



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 261**

51 Int. Cl.:
C23C 14/34 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05730221 .8**
96 Fecha de presentación : **23.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1736566**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.12.2006**

54 Título: **Procedimiento de aplicación de recubrimientos con acabado cerámico o metálico.**

30 Prioridad: **26.03.2004 ES 200400753**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.10.2010

73 Titular/es: **SIDA S.A.**
c/ Farell, 9-11
08014 Barcelona, ES

72 Inventor/es: **Benelmekki Erretby, María y**
Riera Giner, Montse

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 347 261 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de aplicación de recubrimientos con acabado cerámico o metálico.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de los recubrimientos. En particular, se refiere a un procedimiento para aplicar recubrimientos con acabado metálico o cerámico sobre artículos termoplásticos, metálicos, y aleaciones metálicas de modo que estos presenten una capa decorativa y protectora. Dichos recubrimientos pueden ser de un material metálico, tal como un metal o una aleación, o cerámico. El procedimiento de recubrimiento comprende la aplicación de una capa polimérica (a partir de dispersiones poliméricas acuosas o en disolventes orgánicos), el curado de la misma y un posterior recubrimiento metálico o cerámico monocapa por las técnicas de deposición física en fase de vapor (PVD). De este modo, se obtiene una capa decorativa, brillante o mate según se desee, sobre dichos artículos, así como una mejora de las propiedades superficiales de los mismos, tanto frente a la corrosión química (oxidación, ...) como a las agresiones mecánicas (rayados mecánicos ...). Además, en el caso particular de un procedimiento de cromado se asegura en todo momento que no exista cromo hexavalente o cromo trivalente ni en el proceso de recubrimiento ni en el producto final. Igualmente, el empleo de dispersiones poliméricas acuosas presenta la ventaja de ser un producto totalmente limpio y medioambiental.

20 **Antecedentes de la invención**

Actualmente, los recubrimientos mediante baños electrolíticos presentan muchos inconvenientes a nivel técnico y medioambiental. Los sistemas de control exigidos por los procesos de baños electrolíticos son muy estrictos y los procesos son muy complejos y más con sustratos no conductores.

En el caso del cromado, los recubrimientos de cromo por baños electrolíticos se utilizan como capas protectoras contra la corrosión y como acabado decorativo. En general, estos recubrimientos se realizan en baños químicos formulados con cromo hexavalente, compuesto catalogado como carcinógeno.

Recientemente, la industria ha iniciado una evolución hacia el cromo trivalente como alternativa aceptable desde el punto de vista de protección medioambiental. Actualmente, esta alternativa presenta varias limitaciones tales como a) baja resistencia a la corrosión del recubrimiento, b) acabados de baja calidad, c) formación de cromo hexavalente durante el proceso por oxidación anódica.

Por otra parte, en los métodos convencionales de recubrimientos por baños electrolíticos, los plásticos no son conductores por lo que requieren ser sometidos a procesos complejos de pre-tratamiento para poder recibir los recubrimientos técnicos que les confieren las propiedades. Esta preparación es compleja y contempla el uso de productos de alta toxicidad y difícil control.

Para la obtención de un artículo con acabado de cromo electrolítico, deben aplicarse distintas capas para la obtención del color y la resistencia a la corrosión deseados. A modo ilustrativo, para que la deposición de cromo sea correcta y se obtenga el color y brillo deseado, se deben aplicar previamente sobre el artículo (tanto termoplástico como metálico o de aleación metálica) capas sucesivas de níquel semi-brillante y níquel brillante. Además, dependiendo de los artículos a tratar, se debe aplicar una capa promotora de adherencia de cobre. La introducción de las capas metálicas intermedias aumenta las posibilidades de la corrosión de la pieza con el mínimo defecto de la capa final de cromo.

Por otra parte, la utilización de dichos baños requiere el empleo de equipos especiales ya que tales baños son muy delicados y requieren un equipo de control separado para cada cuba puesto que cada baño tiene unas características diferentes de temperatura, filtrado, agitación y amperaje.

Recientemente se han introducido mejoras en el proceso de cromado trivalente, tales como: color, aspecto, control de proceso, etc., aunque no se ha conseguido obtener un depósito con las mismas características superficiales que presenta el proceso de cromado a partir de cromo hexavalente.

