República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI 0707130-2 B1**

(22) Data do Depósito: 17/04/2007

(45) Data de Concessão: 23/10/2018

(54) Título: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM SUBSTRATO PROTEGIDO CONTRA CORROSÃO, SUBSTRATO E SEU USO

(51) Int.Cl.: C23C 14/58; C23C 14/16; C23C 22/34; C23C 22/36

(30) Prioridade Unionista: 19/04/2006 EP 06 008081.9

(73) Titular(es): ROPAL AG

(72) Inventor(es): MATHIAS KOCH; GUIDO WÜBBELING

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/07/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM SUBSTRATO PROTEGIDO CONTRA CORROSÃO, SUBSTRATO E SEU USO".**

[001] A presente invenção refere-se a um método para a produção de um substrato metálico ou não metálico protegido contra corrosão e, em particular, muito brilhante, juntamente com um substrato metálico ou não metálico protegido contra corrosão e, em particular, muito brilhante e a sua utilização.

[002] O refinamento visual de qualquer substrato, em que esses substratos recebem um efeito metálico, é conhecido há muito tempo. Nesse caso, camadas que são muito diferentes entre si são aplicadas em uma faixa de diferentes seqüências ao substrato, em que as ditas camadas compreendem pelo menos uma camada metálica. Exigências essenciais para substratos que sejam revestidos com uma camada metálica são uma excelente resistência à corrosão e uma aparência visual agradável, por meio das quais os substratos revestidos parecem ser completamente metálicos ou substratos cromados, por exemplo. São particularmente importantes substratos revestidos na indústria automobilística, por exemplo, quando se fabricam rodas ou aros de rodas, em particular rodas de liga leve ou aros de rodas de liga leve, para os quais se requer uma aparência brilhante e cromada.

[003] Conhece-se um método na técnica anterior pelo qual aros de rodas de liga leve são cromados galvanicamente. Com esse método, uma camada de cromo, que tem apenas vários milésimos de milímetro de espessura, é aplicada a um aro de roda de liga leve. Para evitar a reprodução de todas as irregularidades das superfícies do substrato, os aros de rodas têm, conseqüentemente, de ser esmerilhados, polidos até ficarem brilhantes e preparados antes do processo de revestimento galvânico. De outra forma, todos os poros, arranhões e irregularidades podem ser claramente vistos sobre o aro de roda revestido. O

esmerilhamento, polimento até ficar brilhante e preparação do substrato são muito complexos e requerem uma grande quantidade de trabalho, independentemente da geometria do dito substrato.

[004] Além disso, o processo galvânico é laborioso em termos de segurança do trabalho e pode prejudicar o ambiente se não for conduzido corretamente. Assim que a superfície de cromo galvanicamente aplicada é danificada, ocorre a conhecida corrosão de contato. Sob influência de, por exemplo, água de chuva ou água de neve derretida, que em geral contém sais da estrada dissolvidos, cria-se uma série de tensão elétrica entre a peça mais preciosa (nesse caso, o cromo como a camada de recobrimento) e o metal menos precioso do substrato (como uma liga de alumínio ou magnésio). Aqui, o metal menos precioso se desintegra. Como resultado, por exemplo, um aro de roda pode, em um caso desfavorável, ser gravemente danificado quando ocorre corrosão intercristalina, que pode, então, levar a um efeito crítico tanto sobre a aparência visual, quanto sobre os níveis de estabilidade do aro de roda sob carga dinâmica durante o uso. Além disso, é uma desvantagem do processo de cromagem galvânica que a camada que a camada de cromo galvanicamente aplicada mais freqüentemente compreende outros coeficientes de expansão além do material de substrato sob ela. Como resultado, podem ocorrer tensões que levam a fissuras ou mesmo descamação.

[005] Também se conhecem métodos de revestimento na técnica anterior em que o cromo é depositado sobre um aro de roda por desintegração de catodo ("sputtering") em alto vácuo. O método é conduzido sob alta tensão elétrica. O aro de roda de liga leve que é revestido usando-se o método de desintegração de catodo, entretanto, normalmente não tem a mesma aparência visual de um aro de roda revestido galvanicamente com cromo, isto é, em vez de ser metálico e brilhante, tem a aparência de cromo preto e, como resultado, tem uma

superfície mais escura, que não tem, de forma alguma, o mesmo valor que uma superfície de cromo galvanicamente revestida. As chamadas "superfícies de cromo preto" são inaceitáveis, por exemplo, para artigos sanitários brilhantes. Além disso, um aro de roda de liga leve que tenha sido fabricado usando-se o método de revestimento com cromo por desintegração de catodo não atende às exigências de teste que são especificadas como padrão mínimo pela indústria automobilística, como o teste de corte em grade, de acordo com DIN EN ISO 2409, o teste de pulverização de sal (cloreto de cobre/ácido acético), de acordo com DIN 50021-CASS(240h), o teste de clima constante com água de condensação, de acordo com DIN 50017 KK, e o teste de resistência química, de acordo com VDA 621-412.

[006] Um método para o revestimento adesivo forte de um substrato é conhecido pela DE 102 10 269 A1, para fornecer ao dito substrato uma aparência metálica, em que se aplica inicialmente um revestimento de base ao substrato, que é secado, e a camada de revestimento de base é, então, tratada com um agente de ligação inorgânico. Uma camada de prata é, então, aplicada. Finalmente, as camadas aplicadas são revestidas com um verniz protetor. Com substratos revestidos usando-se esse método, ocorre uma oxidação da camada de prata de maneira relativamente rápida através do verniz protetor, que não é completamente vedado. Isso leva a uma perda de adesão da camada de prata do substrato e, finalmente, a uma descoloração amarela.

[007] Para se conseguir uma proteção contra corrosão suficiente de peças metálicas, freqüentemente se aplicam revestimentos que contenham cromo, também conhecidos como camadas de conversão. Devido ao efeito iridescente amarelo claro dos revestimentos desse tipo, o processo também é chamado de alodinização amarela. Em contraste com revestimentos protetores aplicados anodicamente, revestimentos

de conversão de cromato não proporcionam mais uma proteção regular assim que a superfície é arranhada. Superfícies alodinizadas podem ser obtidas por meio do método de imersão ou do método de injeção/pulverização. Um exemplo da aplicação de camadas protetoras de cromato pode ser encontrado nas patentes norte-americanas nº 2.825.697 e 2.928.763. A aplicação de uma camada de conversão convencional também é dada, por exemplo, no WO 2004/014646 A1.

[008] Um revestimento de cromato modificado é dado no WO 01/51681 A2, de acordo com o qual uma solução de passivação adequada tem de conter cloreto de cromo (III) e nitrato de sódio.

[009] Na DE 197 02 566 C2, o método para revestimento brilhante de peças de veículos a motor é finalmente modificado com o auxílio de uma camada de cromato, na medida em que uma camada muito brilhante feita de um metal é aplicada a vácuo a uma camada de verniz em pó presente sobre a camada de cromato usando um magnetron. Com esse método, efeitos de cor podem ser sistematicamente criados sem a necessidade de adicionar pigmentos externos.

[0010] Além disso, sabe-se pelo WO 01/51681 A2 e DE 602 00 458 T2 que camadas metálicas podem ser tornadas resistentes à corrosão não apenas por meio de tratamento com um cromato que contenha uma solução de passivação ou conversão, mas que, com essa finalidade, também se podem usar revestimentos de fosfato metálico que não se dissolvam facilmente, como revestimentos com fosfato de zinco ou de ferro.

[0011] Para o tratamento de superfície livre de cromo, de acordo com DE 103 32744 A1, também se pode usar uma mistura aquosa contendo um silano livre de flúor pelo menos parcialmente hidrolisado e um silano parcialmente hidrolisado que contenha flúor.

[0012] De acordo com DE 602 00 458 T2, pode-se conseguir uma resistência à corrosão suficiente pelo fato de o revestimento de proteção

contra corrosão conter um pó de zinco metálico e pelo menos um inibidor de ferrugem de sal metálico, em que esse sal metálico se baseia em magnésio, alumínio, cálcio e bário e tem um tamanho de diâmetro médio de no máximo 1 µm. O metal no sal metálico tem de ser mais alcalino que o zinco.

[0013] Consegue-se uma boa proteção contra corrosão, de acordo com DE 100 49 005 A1, quando o estágio de tratamento do método com um agente de passivação ocorre simultaneamente com a aplicação de um lubrificante. O pré-requisito para isso é que o agente que contém o lubrificante não consista essencialmente em titânio e/ou zircônio e fluoreto e um polímero. Esse novo desenvolvimento faz uso essencialmente de resíduos de molécula de cadeia longa que, conforme se sabe de substâncias tensoativas como tensídeos, tendem à auto-montagem. Portanto, essa tecnologia também é conhecida como revestimento SAM (Moléculas de Auto-Montagem).

[0014] Um revestimento de superfície de metais livre de cromo, que pode ser aplicado à altas velocidades de revestimento, se baseia, de acordo com DE 101 49 148 A1, em uma composição aquosa que contém um agente criador de película orgânica que contenha pelo menos um película que não se dissolva facilmente ou que esteja dispersado em água, com um valor de ácido na região entre 5 e 200, pelo menos uma conexão inorgânica em forma de partícula com um diâmetro de partícula médio na faixa entre 0,005 e 0,3 µm e pelo menos um lubrificante, em que a película seca que é aplicada compreende uma espessura de camada na região entre 0,01 e 10 µm, uma resistência de pêndulo entre 50 e 180 s e uma flexibilidade que previna a ocorrência de fissuras mais longas que 2 mm quando dobrado sobre um pino cônico, de acordo com DIN ISO 6860. Resinas sintéticas à base de acrilatos, butadienos, etilas, poliéster, poliuretano, poliésteres de silício, resinas epóxi, fenol, estirol e uréia formaldeído são adequadas para uso

como agentes de criação de película orgânica.

[0015] A Patente norte-americana nº 6.896.920 B2 expõe um revestimento brilhante de múltiplas camadas, no qual inicialmente se aplica uma camada polimérica a uma superfície de substrato metálico. Então, esse revestimento polimérico é suplementado por uma camada metálica. Uma camada inorgânica que impede a corrosão é, então, aplicada a essa camada metálica. A camada superior final desse sistema de múltiplas camadas é uma camada de verniz protetor transparente. Embora seja identificada como prevenindo a corrosão, nos substratos de múltiplas camadas de acordo com a Patente norte-americana nº 6.896.920 B2, com o teste de névoa pulverizada com sal CASS, uma alteração relacionada à corrosão na superfície é determinada depois de apenas 168 horas. Entretanto, a indústria automobilística regularmente demanda evidências de superfície inalterada mesmo após 240 horas.

[0016] O objetivo da presente invenção é apresentar um método para a produção de substratos protegidos contra a corrosão e, em particular, muito brilhantes, que sejam criados de acordo com esse método, que superem as desvantagens da técnica anterior. O objetivo da invenção é, em particular, tornar disponível um método com o qual substratos protegidos contra a corrosão que sejam acessíveis, que sejam extremamente resistentes à corrosão, mesmo sob carga mecânica ou após danos durante um período de tempo mais longo, e que mostrem ou tenham uma aparência visual muito atraente, como a comumente obtida na melhor das hipóteses com cromagem galvânica.

[0017] Esse objetivo é atingido de acordo com a invenção por meio de um método para a produção de um substrato metálico e/ou não metálico, pelo menos parcialmente protegido contra a corrosão, em particular brilhante, compreendendo:

a) o fornecimento de um substrato com pelo menos uma

superfície parcialmente revestível, e

c) a aplicação de pelo menos uma camada protetora metálica contendo um primeiro metal, um primeiro metal precioso ou uma primeira liga metálica e pelo menos um composto, um ácido e/ou um sal de um segundo metal, um segundo metal precioso e/ou uma segunda liga metálica, em particular pelo menos um ácido, um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto e/ou sal de um segundo metal, segundo metal precioso e/ou segunda liga metálica.

[0018] Na camada protetora metálica, pelo menos um dos compostos, ácidos e/ou sais do segundo metal, do segundo metal precioso ou da segunda liga metálica está distribuído ou incrustado no primeiro metal, no primeiro metal precioso ou na primeira liga metálica. É particularmente preferível que o composto, ácido e/ou sal do segundo metal, metal precioso ou liga metálica esteja distribuído de maneira essencialmente uniforme no primeiro metal, metal precioso ou liga metálica na camada protetora metálica. Em uma modalidade preferida adicional, pelo menos dos citados compostos, ácidos e/ou sais do segundo metal, metal precioso ou liga metálica está distribuído essencialmente, em particular uniformemente, por toda a espessura da camada protetora no primeiro metal, metal precioso ou liga metálica na camada protetora metálica. Isso pretende incluir o fato de que a concentração do composto, ácido e/ou sal do segundo metal, metal precioso ou liga metálica voltado para uma ou para ambas as superfícies de limite opostas da camada protetora metálica pode diminuir em maior ou menor medida continuamente, em estágio ou de outra maneira, por exemplo, em saltos, como é mostrado abaixo nas figuras 2 e 3, por exemplo. A camada protetora metálica, portanto, também pode ser considerada como sendo uma mistura interna ou como uma camada compósita metálica contendo um primeiro metal, um

primeiro metal precioso ou uma primeira liga, em que pelo menos um composto, um ácido e/ou um sal de um segundo metal, de um segundo metal precioso e/ou de uma segunda liga metálica, em particular pelo menos um ácido, um óxido, um óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto e/ou sal de um segundo metal, de um segundo metal precioso e/ou de uma segunda liga metálica está presente ou incrustado.

