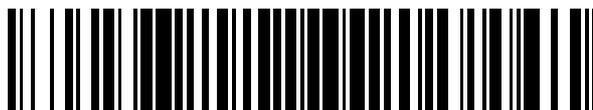


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 992**

51 Int. Cl.:

**B05D 3/06** (2006.01)

**B05D 3/02** (2006.01)

**B05D 3/14** (2006.01)

**B05D 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2009 E 09736929 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2346616**

54 Título: **Revestimiento por láser de un polvo termoplástico sobre plásticos**

30 Prioridad:

**15.10.2008 EP 08166722**

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

**26.09.2013**

73 Titular/es:

**VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNOLOGISCH  
ONDERZOEK (VITO) (100.0%)**

**Boeretang 200  
2400 Mol, BE**

72 Inventor/es:

**VERHEYDE, BERT;  
ROMBOUTS, MARLEEN;  
VANHULSEL, ANNICK;  
REGO, ROBBY y  
MOTMANS, FILIP**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 423 992 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**

Revestimiento por láser de un polvo termoplástico sobre plásticos

La presente invención se refiere a procedimientos de aplicación de un recubrimiento sobre la superficie de un material polimérico mediante revestimiento por láser de un polvo termoplástico sobre dicha superficie. En particular, cuando dicho material plástico y dicho polvo termoplástico son incompatibles entre sí.

El revestimiento por láser es una técnica bien conocida para la aplicación de recubrimientos a base de metal sobre sustratos metálicos. Se usa como una técnica de reparación y/o para aumentar la resistencia a la corrosión y al desgaste del componente. El procedimiento también se puede usar para aplicar recubrimientos poliméricos, como se sabe, por ejemplo, por la solicitud de patente WO 2007/009197. En resumen, se puede aplicar un recubrimiento de un material termoplástico sobre un sustrato calentando el sustrato, en particular, mediante radiación láser (por ejemplo, barrido con un haz de láser sobre el sustrato) y, simultáneamente, el suministro de un polvo de dicho material termoplástico sobre el sustrato calentado. A medida que el polvo absorbe parte de la energía láser, el polvo termoplástico aplicado se va fundiendo, formándose, de ese modo, un recubrimiento. Ese recubrimiento se puede densificar calentando aún más el recubrimiento, en particular, mediante la exposición del recubrimiento (superficie recubierta) a radiación láser (por ejemplo, mediante el barrido con el haz de láser una segunda vez sobre el sustrato recubierto).

Sin embargo, en caso de que el sustrato y el polvo estén fabricados con plásticos incompatibles, el recubrimiento aplicado mostrará una adherencia débil al sustrato. Dichos recubrimientos no se recomiendan en aplicaciones prácticas.

Para garantizar una buena adhesión, los materiales del sustrato y del recubrimiento se deben enredar en la superficie de contacto, de modo que las cadenas poliméricas de los diferentes materiales se entrelacen entre sí en la superficie de contacto. Sin embargo, existen materiales plásticos que no se enredarán o lo harán de manera insuficiente durante el revestimiento, produciendo una adhesión nula o muy baja. Dichos materiales se conocen como materiales plásticos incompatibles o plásticos incompatibles.

La expresión "plásticos incompatibles" se refiere a los plásticos que no muestran ninguna afinidad de unión química ni física y/o enredamiento entre sí. Los plásticos incompatibles pueden ser plásticos diferentes (plásticos que tienen diferentes estructuras químicas). Sin embargo, no todos los plásticos diferentes son necesariamente incompatibles. La incompatibilidad es probable entre los polímeros con grandes diferencias en los puntos de fusión o las temperaturas de transición vítrea, o entre polímeros amorfos y semicristalinos.

Por consiguiente, existe la necesidad en la técnica de un procedimiento mejorado de revestimiento por láser que permita o aumente la adherencia o la unión de un recubrimiento termoplástico sobre un material de sustrato polimérico, que supere los inconvenientes de la técnica anterior. En particular, es un objetivo de la invención proporcionar dichos procedimientos, en los que dicho sustrato polimérico y recubrimiento termoplástico sean materiales originalmente incompatibles entre sí para su unión y/o entrelazamiento y que, sin embargo, produzcan una buena adhesión y/o unión.

Un objetivo de la invención consiste en proporcionar procedimientos de revestimiento por láser, en los que el poder de adhesión sea superior a los resultados obtenidos en la técnica.

