



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 286 251**

51 Int. Cl.:
B05D 7/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02726199 .9**

86 Fecha de presentación : **21.03.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1414589**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2004**

54 Título: **Acabado resistente al rayado para sustratos revestidos.**

30 Prioridad: **24.03.2001 DE 101 14 469**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

73 Titular/es: **THYSSENKRUPP STEEL AG.**
Kaiser-Wilhelm-Strasse 100
47166 Duisburg, DE

72 Inventor/es: **Betz, Peter;**
Grundmeier, Guido y
Stratmann, Martin

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 286 251 T3

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

DESCRIPCIÓN

Acabado resistente al rayado para sustratos revestidos.

5 La presente invención se refiere al nuevo uso de la polimerización por plasma y de los polímeros obtenidos por plasma para el acabado resistente al rayado de sustratos revestidos. La presente invención también se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de un acabado resistente al rayado sobre un sustrato revestido mediante la aplicación por polimerización por plasma de al menos una capa resistente al rayado sobre el sustrato revestido. La presente invención se refiere asimismo a nuevos sustratos revestidos con acabado resistente al rayado, con
10 al menos una capa formada por un polímero de plasma obtenido mediante polimerización por plasma como capa superior.

Por el documento EP 0349749, por ejemplo, se conoce un tratamiento previo con plasma pero ningún revestimiento obtenido por plasma.

15 Por el documento DE 19732217 se conoce el revestimiento por plasma de elementos semiconductores fotovoltaicos como sustratos y por el documento WO 01/41541, el revestimiento de plásticos como sustratos.

La preparación de capas de polímeros de plasma sobre sustratos metálicos mediante polimerización por plasma de compuestos adecuados se conoce por la tesis doctoral de G. Grundmeier, "Grenzflächenchemische und korrosionsanalytische Untersuchungen von Plasmapolymerschichtungen auf Stahl", facultad técnica de la universidad de Erlangen-Nürnberg, 1997, los documentos de patente EP 0533606 B1, EP 0619847 B1 o EP 0515373 B2, o por los artículos de Tinghao F. Wang y col., "Corrosion protection of cold rolled steel by low temperature plasma interface engineering", en Progress in Organic Coatings, volumen 28, páginas 291 a 297, 1996, de M. P. Bonnar, B. M. Bumside, A. Little, R. L. Reuben y J. I. B. Wilson, "Plasma Polymer Films for Dropwise Condensation of Steam", Chemical Vapor Deposition, 1997, volumen 3, fascículo 4, páginas 201 a 207, o de G. Grundmeier y M. Stratmann, "Plasma polymerization - a new and promising way for the corrosion protection of steel", Materials and Corrosion, volumen 49, páginas 150 a 160, 1998.

30 Por el documento US 4.980.196 se conoce el revestimiento por plasma de sustratos metálicos en el que sobre una primera capa preparada mediante el revestimiento por plasma se puede aplicar otra más.

Estas capas de polímeros obtenidos por plasma se usan sobre todo para proteger las superficies metálicas contra la corrosión. La cuestión de si las capas de polímeros obtenidos por plasma son resistentes al rayado ni siquiera se plantea en este contexto puesto que las capas se revisten a su vez con otros revestimientos (véase la tesis doctoral de Grundmeier antes citada).

40 La resistencia al rayado de los revestimientos sobre sustratos con frecuencia deja mucho que desear. Una insuficiente resistencia al rayado confiere un aspecto deslucido a los revestimientos protectores y/o decorativos.

Los problemas de la resistencia al rayado adquieren una gran importancia económica y estética sobre todo en el barnizado de automóviles, especialmente en el barnizado de turismos.

45 Por una parte, las carrocerías ya barnizadas de automóviles se pueden rayar durante el montaje final en la fábrica si, por ejemplo, se pasan fichas de pruebas por el capó o el montador roza involuntariamente las carrocerías. Estos arañazos, si bien con frecuencia son tan sólo ligeros, resultan especialmente molestos a plena luz precisamente en el caso de los turismos recién salidos de fábrica.