[0019] Com o método de acordo com a invenção, obtém-se um substrato com uma camada protetora metálica que, como tal, está altamente protegida da corrosão, e, além disso, por meio da aplicação de um substrato, o dito substrato também protege contra corrosão, contanto que seja um substrato metálico. Embora com substratos não metálicos a propriedade de proteção contra corrosão se relacione, dessa forma, com a camada protetora metálica, com substratos metálicos não apenas se obtém uma camada protetora metálica que é, por si mesma, protegida contra corrosão, mas também, em medida muito maior, essa camada protetora equipa o substrato metálico com uma proteção contra corrosão altamente eficaz. Ao mesmo tempo, essa camada protetora metálica é em geral muito brilhante, de modo que são possíveis superfícies de substrato muito brilhantes e altamente resistentes.

[0020] De acordo com uma modalidade adicional do método de acordo com a invenção, o estágio c) do método compreende os seguintes subestágios:

c) i) a aplicação de uma camada metálica consistindo em um primeiro metal, um primeiro metal precioso ou uma primeira liga metálica sobre o substrato, e

c) ii) o tratamento da camada metálica com um fluido, em particular um sistema aquoso, contendo pelo menos um composto, um ácido e/ou um sal de um segundo metal, um segundo metal precioso

e/ou uma segunda liga metálica, em particular um ácido, um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto e/ou sal de um segundo metal, de um segundo metal precioso e/ou de uma segunda liga metálica, formando uma camada protetora ou compósita metálica.

[0021] Aqui, como ácido, óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto ou sal de um segundo metal, ou de um segundo metal precioso ou de uma segunda liga metálica, usa-se um ácido, um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto ou um sal de um elemento do quarto ou quinto grupo da Tabela Periódica de elementos, de preferência de zircônio, háfnio e/ou titânio.

[0022] Aqui, é particularmente preferível que se faça uso dos elementos no quarto grupo da Tabela Periódica, em particular zircônio, titânio e háfnio, com preferência particularmente por zircônio. Naturalmente, quaisquer misturas de compostos de um segundo metal, metal precioso ou de uma segunda liga metálica, como um ou mais óxidos, óxidos duplos, hidratos de óxido e/ou oxialogenetos, em particular, oxifluoreto, também podem estar presentes adjacentes entre si na camada metálica, formando a camada protetora metálica. Além disso, quaisquer misturas de compostos de vários segundos metais, metais preciosos ou ligas metálicas, por exemplo, dióxido de zircônio e dióxido de titânio, podem estar presentes adjacentes entre si na camada protetora metálica. Os compostos, ácidos e/ou sais do 4º e 5º grupos também podem estar presentes em qualquer mistura na camada metálica, formando a camada protetora metálica. Compostos, ácidos e sais adequados de metais do 5º grupo da Tabela Periódica de elementos se baseiam em vanádio, nióbio e tântalo. Pode-se ver que o método de acordo com a invenção está tecnicamente muito distante do

processo de cromagem galvânica padrão, e, todavia, em termos de efeito brilhante, resiliência do brilho e resistência à corrosão, conseguem-se resultados pelo menos iguais.

[0023] Substratos adequados podem ser tanto de natureza metálica, quanto não metálica. Por exemplo, substratos contendo ou feitos de madeira, compensado, vidro, materiais de carbono, cerâmica ou plástico podem ser considerados como substratos não metálicos adequados. Plásticos particularmente adequados são o PVC, poliolefina, em particular polipropileno, poliamida e polioxialquileno, por exemplo, POM. Em substratos adequados, componentes ou seções não metálicas podem estar presentes juntamente com componentes ou seções metálicas.

[0024] Em geral, moldes feitos de todos os metais, ligas metálicas e metais preciosos são adequados como substratos metálicos. Substratos feitos de alumínio, ferro, aço, aço inoxidável, cobre, latão, magnésio, irídio, ouro, prata, paládio, platina, rutênio, molibdênio, níquel, latão, titânio, zinco, chumbos, tungstênio ou manganês e suas ligas são exemplos de substratos adequados. Substratos metálicos ou superfícies de substratos metálicos preferidas compreendem ou, em particular, consistem em alumínio ou ligas de alumínio, magnésio ou ligas de magnésio ou titânio ou ligas de titânio. Aqui, prefere-se alumínio, magnésio ou titânio altamente puro, em particular com uma porção de alumínio, magnésio ou titânio de pelo menos 90% em peso, em particular pelo menos 99% em peso com relação ao peso total da camada protetora metálica. Para o substrato metálico, preferem-se particularmente para uso alumínio e ligas de alumínio.

[0025] De acordo com uma modalidade adicional, o método de acordo com a invenção também compreende, entre os estágios a) e c), o seguinte estágio:

[0026] b) a aplicação de pelo menos uma primeira camada de

revestimento de base sobre o substrato, em particular, substrato metálico ou de plástico, e/ou esmerilhamento e/ou polimento da superfície do substrato, em particular a superfície de substrato metálico.

[0027] Para substratos metálicos, mostrou-se particularmente adequado um método que compreende, após o estágio a), os seguintes estágios:

[0028] b) a aplicação de pelo menos uma primeira camada de revestimento de base sobre o substrato e/ou esmerilhamento e/ou polimento da superfície do substrato,

[0029] c) i) a aplicação de uma camada metálica compreendendo pelo menos um primeiro metal, um primeiro metal precioso e/ou pelo menos uma primeira liga metálica sobre a primeira camada de revestimento de base e/ou sobre a superfície de substrato polida e/ou esmerilhada por meio de aplicação de camadas por Deposição de Vapor Física (PVD), vaporização por meio de um vaporizador de corrente de elétrons, vaporização por meio de um vaporizador de resistência, vaporização por indução, vaporização ARC, desintegração de catodo (revestimento por "sputtering") e/ou por meio de imersão ou pulverização, e

[0030] c) ii) o tratamento da camada metálica com um fluido, em particular um sistema aquoso contendo pelo menos um composto, um ácido e/ou um sal de um segundo metal, um segundo metal precioso e;ou de uma segunda liga metálica, em particular pelo menos um ácido, um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto e/ou sal de um segundo metal, de um segundo metal precioso e/ou de uma segunda liga metálica, formando uma camada protetora ou compósita metálica.

[0031] Aqui, pode-se providenciar para que pelo menos uma segunda camada de revestimento de base seja aplicada à primeira

camada de revestimento de base.

[0032] Aqui, freqüentemente é vantajoso que a primeira e/ou a segunda camada de revestimento de base seja endurecida após a aplicação em pelo menos um estágio de tratamento térmico subseqüente e/ou seja recozida.

[0033] Como alternativa à aplicação de uma primeira e, caso apropriado, uma segunda camadas de revestimento de base, ou além da aplicação das primeira e, caso apropriado, segunda camadas de revestimento de base, pode-se realizar um alisamento mecânico pré-comutado da superfície metálica, por exemplo, por meio de esmerilhamento e/ou polimento ou esmerilhamento vibratório. Superfícies metálicas esmerilhadas ou polidas freqüentemente já têm uma qualidade de superfície de tal natureza que, quando uma camada protetora ou compósita metálica é aplicada de acordo com o estágio c) do método de acordo com a invenção, obtém-se um substrato altamente protegido contra corrosão.

[0034] A primeira e/ou segunda camadas de revestimento de base podem ser aplicadas, por exemplo, usando-se um método de verniz úmido e/ou um método de revestimento com pó. Exemplos adequados são compostos de resina de poliéster do tipo pó e epóxi/poliéster em pó. Resinas epóxi adequadas como materiais de camada de revestimento de base são comercialmente conhecidas sob a marca "Valophene", por exemplo. Camadas de revestimento de base à base de uma resina de uretano, conforme descrito na Patente norte-americana nº 4.431.711, também são adequadas como primeira e segunda camadas de revestimento de base. Alternativamente, materiais de poliéster ou poliacrílicos, conforme mencionado no WO 2004/014646 A1, também podem ser usados. O método de verniz a úmido é o mais particularmente preferido para fins de aplicar um revestimento de base. São particularmente preferidos aqueles métodos de aplicação de

revestimento de base em que o endurecimento da camada de revestimento de base é conseguido usando-se radiação UV, em vez de endurecimento. Com o endurecimento usando radiação UV, não é necessário nenhum aquecimento adicional regular, mesmo quando, em geral, nenhum calor é gerado durante o processo. Sistemas de aplicação de camadas de verniz em pó, verniz a úmido e endurecidos com UV adequados e sua aplicação são suficientemente familiares para aqueles versados na técnica. Dependendo da qualidade da superfície (por exemplo, porosa ou grosseira), uma ou mais camadas de revestimento de base podem ser aplicadas para alisar a superfície. Em particular, com a primeira camada de revestimento de base, como pode ser aqui usada sobre superfícies de substrato metálico em particular, consegue-se em geral um alisamento vantajoso da superfície. A camada de revestimento de base, portanto, representa regularmente uma "camada de alisamento". Com a camada de revestimento de base, todas as áreas em ângulo são em geral atingidas, de modo que, mesmo nessas áreas, a aspereza da superfície pode se alisada.

[0035] De acordo com a invenção, também é possível que uma camada de conversão padrão, por exemplo, como a descrita na patente norte-americana nº 2.825.697 ou nº 2.928.763, seja aplicada ao substrato. Alternativamente ou além disso, de acordo com uma modalidade adicional, a superfície revestível do substrato pode ser tratada com um sistema aquoso contendo pelo menos um ácido, um óxido, um óxido duplo, um hidrato de óxido, um sulfito, um halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, um oxialogeneto e/ou um sal de um segundo metal precioso e/ou uma segunda liga metálica conforme acima descrito (estágio a').

[0036] Se o substrato for um substrato metálico, demonstrou-se regularmente que é vantajoso, em particular quando esse substrato metálico tiver sido diretamente removido do respectivo processo de

produção, limpar a superfície do substrato de maneira adequada. Por exemplo, em um primeiro estágio preparatório, a superfície do substrato metálico é desengordurada usando-se reagentes alcalinos ou ácidos. Agentes de desengorduramento desse tipo são oferecidos, por exemplo, pela Henkel KgaA, sob o nome comercial de Riduline®. Para assegurar que nenhum reagente de desengorduramento permaneça sobre a superfície, o que pode afetar negativamente os estágios de processamento subseqüentes, conduz-se, então, regularmente um estágio de enxágüe com água. Estágios de desengorduramento comerciais também são conhecidos sob o nome de decocção ou causticação de gorduras. Alternativamente, uma superfície metálica pode ser anodicamente desengordurada em um banho de desengorduramento eletrolítico.

[0037] Além disso, em alguns casos, mostrou-se vantajoso submetida a superfície do substrato metálico, em particular a superfície de substrato metálica desengordurada, a pelo menos um estágio de decapagem. Para a decapagem da superfície do substrato metálico, por exemplo, usa-se um banho de enxágüe ácido. Uma solução de decapagem adequada é, portanto, por exemplo, ácidos de sais diluídos (1:10 vol/vol). Como resultado, obtém-se normalmente uma superfície metálica essencialmente livre de óxidos.

[0038] Da mesma maneira que no estágio de desengorduramento, o estágio de decapagem em geral é completado por um estágio de enxágüe. Aqui, mostrou-se muito eficaz, pelo menos próximo ao fim do procedimento de enxágüe e, de preferência, durante um procedimento de enxágüe, usar água desionizada.

[0039] Em uma modalidade preferida, a camada protetora ou compósita metálica é aplicada a uma superfície de substrato metálico desengordurada e/ou decapada de acordo com o estágio c), ou à camada metálica de acordo com o estágio c) i) do método de acordo

com a invenção. De acordo com uma modalidade adicional, o primeiro e, caso apropriado, o segundo revestimentos de base também pode ser aplicado a uma superfície de substrato metálico desengordurada e/ou decapada.