Los objetivos de la invención se consiguen proporcionando procedimientos de aplicación de un recubrimiento de un material termoplástico sobre un sustrato fabricado con un material polimérico según lo establecido en las reivindicaciones adjuntas.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de aplicación de un recubrimiento de un material termoplástico sobre un sustrato fabricado con un material polimérico, en el que dicho material termoplástico y dicho material polimérico son incompatibles, que comprende las siguientes etapas. En primer lugar, exponer el sustrato a una primera descarga de plasma o a la corriente de gas reactivo resultante de la misma para obtener un sustrato tratado con el plasma. El sustrato se expone al menos en una superficie del mismo, constituyendo dicha superficie una superficie de contacto con el recubrimiento. En segundo lugar, hacer un barrido con un haz de láser a lo largo de una línea de (la superficie expuesta de) dicho sustrato tratado con plasma con el fin de calentar el sustrato tratado con plasma. En tercer lugar, suministrar un polvo de dicho material termoplástico sobre dicha línea para formar un recubrimiento sobre el sustrato tratado con plasma. Las etapas de la invención se pueden llevar a cabo simultáneamente.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de aplicación de un recubrimiento de un material termoplástico sobre un sustrato fabricado con un material polimérico, en el que dicho material termoplástico y dicho material polimérico son incompatibles, que comprende las siguientes etapas. En primer lugar, exponer un polvo de dicho material termoplástico a una segunda descarga de plasma o a la corriente de gas reactivo resultante de la misma para obtener un polvo tratado con el plasma. En segundo lugar, hacer un barrido con un haz de láser a lo largo de una línea del sustrato con el fin de calentar el sustrato. En tercer lugar, suministrar dicho polvo tratado con plasma sobre dicha línea con el fin de formar un recubrimiento sobre el sustrato.

Las etapas de la invención se pueden llevar a cabo simultáneamente.

Las etapas de barrido con un haz de láser sobre el sustrato y de suministro de un polvo con el fin de formar un recubrimiento como las identificadas en los aspectos anteriores se refieren a la aplicación de un recubrimiento mediante revestimiento por láser.

- 5 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, los procedimientos de acuerdo con el primer aspecto y los procedimientos de acuerdo con el segundo aspecto se combinan.

Los procedimientos de la invención pueden comprender la selección de un gas de formación de plasma para introducir la compatibilidad en la superficie de contacto entre el sustrato y el recubrimiento. Por lo tanto, para la primera descarga de plasma, se selecciona preferentemente un gas de formación de plasma que permita obtener un grupo químico en una capa superficial del sustrato que sea compatible con el material termoplástico. Para la segunda descarga de plasma, se selecciona preferentemente un gas de formación de plasma que permita obtener un grupo químico en una capa superficial del material termoplástico que sea compatible con el material polimérico del sustrato.

15 Preferentemente, la primera descarga de plasma se forma con un gas de formación de plasma seleccionado del grupo que consiste en: aire, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, He, Ar y mezclas de los mismos. La segunda descarga de plasma se forma preferentemente con un gas de formación de plasma seleccionado del mismo grupo.

Preferentemente, en la etapa de exposición del sustrato y/o en la etapa de exposición del polvo, la superficie expuesta del material expuesto se calienta al menos temporalmente por lo menos hasta la temperatura de transición vítrea de la misma, preferentemente hasta al menos la temperatura de fusión de la misma.

20 Los procedimientos de la invención pueden comprender ventajosamente la etapa de introducir un primer precursor en la primera descarga de plasma, o en la corriente de gas reactivo resultante de la misma, antes de la etapa de exposición.

Los procedimientos de la invención pueden comprender ventajosamente la etapa de introducir un segundo precursor en la segunda descarga de plasma, o en la corriente de gas reactivo resultante de la misma, antes de la etapa de exposición.

25 Preferentemente, el primer y el segundo precursor son iguales.

El primer precursor y/o el segundo precursor se pueden seleccionar de manera que introduzcan la compatibilidad en la superficie de contacto entre el sustrato y el recubrimiento. Por lo tanto, el primer precursor se selecciona preferentemente con el fin de obtener un grupo químico en una capa superficial del sustrato que sea compatible con el material termoplástico. El segundo precursor se selecciona preferentemente con el fin de obtener un grupo químico en una capa superficial del material termoplástico que sea compatible con el material polimérico del sustrato.