50 Además, en las instalaciones de lavado de automóviles, especialmente cuando el agua de lavado está sucia, se producen los denominados arañazos de lavado, que se aprecian muy claramente sobre todo a la luz del sol.

Por lo tanto, la industria del automóvil se esfuerza por controlar el problema de la insuficiente resistencia al rayado usando barnices resistentes al rayado.

55 Una posibilidad consiste en revestir las superficies barnizadas en serie con una denominada imprimación selladora resistente al rayado basada en barnices transparentes de sol-gel, como los que se conocen, por ejemplo, de las solicitudes de patente DE 4303570 A1, DE 3407087 A1, DE 4011045 A1, DE 4025215 A1, DE 3828098 A1, DE 4020316 A1 o DE 4122743 A1. Estos barnices transparentes de sol-gel o las capas preparadas a partir de ellos también se denominan en el mundo técnico materiales cerámicos modificados orgánicamente. Uno de sus campos de aplicación
60 principales es el acabado resistente al rayado de gafas o visores de cascos de motociclistas.

Los acabados resistentes al rayado conocidos basados en barnices transparentes de sol-gel presentan, sin embargo, un reducido contenido en sólidos, lo que conlleva forzosamente un alto contenido en disolventes. Este alto contenido en disolventes resulta crítico y desventajoso por motivos de seguridad y de protección del medio ambiente.

65 Normalmente, los acabados resistentes al rayado conocidos presentan un grosor de la capa seca de 10 μm . De este modo dan una impresión óptica global (aspecto) aceptable. Con este grosor de capa generalmente sólo aparecen problemas de adherencia comparablemente pequeños entre el acabado resistente al rayado y la película de barniz

ES 2 286 251 T3

subyacente. Sin embargo, si se desea mejorar adicionalmente la resistencia al rayado y reducir adicionalmente el grosor de la capa seca, por ejemplo a entre 3 y 5 μm , el aspecto empeora.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo acabado resistente al rayado para sustratos revestidos, en especial para carrocerías barnizadas de automóviles, en particular para carrocerías barnizadas de turismos, que ya no presente los inconvenientes del estado de la técnica sino que proteja de forma segura los sustratos revestidos de arañazos, también cuando el grosor de capa es reducido, presente un buen aspecto y se adhiera firmemente a los revestimientos. Además, el nuevo acabado resistente al rayado debe poderse preparar de manera sencilla sin disolventes y sin mayores costes de material y presentar un excelente aspecto.

En consecuencia se descubrió el nuevo uso de la polimerización por plasma y de los polímeros obtenidos por plasma para el acabado resistente al rayado de sustratos revestidos, que en lo sucesivo se denomina "uso de acuerdo con la invención".

Asimismo se descubrió el nuevo procedimiento para la preparación de un acabado resistente al rayado sobre un sustrato revestido mediante la deposición por polimerización por plasma de al menos una capa de polímeros de plasma resistente al rayado sobre el sustrato revestido, que en lo sucesivo se denomina "procedimiento de acuerdo con la invención".

No en último lugar se descubrió el nuevo sustrato revestido con acabado resistente al rayado, con al menos una capa formada por un polímero de plasma preparado mediante polimerización por plasma como capa superior, que en lo sucesivo se denomina "sustrato de acuerdo con la invención".

En vista del estado de la técnica era sorprendente e imprevisible para el experto que el objetivo propuesto en la presente invención se pudiera alcanzar con la ayuda del uso de acuerdo con la invención. Esto era tanto más sorprendente en cuanto que las capas de polímeros de plasma hasta ahora sólo se aplicaban directamente sobre superficies metálicas con fines anticorrosivos o para su modificación.

El procedimiento de acuerdo con la invención parte de un sustrato metálico revestido.