[0040] Se a superfície do substrato metálico for polida e/ou esmerilhada ou esmerilhada com vibração, o estágio de desengorduramento e/ou decapagem freqüentemente pode ser omitido. Normalmente, com esse tipo de tratamento de superfície, material suficiente é removido dessa superfície, com o que impurezas ou outros resíduos que estejam depositados ou aderidos à superfície também são removidos. Se a superfície for polida ou esmerilhada, é, além disso, freqüentemente possível omitir a aplicação de uma primeira e, caso apropriado, uma segunda camada de revestimento de base. Com o polimento ou esmerilhamento, normalmente se obtém uma superfície uniforme ou lisa de tal qualidade que, então, não é requerido nenhum alisamento por aplicação da camada de revestimento de base. Entretanto, quando o substrato metálico compreende numerosos ângulos e cantos que não possam ser facilmente polidos ou esmerilhados de maneira adequada, pode ser aconselhável conduzir subseqüentemente uma primeira e, caso apropriado, também uma segunda camadas de revestimento de base.

[0041] Substratos de vidro e cerâmica normalmente são, por si mesmos, tão lisos que não é requerido nenhum estágio de polimento ou aplicação de camadas de revestimento de base adicionais. Isso em geral também se aplica a substratos de plástico. Se forem requeridos substratos de plástico com uma superfície particularmente lisa, em particular com um alto grau de confiabilidade, normalmente se aplica pelo menos uma camada de revestimento de base. Camadas de revestimento de base adequadas para substratos de plástico são, por exemplo, vernizes claros ou vernizes de UV. Substratos de madeira e,

em alguns casos, também substratos de madeira lixada ou polida freqüentemente requerem pelo menos uma camada de revestimento de base, entretanto, antes da camada protetora metálica ou camada metálica poder ser aplicada.

[0042] De acordo com uma modalidade opcional adicional da invenção, expõe-se que, antes do estágio c), pelo menos um agente adesivo é aplicado à superfície do substrato, da primeira camada de revestimento de base e/ou da segunda camada de revestimento de base para a camada protetora metálica ou camada metálica, ou é gerado sobre a dita superfície. Um agente adesivo adequado pode ser gerado ou aplicado usando-se, por exemplo, pelo menos um pré-tratamento com plasma, de preferência por meio de pelo menos um plasma de oxigênio e/ou pelo menos um plasma de polímero, em particular compreendendo hexametil dissiloxano. Também se pode fazer com que pelo menos um agente adesivo inorgânico ou orgânico metálico seja aplicado como um agente adesivo. Aqui, usa-se, de preferência, um sal de estanho (II) em uma solução ácida ou pelo menos um silano contendo aminas em solução alcalina.

[0043] Peças moldadas de plástico que podem ser tratadas com o método de acordo com a invenção podem ser feitas de, por exemplo, ABS, SAN, ASA, PPE, ABS/PPE, ASA/PPE, SAN/PPE, PS, PVC, PC, ABS/PC, PP, PE, EPDM, poliacrilatos, poliamidas, POM ou teflon. Se for requerida a aplicação da camada de revestimento de base, esses materiais de revestimento de base são, de preferência, aplicados usando-se o método de verniz a úmido. Com plásticos altamente resistentes ao calor, o método de verniz em pó também é adequado.

[0044] Antes da camada protetora ou compósita metálica ser aplicada de acordo com o estágio c), ou da camada metálica ser aplicada de acordo com o estágio c) i), a superfície do substrato é, de preferência, secada para ficar livre de resíduos de água.

[0045] Vantajosamente, após o estágio c) do método ou o estágio c) l) do método, as superfícies obtidas são enxaguadas com água. De preferência, pelo menos próximo ao fim desse estágio de enxágüe e, de preferência, durante esse estágio de enxágüe, usa-se água completamente dessalinizada (também conhecida como água desionizada).

[0046] A espessura da camada protetora ou compósita metálica a ser aplicada ao substrato de acordo com o estágio c) do método de acordo com a invenção, ou a camada metálica a ser aplicada de acordo com o estágio c) i) está, de preferência, na região entre 20 nm e aproximadamente 10 µm, de maneira particularmente preferida na região entre 30 nm e 5 µm, e em particular na região entre 50 nm e 1 µm. Resultados muito satisfatórios são obtidos, por exemplo, com espessuras de camada na faixa entre 50 nm e 120 nm. Os resultados de acordo com a invenção já podem ser regularmente obtidos com espessuras de camada de menos de 100 nm.

[0047] De acordo com a invenção, o primeiro metal para a camada protetora ou compósita metálica de acordo com o estágio c) ou a camada metálica de acordo com o estágio c) i) compreende, em particular, alumínio, ouro, latão, latão, prata, paládio, platina, cromo, magnésio, titânio, zinco, aço inoxidável ou ligas desses metais. Uma camada protetora/compósita ou metálica adequada compreende alumínio ou uma liga de alumínio.

[0048] Em particular, é preferível que a pureza do primeiro metal, de preferência do alumínio, represente pelo menos 80% em peso, de preferência mais de 90% em peso, e, na melhor hipótese, pelo menos 99% em peso.

[0049] Para a aplicação da camada protetora metálica de acordo com o estágio c) ou da camada metálica de acordo com o estágio c) i), pode-se usar o método de revestimento por Deposição de Vapor Físico

(PVD), vaporização usando um vaporizador de corrente de elétrons, vaporização usando um vaporizador de resistência, vaporização por indução, vaporização ARC e desintegração de catodo (revestimento por "sputtering"), em cada caso, de preferência, a alto vácuo. Além disso, a aplicação da camada protetora metálica de acordo com o estágio c) ou da camada metálica de acordo com c) i) pode ser conduzida por imersão em um primeiro metal, um primeiro metal precioso ou uma primeira liga metálica que esteja presente em forma fluida, ou por pulverização com um primeiro metal, primeiro metal precioso ou primeira liga metálica que esteja presente em forma fluida. Esses métodos são conhecidos por aqueles versados na técnica. A camada protetora ou compósita metálica ou a camada metálica pode ser, por exemplo, aplicada ao substrato ou a sua superfície revestível, à primeira camada de revestimento de base, à segunda camada de revestimento de base e/ou ao agente adesivo. De preferência, usa-se um método de revestimento por Deposição de Vapor Físico (PVD); Aqui, usam-se vaporizadores de serpentina metálica ou lançadeira metálica que sejam aquecidos por resistência, em que se preferem serpentinas de tungstênio em uma ampla gama de diferentes formas. Com o método PVD, em geral, um vaporizador é equipado com serpentinas que possam ser fixadas a trilhos do vaporizador que estejam isoladas entre si. Em cada serpentina, dá-se, de preferência, uma quantidade precisamente determinada de um primeiro metal, metal precioso ou primeira liga metálica. Depois de o sistema PVD ter sido fechado e evacuado, a vaporização pode ser iniciada ligando-se o suprimento de energia, e, como resultado, os trilhos do vaporizador fazem as serpentinas brilharem. O metal sólido começa a derreter e molha completamente as serpentinas, que normalmente são perfuradas. Após um suprimento adicional de energia, o metal fluido é transferido para a fase gasosa, de modo que possa se depositar sobre o substrato a ser revestido.

[0050] A vaporização de lançadeiras de metal se processa de maneira similar. O equipamento vaporizador é aqui, em princípio, idêntico, mas normalmente se usam lançadeiras que sejam feitas de folhas metálicas de alto ponto de fusão, como lançadeiras de tungstênio, tântalo ou molibdênio.

[0051] Um método preferido adicional para a deposição da camada metálica sobre o substrato é a desintegração de catodo (método de "sputtering"). Aqui, posiciona-se um catodo em um recipiente evacuado, que está conectado ao polo negativo de um suprimento de energia. O material de revestimento que é pulverizado é montado imediatamente à frente do catodo, e os substratos a serem revestidos são posicionados em oposição ao material de revestimento a ser pulverizado. Além disso, pode-se alimentar argônio através do recipiente como um gás de processo que, por fim, também compreende um anodo que está conectado ao polo positivo de um suprimento de energia. Depois que o recipiente tiver sido pré-evacuado, o catodo e o anodo são conectados ao suprimento de energia. Devido ao influxo sistemático e controlado de argônio, o comprimento de trajeto livre central do veículo de carga é significativamente reduzido. No campo elétrico entre o catodo e o anodo, os átomos de argônio são ionizados. As partículas positivamente carregadas são aceleradas com alta energia para o catodo negativamente carregado. Quando o atingem e quando as partículas são atingidas no material de revestimento, o dito material é transferido para a fase de vaporização, é acelerado com alta energia no espaço livre e, então, evapora sobre os substratos revestidos.

[0052] Métodos de vaporização adicionais que podem ser usados no método de acordo com a invenção são conduzidos usando-se uma vaporização de raio de eletrodo, vaporização de resistência, vaporização por indução e/ou uma vaporização usando uma curva térmica não estacionária (vaporização ARC).

[0053] Métodos para a aplicação de uma camada metálica a um substrato metálico ou não metálico também são incidentalmente conhecidos por aqueles versados na técnica e também devem ser aqui incluídos, mesmo que não sejam especificamente mencionados.

[0054] Com o método de acordo com a invenção, também se apresenta que, após o estágio c) ou c) ii), pelo menos um estágio de tratamento térmico é inicialmente completado.

[0055] Antes do tratamento da camada metálica de acordo com o estágio c) i) com um sistema aquoso contendo pelo menos um ácido, um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto e/ou sal de um segundo metal, um segundo metal precioso e/ou uma segunda liga metálica, de preferência de zircônio, háfnio ou titânio, é preferível que a camada metálica seja umectada ou enxaguada com água, de preferência água desionizada. De preferência, a água usada aqui tem um valor de condutância de menos de 100 mS por cm, de preferência de menos de 50 mS por cm e, de maneira particularmente preferida, menos de 35 mS por cm.

[0056] O sistema aquoso pode, por exemplo, tomar a forma de uma solução, uma suspensão ou uma emulsão. De preferência, o sistema aquoso é usado como uma solução, isto é, os compostos, sais e/ou ácidos acima mencionados estão presentes nela em um estado essencialmente dissolvido, pelo menos antes da aplicação.

[0057] Nos substratos de acordo com a invenção, em uma modalidade adicional, o composto, ácido e/ou sal do segundo metal, segundo metal precioso e/ou segunda liga metálica, em particular o ácido, óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto e/ou sal do segundo metal, segundo metal precioso e/ou segunda liga metálica, de preferência com base em um elemento do 4º grupo da Tabela Periódica

de elementos, em particular, zircônio, está presente em quantidades entre 0,2 e 10% em peso, de preferência na região entre 1 e 7% em peso e, de maneira particularmente preferida, na região entre 1,5 e 5% em peso com relação ao peso total da camada protetora ou compósita metálica.

[0058] Em uma opção particularmente preferida, pelo menos um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido e/ou oxialogeneto está presente na camada protetora ou compósita metálica, em particular com base em um elemento do quarto grupo da Tabela Periódica, em particular fluoreto de zircônio, oxifluoreto de zircônio e/ou dióxido de zircônio. Dióxido de zircônio é particularmente preferido. Como óxidos duplos, por exemplo, pode-se usar alumínio/zircônio. Além disso, de acordo com uma modalidade adicional, é preferível que, na camada compósita, um segundo metal, segundo metal precioso ou uma segunda liga metálica, em particular à base de zircônio, titânio e/ou háfnio, está presente no composto de óxido.

[0059] Sem se limitar a qualquer teoria específica, considera-se atualmente que os compostos do segundo metal, metal precioso ou liga metálica que estejam presentes no sistema aquoso, por exemplo, como ácidos ou que o sal esteja presente na camada protetora metálica, tendo sido transferidos para um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido ou oxialogeneto.

[0060] Ácidos adequados que se baseiam em um elemento do 4º grupo compreendem, por exemplo, ácidos hidrofluorozircônicos (H_2ZrF_6), ácidos de fluorotitânio (H_2TiF_6) e ácidos de fluoroháfnio (H_2HfF_6). Naturalmente, também se podem usar misturas de diferentes ácidos. Esses ácidos fluóricos podem ser usados tanto em seu estado puro, quanto contendo impurezas, como ácido fluórico. Nos sistemas aquosos, os ácidos podem estar presentes, por exemplo, em quantidades de até 5% em peso, em particular de até 3,5% em peso

com relação ao peso total do sistema aquoso.

[0061] Ácidos fluóricos também podem estar presentes nos sistemas aquosos, por exemplo, em quantidades em uma faixa entre 0,1 e 3% em peso.

[0062] Entre os sais adequados, é preferível que carbonato de amônio zircônio, que é, por exemplo, disponível na Magnésio Electron Inc. sob o nome comercial de Bacote 20, seja usado ($(NH_4)_2[Zr(OH)_2(CO_3)_2]\cdot n\ H_2O$). Além disso, também se podem usar fluorozirconatos de metais alcalinos e amônio, como Na_2ZrF_6, $KZrF_6$, $(NH_4)ZrF_6$, assim como nitratos de zircônio, oxinitratos de zircônio, carbonatos de zircônio, fluoretos de zircônio ou sulfatos de zircônio. Os compostos baseados no 4º grupo podem ser usados isoladamente ou em qualquer mistura entre si.