El primer y/o segundo precursor es/son preferentemente alilamina. Como alternativa, el precursor es preferentemente etilacrilato de hidroxilo. El precursor puede ser, como alternativa, ácido acrílico.

35 El primer y/o segundo precursor es/son preferentemente metano. Como alternativa, el precursor puede ser propano. El precursor puede ser, como alternativa, etileno. El precursor puede ser, como alternativa, acetileno.

El primer y/o segundo precursor puede/n ser agua. Como alternativa, pueden ser aminopropiltriethoxisilano.

En la etapa de exposición, se forma un grupo químico, al menos, en el material expuesto (y más preferentemente, también en dicho material).

40 Dicho grupo químico se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en: grupos amina y amida, y más preferentemente, también grupos imida.

Dicho grupo químico se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en: grupos carboxilo, hidroxilo y amida, siendo más preferentemente un grupo hidroxilo.

45 Dicho grupo químico se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en: grupos carboxilo, amina, hidroxilo, amida, imida, nitrilo, diimida, isocianuro, carbonato, carbonilo, peróxido, hidroperóxido, imina, azida, éter y éster.

Dicho grupo químico es preferentemente un grupo siloxano o un grupo halógeno.

50 Preferentemente, en la etapa de exposición, una capa superficial (bien del sustrato o de las partículas de polvo, o de ambos) se ve afectada por el plasma que tiene un espesor que pertenece al intervalo entre 1 Angstrom y 1.000 nm, preferentemente al intervalo de entre 3 Angstrom y 500 nm, más preferentemente al intervalo de entre 5 Angstrom y 300 nm.

Preferentemente, los procedimientos de la invención comprenden además la etapa de barrido con un haz de láser a lo largo de una línea del recubrimiento (para densificar el recubrimiento).

Preferentemente, dicho material polimérico (del sustrato) es un material termoplástico.

Preferentemente, dicho material polimérico (del sustrato) es un material termoestable.

## 5 **Breve descripción de las figuras**

La Figura 1 (A-D) representa las etapas del procedimiento de acuerdo con una realización de la invención. La Figura 1A representa una etapa en la que un material de sustrato se trata con un plasma usando un chorro de plasma. El material de sustrato tratado con plasma se representa en la Figura 1B. La Figura 1C representa una etapa de recubrimiento del sustrato tratado con plasma con un polvo termoplástico mediante revestimiento por láser. La Figura 1D representa el sustrato recubierto final.

## **Descripción detallada de la invención**

A continuación, se describirá la presente invención detalladamente con referencia a las figuras adjuntas.

Cabe señalar que la expresión "que comprende" no se debe interpretar como restringida a los elementos enumerados a partir de la misma. No excluye otros elementos o etapas.

15 Algunos aspectos de la invención se refieren a los procedimientos de aplicación de un recubrimiento de un material termoplástico sobre un sustrato fabricado con un material polimérico mediante revestimiento por láser. El material termoplástico se suministra en forma de polvo como se ha indicado anteriormente. El sustrato es, en particular, un material plástico. Los procedimientos de la invención son particularmente adecuados en los casos en los que el material de recubrimiento y el material de sustrato son incompatibles.

20 En la descripción de la presente invención, se entiende que el término "plástico", y las expresiones "materiales plásticos" y "materiales poliméricos" se refieren a los mismos materiales y, por lo tanto, se usan indistintamente.

25 La expresión "plásticos incompatibles" se refiere a los plásticos que no muestran una afinidad de unión química ni física y/o enredamiento entre sí. Como resultado de ello, durante el recubrimiento (el revestimiento por láser) no se forman enlaces y/o enredamientos o se forman enlaces y/o enredamientos muy débiles, y la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato es insuficiente para las aplicaciones prácticas. La mayoría de los plásticos diferentes son incompatibles.

De acuerdo con la invención, al menos un material (bien el material de sustrato o el material en polvo, o incluso ambos) se trata al menos en una superficie del mismo con un plasma antes de la etapa de recubrimiento.

30 La exposición al plasma se selecciona de manera que produzca ventajosamente una capa superficial funcional que se forme en/sobre la superficie. Los grupos funcionales químicos se aplican o injertan ventajosamente de ese modo en la superficie del material polimérico y, posiblemente, a una profundidad del material.

La expresión "capa superficial funcional" o "zona funcionalizada" se refieren a la superficie tratada con plasma y, posiblemente, a la profundidad subyacente que se ve afectada por dicho tratamiento de plasma, es decir, se refiere a un volumen o una capa superficial.