La electrodeposición con cromo trivalente tiene el problema de una baja estabilidad de los baños, debido a la formación de cromo hexavalente por oxidación anódica. En este sentido se han propuesto baños de cromo trivalente como el descrito en la patente americana US 5,560,815 en el que se utiliza un electrodo adaptado consiguiendo reducir considerablemente la formación de cromo hexavalente. Aún así no se ha conseguido eliminar completamente este compuesto.

Otra forma de aportar un acabado de aspecto metálico decorativo y protector contra la corrosión a dichos artículos, comprende la aplicación de un recubrimiento por métodos de depósito en fase vapor (PVD) con previa aplicación de recubrimientos electrolíticos que ejercen la función de enmascarar los defectos de la superficie de sustrato. En las siguientes patentes se describe la aplicación de un recubrimientos por un método de fase vapor a artículos previamente recubiertos mediante electro-deposición: US 5814415; US 5667904; US 5626972; US 5948548; US 6221231; US 6106958; US 6245435; US 5759677; EP928343.

Otra forma de aportar un acabado metálico (cromo) (US 2002/0170460), es la utilización de una capa orgánica para alisar la superficie de la capa sobre la que luego se aplica una multicapa de Cr-Ni para mejorar la adherencia y, posteriormente, la capa final de cromo. La aplicación de ambas capas, la de Cr-Ni y la de cromo, se realiza por PVD. Finalmente, se aplica una capa orgánica para proteger la multicapa PVD.

En dicho proceso se elimina la utilización de cromo electrolítico, pero requiere la aplicación dos capas orgánicas, una para alisar la superficie del artículo y otra para proteger la multicapa Cr-Ni/Cr contra la corrosión debida a la presencia del Ni. La utilización de recubrimientos metálicos multicapa introduciendo el Ni, aumenta la susceptibilidad a la corrosión de los artículos y complica el proceso de recubrimiento de los diferentes artículos y se excluye el PVD por arco como técnica de recubrimiento debido a las características magnéticas del níquel.

Por otro lado existe la posibilidad de utilización de una capa polimérica en sustitución de las capas metálicas electrolíticas y la deposición del posterior recubrimiento de cromo por PVD. En la solicitud de patente europea EP 0351533 A1 se describe un método en el que un sustrato dieléctrico tal como un sustrato cerámico con una película de poliimida sobre el mismo recubierto con una capa de cromo y una capa de cobre, y opcionalmente con una capa de cromo adicional. Además, en la patente US 5.006.212 se describe un método en el que un sustrato cerámico está recubierto con una capa gruesa de polímero orgánico que está a su vez recubierta con una fina capa de dióxido de silicio sobre la cual se deposita una capa gruesa de cromo. Es el caso del recubrimiento descrito en la patente americana US 6,652,988 B2 (2003), que hace referencia a un artículo con un recubrimiento con apariencia decorativa, resistente a la fricción, al desgaste y a la corrosión, compuesto por una capa polimérica producto de la reacción de una resina epoxi/uretano y poliamida o bien una resina epoxi/uretano en disolventes orgánicos, y un recubrimiento decorativo formado por al menos una capa obtenida por deposición en fase vapor. Dicha capa está compuesta por una capa de cromo, un compuesto de cromo, un compuesto de un metal refractario, o un compuesto de una aleación metálica refractaria.

Dicho recubrimiento evita la necesidad de aplicación de capas electrolíticas, pero requiere el empleo de resinas de uretano que contienen isocianatos, compuestos que, por su peligrosidad, presentan riesgos para la salud ya que durante la aplicación de dichas resinas puede haber peligro de inhalación de las gotas de isocianato que no han reaccionado. Además, de este serio inconveniente, dicho procedimiento se encuentra limitado por el tipo de sustratos a recubrir, ya que la temperatura de curado de dichas resinas a base de epoxi/uretano son relativamente elevadas, impidiendo su uso sobre ciertos artículos elaborados en materiales de bajo punto de fusión, particularmente artículos termoplásticos.