[0063] Naturalmente, também é possível acrescentar ingredientes adicionais aos sistemas aquosos, juntamente com os compostos acima mencionados ou suas misturas. Com essa finalidade, são possíveis ácidos nítricos, ácidos fluóricos, ácidos fosfóricos, sais dos ácidos citados, bifluoreto de amônio e sulfato de amônio. Um sal de titânio adequado é fornecido, por exemplo, pelo fluoreto de amônio titânio.

[0064] De preferência, o sistema aquoso contém íons fluoreto em uma forma livre e/ou de complexo. Sais e ácidos de fluoroborato são íons fluoreto em complexo adequados, assim como bifluoretos de metais alcalinos e de amônio. Em termos muito genéricos, fluoretos complexos de titânio, zircônio, háfnio, silício e/ou boro são particularmente adequados. De preferência, usam-se fluoretos complexos de zircônio.

[0065] Sistemas aquosos adequados podem conter, de preferência, juntamente com os ácidos, um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto e/ou sal de um segundo metal, um segundo metal

precioso e/ou uma segunda liga metálica, de preferência com base em um elemento do 4º grupo da Tabela Periódica de elementos (IUPAC; anteriormente com o nome Grupo IVB ou IV-B), em particular zircônio, titânio e/ou háfnio, pelo menos um composto polimérico que pode estar presente em um estado dissolvido na mistura aquosa, em forma de emulsão ou em forma de partículas dispersadas não dissolvidas.

[0066] Entre os compostos poliméricos, devem-se mencionar particularmente ácidos poliacrílicos e seus sais e ésteres. Esses ácidos, ésteres e sais podem estar presentes na solução aquosa em uma forma dissolvida ou dispersada. A quantidade de componentes poliméricos pode ser variada em amplo grau e está, de preferência, na faixa entre 0,1 e 0,5 g por litro.

[0067] Ácido polimetil vinil maléico e anidrido de ácido polimetil vinil maléico também são possíveis materiais poliméricos. Ácidos poliacrílicos adequados têm idealmente um peso molecular de até 500.000. De preferência, também se faz uso freqüente de misturas de possíveis compostos poliméricos. Por exemplo, misturas contendo ácidos poliacrílicos, seus sais ou ésteres com álcool polivinílico devem ser particularmente mencionadas. Polímeros adequados também compreendem éter hidróxi etílico de celulose, anidrido de ácido etileno maléico, polivinil pirrolidona e éter polivinil metílico.

[0068] Componentes poliméricos particularmente preferidos de acordo com o princípio básico da presente invenção compreendem um poliéster reticulado contendo um grande número de funções ácido carbônico e um grande número de grupos hidroxila, que possam ter reagido entre si parcial ou totalmente. Esses polímeros de poliéster reticulados podem ser, por exemplo, o produto de reação de um primeiro polímero contendo funções ácido carbônico com um segundo polímero contendo grupos hidroxila. Por exemplo, ácidos poliacrílicos e anidrido de ácido polimetil vinil maléico podem ser usados como primeiros

polímeros desse tipo, ao passo que álcool polivinílico é um segundo polímero adequado. De maneira interessante, tanto o produto de reação dos primeiro e segundo polímeros acima mencionados, quanto sua mistura é um componente adequado do sistema aquoso para o tratamento de acordo com o método de acordo com a invenção. Além disso, uma solução aquosa desse tipo pode, além disso, conter, de preferência, ácidos fluóricos. Sais de amônio, por exemplo, são possíveis sais adequados dos ácidos poliacrílicos acima mencionados.

[0069] Além disso, como um polímero adequado, 3-(N-C_{1-4}-alquil-N-2-hidroxietilaminometil)-4-hidroxiestirol também é um polímero adequado, em particular quando é usado como um composto do 4º grupo de ácidos de hexafluorozircônio. Além disso, caso necessário, o homopolímero de 4-hidróxi estirol também pode estar presente, com um peso molecular médio na região entre 3000 e 6000. Detalhes relacionados são dados na Patente norte-americana nº 5.089.064.

[0070] Em uma modalidade preferida adicional, pelo menos um ácido, um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto e/ou sal do primeiro metal, primeiro metal precioso e/ou primeira liga metálica também está presente na camada protetora metálica, juntamente com um ácido, um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto e/ou sal do segundo metal, segundo metal precioso e/ou segunda liga metálica. De maneira particularmente preferida, pelo menos um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido e/ou um oxialogeneto do primeiro metal, primeiro metal precioso e/ou primeira liga metálica está presente na camada protetora metálica, juntamente com um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido e/ou oxialogeneto do segundo metal, segundo metal precioso e/ou segunda liga metálica.

[0071] Os sistemas aquosos também podem conter ácidos graxos,

álcoois graxos e/ou, em particular, aminas graxas ou quaisquer de suas misturas. As aminas graxas também podem estar presentes na forma de seus sais de amônio. Aminas graxas de acordo com o princípio básico da presente invenção também compreendem, portanto, os correspondentes sais de amônio. Aqui, usam-se, de preferência, compostos com cadeias alquila graxas saturadas. O comprimento das cadeias alquila graxas lineares está, de preferência, em uma faixa entre C_8 e C_{24}. Aminas graxas preferidas ou os correspondentes compostos de amônio se baseiam em um resíduo alquila de C_{12}, C_{14}, C_{16} ou C_{18}. Ácidos graxos adequados compreende, por exemplo, ácido cáprico.

[0072] Além disso, éter polióxi alquileno glicólico, em particular éteres polióxi etileno glicólicos, éteres polipropileno glicólicos e suas misturas podem ser acrescentados a sistemas aquosos adequados. Aqui, podem-se usar todos os éteres glicólicos comercialmente disponíveis padrões.

[0073] Valores de pH adequados para os sistemas aquosos se encontra ou são mantidos, de preferência, na faixa entre 1,5 e 6,5, de preferência em uma faixa entre 1,5 e 5,0, e em particular entre 2,0 e 4,5. Se o valor de pH dos sistemas aquosos tiver de ser aumentado, adições de amoníaco ou de hidróxido de amônio são plenamente adequadas para essa finalidade, por exemplo, na forma de uma solução de amoníaco a 3%. Além disso, podem-se usar bases convencionais conhecidas por aqueles versados na técnica.

[0074] A condutância do sistema aquoso usado está, de preferência, na faixa entre 100 e 2000, de maneira particularmente preferida na faixa entre 150 e 1500, e em particular na faixa entre 200 e 1000 µS por cm.

[0075] Os componentes opcionais do sistema aquoso acima descrito também estão presentes em uma modalidade preferida, individualmente ou em qualquer combinação na camada metálica, e

também são, então, parte da camada protetora ou compósita metálica.

[0076] De acordo com uma modalidade vantajosa da presente invenção, apresenta-se que, depois de a camada metálica ter sido aplicada de acordo com o estágio c) i), e antes do estágio de tratamento c) ii) e/ou depois do estágio c), em cada caso em particular diretamente, o substrato assim revestido é submetido a um estágio de enxágüe, com, em particular, água completamente dessalinizada. Depois desse processo, de preferência pelo menos um estágio de secagem em cada caso é completado, para secar a superfície. O estágio de secagem pode ser conduzido, por exemplo, a temperaturas na faixa entre 120 e 180°C, por exemplo, a aproximadamente 140°C. A água usada para o enxágüe tem, de preferência, uma condutância de menos de 60 mS por cm, de preferência de menos de 50 mS por cm e, em particular, de menos de 35 mS por cm. Em particular, o último processo de enxágüe, respectivamente antes do estágio de método subseqüente ou antes de um estágio de secagem, tem a condutância acima mencionada.

[0077] O valor de pH e/ou a condutância do sistema aquoso são mantidos, de preferência, em um nível essencialmente constante durante o tratamento da camada metálica, em particular dentro das regiões acima mencionadas.

[0078] O substrato que é revestido com a camada metálica pode ser tratado, por exemplo, usando-se imersão, enxágüe ou pulverização com o sistema aquoso acima mencionado, contendo pelo menos um dos compostos mencionados do segundo metal, do segundo metal precioso ou da segunda liga metálica. A camada metálica é tratada, de preferência, com esse sistema aquoso sob pressão aumentada, por exemplo, na forma de jatos de água de alta pressão. Aqui, mostrou-se vantajoso direcionar uma pluralidade de jatos finos individuais de água para o substrato. Pressões adequadas para o tratamento com o sistema aquoso se encontra, por exemplo, acima de 0,02 MPa (0,2 bar), de

preferência na região entre 0,05 e 5 MPa (0,5 e 50 bar), e, de maneira particularmente preferida, na região entre 0,02 e 1,5 MPa (0,2 e 15 bar), em particular 0,09 e 0,15 MPa (0,9 e 1,5 bar). Essas pressões são medidas sobre a superfície da camada metálica. Com as variantes acima descritas, pelo menos um ácido, um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto e/ou sal de um segundo metal, um segundo metal precioso e/ou uma segunda liga metálica, em particular de um elemento do 4º grupo da Tabela Periódica, de preferência zircônio, titânio ou háfnio, é incorporado na camada metálica.

[0079] Adequadamente, a temperatura do sistema aquoso durante o tratamento do substrato se encontra na região entre 15 e 50℃, de preferência na região entre 20 e 40℃. Normalmente, um período de tratamento entre 20 e 120 segundos é suficiente para se obter o substrato de acordo com a invenção.

[0080] De preferência, o substrato equipado com uma camada metálica, em particular com uma camada de alumínio de acordo com o estágio c) i), é tratado diretamente após a aplicação da dita camada à superfície do substrato com o sistema aquoso descrito, conforme acima mencionado. Esse procedimento é conduzido em uma cadeia de produção, por exemplo, em que o substrato é submetido a todos os estágios de produção em sucessão.

[0081] Em uma modalidade preferida, a proporção de íons ferro no sistema aquoso não excede 10 ppm.

[0082] Com a invenção, também se sugere que, após o estágio c) ou c) ii), pelo menos uma camada de verniz protetor ou esmalte vitrificado seja aplicada. O verniz protetor pode, por exemplo, ser verniz claro ou um pó transparente e é, de preferência, aplicado usando-se um método de verniz a úmido ou um método de revestimento com pó. Além disso, a invenção expõe que o verniz protetor pode conter pelo menos

um corante ou um pigmento.

[0083] Além do mais, para tingir um substrato, pode-se fazer uso, em particular, de esmaltes vitrificados adequados que sejam conhecidos por aqueles versados na técnica. Esses podem ser usados para criar, de maneira simples, por exemplo, tons de latão, titânio e ouro, assim como tons de cores individuais, como vermelho, azul, amarelo, verde e outras e todas as cores elóxi.

[0084] A presente invenção também se refere a substratos revestidos que sejam obtidos de acordo com o método de acordo com a invenção. O objetivo da invenção também é, conseqüentemente, atingido de acordo com um aspecto adicional por meio de um substrato que seja pelo menos parcialmente protegido contra a corrosão e, em particular, brilhante, compreendendo um substrato metálico e/ou não-metálico e pelo menos uma camada protetora ou compósita metálica, compreendendo um primeiro metal, um primeiro metal precioso ou uma primeira liga metálica na forma de uma camada metálica e nela, em particular distribuída de maneira essencialmente uniforme, presente ou colocada ou incrustada com pelo menos um composto, um ácido e/ou um sal de um segundo metal, um segundo metal precioso e/ou uma segunda liga metálica, em particular pelo menos um ácido, um óxido, um óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto, em particular oxifluoreto e/ou sal de um segundo metal, um segundo metal precioso e/ou uma segunda liga metálica.

[0085] Os substratos de acordo com a invenção podem, por exemplo, ser usados como espelhos, material espelhado ou como peças de acessórios para o setor de construção automobilística. De preferência, são usados como aros de roda de liga leve ou rodas de liga leve para o setor de construção automobilística. Naturalmente, componentes de carros, quer sejam feitos de plástico ou de metal,

podem receber a camada protetora ou compósita metálica de acordo com a invenção. Os substratos de acordo com a invenção naturalmente não se restringem aos acima mencionados.