Ejemplos de metales adecuados que se pueden usar de acuerdo con la invención son titanio, hierro, cobalto, níquel, magnesio, aluminio, cinc o sus aleaciones entre sí o con otros metales adecuados, tales como cobre, vanadio, wolframio, molibdeno, cromo, manganeso o estaño. De acuerdo con la invención resultan ventajosos aquellos metales que se usan habitualmente en la construcción de automóviles para la fabricación de carrocerías. Por este motivo se usan con preferencia. Ejemplos de metales adecuados de este tipo que se pueden usar de acuerdo con la invención son aceros, en especial aceros laminados en frío y chapas de acero finas revestidas con metal.

En principio el sustrato puede presentar cualquier forma, por ejemplo la forma de un guardabarros, una puerta de automóvil, un capó o una tapa de maletero. De acuerdo con la invención resulta ventajoso que el sustrato sea plano y esté presente, en particular, en forma de chapa o cinta.

El grosor del sustrato puede variar ampliamente y se rige por la finalidad de uso correspondiente del sustrato de acuerdo con la invención. Resultan ventajosos en este caso unos grosores de 0,05 mm a 10 mm, como los que se usan habitualmente en la construcción de automóviles.

El sustrato está revestido, es decir que sobre él se encuentra al menos una hoja de barniz y/o al menos una película de barniz.

El revestimiento sirve para proteger el sustrato contra la corrosión, para la absorción y disipación de energía mecánica, como película de barniz transparente y/o para proporcionar color y/o efectos.

Ejemplos de revestimientos adecuados con efecto anticorrosivo son las películas de barniz electroforéticas depositadas electroquímicamente por inmersión, como las que se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente japonesa 1975-142501 (publicación para información de solicitud de patente japonesa JP 52-065534 A2, Chemical Abstracts Referat n° 87: 137427) o en los documentos y solicitudes de patente US 4.375.498 A, US 4.537.926 A, US 4.761.212 A, EP 0529335 A1, DE 4125459 A1, EP 0595186 A1, EP 0074634 A1, EP 0505445 A1, DE 4235778 A1, EP 0646420 A1, EP 0639660 A1, EP 0817648 A1, DE 19512017 C1, EP 0192113 A2, DE 4126476 A1 o WO 98/07794.

Ejemplos de revestimientos adecuados para la absorción y disipación de energía mecánica son aparejos e imprimaciones protectoras contra piedras, como los que se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente y las patentes EP 0427028 A1, DE 4142816 A1, DE 3805629 C1, DE 3108861 C2 o DE 19504947 A1.

Ejemplos de revestimientos adecuados que proporcionan color y/o efectos son barnices protectores lisos o barnices de fondo como los que se describen en detalle, por ejemplo, en las solicitudes de patente EP 0089497 A1, EP 0256540 A1, EP 0260447 A1, EP 0297576 A1, WO 96/12747, EP 0523610 A1, EP 0228003 A1, EP 0397806 A1, EP 0574417 A1, EP 0531510 A1, EP 0581211 A1, EP 0708788 A1, EP 0593454 A1, DE-A-4328092 A1, EP 0299148 A1, EP 0394737 A1, EP 0590484 A1, EP 0234362 A1, EP 0234361 A1, EP 0543817 A1, WO 95/14721, EP 0521928 A1, EP 0522420 A1, EP 0522419 A1, EP 0649865 A1, EP 0536712 A1, EP 0596460 A1, EP 0596461 A1, EP 0584818 A1, EP

ES 2 286 251 T3

0669356 A1, EP 0634431 A1, EP 0678536 A1, EP 0354261 A1, EP 0424705 A1, WO 97/49745, WO 97/49747 A1, EP 0401565 A1, EP 0496205 A1, EP 0358979 A1, EP 469389 A1, DE 2446442 A1, DE 3409080 A1, DE 19547944 A1, DE 19741554 A1 o EP 0817684, columna 5, líneas 31 a 45.