Por tanto, si bien se conocen en el estado de la técnica diversos procedimientos para aplicar recubrimientos decorativos y protectores sobre artículos termoplásticos, metálicos o de aleación metálica, sigue existiendo la necesidad de desarrollar procedimientos alternativos que, además de permitir la obtención de un recubrimiento con acabado metálico o cerámico resistente a la corrosión química y mecánica, aseguren la ausencia en el proceso y en el artículo recubierto de compuestos peligrosos para la salud tales como los isocianatos o, en el caso de recubrimientos de cromo, cromo hexavalente o trivalente, y que, además, permitan trabajar con una gama más amplia de sustratos sin límites de temperatura.

Con el procedimiento de recubrimiento de la presente invención se consiguen recubrimientos con acabado metálico o cerámico evitando la formación de isocianatos y permitiendo, además, recubrir artículos elaborados en materiales de bajo punto de fusión. Además, en el caso de emplear resinas fotosensibles, el curado por UV, al ser instantáneo, permite procesos más cortos y, por tanto, más económicos a nivel industrial, evitando los posibles ataques químicos de los sustratos delicados.

Igualmente, en el caso particular de recubrimientos con acabado de cromo electrolítico, se parte de cromo metálico y se deposita cromo metálico por lo que en ningún momento del proceso se forma cromo hexavalente o cromo trivalente.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención, por tanto, es proporcionar un procedimiento para aplicar un recubrimiento con acabado metálico o cerámico sobre la totalidad o una parte de artículos termoplásticos, metálicos o de aleaciones metálicas. Dicho recubrimiento confiere a dichos artículos una apariencia metálica o cerámica, según se desee, así como resistencia frente a la corrosión química y a las agresiones externas debidas a cambios climáticos y a las fricciones mecánicas causadas por el uso diario. Además, dicho recubrimiento reduce los riesgos de corrosión debido a la ausencia de las capas previas del níquel y garantiza la ausencia, tanto en el recubrimiento como en el proceso de obtención de dicho recubrimiento, de isocianatos y de cromo hexavalente y trivalente, dado el caso. Por último, dicho recubrimiento puede ser aplicado sobre una amplia gama de artículos termoplásticos, metálicos o de aleaciones metálicas.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para aplicar un recubrimiento con acabado metálico o cerámico sobre la totalidad o parte de la superficie de un artículo termoplástico, metálico o de aleación metálica, que comprende las etapas de:

- (a) preparación del artículo termoplástico, metálico, o de aleación metálica;

ES 2 347 261 T3

(b) aplicación sobre dicho artículo de una capa polimérica basada en dispersiones acuosas de resinas sin componentes orgánicos volátiles o en dispersiones en disolventes orgánicos de resinas sin uretano;

(c) curado de dicha capa polimérica, y

(d) depósito de una monocapa de un material metálico o cerámico sobre el artículo recubierto con la capa polimérica curada;

en el que el curado de dicha capa polimérica de la etapa (c) se realiza a una temperatura de entre 30 y 80°C en el caso de capas poliméricas térmicas, o mediante radiación ultravioleta en el caso de capas poliméricas fotosensibles.

En el contexto de la invención, el término “recubrimiento con acabado metálico o cerámico” se refiere a un recubrimiento sobre un artículo u objeto cuya superficie presenta una apariencia metálica o cerámica atractiva y estética, ya sea brillante o mate, que se conserva a lo largo del tiempo de uso.

Asimismo, en el contexto de la invención, el término “artículo termoplástico” se refiere a un artículo elaborado en un material polimérico termoplástico cuya temperatura máxima de trabajo, a partir de la cual se rebasa la deformación admisible, se encuentra entre 50 y 150°C. Así, por ejemplo, las temperaturas máximas de trabajo de algunos de los artículos termoplásticos empleados en la invención son las siguientes:

- Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) = 85-100°C

- Policarbonato (PC) = 130-140°C

- Polipropileno (PP) = 90-120°C

- Poliamida (PA) = 80-140°C

- Cloruro de polivinilo (PVC) = 50-75°C

- Copolímeros tipos ABS-PC = 105-120°C.

Estas temperaturas son aproximadas ya que dependen del método de obtención del plástico correspondiente.

En una realización particular del procedimiento de la invención, el material metálico es un metal o una aleación metálica, preferiblemente cromo, rutenio, aleación de plata y rodio o aleación de paladio y níquel.