[0086] Portanto, a presente invenção compreende substratos metálicos e não-metálicos revestidos, compreendendo, nessa ordem, um substrato, por exemplo, feito de plástico, alumínio ou uma liga de alumínio, e a camada protetora ou compósita metálica conforme acima descrita, em particular com base em alumínio. Caso necessário, nessa modalidade, a superfície do substrato a ser equipada com a camada protetora ou compósita metálica pode ser apresentada em uma forma esmerilhada e/ou polida. Em uma modalidade preferida adicional, a estrutura revestida de acordo com a invenção compreende, nessa ordem, um substrato, de preferência com uma superfície de substrato esmerilhada e/ou polida, uma camada de conversão, caso necessária livre de cromo, e a camada protetora ou compósita metálica conforme acima descrita. De acordo com uma modalidade vantajosa adicional, um substrato revestido de acordo com a invenção compreende, nessa ordem, um substrato, caso necessário com uma superfície polida e/ou esmerilhada, uma primeira e, caso necessário, uma segunda camada de revestimento de base e a camada protetora ou compósita metálica, conforme acima descrita. Além disso, um substrato revestido alternativo de acordo com a invenção compreende, nessa ordem, um substrato, caso necessário com uma superfície de substrato polida e/ou esmerilhada, uma camada de conversão, de preferência livre de cromo, uma primeira camada de revestimento de base e, caso necessário, uma segunda camada de revestimento de base, e a camada protetora ou compósita metálica conforme acima descrita. Todas as modalidades acima descritas podem, além disso, ser recobertas com uma camada de verniz de acabamento de preferência transparente e/ou uma camada de esmalte vitrificado.

[0087] A invenção se baseia no surpreendente achado de que, como resultado do método de acordo com a invenção, proporciona-se um substrato com uma camada protetora metálica que compreende excelente resistência à corrosão, assim como uma aparência cromada altamente atraente. Uma aparência cromada é uma que em geral só é conseguida com a cromagem galvânica de substratos. Uma aparência visual dessa natureza não é conseguida com os métodos conhecidos na técnica anterior. Com o método de acordo com a presente invenção, um substrato resistente à corrosão e muito brilhante, com um revestimento fortemente adesivo, pode ser obtido mesmo com geometria complexa, como um aro de roda de liga leve ou um emblema de veículo feito de plástico, como a estrela do Mercedes, que, em termos de aparência visual, é idêntico a substratos cromados galvanicamente, atendendo, ao mesmo tempo, a todos os padrões de teste especificados pela indústria automobilística.

[0088] Os substratos de acordo com a invenção mostram níveis surpreendentes de resistência à corrosão, mesmo quando as superfícies foram submetidas a danos mecânicos, como do impacto de uma pedra ou arranhões. Em particular, não se antecipava que substratos metálicos, em particular substratos de alumínio, permaneceriam intactos e mostrariam partes brilhantes como em geral só é possível com componentes cromados de qualidade particularmente alta. Os efeitos vantajosos em termos de resistência à corrosão e brilho naturalmente também ocorrem quando nenhuma camada de revestimento de base é aplicada ao substrato, e não se usa nenhuma camada de verniz de acabamento conclusiva.

[0089] Em contraste com os métodos padronizados, o método de acordo com a invenção se destaca devido ao uso de elementos compósitos ambientalmente compatíveis e pode ser usado para a fabricação de uma ampla gama de componentes brilhantes. Aros de

roda são um exemplo, como aros de rodas para automóveis, motocicletas e bicicletas, assim como objetos decorativos de todos os tipos, por exemplo, faixas decorativas, componentes externos e internos do corpo de carros, como coberturas do retrovisor, painéis de cobertura frontal, capôs e consoles de motores, objetos de instalações sanitárias, como torneiras, e superfícies refletoras, como faróis, em particular faróis de carros. Além disso, todos os tipos de maçanetas, como maçanetas de portas, e todos os tipos de armações, como armações de janelas, assim como objetos e caixas de embalagem, como para o setor de artigos cosméticos, por exemplo, caixas para batons, podem ser produzidos usando-se o método de acordo com a invenção. Além disso, uma ampla gama de componentes de motores e bicicletas, por exemplo, ou outros meios de transporte, e componentes de montagem, como os usados no setor de móveis, assim como canos, suportes para toalhas, radiadores, componentes de elevadores, componentes internos e externos para aviões, todos os tipos de refletores, jóias, caixas para telefones celulares ou componentes usados na construção de prédios podem ser revestidos usando-se o método de acordo com a invenção. Os substratos que podem ser revestidos de acordo com a invenção também são particularmente adequados para uso em construção naval e podem ser usados tanto para componentes internos, quanto, em particular, externos. Aqui, a qualidade dos produtos revestidos de acordo com a invenção se reflete no fato de que a resistência a corrosão de longo prazo e, conseqüentemente, também um brilho do tipo cromado de alta qualidade não são diminuídos mesmo por água do mar, por exemplo, borrifos de água salgada.

[0090] Além disso, é particularmente vantajoso que problemas causados por diferentes coeficientes de dilatação, como aqueles que são regularmente observados com substratos cromados galvanicamente, não ocorram mais. Os substratos que são revestidos

de acordo com o método não tendem mais a formar fissuras nem a descamar. Dessa maneira, por exemplo, substratos de plástico muito brilhantes se tornam possíveis, que podem ser usados para uma ampla gama de aplicações, por exemplo, na construção de automóveis ou eletrodomésticos.

[0091] Os substratos que são revestidos usando-se o método de acordo com a invenção atendem, em todos os aspectos, aos valores especificados requeridos para o teste de resistência química de acordo com a folha de teste da VDA (Associação Alemã da Indústria Automobilística) 621-412 (teste A). Além disso, esses substratos de acordo com a invenção não mostram, da mesma forma, alterações da superfície após 240 horas no teste de correia com pulverização de sal de acordo com DIN 50021-CASS (cloreto de cobre/ácido acético), mesmo quando a superfície metálica foi previamente arranhada. Em contraste, com o sistema de múltiplas camadas apresentado na patente norte-americana nº 6.896.970 B2, em que se forma uma camada de conversão sobre uma estrutura em camadas consistindo em uma camada polimérica e uma camada metálica, com o teste CASS, uma alteração na superfície foi determinada após apenas 168 horas. Com os substratos de acordo com a invenção, não se observou nem a formação de bolhas nem a corrosão do metal de base. Além disso, os substratos revestidos de acordo com a invenção atingem, no teste de impacto de pedra de acordo com PV 1213, valores característicos regulares variando de 0 a 0,5. Além do mais, o teste de clima constante com água de condensação de acordo com DIN 50017 não mostra nenhuma alteração na superfície após 240 horas. Finalmente, esses substratos revestidos não mostram, da mesma forma, nenhuma alteração no teste de exposição externa (teste Flórida) durante um período de exposição externa mais longa durante vários meses. A retenção do brilho de acordo com DIN 67530 é consistentemente quase de 100%. O valor

característico de corte em grade é regularmente de Gt 0.

[0092] Em particular, o método de acordo com a invenção tem as vantagens de não ser necessário polir com alto brilho os substratos a serem revestidos, por exemplo, aros de roda de liga leve, que, com uma geometria complexa, só é possível, se o for, com um nível muito alto de complexidade. A preparação do substrato é, portanto, significativamente menos complexa. Além disso, deve-se enfatizar que o método de acordo com a invenção é ambientalmente compatível, pois emissões de solventes são evitadas de maneira essencialmente completa. O método de acordo com a invenção proporciona um substrato revestido com uma proteção contra corrosão constante, mesmo quando o sistema em camadas é avariado ou danificado até o substrato. Isso aumenta significativamente a vida útil do substrato que é revestido de acordo com a invenção. Em particular, quando os substratos de acordo com a invenção são usados na indústria automobilística, como para aros de rodas de liga leve ou refletores para faróis, essa capacidade de resistência tem um efeito positivo. Além disso, substratos desse tipo têm excelente aparência visual e, dessa forma, também podem ser usados no design de produtos, como quando se usa o substrato como uma roda ou aro de roda. No geral, a impressão visual do carro é melhorada e, com isso, o apelo visual com relação a projetos padronizados.

[0093] Características e vantagens adicionais da invenção são inclusas em detalhes na descrição a seguir e nas modalidades exemplificativas da invenção com referência a desenhos esquemáticos, em que:

[0094] A Figura 1a mostra uma vista em seção transversal parcial esquemática de um substrato metálico antes da implementação do método de acordo com a invenção,

[0095] A Figura 1b mostra o substrato da figura 1a depois da aplicação da camada de revestimento de base,

[0096] A Figura 1c mostra o substrato da figura 1b depois da aplicação da camada metálica,

[0097] A Figura 1d mostra o substrato de acordo com a figura 1c, contendo uma camada metálica ou compósita,

[0098] A Figura 1e mostra o substrato de acordo com a figura 1d com camada de acabamento transparente,

[0099] A Figura 2 mostra uma visão semi-quantitativa da distribuição lateral dos elementos Al, Zr, O na camada protetora metálica por uma avaliação de um mapa de elementos EDX,

[00100] A Figura 3 mostra uma imagem de microscopia óptica em uma seção de micrótomo do substrato de acordo com a invenção,

[00101] A Figura 4 mostra intensidades normalizadas de elementos selecionados ao longo de uma varredura de linha, conforme delineado na figura 3, obtidas usando-se TOF-SIMS,

[00102] A Figura 5 mostra um espectros XPS na faixa de 175 a 190 eV,

[00103] A Figura 6a mostra uma vista em seção transversal parcial esquemática de um segundo substrato na forma de uma peça de plástico que serve de refletor para um farol,

[00104] A Figura 6b mostra o substrato da figura 6a após a aplicação da camada metálica, e

[00105] A Figura 6c mostra o substrato da figura 6b após o tratamento da camada metálica com o sistema aquoso.

[00106] A seqüência de uma modalidade do método de acordo com a invenção será agora explicada com referência ao revestimento de um aro de roda de liga leve. A Figura 1a mostra uma vista em seção transversal parcial esquemática de um primeiro substrato 1 na forma de uma seção transversal de um aro de roda de lega leve de alumínio 2. As irregularidades 3 da superfície metálica são desenhadas e mostras esquematicamente para fins de clareza. Em primeiro lugar, a superfície

do substrato 1 pode ser desengordurada em dois estágios de caustificação. Isso tem a finalidade de remover resíduos de agentes separadores do processo de produção de substrato, que podem estar presentes na superfície do substrato 1. Em particular, esses dois estágios de desengorduramento são conduzidos de modo que o aro de roda de liga leve 2 seja primeiro mergulhado em um banho de caustificação de preferência alcalino. Em um segundo estágio de caustificação, o aro de roda de liga leve 2 é banhado em um banho de caustificação de preferência alcalino a 60°C. O aro d e roda de liga leve 2 é, então, livrado dos resíduos de caustificação por enxágüe. Então, a superfície do aro de roda de liga leve 2 ou do substrato 1 pode ser submetida a um estágio de decapagem com, por exemplo, um agente de pH ácido, para remover uma camada de oxidação que esteja presente. Depois de enxaguar com água e, então, de preferência com água completamente dessalinizada, uma primeira camada de revestimento de base 5 pode ser aplicada ao substrato 1 (veja também a fig. 1b). De preferência, a aplicação da camada de revestimento de base é conduzida usando-se um método de revestimento com verniz a úmido. Depois de aplicado o revestimento de base, segue-se, de preferência, um tratamento térmico ou estágio de têmpera, para conseguir um endurecimento ou queima da camada de revestimento de base 5. Conforme se pode observar particularmente na figura 1b, obtém-se uma superfície 7 significativamente mais uniforme pela camada de revestimento de base 5, em comparação com a superfície 3 do substrato.

[00107] Como opção, uma segunda camada de revestimento de base adicional, que, nesta modalidade exemplificativa não é mostrada, pode ser aplicada à camada de revestimento de base 5 com a finalidade de uniformizar ainda mais a superfície. Essa é usada em particular para gerar uma superfície otimamente lisa, uma dureza de superfície ótima

e, mais uma vez, conseguir uma tensão superficial otimizada. Um aro de roda de liga leve 2 que seja preparado dessa maneira pode ser adicionados aos estágios do método de acordo com a invenção. Naturalmente, todo substrato metálico não pré-tratado também pode ser submetido ao método de acordo com a invenção, em particular em um estado polido e/ou esmerilhado.

[00108] Com essa finalidade, conforme se pode observar na figura 1c, de preferência em um processo de desintegração de catodo, uma camada metálica 9 feita de, por exemplo, alumínio é aplicada ao substrato 1 ou à camada de revestimento de base 5. A espessura média da camada metálica pode estar aqui, por exemplo, entre aproximadamente 50 e 120 nm.

[00109] Em um estágio subseqüente, como opção, pode-se conduzir um tratamento térmico ou têmpera da camada de alumínio 9, que é, de preferência, implementado a uma temperatura de aproximadamente 140°C.

[00110] Como opção, pode-se criar um agente adesivo entre a camada de revestimento de base 5 e a camada de alumínio 9, em particular por meio do fato de ocorre um pré-tratamento com plasma na câmara de vácuo que é usada para a desintegração de catodo. Como resultado desse pré-tratamento com plasma (combustão lenta) em uma atmosfera de gás inerte (de preferência compreendendo argônio), pode-se aplicar um "revestimento de base". A criação de um agente adesivo desse tipo (não mostrado) sobre a superfície do primeiro revestimento de base 5 também oferece vantagens econômicas, pois, no recente processo de desintegração de catodo, a pressão na câmara de vácuo em geral não precisa ser mantida tão baixa, resultando no fato de o tempo de bombeamento da câmara de vácuo poder ser reduzido em aproximadamente 75%, o que, por sua vez, aumenta as taxas de fluxo. Com essa finalidade, de preferência um polímero, como hexametil

dissiloxano, é adicionado à câmara de plasma enquanto o plasma está sendo criado.