5 Ejemplos de películas de barniz transparentes adecuadas son aquellas que se preparan a partir de barnices transparentes de uno o varios componentes, barnices transparentes en polvo, barnices transparentes en polvo para aplicar en suspensión, barnices transparentes endurecibles por UV o imprimaciones selladoras, como las que se conocen por las solicitudes de patente, los documentos de patente y las publicaciones DE 4204518 A1, EP 0594068 A1, EP 0594071 A1, EP 0594142 A1, EP 0604992 A1, EP 0596460 A1, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, WO 94/22969 o
10 WO 92/22615, US 5.474.811 A1, US 5.356.669 A1 o US 5.605.965 A1, DE 4222194 A1, BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990, BASF Coatings AG "Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen", enero de 2000, US 4.268.542 A1, DE 19540977 A1, DE 19518392 A1, DE 19617086 A1, DE-A-19613547, DE 19652813 A1, DE-A-19814471 A1, EP 0928800 A1, EP 0636669 A1, EP 0410242 A1, EP 0783534 A1, EP 0650978 A1, EP 0650979 A1, EP 0650985 A1, EP 0540884 A1, EP 0568967 A1, EP 0054505 A1, EP 0002866 A1, DE 19709467 A1, DE
15 4203278 A1, DE 3316593 A1, DE 3836370 A1, DE 2436186 A1, DE 2003579 B1, WO 97/46549, WO 99/14254, US 5.824.373 A, US 4.675.234 A, US 4.634.602 A, US 4.424.252 A, US 4.208.313 A, US 4.163.810 A, US 4.129.488 A, US 4.064.161 A, US 3.974.303 A, EP 0844286 A1, DE 4303570 A1, DE 3407087 A1, DE 4011045 A1, DE 4025215 A1, DE 3828098 A1, DE 4020316 A1 o DE 4122743 A1.

20 Ejemplos de hojas de barniz adecuadas se conocen de las solicitudes de patente WO 94/09983 A, EP 0361823 A1, DE 19535934 A1, DE 19517069 A1, DE 19517067 A1 o 19517068 o por las publicaciones de E. Bürkle en *Kunststoffe* **87** (1997), 320-328; *Modern Plastics International*, volumen 11, 1997, 33-34, o de G. Steinbichler y J. Giessauf en *Kunststoffe* **87** (1997), 1262-1270.

25 En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención los revestimientos antes descritos se tratan preferentemente con un plasma oxidante. El tratamiento previo sirve para limpiar y activar la superficie de los revestimientos. Ejemplos de agentes oxidantes adecuados para la generación del plasma oxidante son flúor, cloro u oxígeno, en especial oxígeno. El plasma oxidante puede contener además gases nobles y/o nitrógeno.

30 Las condiciones del tratamiento previo pueden variar ampliamente y se rigen por los requisitos de cada caso individual. En particular, la presión aplicada en el plasma puede ascender hasta 1 bar dependiendo de la composición material.

35 En el plasma de oxígeno se aplican preferentemente presiones parciales de oxígeno de 0,01 a 3, más preferentemente de 0,02 a 2,5, con especial preferencia de 0,03 a 2, con muy especial preferencia de 0,04 a 1,5 y en especial de 0,05 a 1 mbar, tensiones de 200 a 800, preferentemente de 210 a 750, con especial preferencia de 220 a 700, con muy especial preferencia de 230 a 650 y en especial de 240 a 600 V, intensidades de corriente de 0,1 a 5, preferentemente de 0,2 a 4,8, con especial preferencia de 0,3 a 4,4, con muy especial preferencia de 0,4 a 4,2 y en especial de 0,5 a 4 mA, caudales de 0,1 a 3, preferentemente de 0,2 a 2,8, con especial preferencia de 0,3 a 2,4, con muy especial preferencia de 0,4 a 2,2 y en especial de 0,5 a 2 cm³ estándar/min, y frecuencias de 0,1 a 3, preferentemente de 0,2 a 2,7, con especial preferencia 0,3 a 2,3, con muy especial preferencia de 0,4 a 2 y en especial de 0,5 a 1,5 kHz.

