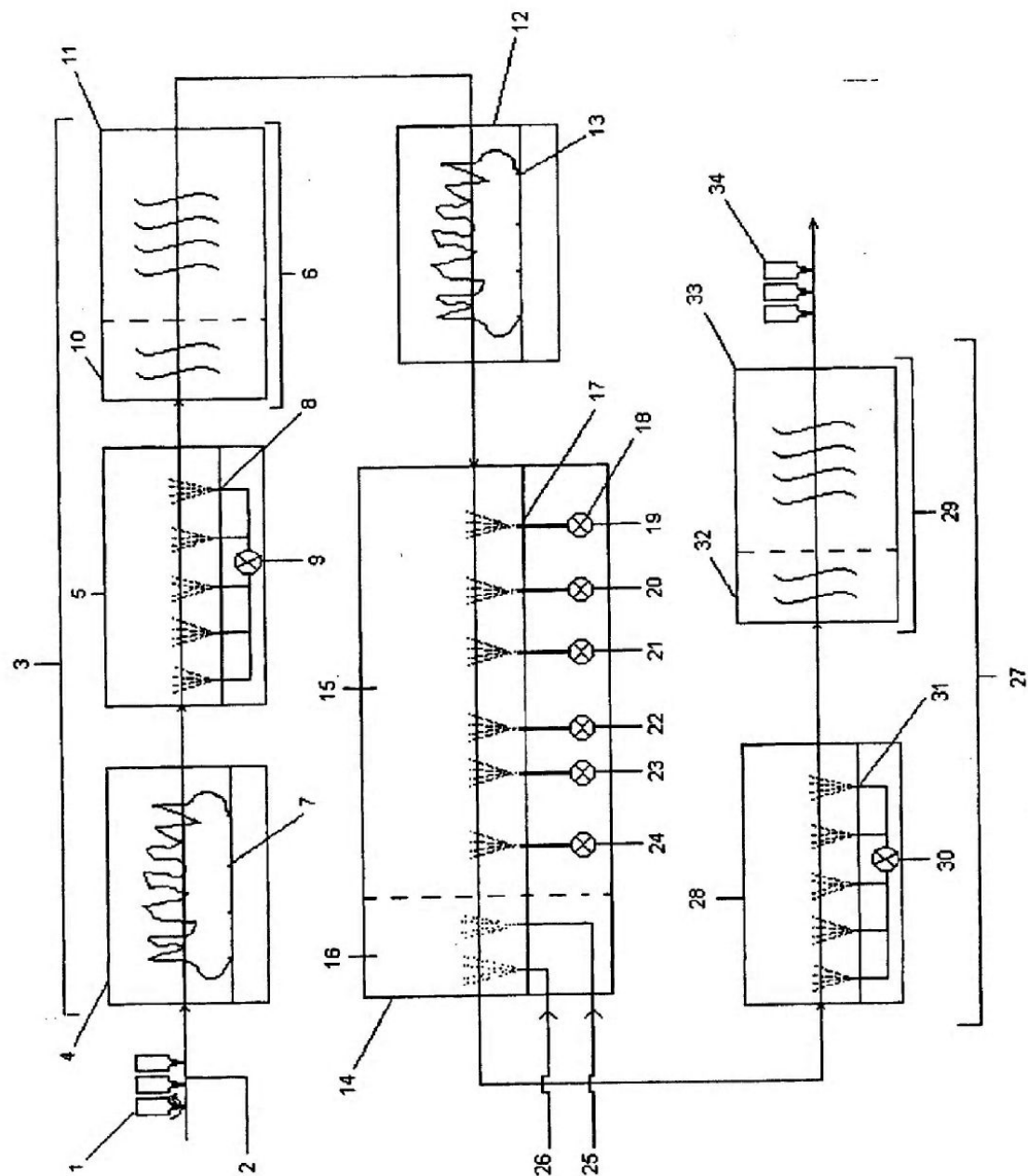


Figura 2

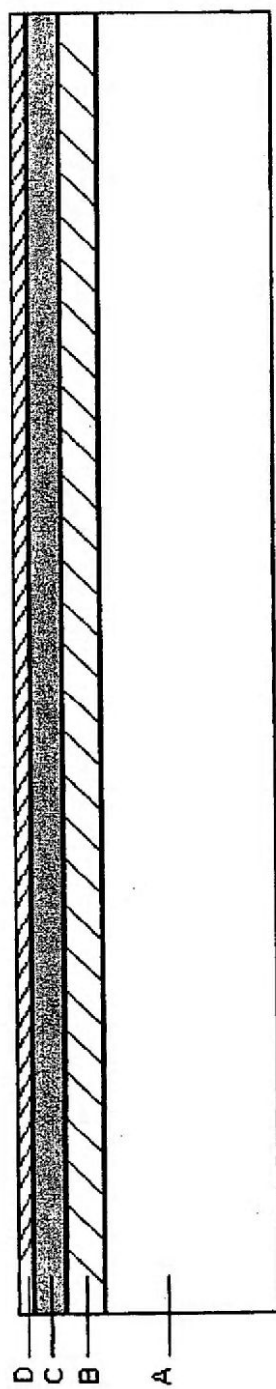


Figura 3

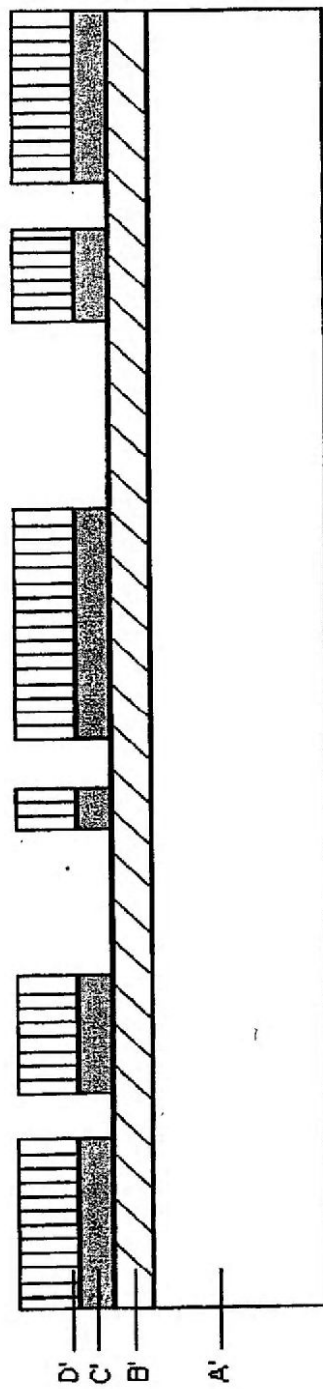


Figura 4