En otra realización particular, el material cerámico es un nitruro o un carbonitruro, preferiblemente nitruro de cromo o carbonitruro de zirconio.

Igualmente, en el contexto de la invención, el término “capa polimérica” se refiere a una capa de resina con un elevado poder de relleno y de nivelación de las superficies rugosas, así como con un comportamiento estable a baja presión. Dicha capa ejerce de capa de imprimación mejorando la adherencia de la capa metálica, así como la función de nivelación tapando los defectos de pulido del sustrato, obteniéndose un aspecto final del artículo con brillo especular.

Más en particular, dicha capa es una capa polimérica basada en dispersiones acuosas de resinas sin componentes orgánicos volátiles (Zero VOC's) o bien basada en dispersiones en disolventes orgánicos de resinas sin uretano. Ambos tipos de capas poliméricas pueden ser curables a una temperatura que puede variar de 30°C hasta los 80°C, o mediante radiación ultravioleta durante un tiempo entre 1 segundo y 10 min, dependiendo del sustrato utilizado tal como se ha descrito previamente.

La capa polimérica actúa como capa de nivelación, tapando los defectos de pulido del sustrato, siendo su espesor el espesor mínimo necesario para realizar dicha función de nivelación. Asimismo, la capa polimérica ejerce como promotora de la adherencia de la capa metálica y evita posibles procesos de desgasificación del sustrato en las condiciones de vacío.

En una realización particular del procedimiento de la invención, el espesor de la capa polimérica que se aplica sobre la totalidad o parte de la superficie del artículo termoplástico, metálico o de aleación metálica está comprendido entre 1 y 20 μm , preferiblemente entre 5 y 15 μm .

En una realización preferida del procedimiento de la invención, el curado de la etapa (c) se realiza mediante secado a temperatura ambiente durante un periodo comprendido entre 8 y 24 h.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el curado de la etapa (c) se realiza mediante secado a temperatura ambiente durante un tiempo inferior a 15 min, y posterior calentamiento en horno a una temperatura de 50-70°C durante 20-95 min.

En otra realización preferida del procedimiento de invención, el curado de la etapa (c) se realiza mediante radiación ultravioleta durante un tiempo inferior a 10 min.

En una realización particular del procedimiento de la invención, la etapa (d) de depósito de una monocapa de un material metálico o cerámico sobre el artículo previamente recubierto con la capa polimérica curada comprende las siguientes etapas:

- (i) exposición al vacío del artículo recubierto con la capa polimérica curada; y
- (ii) depósito de una monocapa de material metálico o cerámico, mediante una técnica de deposición en fase de vapor sobre dicho artículo recubierto con la capa polimérica curada y expuesto al vacío.

En el sentido utilizado en esta descripción, el término “técnica de deposición en fase de vapor” se refiere a cualquier técnica de deposición en fase de vapor conocida, tal como una técnica de deposición física en fase de vapor (PVD). Las técnicas están basadas en la formación de un vapor del material a depositar, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato formando una capa delgada. Generalmente, el proceso debe realizarse en vacío o en atmósfera controlada con objeto de evitar la interacción del vapor con la atmósfera del aire. En las técnicas de PVD se parte de un material sólido que se convierte en vapor mediante evaporación térmica o evaporación por arco catódico, o mediante bombardeo iónico (*sputtering*). El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada.

Más concretamente, la técnica de PVD por arco catódico consiste en evaporar el material a depositar creando un arco eléctrico en la superficie del blanco (el material a evaporar). El material se “evapora” en forma de iones que se depositan sobre el sustrato. Asimismo, la técnica de PVD por *sputtering* (bombardeo iónico) consiste en bombardear la superficie del blanco (el material a depositar) con iones de Argón, arrancando los átomos que chocan con los iones de Ar y los electrones formando un plasma que se deposita sobre el sustrato a recubrir.

En una realización particular de la presente invención, dicha técnica de deposición en fase de vapor es una técnica de deposición física en fase de vapor (PVD), preferiblemente PVD por arco catódico o PVD por *sputtering* a una temperatura inferior a la temperatura máxima de trabajo del sustrato.