[00111] Com a presente modalidade, a aplicação da camada de alumínio 9 é seguida, em particular diretamente depois, pelo tratamento com um sistema aquoso contendo ácido zircônico (H_2ZrF_6) e/ou sais de zircônio, como carbonato de zircônio, por exemplo, carbonato de amônio zircônio e/ou oxinitrato de zircônio e, caso apropriado, dióxido de zircônio e/ou ácido fluórico. O sistema aquoso tem aqui um valor de pH de aproximadamente 2,5 e uma condutância de menos de 100 mS por cm. O valor de pH pode ser ajustado usando-se solução de amoníaco diluída.

[00112] Para a produção do sistema aquoso, usa-se, de preferência, água completamente dessalinizada. Vantajosamente, o substrato que é revestido com a camada de alumínio é tratada com o sistema aquoso descrito usando-se bocais adequados com uma pluralidade de jatos de alta pressão, de preferência com uma pressão de mais de 0,05 MPa (0,5 bar). Como resultado de, ou durante, esse processo de tratamento, os compostos de zircônio acima descritos são incorporados na camada de alumínio, essencialmente sobre toda sua espessura. Nessa camada, o zircônio está, então, de preferência presente ligado como um óxido, por exemplo, como dióxido de zircônio. De preferência, segue-se, então, um enxágüe da superfície com água completamente dessalinizada. O substrato obtido é, então, de preferência submetido a um estágio de secagem. Conforme se pode observar na figura 1d, como resultado da aplicação do método de acordo com a invenção ao substrato 1, obtém-se a camada protetora ou compósita metálica 11 a partir de um primeiro metal, no qual se incorporam, por exemplo, ácidos, sais e/ou, em particular, óxidos de um segundo metal ou um segundo metal ligado de maneira oxidada, de preferência de titânio, háfnio e, em particular, de zircônio, que são distribuídos, de preferência, de maneira

essencialmente uniforme e por toda a espessura da camada metálica.

[00113] Para prevenir danos à camada protetora metálica 11 como resultado de influências mecânicas, aplica-se subseqüentemente, de preferência, uma camada de verniz de acabamento transparente 13 a essa camada. Essa pode, em particular, ser um verniz claro em pó compreendendo acrílico, poliéster ou um pó misto, ou se podem aplicar vernizes úmidos (veja também a figura 1e).

[00114] A Figura 2 mostra uma visão semi-quantitativa da distribuição lateral dos elementos Zr, Al e O por uma avaliação de um mapa de elementos EDX (EDX = Microanálise de Raios X de Energia Dispersiva).

[00115] Esse resultado foi obtido com base no par de microanálise de raios X de energia dispersiva com tecnologia ESEM technology (Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental; microscopia eletrônica de grade) com uma tensão de excitação de 10 keV. A imagem foi obtida com elétrons secundários (contraste de topografia SE) ou com elétrons pulverizados reversos (contraste de material BSE). Para a imagem EDX image, a partir de um substrato revestido de acordo com a invenção (como o mostrado na figura 1e), contendo a camada de revestimento de base, a camada protetora ou compósita metálica e a camada de acabamento, produziu-se um corte transversal com micrótomo a um ângulo obtuso (fator de modificação de aprox. 400). Entre a camada de verniz de acabamento 13 e a camada de revestimento de base 5, a camada protetora ou compósita metálica 11 pode ser claramente vista. A camada compósita também contém como componente principal, juntamente com alumínio, zircônio (na forma de zircônio ligado de maneira oxidada, conforme será mostrado abaixo), que está distribuído de maneira essencialmente uniforme por toda a espessura da camada de alumínio 9.

[00116] Esse resultado é confirmado com base em uma análise de

varredura de linha sobre a superfície de uma seção de corpo principal em micrótomo, conforme mostrado na figura 3. A varredura de linha 16, ao longo da qual as medições TOF-SIMS foram feitas em pontos de medição distintos que se seguem em sucessão, é mostrada esquematicamente na fig. 3.

[00117] A Figura 4 mostra as intensidades normalizadas das linhas de sinal de elementos ou compostos selecionados ao longo da varredura de linha 16 de acordo com a figura 3, que foram obtidas usando-se análises TOF-SIMS. A figura foi normalizada nas intensidades totais de sinais de hidrocarbonetos selecionados. No total, a intensidade de sinais característicos foi analisada usando-se espectroscopia de massa em 20 pontos de medição ao longo de um comprimento de varredura de linha de aproximadamente 600 µm. A varredura de linha se estendeu por toda a largura da camada compósita metálica e também cobriu as seções de camada de verniz protetor 13 e de camada de revestimento de base 5, que estão fixadas à camada protetora. TOF-SIMS é um método de espectrometria de massa de íons secundários com tempo de vôo para a indicação altamente sensível de elementos e compostos inorgânicos e orgânicos sobre superfícies metálicas. Com esses método, são possíveis análises na faixa de µm e nm, independentemente da localização. Conforme se pode observar claramente na figura 4, para a camada compósita metálica 11, sinais de zircônio são encontrados claramente em um alto nível de intensidade, juntamente com sinais de alumínio, distribuídos por toda a espessura da camada protetora metálica. Os sinais para melamina e PDMS que também são detectados na camada protetora metálica podem ser traçados até a camada de verniz protetor e se originam da fabricação da seção de micrótomo usada. Para se ter uma área ou comprimento de medição adequado disponível, foi necessário cortar a amostra analisada diagonalmente. Isso tornou possível aumentar o comprimento

de medição em aproximadamente 400 µm sobre a camada compósita metálica 11 com uma espessura de apenas aproximadamente 100 nm. Com esse método de corte, nunca se pode evitar completamente, em bases regulares, que o material de outras camadas em camadas adjacentes também seja incorporado ou espalhado.

[00118] A Figura 5 mostra um espectro XPS feito na área da camada compósita metálica 11 de um substrato 1 de acordo com a figura 1e), em que a camada de acabamento tenha sido previamente removida. A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) permite, com corpos sólidos, a determinação de estágios de ligação, juntamente com a identificação quantitativa dos elementos presentes nas proximidades imediatas da superfície. O espectro XPS registrado para a camada compósita metálica mostra um sinal de Dublett característico para a espécie dióxido de zircônio, na faixa entre 180 e 186 eV. Portanto, na camada protetora metálica do substrato aqui analisado, zircônico ligado de maneira oxidada está presente, predominantemente na forma de óxido de zircônio. A análise de perfil profundo XPS da camada compósita 11 também confirmou que zircônio (que está ligado de maneira oxidada, conforme foi acima mostrado) está distribuído essencialmente por toda a largura dessa camada.

[00119] O aro de roda de liga leve obtido usando-se o método de acordo com a invenção atende tanto aos padrões estabelecidos pela indústria automobilística para resiliência do revestimento, quanto os padrões legais relativos à permissão de uso do sistema de revestimento para o tratamento de aros de rodas de carros. Em particular, um aro de roda de liga leve tratado com o método de acordo com a invenção acima descrito passou no teste de corte em grande acordo com DIN EN ISO 2409, um teste de névoa pulverizada com sal (teste Cass) de acordo com DIN EN ISO 50021 (nenhuma alteração na superfície após 240 h) e um teste de impacto de pedra de acordo com VDA 421412 com

quaisquer problemas que surjam. Além disso, o revestimento do aro de roda de liga leve acima descrito tem um revestimento de aparência visual de alta qualidade, de modo que se consegue uma aparência cromada com um nível comparativamente baixo de complexidade e uma superfície altamente resistente.

[00120] A Figura 6a) mostra um substrato na forma de uma peça de injeção de plástico 51, que pode ser usada, por exemplo, como um refletor para farol. Com o método de acordo com a invenção, uma superfície espelhada pode ser produzida diretamente sobre a superfície da peça de injeção de plástico 51, que também compreende propriedades de corrosão muito boas, em particular, propriedades de estabilidade a longo prazo muito boas, mesmo em condições ambientais úmidas, e sem a aplicação de uma camada de verniz protetor adicional. Antes de o método de acordo com a invenção ser implementado, a peça de injeção de plástico 51 pode ser opcionalmente limpada para remover quaisquer agentes separadores ou resíduos de poeira, por exemplo, por enxágüe com água. Também se pode fazer com que a camada de revestimento de base seja primeiro aplicada à superfície da peça de injeção de plástico 51, em que, de preferência, se usa um verniz úmido ou revestimentos de base de verniz úmido.

[00121] De acordo com a figura 6b), com o método de acordo com a invenção, uma camada de alumínio 53 é aplicada ao substrato de plástico em um processo de desintegração de catodo. A espessura dessa camada pode estar entre 55 e 120 nm, por exemplo. Da mesma forma, cria-se uma superfície com propriedades visual de alta qualidade sobre a peça de injeção de plástico 51, que tem propriedades de reflexão muito boas, de modo que o refletor tenha propriedades visuais muito boas. Dependendo do plástico usado para a peça de injeção de plástico 51, pode-se implementar um estágio de tratamento térmico depois que a camada de alumínio 53 tiver sido aplicada. Em um estágio

de método que de preferência se segue imediatamente, o substrato, como já foi acima descrito para a camada metálica 2, é tratado com um sistema aquoso contendo, por exemplo, um ácido e/ou um sal de um segundo metal, por exemplo, ácido de zircônio (H_2ZrF_6) e/ou carbonato de amônio zircônio, e, caso apropriado, óxido de zircônio e/ou ácido fluórico. Com substratos feitos de plástico, o sistema aquoso também é aplicado à camada metálica sob pressão mediante bocais, por exemplo, sob pressões de mais de 0,05 MPa (0,5 bar), de modo que os compostos mencionados do segundo metal sejam novamente incorporados (veja também a figura 6c). Dessa maneira, o método de acordo com a invenção apresenta um refletor 50 que é tanto altamente resiliente, quanto resistente à corrosão, ao mesmo tempo em que também tem propriedades visuais muito boas. Em contraste com os refletores feitos de plástico conhecidos na técnica anterior, nenhuma camada de verniz de acabamento adicional é agora requerida sobre a camada protetora metálica.

[00122] As características da invenção exposta na descrição acima, nos desenhos e nas reivindicações podem ser integradas tanto individualmente, quanto em qualquer combinação requerida para realizar a invenção em suas diferentes modalidades.

Lista de numerais de referência

1	Substrato
2	Aro de roda de liga leve
3	Irregularidade da superfície
5	Camada de revestimento de base
7	Superfície
9	Camada de alumínio
11	Camada metálica ou camada compósita
13	Camada de verniz de acabamento
16	Varredura de linha

50 Refletor

51 Peça de injeção de plástico

53 Camada de alumínio

55 Camada protetora ou compósita metálica

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de um substrato metálico e/ou não metálico pelo menos parcialmente protegido contra a corrosão e, em particular, brilhante, compreendendo:

a) o fornecimento de um substrato com uma superfície pelo menos parcialmente revestível,

caracterizado pela

c) aplicação de pelo menos uma camada protetora metálica com uma espessura na faixa de 20 nm a 120 nm, contendo, como um primeiro metal, alumínio, chumbo, vanádio, manganês, magnésio, ferro, cobalto, níquel, cobre, titânio ou zinco, ou, como uma primeira liga metálica, latão, bronze, aço inoxidável ou uma liga de magnésio, liga de titânio ou liga de alumínio, e, distribuído nela, pelo menos um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido ou oxialogeneto de um segundo metal selecionado do grupo consistindo em zircônio, titânio e háfnio,

em que o estágio c) do método compreende os seguintes subestágios:

i) a aplicação de uma camada metálica consistindo em um primeiro metal ou uma primeira liga metálica por meio de revestimento com Deposição de Vapor Físico (*PVD*), vaporização usando um vaporizador de corrente de elétrons, vaporização usando um vaporizador de resistência, vaporização por indução, vaporização ARC e/ou desintegração de catodo (revestimento por "*sputtering*"), e

ii) a incorporação de pelo menos um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido ou oxialogeneto do segundo metal na camada metálica por tratamento da camada metálica com um sistema aquoso contendo pelo menos um ácido, um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, oxialogeneto e/ou sal do segundo metal, em que o segundo metal é selecionado do grupo consistindo em zircônio, titânio e háfnio.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que o sistema aquoso tem um valor de pH na região entre 1,5 e 6,5.

3. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o substrato metálico compreende metais, ligas metálicas, em particular magnésio, titânio ou alumínio, ou uma liga de magnésio, titânio ou alumínio, e que o substrato não metálico compreende vidro, cerâmica, materiais de carbono, plástico, madeira ou compensado.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente, entre os estágios a) e c), o seguinte estágio:

b) a aplicação de uma primeira e, caso apropriado, uma segunda camada de revestimento de base sobre, em particular, o substrato metálico ou de plástico e/ou esmerilhamento e/ou polimento da, em particular, superfície do substrato metálico.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a camada protetora metálica ou a camada metálica é depositada em alto vácuo ou por imersão ou pulverização sobre a superfície revestida do substrato ou da primeira ou segunda camada de revestimento de base.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que, de acordo com o estágio c), pelo menos uma camada de verniz de acabamento, em particular transparente, e/ou esmalte vitrificado é aplicada.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que, depois da aplicação da camada metálica de acordo com o estágio c) i), e/ou de acordo com o estágio c), o substrato é submetido a um estágio de enxágüe, em particular com água completamente dessalinizada.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes, caracterizado pelo fato de que os óxidos são óxidos de zircônio, óxidos de titânio ou óxidos de háfnio, os oxifluoretos são oxifluoretos de zircônio, oxifluoretos de titânio ou oxifluoretos de háfnio, os ácidos são ácido zircônio fluórico, ácido titânio fluórico ou ácido háfnio fluórico, e os sais são zirconatos fluóricos, titanatos fluóricos ou hafniatos fluóricos.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o sistema aquoso e/ou a camada protetora metálica também contêm um composto polimérico; pelo menos um ácido graxo, um álcool graxo e/ou uma amina graxa; pelo menos um éter polióxi alquileno glicólico e/ou íons fluoreto em forma livre e/ou em complexo.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a camada metálica é tratada com um sistema aquoso sob pressão, em particular na forma de jatos de fluido.

11. Substrato que é pelo menos parcialmente protegido contra corrosão e, em particular, brilhante, caracterizado pelo fato de que compreende um substrato e pelo menos uma camada protetora metálica, obtida usando-se o método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10,

em que a espessura da camada protetora metálica está na região de entre 20 nm e 120 nm,

em que a camada protetora metálica contém, como um primeiro metal, alumínio, chumbo, vanádio, manganês, magnésio, ferro, cobalto, níquel, cobre, titânio ou zinco, ou, como uma primeira liga metálica, latão, bronze, aço inoxidável ou uma liga de magnésio, de titânio ou de alumínio, e, distribuído nela, pelo menos um óxido, óxido duplo, hidrato de óxido ou oxialogeneto de um segundo metal selecionado do grupo consistindo em zircônio, titânio e háfnio.

12. Substrato, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o substrato metálico é formado por metais, ou ligas metálicas, em particular, de alumínio ou de uma liga de alumínio, e que o substrato não metálico é formado por vidro, cerâmica, materiais de carbono, madeira ou compensado.

13. Substrato, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente, entre o substrato e a camada protetora metálica, pelo menos uma camada de revestimento de base.

14. Substrato, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 13, caracterizado pelo fato de que a superfície do substrato que sustenta a camada protetora metálica é uma superfície pelo menos parcialmente esmerilhada, desengordurada e/ou decapada.

15. Substrato, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 14, caracterizado pelo fato de que a parte do ácido, óxido, óxido duplo, hidrato de óxido, sulfeto, halogeneto, nitreto, carboneto, nitreto de carbono, boreto, siliceto, oxialogeneto, em particular do oxifluoreto e/ou do sal do segundo metal, e/ou da segunda liga metálica na camada protetora metálica, com relação a seu peso global, se encontra na região entre 0,2 e 10% em peso, e em particular, na região entre 1 e 7% em peso.

16. Substrato, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 15, caracterizado pelo fato de que o substrato é um substrato de alumínio e/ou que a camada protetora metálica compreende uma camada de alumínio, em que titânio, zircônio e/ou háfnio ligado de maneira oxidada, em particular dióxido de zircônio, está presente, de preferência distribuído de maneira essencialmente uniforme.

17. Uso de um substrato revestido como definido em qualquer uma das reivindicações de 11 a 16, caracterizado pelo fato de

ser como um espelho, material espelhado ou refletor, em particular para faróis ou luzes ou lâmpadas, ou como um componente destes; como uma peça de acessório para o setor de construção de automóveis, construção de motocicletas ou construção de bicicletas ou como seu componente, em particular um anel, cobertura ou painel decorativo; para um aro de roda, em particular um aro de roda de liga leve ou roda, em particular uma roda de liga leve, ou como seu componente para o setor de construção de automóveis ou para o setor de construção de motocicletas ou bicicletas; um objeto de instalações sanitárias, em particular como torneiras ou como seu componentes; como uma peça de corpo de carro interna ou externa ou como seu componente; como uma maçaneta ou componente de maçaneta; como uma esquadria ou armação, em particular de uma esquadria de janela, ou como seu componente; como sistema de ferragem ou como seu componente, em particular para sinais e campainhas de portas; caixas ou embalagens ou como seus componentes; elemento de construção interna ou externa para navios ou como seu componente; como objeto de joalheria ou como seu componente; como peça de mobiliário ou seu componente; como elemento de construção interna ou externa de aviões ou como seu componente; como um elemento de construção interna ou externa de prédios ou como seu componente; como um radiador ou cano ou como seu componente; como um elemento de construção em elevadores ou como seu componente; como um elemento de construção em componentes ou dispositivos eletrônicos ou como seu componente; ou como um elemento de construção em componentes ou dispositivos de comunicação, em particular telefones celulares ou como seu componente.

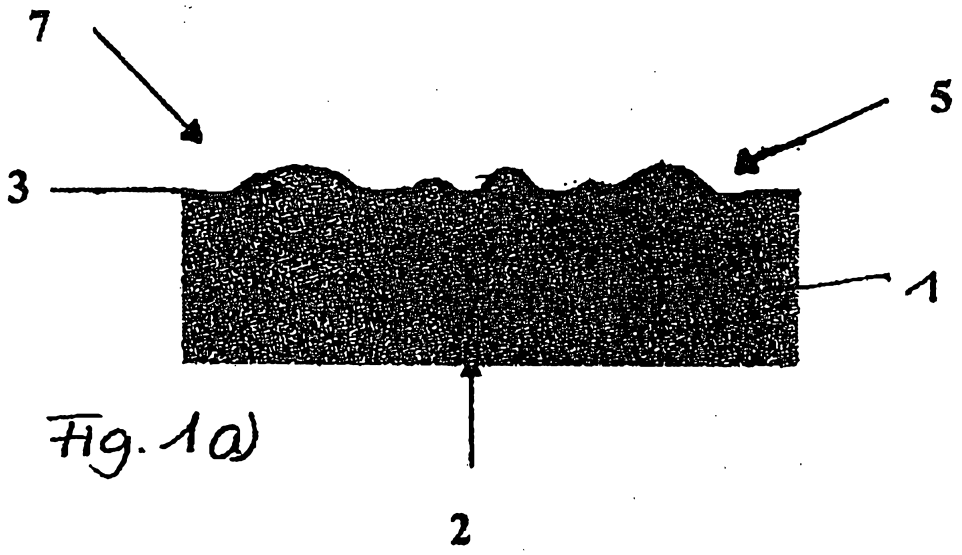


Fig. 1a)

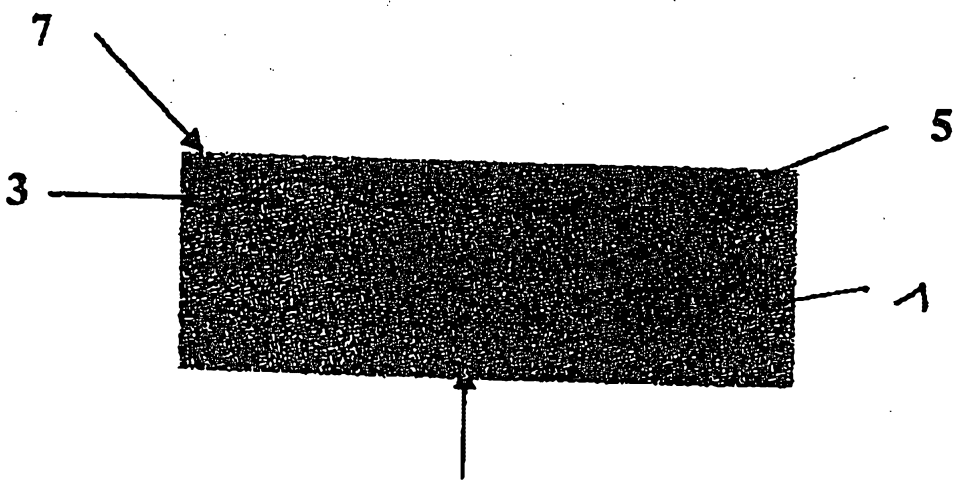


Fig. 1b)

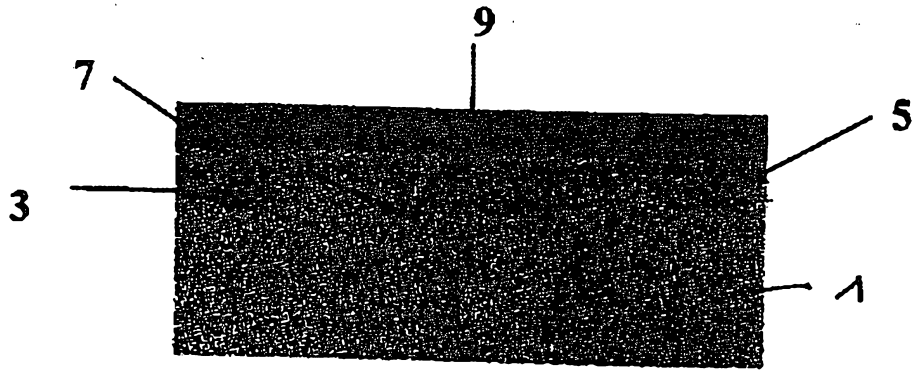


Fig. 1c)

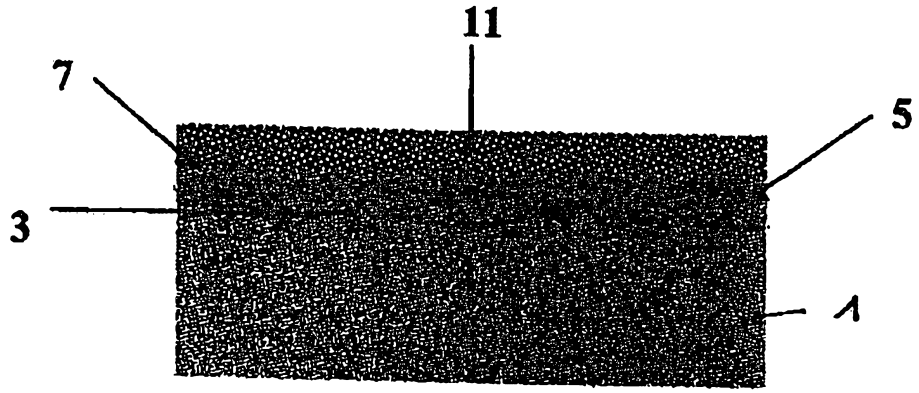


Fig. 1d)

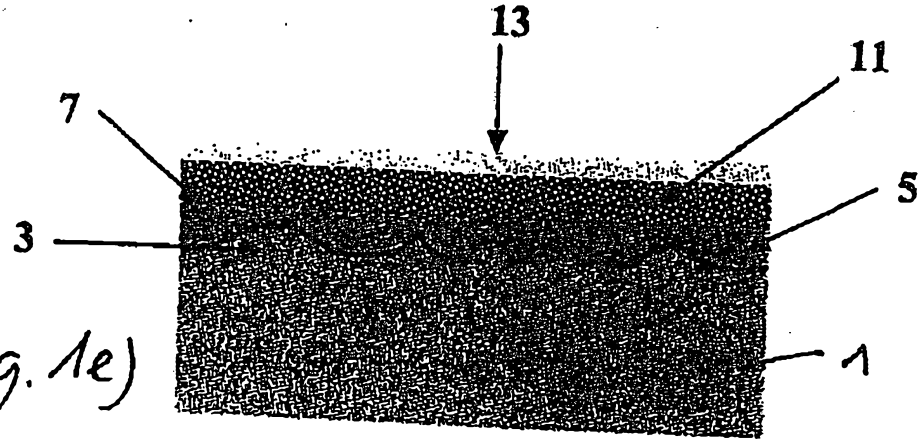


Fig. 1e)