35 La capa superficial funcional comprende grupos funcionales. Los grupos funcionales se refieren a grupos químicos presentes en la zona funcionalizada, tras el tratamiento con plasma de dicha zona, que mejoran y/o introducen una afinidad de unión química y/o física a uno o más materiales plásticos predeterminados. Estos grupos funcionales se pueden ser proporcionados por el gas de formación de plasma y/o por precursores adecuados añadidos a ese gas como se indica a continuación.

40 Por consiguiente, se introduce una capa superficial funcional que mejora sorprendentemente la compatibilidad de los materiales durante el procedimiento de revestimiento por láser.

Por lo tanto, el tratamiento con plasma se puede seleccionar de manera que se obtenga un recubrimiento revestido por láser con una fuerte unión, debida a una capa superficial tratada con plasma que es compatible con el otro material polimérico.

45 El material de sustrato polimérico es preferentemente un material termoplástico. Sin embargo, se encontró sorprendentemente que la invención también permite el revestimiento por láser sobre un material de sustrato termoestable.

Bien el polvo de material termoplástico, el material de sustrato de plástico o ambos se pueden tratar con un plasma para crear una capa superficial funcional.

50

En referencia a la Figura 1A, los procedimientos de la invención comprenden, por tanto, una etapa en la que se proporciona un plasma. El plasma puede ser una descarga de plasma. Como alternativa, puede ser una luminiscencia residual de plasma (chorro de plasma).

5 El plasma se forma con un gas 13, tal como N<sub>2</sub>, aire, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, He, Ar o una mezcla de los mismos. Los más comúnmente usados son el aire y el nitrógeno. Un plasma se puede formar mediante técnicas conocidas en la materia tales como la descarga de barrera dieléctrica, radiofrecuencias (RF), descarga luminiscente de microondas o descarga pulsada. En particular, se puede usar un aparato de chorro de plasma 12. Como alternativa, se puede usar un aparato de descarga de plasma.

10 El gas de formación de plasma se puede seleccionar en función del material polimérico (material en polvo termoplástico y/o material de sustrato polimérico), de modo que el tratamiento del material polimérico con el plasma formado por dicho gas produzca una capa superficial (funcional) que sea compatible con el otro material polimérico, por ejemplo, debido a la formación de grupos químicos (funcionales). Por consiguiente, los grupos (químicos) funcionales se pueden originar a partir del gas de formación de plasma.

15 El plasma es preferentemente un plasma a presión atmosférica. Dependiendo de la aplicación, se puede preferir una presión intermedia (10 a 100 kPa) en lugar de una presión atmosférica para la formación (la descarga) del plasma.

Se puede introducir un precursor en la descarga de plasma, o el gas reactivo resultante de la misma (la luminiscencia residual de plasma) para crear una capa superficial funcional. El precursor se puede añadir en forma de un gas o un aerosol. Se activa por la energía del plasma. El precursor se añade ventajosamente para la creación de los grupos (químicos) funcionales.

20 El precursor es un compuesto químico o una molécula que comprende ventajosamente uno o más grupos funcionales (o químicos) seleccionados, para aumentar la compatibilidad (superficial) de los materiales poliméricos. Como alternativa, la reacción del precursor con el plasma y/o con el material polimérico bajo la influencia del plasma puede producir la formación de dichos grupos funcionales (o químicos). Los grupos funcionales (químicos) pueden estar presentes sobre/en la superficie del material polimérico sometido al tratamiento de plasma y, posiblemente, por debajo de la superficie, penetrando, por lo tanto, en el material polimérico.

25 Dependiendo de la combinación del material polimérico y el plasma, la formación de grupos funcionales predeterminados para mejorar la compatibilidad puede o no puede requerir el uso de precursores.

30 Dicho/s grupo/s químico/s funcional/es, que aumenta/n y/o introduce/n la compatibilidad en la superficie de contacto entre el recubrimiento y el sustrato (o entre las superficies del material de sustrato polimérico y del material en polvo) se pueden seleccionar de entre la lista no exhaustiva de: grupos carboxílico, amino, hidroxilo, amida, imida, imina, nitrilo, carbonilo, isocianuro, azida, peróxido, hidroperóxido, éter, diimida, carbonato y éster. El grupo químico puede ser un grupo que contenga halógeno. Puede ser, como alternativa, también un grupo siloxano (por ejemplo, siliconas).