El curado de la capa polimérica a temperaturas entre 30°C y 80°C o mediante radiación ultravioleta, dependiendo del sustrato utilizado, permite recubrir una gama más amplia de sustratos sin límites de temperatura. Dicho curado supone, además, otras grandes ventajas adicionales:

- El curado permite la desgasificación completa de la capa polimérica y del sustrato lo que permite tener un vacío de trabajo muy estable dentro de la cámara de recubrimiento PVD, una muy buena adherencia de la capa PVD, y una excelente resistencia a la humedad.
- Al ser piezas curadas, el recubrimiento PVD se puede realizar a temperatura ambiente sin necesidad de precalentamiento de las piezas, lo que permite procesos más cortos y, por tanto, un menor coste de los artículos finales.
- El curado mediante radiación ultravioleta, al ser un proceso efectuado durante un tiempo de 1 segundo a 10 min, permite procesos muy cortos y muy rápidos lo que se refleja en procesos industriales muy económicos. Por otra parte, el curado por UV, al ser un proceso muy rápido permite tratar muestras muy delicadas evitando el posible ataque de las piezas con el propio producto.
- Las dispersiones poliméricas acuosas empleadas en la preparación de la capa polimérica intermedia, presentan la ventaja de ser productos totalmente limpios y respetuosos con el medioambiente.

En otra realización particular del procedimiento de la presente invención, la etapa (a) de preparación del artículo comprende las siguientes etapas:

- (i) limpieza del artículo; y
- (ii) secado del artículo limpio.

Más en particular, la limpieza se realiza mediante disolventes orgánicos para eliminar óxidos y partículas de la superficie con el mínimo ataque, preferiblemente en baños de etanol en una lavadora de ultrasonidos durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 20 min.

Brevemente, los artículos a recubrir se someten a un proceso de limpieza mediante disolventes orgánicos, tal como se ha descrito previamente. Seguidamente se aplica sobre dichos artículos la capa polimérica mediante un proceso de deposición convencional tal como inmersión, pulverización con pistola con sistemas automáticos de aire, pulverización sin aire (*airless*), electro-revestimiento, pincelado, etc. Una vez aplicada la capa polimérica, en el caso de una capa polimérica de curado térmico, se procede a la evaporación del diluyente y al curado de la resina a la temperatura apropiada, entre 30 y 80°C. En el caso de una capa polimérica fotosensible, se procede a su curado mediante radiación

ultravioleta. A continuación, los artículos recubiertos con la capa polimérica curada se someten a vacío y se deposita sobre ellos una capa nanométrica del material metálico o cerámico deseado mediante una técnica de deposición en fase de vapor, tal como se ha descrito previamente.

En una realización particular del procedimiento de la invención, la monocapa de material metálico o cerámico obtenida tras la etapa (d) tiene un espesor comprendido entre 10 y 600 nm, preferiblemente entre 10 y 300 nm.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, la monocapa de rutenio obtenida tras la etapa (d) tiene un espesor comprendido entre 20 y 500 nm, preferiblemente entre 20 y 200 nm.

Por último, en otra realización particular del procedimiento de la invención, el recubrimiento con acabado de cromo electrolítico obtenido no contiene cromo hexavalente ni cromo trivalente.

Dicha capa metálica de cromo, al igual que las capas de rutenio, de plata-rodio o de carbonitruro de zirconio, por ejemplo, aporta el aspecto decorativo al artículo, así como resistencia a la corrosión química y a las agresiones mecánicas.

En general, el recubrimiento a base de un metal o una aleación metálica aplicado sobre los artículos mencionados es un recubrimiento que permite aportar a dichos artículos apariencia metálica con brillo especular.

Ejemplo 1

Procedimiento de recubrimiento de un artículo de ABS con una capa polimérica y una monocapa de cromo

En primer lugar, las piezas de ABS se someten a una limpieza de baños de un disolvente orgánico no clorado tal como el etanol en lavadoras de ultrasonidos.

Seguidamente, sobre dichas piezas de ABS previamente tratadas se aplica una capa polimérica mediante pulverización con pistola de aire comprimido. A continuación, se procede al curado de la resina en un horno a una temperatura comprendida entre 50 y 70°C durante 20-120 min.