45 En el curso posterior del procedimiento de acuerdo con la invención se deposita sobre la superficie, preferentemente limpia y activada, de los revestimientos mediante polimerización por plasma al menos una, preferentemente una sola capa formada por al menos un polímero de plasma.

50 Para la polimerización por plasma se pueden usar los más diversos compuestos orgánicos e inorgánicos. De acuerdo con la invención resulta ventajoso usar al menos un compuesto organoelemental.

55 En el marco de la presente invención se entienden por compuestos organoelementales, en especial organometálicos, compuestos en los que al menos un elemento distinto de carbono está enlazado con restos orgánicos, tales como restos alquilo, cicloalquilo y/o arilo sustituidos o no sustituidos que también pueden contener heteroátomos.

60 Los compuestos organoelementales adecuados son compuestos organometálicos de metales de los subgrupos del sistema periódico de los elementos. Ejemplos de elementos adecuados son escandio, itrio, lantano, los lantánidos, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, cromo, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre o cinc. Los compuestos organometálicos pueden contener uno o varios átomos metálicos en la molécula. Si contienen varios átomos metálicos en la molécula, se puede tratar de un mismo metal o de al menos dos metales diferentes.

65 Otros compuestos organoelementales adecuados son los compuestos orgánicos de metales y no metales de los grupos principales del sistema periódico de los elementos. Ejemplos de metales y no metales adecuados son boro, aluminio, galio, indio, silicio, germanio, estaño o fósforo. Es especialmente adecuado el silicio.

Otros compuestos organoelementales adecuados son los compuestos orgánicos que contienen al menos uno de los metales antes mencionados de los subgrupos del sistema periódico de los elementos y al menos uno de los metales o no metales antes mencionados de los grupos principales del sistema periódico de los elementos.

ES 2 286 251 T3

De acuerdo con la invención resulta ventajoso usar compuestos orgánicos de silicio, tales como hexametildisilano o hexametildisiloxano, en especial hexametildisilano.

Los compuestos orgánicos de silicio usados preferentemente de acuerdo con la invención también pueden contener cantidades subordinadas de al menos otro de los compuestos organoelementales antes descritos.

En el marco de la presente invención se entienden por “cantidades subordinadas” aquí y en adelante cantidades que varían de forma ventajosa el perfil de propiedades de la capa de polímeros de plasma pero no determinan sus propiedades básicas.

Los compuestos organoelementales antes descritos que se han de usar de acuerdo con la invención pueden contener asimismo cantidades subordinadas de compuestos puramente orgánicos. Preferentemente se usan compuestos orgánicos polimerizables. Ejemplos de compuestos orgánicos polimerizables adecuados son olefinas y acetilenos, en especial olefinas tales como el ciclohexeno.

La polimerización por plasma de los compuestos antes descritos se puede realizar en presencia de al menos un oxidante. Ejemplos de oxidantes adecuados son los que se han descrito anteriormente.

La polimerización por plasma se puede realizar además en presencia de al menos un gas noble, en particular argón.

Desde el punto de vista metodológico la polimerización por plasma no presenta ninguna peculiaridad y se puede realizar según los procedimientos y con la ayuda de los dispositivos descritos en las patentes, solicitudes de patente y publicaciones expuestas al principio.