35 Cabe señalar que para una combinación predeterminada de materiales plásticos, diferentes grupos funcionales pueden lograr una misma mejora en las propiedades de unión. Por consiguiente, en los procedimientos de la presente invención, para una combinación dada de material de polvo termoplástico y material de sustrato polimérico, pueden ser posibles diferentes tratamientos de plasma para lograr un mismo efecto.

40 Los precursores tales como alilamina, etilacrilato de hidroxilo y ácido acrílico pueden proporcionar determinados grupos químicos. Normalmente, con un precursor de alilamina, se pueden depositar grupos amida y/o amina. Los precursores de ácido acrílico pueden conducir a la deposición de grupos hidroxilo, carboxilo y/o amida. Con precursores de etilacrilato de hidroxilo, se pueden encontrar depositados grupos hidroxilo.

En muchos casos, se pueden usar precursores orgánicos/inorgánicos híbridos con el fin de introducir una compatibilidad. Por ejemplo, el aminopropiltrióxosilano como precursor en un gas de plasma introduce grupos amino en la superficie del material tratado con el plasma.

45 El propio gas de formación de plasma puede introducir grupos funcionales sin la necesidad de precursores. El gas de nitrógeno normalmente puede introducir grupos funcionales tales como amida, amina e imida. La adición de ciertas cantidades de hidrógeno o N<sub>2</sub>O puede cambiar normalmente la contribución relativa de los grupos funcionales introducidos anteriormente mencionados. El uso de oxígeno como gas de formación de plasma normalmente generará la introducción de grupos funcionales tales como hidroxilo, ácido carboxílico, peróxido, cetona y aldehídos.

55 A modo de ejemplo, mediante la introducción de una capa superficial funcional que comprenda grupos amina, imida, o amida en el sustrato polimérico, se puede aplicar un recubrimiento de poliamida (PA) mediante revestimiento por láser sobre el sustrato polimérico. Dichos grupos se pueden introducir mediante el tratamiento del sustrato con un plasma formado con gas nitrógeno, o con un plasma formado con una mezcla de gas nitrógeno y CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>O. Para obtener el mismo efecto, se puede tratar el sustrato polimérico con un gas de plasma en el que se introduzcan uno o más de los siguientes precursores: una sustancia química orgánica con grupos amino (por ejemplo alilamina),

con grupos amida o con grupos imida, o un precursor orgánico tal como metano, propano, etileno o acetileno. De este modo, se puede obtener compatibilidad con los grupos amida del polvo de PA.

5 En otro ejemplo, mediante la introducción de una capa superficial que comprende grupos amina sobre el sustrato polimérico, se puede aplicar un recubrimiento de poliuretano (PU) sobre ese sustrato polimérico mediante revestimiento por láser. El grupo amina se puede introducir mediante el tratamiento del sustrato con un plasma formado con aire o CO<sub>2</sub>. Para obtener el mismo efecto, el sustrato polimérico también se puede tratar con un gas de plasma en el que se introduzcan uno o más de los siguientes precursores: una sustancia química orgánica con grupos amino, con grupos amida, con grupos imida, con grupos hidroxilo (agua, alcoholes, ácidos, etilacrilato de hidroxilo, etc.), con grupos éter o con grupos éster, o un precursor orgánico tal como metano, propano, etileno, o acetileno. Estos grupos tienen afinidad química y física con el polvo de PU.

10 Para el revestimiento por láser de un recubrimiento de poli(metilmetacrilato) (PMMA), se pueden introducir grupos acrílicos en una capa superficial funcional sobre el sustrato polimérico mediante el uso de un precursor orgánico que comprenda grupos acrílicos (por ejemplo, ácido acrílico) con el fin de asegurar la compatibilidad con los grupos acrílicos del material de PMMA.

15 Como resultados evidentes extraídos de la descripción anteriormente mencionada, la presente invención contempla el uso de cualquier tratamiento de plasma, con o sin precursores de cualquier tipo, que mejore la compatibilidad de cualquier combinación de materiales poliméricos usados en el revestimiento por láser. Por consiguiente, la presente invención no se limita a ningún gas de formación de plasma en particular, ni se limita a precursores concretos para su uso en el tratamiento con plasma.