Seguidamente, se deposita una monocapa de cromo sobre la superficie de las piezas recubiertas con la capa polimérica curada mediante la técnica de deposición en fase de vapor (PVD) por arco catódico. Para ello, las piezas se someten a un vacío previo de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa ($2,5 \times 10^{-5}$ mbar). A continuación se deposita la capa evaporando el material catódico constituido por cromo. La presión de trabajo es de unos $2,3 \times 10^{-1}$ Pa ($2,3 \times 10^{-3}$ mbar); el voltaje aplicado a los blancos durante el proceso de deposición es de 60 A; la velocidad de giro del sustrato se mantiene constante durante el proceso de recubrimiento, siendo el tiempo de depósito inferior a 5 min. De este modo, se obtiene un recubrimiento de Cr sobre las piezas de ABS previamente recubiertas con la resina termoendurecida con un espesor de 10 y 300 nm.

Para demostrar la excelente adherencia del recubrimiento así obtenido, así como la excelente protección frente a la corrosión química de los artículos recubiertos según el procedimiento descrito previamente, se han realizado ensayos según la guía estándar D6577-00a para ensayos de recubrimientos industriales protectores. Los ensayos a destacar en el presente ejemplo son los siguientes:

A) Ensayo de adherencia según el estándar ASTM D3359-02 referente a la medida de la adherencia mediante cinta adhesiva.

Dicha prueba consiste en la aplicación de una cinta adhesiva sobre la superficie de la pieza, con inspección microscópica posterior de la zona de la pieza sometida al ensayo. La capa aparece inalterada conservando una superficie lisa y brillante.

B) Ensayo de resistencia a la cámara salina (ASTM B-117).

Tras someter las piezas recubiertas a una atmósfera salina al 5% de cloruro sódico a una temperatura de 35°C, se someten a un examen visual y, posteriormente, a la prueba de adherencia. La capa aparece inalterada.

C) Ensayo de resistencia a la humedad (ASTM D2247).

En esta prueba, las piezas recubiertas se han sumergido en agua a 38°C. No se ha afectado ni la capa de cromo ni la capa polimérica.

Ejemplo 2

Procedimiento de recubrimiento de un artículo de ABS con una capa polimérica y una monocapa de rutenio

En primer lugar, las piezas de ABS se someten a una limpieza de baños de un disolvente orgánico no clorado tal como el etanol en lavadoras de ultrasonidos.

Seguidamente, sobre dichas piezas de ABS previamente tratadas se aplica una capa polimérica mediante pulverización con pistola de aire comprimido. A continuación, se procede al curado de la resina en un horno a una temperatura comprendida entre 50 y 70°C durante 20-120 min.

Seguidamente, se deposita una monocapa de rutenio sobre la superficie de las piezas recubiertas con la capa polimérica curada mediante la técnica de deposición en fase de vapor (PVD) por sputtering. Para ello, las piezas se someten a un vacío previo de $2,5 \times 10^{-3}$ Pa ($2,5 \times 10^{-5}$ mbar). A continuación se deposita la capa arrancando el material del blanco de Rutenio. La presión de trabajo es de unos 7×10^{-1} Pa (7×10^{-3} mbar). El voltaje Bias aplicado durante el proceso de deposición es de 100 V; la velocidad de giro del sustrato se mantiene constante durante el proceso de recubrimiento, siendo el tiempo de depósito inferior a 5 min. El potencial del sputtering es de 0,8 KW. De este modo, se obtiene un recubrimiento de rutenio sobre las piezas de ABS previamente recubiertas con la resina termoendurecida con un espesor de entre 20 y 200 nm.

Para demostrar la excelente adherencia del recubrimiento así obtenido, así como la excelente protección frente a la corrosión química de los artículos recubiertos según el procedimiento descrito previamente, se han realizado ensayos según la guía estándar D6577-00a para ensayos de recubrimientos industriales protectores. Los ensayos a destacar en el presente ejemplo son los siguientes:

A) Ensayo de adherencia según el estándar ASTM D3359-02 referente a la medida de la adherencia mediante cinta adhesiva.

Dicha prueba consiste en la aplicación de una cinta adhesiva sobre la superficie de la pieza, con inspección microscópica posterior de la zona de la pieza sometida al ensayo. La capa aparece inalterada conservando una superficie lisa y brillante.