La polimerización por plasma dura preferentemente entre 10 minutos y 3 horas, más preferentemente entre 15 minutos y 2,5 horas, con especial preferencia entre 20 minutos y 2 horas y 15 minutos, con muy especial preferencia entre 30 minutos y 2 horas y en especial entre 40 minutos y 1,5 horas. Preferentemente se aplican unas presiones parciales del compuesto organoelemental de 0,001 a 0,2, más preferentemente de 0,002 a 0,18, con especial preferencia de 0,003 a 0,16, con muy especial preferencia de 0,004 a 0,14 y en especial de 0,005 a 0,12 mbar, unas presiones parciales de argón de 0,01 a 2, más preferentemente de 0,02 a 1,8, con especial preferencia de 0,03 a 1,6, con muy especial preferencia de 0,04 a 1,4 y en especial de 0,0 a 1 mbar, unas presiones parciales de oxígeno de 0,001 a 0,2, más preferentemente de 0,002 a 0,18, con especial preferencia de 0,003 a 0,16, con muy especial preferencia de 0,004 a 0,14 y en especial de 0,005 a 0,12 mbar, unas tensiones de 200 a 800, más preferentemente de 210 a 750, con especial preferencia de 220 a 700, con muy especial preferencia de 230 a 650 y en especial de 240 a 600 V, unas intensidades de corriente de 0,1 a 5, más preferentemente de 0,2 a 4,8, con especial preferencia de 0,3 a 4,4, con muy especial preferencia de 0,4 a 4,2 y en especial de 0,5 a 4 mA, unos caudales de 0,1 a 3, más preferentemente de 0,2 a 2,8, con especial preferencia de 0,3 a 2,4, con muy especial preferencia de 0,4 a 2,2 y en especial de 0,5 a 2 cm³ estándar/min y unas frecuencias de 0,1 a 10, más preferentemente de 0,2 a 9, con especial preferencia de 0,3 a 8, con muy especial preferencia de 0,4 a 7 y en especial de 0,5 a 6 kHz.

La capa de polímero de plasma depositada presenta preferentemente un grosor de 0,001 a 10, más preferentemente de 0,01 a 9, con especial preferencia de 0,1 a 8, con muy especial preferencia de 0,5 a 7 y en especial de 1 a 6 μm.

La composición de la capa de polímero de plasma puede ser homogénea o puede cambiar de diversas maneras en sentido vertical. Por una parte, la concentración de un componente de la capa de polímero de plasma puede disminuir o aumentar de forma continua o discontinua. Cuando se varía selectivamente la concentración de grupos funcionales, el polímero de plasma se denomina “polímero de plasma con gradiente”. Este polímero de plasma con gradiente se caracteriza porque dispone de grupos funcionales especiales en la interfase revestimiento/polímero de plasma, por ejemplo de grupos funcionales organosilícicos. De este modo se optimiza la adherencia en las superficies límite, lo que confiere una estabilidad óptima al acabado resistente al rayado. La capa de polímero de plasma también puede componerse de estratos con diferentes composiciones.

La capa de polímero de plasma de acuerdo con la invención y/o los sustratos revestidos que presentan este acabado resistente al rayado poseen una excelente calidad óptica (aspecto), de manera que también se consideran para el barnizado resistente al rayado de turismos de la clase superior de automóviles. El acabado resistente al rayado de acuerdo con la invención se adhiere de forma extraordinariamente firme a las carrocerías revestidas y no muestra daño ni desconchado bajo acción mecánica. Es estable a la intemperie y estable a agentes químicos, y tampoco se ve afectado por los excrementos de aves. Los automóviles con acabado resistente al rayado de acuerdo con la invención presentan, por lo tanto, un tiempo de servicio especialmente largo y un rendimiento especialmente elevado.

Ejemplo

Preparación de un acabado resistente al rayado de acuerdo con la invención mediante polimerización por plasma

En un reactor de plasma que comprendía una campana de vidrio evacuable con electrodos internos, sistemas de dosificación de gases y una estación de bombeo de alto vacío se colocó sobre un electrodo conectado a tierra una chapa para carrocerías revestida de manera habitual y conocida con una película de barniz electroforética depositada catódicamente por inmersión, un sellador, una película de barniz de fondo metálica y una película de barniz transparente.

ES 2 286 251 T3

La superficie barnizada de la chapa para carrocerías se trató previamente durante 5 minutos con un plasma de oxígeno a una presión parcial de oxígeno de 0,3 mbar, una tensión de 400 V, una intensidad de corriente de 2 mA, un caudal de 1,5 cm³ estándar/min y una frecuencia de 1 kHz.

- 5 El polímero de plasma se depositó durante una hora a una presión parcial de argón de 0,2 mbar, una presión parcial de oxígeno de 0,05 mbar y una presión parcial de hexametildisilano de 0,05 mbar, una tensión de 400 V, una intensidad de corriente de 1 mA, un caudal de 1,5 cm³ estándar/min y una frecuencia de 4 kHz.