20 En una etapa posterior y en referencia a la Figura 1, el sustrato 11 que se va a recubrir y/o el polvo que formará el recubrimiento, se expone/n al plasma, o a la corriente de gas reactivo resultante del mismo (la luminiscencia residual). Los procedimientos de exposición de polímeros a un plasma son bien conocidos en la técnica y se describen en la bibliografía, tal como en "Plasma Physics and Engineering", por Alexander Fridman y Lawrence A. Kennedy, abril de 2004 y publicado por Routledge, EE.UU. (ISBN: 978-1-56032-848-3).

25 El sustrato y/o el polvo se pone/n en contacto con la descarga de plasma o con su luminiscencia residual durante un período de tiempo predeterminado. Además, se puede seleccionar una velocidad relativa predeterminada entre el plasma o la luminiscencia residual incidente y la superficie (por ejemplo, velocidad del soplete de plasma respecto a la superficie). Los tiempos de tratamiento (contacto) pueden, dependiendo de la aplicación, variar entre 1 ms y 10 minutos. Las velocidades de tratamiento particularmente adecuadas pueden variar entre 0,00015 m/min y 1.000 m/min.

30 El tratamiento de polvos con plasma se conoce en la técnica (Martin Karches, Philipp Rudolf von Rohr, "Microwave plasma characteristics of a circulating fluidized bed-plasma reactor for coating of powders", Surface and Coatings Technology, Volúmenes 142-144, julio de 2001, páginas 28-33).

35 Tanto el sustrato como el polvo se pueden exponer a una descarga y/o luminiscencia residual de plasma. El gas de formación de plasma puede ser diferente o igual para los dos materiales. Para cada material, se puede usar ningún precursor, un precursor diferente o el mismo precursor. También se puede introducir una combinación de diferentes precursores en una misma descarga y/o luminiscencia residual de plasma.

40 Durante el tratamiento con plasma, el material expuesto se puede calentar hasta una temperatura adecuada, en particular, en los casos en los que se desee una zona afectada por plasma (capa superficial tratada) que se extienda a una profundidad del material. Preferentemente, durante el tratamiento con plasma, se alcanza al menos la temperatura de transición vítrea y, más preferentemente, al menos, la temperatura de fusión del material polimérico. Como alternativa, la superficie expuesta se calienta hasta una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del material polimérico tratado.

45 El calor o la alta temperatura pueden mejorar la movilidad de las cadenas de polímero, lo que a su vez puede mejorar la formación (el injerto) de los grupos funcionales, particularmente a una profundidad del material.

50 Como resultado de ello, se puede obtener un volumen activado incluyendo la superficie (es decir, una capa superficial) que permanezca activo incluso después de enfriarse. Dependiendo del tipo de tratamiento de plasma, los plásticos tratados pueden conservarse durante segundos, horas, días, meses o incluso años sin que se produzca una degradación significativa de la zona funcionalizada y, por lo tanto, permanecer activados durante dicho período. Dicho período puede depender de las condiciones de almacenamiento.

55 Por consiguiente, como resultado de la exposición al plasma (con o sin un precursor), se forma una capa superficial tratada con plasma 14 (o una zona funcionalizada) que puede estar provista de uno o más grupos funcionales (químicos) como se ha indicado anteriormente. Dicha capa superficial, o zona funcionalizada, no solo se restringe preferentemente a una zona superficial, sino que se extiende a una profundidad del material plástico. Dichos grupos funcionales se pueden injertar en las cadenas de polímero en la superficie expuesta del material polimérico.

El espesor de la capa superficial (funcional) está adecuadamente en el intervalo de entre 1 Å (Angstrom) y 1.000 nm,

preferentemente de entre 3 Å y 500 nm, y más preferentemente de entre 5 Å y 300 nm.

Tras el tratamiento con plasma, se puede realizar el revestimiento por láser como se conoce en la técnica. En primer lugar, se hace un barrido del sustrato, que puede estar tratado con plasma, con un haz de láser 15 en su superficie, posiblemente tratada con plasma. El polvo termoplástico, que puede estar tratado con plasma, se introduce mediante un medio de suministro de polvo 16, posiblemente en la ubicación del haz de láser incidente, como se ilustra en la Figura 1C. La energía láser puede ser absorbida por el sustrato, el polvo o ambos. Esto provoca la transformación de la energía láser en calor. Se pueden usar patrones de barrido como los conocidos en la técnica. El polvo se puede fundir debido a la absorción directa de la energía láser o indirectamente debido al contacto con el sustrato calentado, o por ambas razones. El calor hace que el polvo se funda y se extienda sobre el sustrato, formando un recubrimiento 17.