B) Ensayo de resistencia a la cámara salina (ASTM B-117).

Tras someter las piezas recubiertas a una atmósfera salina al 5% de cloruro sódico a una temperatura de 35°C, se someten a un examen visual y, posteriormente, a la prueba de adherencia. La capa aparece inalterada.

C) Ensayo de resistencia a la humedad (ASTM D2247).

En esta prueba, las piezas recubiertas se han sumergido en agua a 38°C. No se ha afectado ni la capa de rutenio ni la capa polimérica.

D) Ensayo de ciclado térmico:

La prueba consiste en exponer la pieza recubierta al aire caliente hasta 80°C durante 30 min y enfriarla después hasta la temperatura ambiente. A continuación, se enfría la pieza con aire hasta -30°C durante 30 min elevando después la temperatura a la temperatura ambiente. No se ha afectado ni la capa de rutenio, ni la capa polimérica, ni la adherencia de ambas capas al sustrato de ABS.

A pesar de que se ha hecho referencia a una realización concreta de la invención, es evidente para un experto en la materia que el procedimiento descrito es susceptible de numerosas variaciones y modificaciones, y que todos los detalles mencionados pueden ser substituidos por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para aplicar un recubrimiento con acabado metálico o cerámico sobre la totalidad o parte de la superficie de un artículo termoplástico, metálico o de aleación metálica, que comprende las etapas de:

- (a) preparación del artículo termoplástico, metálico, o de aleación metálica;
- 10 (b) aplicación sobre dicho artículo de una capa polimérica basada en dispersiones acuosas de resinas sin componentes orgánicos volátiles o en dispersiones en disolventes orgánicos de resinas sin uretano;
- (c) curado de dicha capa polimérica, y
- 15 (d) depósito de una monocapa de un material metálico o cerámico sobre el artículo recubierto con la capa polimérica curada;

caracterizado porque el curado de dicha capa polimérica de la etapa (c) se realiza a una temperatura de entre 30 y 80°C en el caso de capas poliméricas térmicas, o mediante radiación ultravioleta en el caso de capas poliméricas fotosensibles.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material metálico es un metal o una aleación metálica, preferiblemente cromo, rutenio, aleación de plata y rodio o aleación de paladio y níquel.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material cerámico es un nitruro o un carbonitrato, preferiblemente nitrato de cromo o carbonitrato de zirconio.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el curado de la etapa (c) se realiza mediante secado a temperatura ambiente durante un período comprendido entre 8 y 24 horas.

30 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el curado de la etapa (c) se realiza mediante secado a temperatura ambiente durante un tiempo inferior a 15 min, y posterior calentamiento en horno a una temperatura de 50-70°C durante 20-95 min.

35 6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el curado de la etapa (c) se realiza mediante radiación ultravioleta durante un tiempo inferior a 10 min.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la etapa (d) comprende las siguientes etapas:

- (i) exposición al vacío del artículo recubierto con la capa polimérica curada; y
- 40 (ii) depósito de una monocapa de material metálico o cerámico mediante una técnica de deposición en fase de vapor sobre dicho artículo recubierto con la capa polimérica curada y expuesto al vacío.

45 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la técnica de deposición en fase de vapor es la técnica de deposición física en fase de vapor (PVD), preferiblemente PVD por arco catódico o PVD por bombardeo iónico.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la etapa (a) de preparación del artículo comprende las siguientes etapas:

- 50 (i) limpieza del artículo; y
- (ii) secado del artículo limpio.

55 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la limpieza se realiza mediante baños de etanol en una lavadora de ultrasonidos durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 20 minutos.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la monocapa de material metálico o cerámico obtenida tras la etapa (d) tiene un espesor comprendido entre 10 y 600 nm, preferiblemente entre 10 y 300 nm.

60 12. Procedimiento según la reivindicación 11 **caracterizado** porque la monocapa metálica obtenida tras la etapa (d) es una capa de rutenio que tiene un espesor comprendido entre 20 y 500 nm, preferiblemente entre 20 y 200 nm.

65 13. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la monocapa metálica obtenida después de la etapa (d) es una capa de cromo que tiene un acabado de cromo electrolítico y no contiene cromo hexavalente ni cromo trivalente.