10 La capa de polímero de plasma presentaba un grosor de 3 μm. Se adhería firmemente a la película de barniz. No se observó deslaminación tras someterla a una atmósfera húmeda saturada constante. La capa de polímero de plasma era muy resistente al rayado y no se pudo dañar en las condiciones habituales y conocidas del ensayo del cepillo (véase P. Betz y A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), páginas 27-37, en particular la Fig. 2, página 28; peso aplicado: 2.000 g en lugar de 280 g). Por lo tanto era excelentemente adecuada como acabado resistente al rayado. El acabado resistente al rayado y la película de barniz dan en conjunto una buena impresión óptica global.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Uso de la polimerización por plasma y de los polímeros obtenidos por plasma para el acabado resistente al rayado de sustratos metálicos revestidos, comprendiendo el revestimiento sobre el sustrato al menos una hoja de barniz y/o al menos una película de barniz.

10 2. Procedimiento para la preparación de un acabado resistente al rayado sobre un sustrato metálico revestido mediante la aplicación de al menos una capa resistente al rayado sobre el sustrato revestido, **caracterizado** porque la capa resistente al rayado se deposita mediante polimerización por plasma y en el que el revestimiento sobre el sustrato comprende al menos una hoja de barniz y/o al menos una película de barniz.

15 3. Sustrato metálico revestido con acabado resistente al rayado con al menos una capa compuesta por un polímero de plasma preparado mediante polimerización por plasma como capa superior, comprendiendo el revestimiento sobre el sustrato al menos una hoja de barniz y/o al menos una película de barniz.

20 4. Uso según la reivindicación 1, procedimiento según la reivindicación 2 y sustrato según la reivindicación 3, **caracterizados** porque el revestimiento sobre el sustrato sirve como protección contra la corrosión, para la absorción y disipación de energía mecánica, como película de barniz transparente y/o para proporcionar color y/o efectos.

25 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 ó 4, procedimiento según una de las reivindicaciones 2 ó 4 y sustrato según una de las reivindicaciones 3 ó 4, **caracterizados** porque el revestimiento sobre el sustrato se trata previamente con un plasma oxidante.

30 6. Uso, procedimiento y sustrato según la reivindicación 5, **caracterizados** porque como plasma oxidante se usa un plasma de oxígeno.

35 7. Uso según una de las reivindicaciones 1 ó 4 a 6, procedimiento según una de las reivindicaciones 2 ó 4 a 6 y sustrato según una de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizados** porque para la polimerización por plasma se usa al menos un compuesto organoelemental.

40 8. Uso, procedimiento y sustrato según la reivindicación 7, **caracterizados** porque como compuesto organoelemental se usa al menos un compuesto organoelemental de los metales de los subgrupos del sistema periódico de los elementos, al menos un compuesto orgánico de los metales y no metales de los grupos principales del sistema periódico de los elementos y/o al menos un compuesto orgánico que contiene al menos un metal de los subgrupos y al menos un metal o no metal de los grupos principales del sistema periódico de los elementos.

45 9. Uso, procedimiento y sustrato según la reivindicación 8, **caracterizados** porque como compuesto organoelemental se usa al menos un compuesto de silicio.

50 10. Uso, procedimiento y sustrato según la reivindicación 9, **caracterizados** porque como compuesto de silicio se usa hexametildisilano.

55 11. Uso según una de las reivindicaciones 1 ó 4 a 10, procedimiento según una de las reivindicaciones 2 ó 4 a 10 y sustrato según una de las reivindicaciones 3 a 10, **caracterizados** porque la polimerización por plasma se realiza en presencia de un agente oxidante y/o de un gas noble.

60 12. Uso, procedimiento y sustrato según la reivindicación 11, **caracterizados** porque como agente oxidante se usa oxígeno y como gas noble, argón.

50

55

60

65