Fig. 2

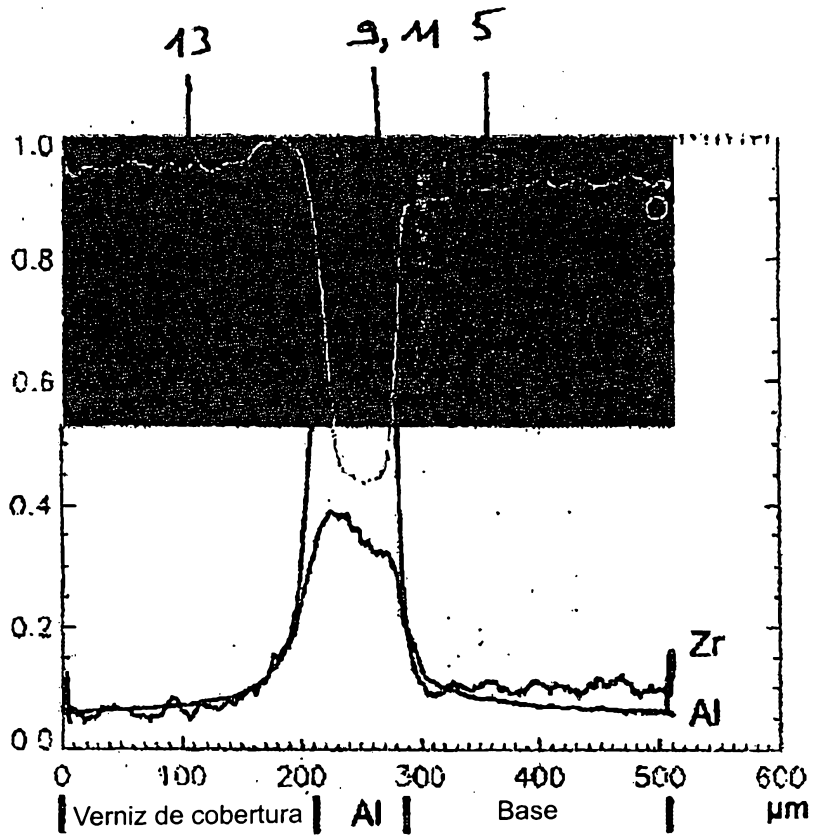

13
9,11 5
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0 0
O
Zr
Al
0
100
200
300
400
500
600
µm
Verniz de cobertura
Al
Base

Fig. 3

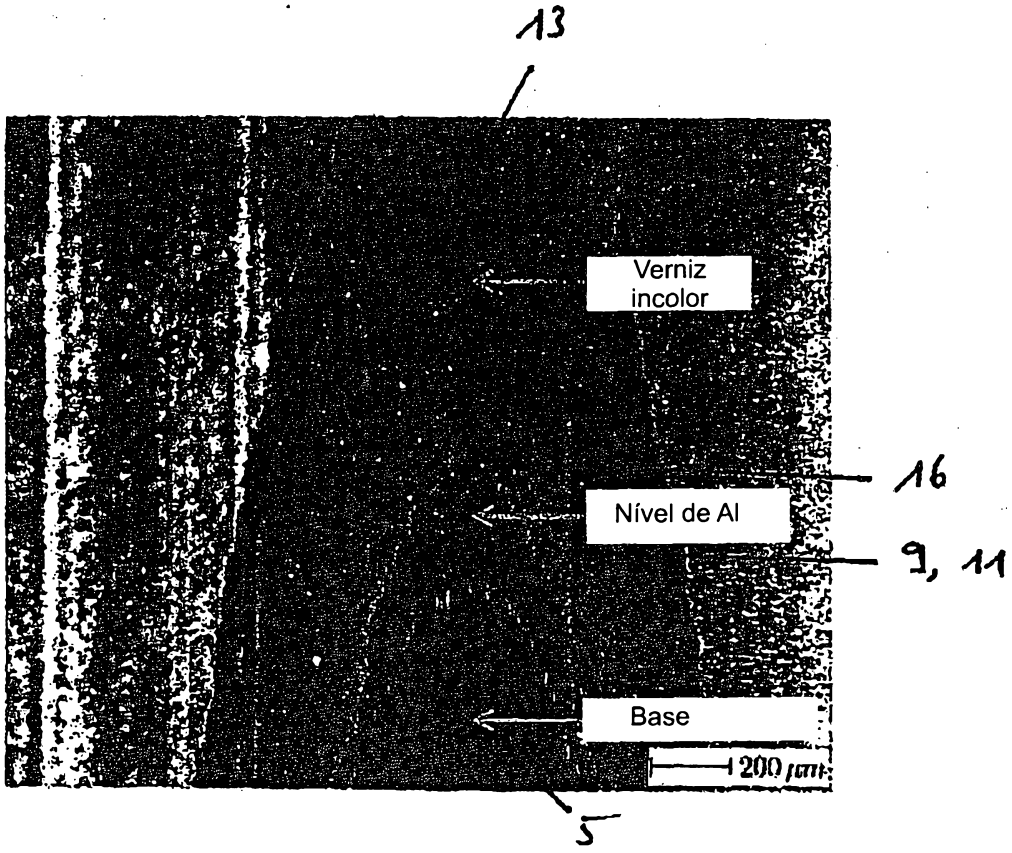


Fig. 4

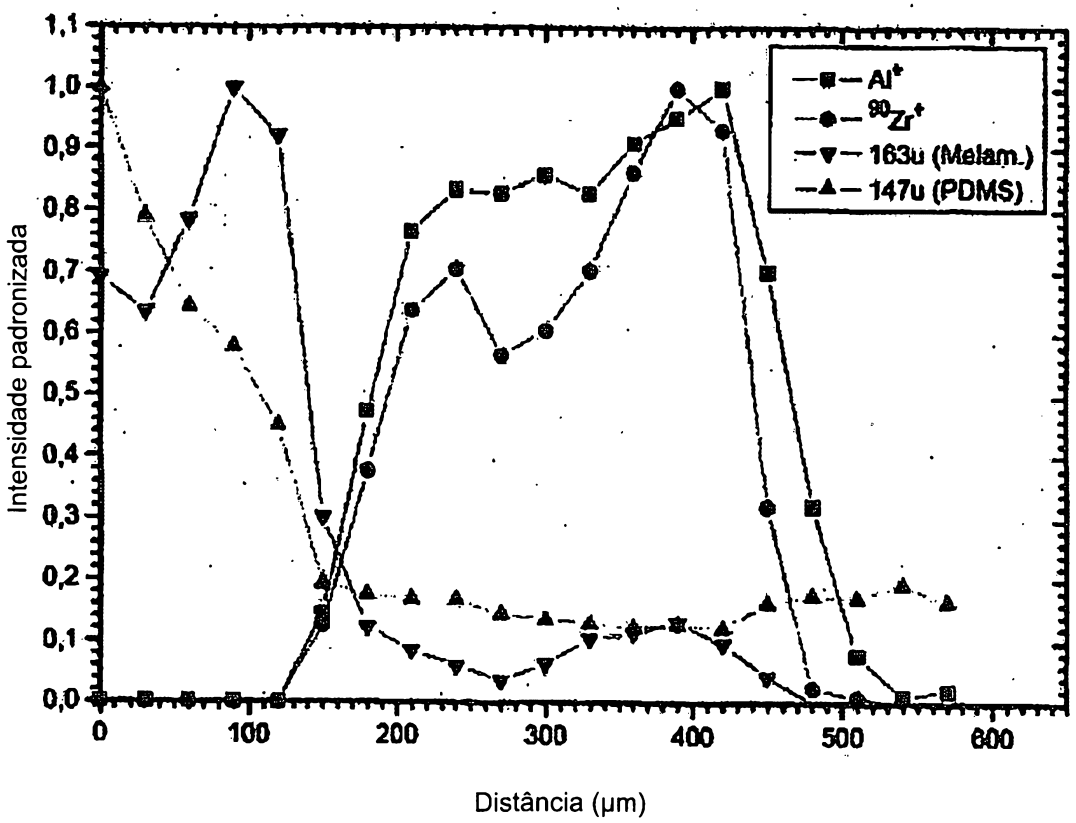
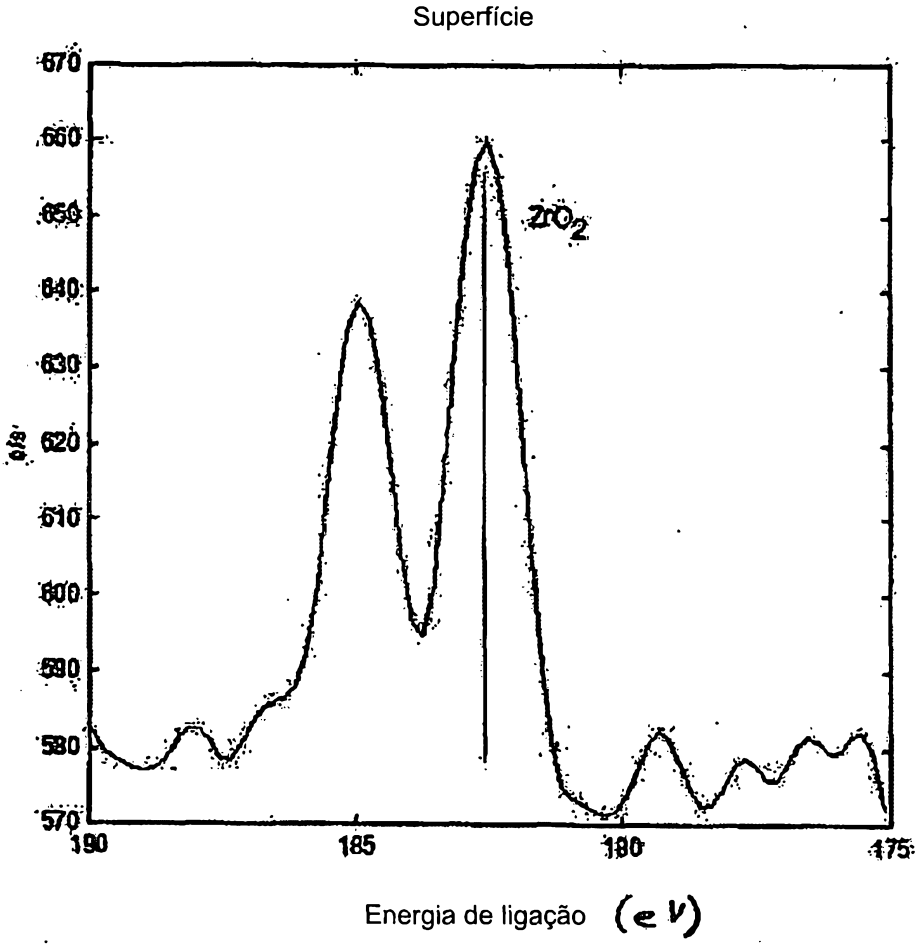

Al+
90Zr+
163u (Melam.)
147u (PDMS)
Intensidade padronizada
Distância (µm)
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
1,1
0
100
200
300
400
500
600

Fig. 5


Superfície
670
660
650
640
630
620
610
600
590
580
570
190
185
180
175
ZrO_2
Energia de ligação (eV)

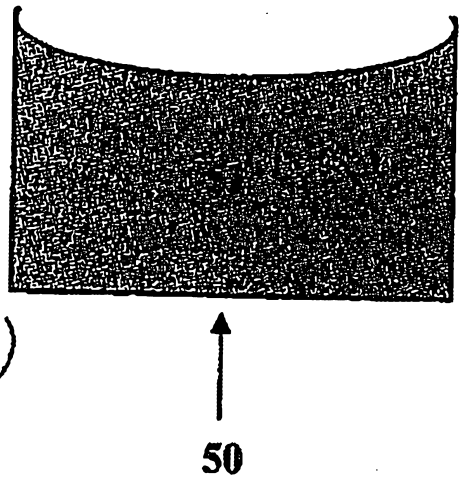


Fig. 6a)

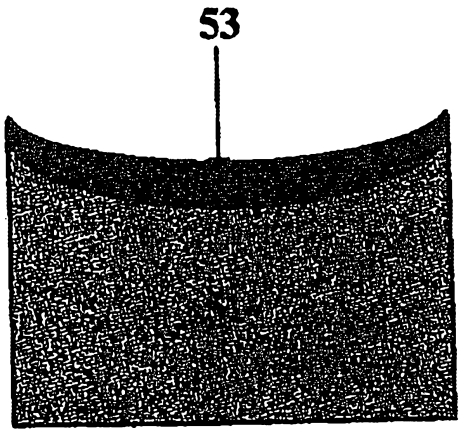


Fig. 6b)

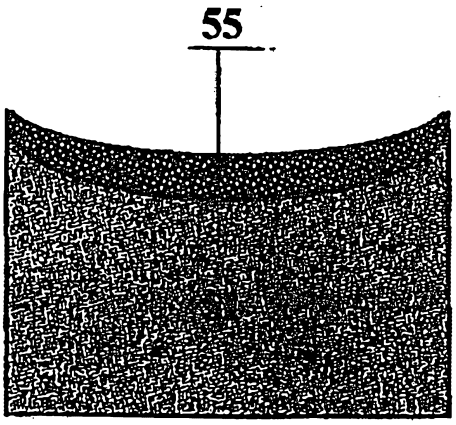


Fig. 6c)