En una etapa opcional, se puede hacer un segundo barrido del sustrato recubierto con el haz de láser con el fin de densificar el recubrimiento. Esto se puede hacer para asegurar que todas las partículas de polvo se fundan y que se reduzca la porosidad que existía entre las partículas de polvo. Dicho barrido se puede realizar con el mismo haz de láser 15.

De acuerdo con la invención, mediante el tratamiento con plasma, se introduce compatibilidad sobre los materiales originalmente incompatibles, de modo que, al realizar el revestimiento por láser y después del enfriamiento, se establece una fuerte adhesión entre los materiales (entre el sustrato y el recubrimiento). La zona compatible se puede extender sorprendentemente más allá de la/s capa/s superficial/es 14 aplicada/s por el plasma.

#### **Ejemplo 1: revestimiento por láser de un recubrimiento de poliamida sobre caucho de acrilonitrilo butadieno (NBR)**

Antes del revestimiento por láser, se realiza una activación del sustrato usando un aparato Plasma-Spot® (VITO, Bélgica) que funciona a presión atmosférica. Se ioniza una mezcla de gases seleccionada en la zona de plasma y se sopla fuera de la antorcha. De esta manera, se crea una luminiscencia residual de plasma que es adecuada para el tratamiento de diferentes tipos de materiales y geometrías de sustratos.

Se ionizó una mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono en el Plasma-Spot® con el fin de generar una luminiscencia residual de plasma activo. La fuente de alimentación comprende un rectificador con una salida de corriente continua que se convierte en una señal de corriente alterna con una frecuencia de 75 kHz. Se creó una tensión alta usando un transformador. Se fijó la potencia disipada en 10 W/cm<sup>2</sup> y se mantuvo el flujo total a 80 litros estándar por minuto (slm) con una proporción de 72/8 slm de N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> usando controladores de flujo másico.

La superficie del sustrato de NBR se trató a una distancia de 4 mm del Plasma-Spot®. Se trató una muestra plana a una velocidad de 8,2 s por cm<sup>2</sup>.

Los experimentos de revestimiento por láser se llevaron a cabo con un láser de diodo de 150 W continuo (longitud de onda de 940 nm). Durante una primera etapa, el sustrato de NBR plástico, que se había sometido al tratamiento de plasma atmosférico, se calienta mediante el barrido de la superficie con el haz de láser. Al mismo tiempo, se sopla el polvo de poliamida en el haz de láser sobre la superficie calentada a una velocidad de 1,5 g/min por medio de argón como gas vehículo con un caudal de 10 l/min. El procedimiento se controla con un pirómetro óptico de no contacto que medía de manera continua la temperatura de la superficie de la zona calentada por el láser. Para el control de bucle cerrado, la señal de la temperatura real de la superficie actúa como una variable de regulación, mientras que la temperatura nominal se usa como variable de comando. De acuerdo con el mecanismo del controlador PID, se comparan ambas señales y se calcula un nuevo valor de salida a partir de la diferencia entre ambos valores. La potencia del láser es la opción preferida para la salida del controlador, porque es el valor más flexible (en comparación con la velocidad relativa láser-sustrato).

El polvo de polímero se funde parcialmente como resultado del contacto con el sustrato calentado por láser y la interacción directa con el haz de láser. El láser y el suministro de polvo se mueven a una velocidad de 2.000 mm/min y un ancho de paso del procedimiento de 1 mm. Para obtener un polvo de poliamida, el sustrato se calienta por el láser hasta una temperatura entre 180 °C y 400 °C, estando los límites definidos, respectivamente, por la temperatura de fusión del polvo y la temperatura a la que tiene lugar la degradación del polvo. Se puede obtener una capa rugosa de 100 μm a 400 μm de espesor. Se aplica una segunda etapa de barrido láser, sin la adición de polvo, para volver a fundir esta capa superior y para disminuir la rugosidad y la porosidad de la superficie. Esta nueva etapa de fusión se lleva a cabo normalmente a una velocidad de 750 mm/min. La temperatura es de entre 150 °C y 350 °C.

Una prueba de pelado indica una mejor adhesión de la capa de poliamida fundida al sustrato de NBR cuando se lleva a cabo el tratamiento de plasma atmosférico del sustrato. La resistencia media al pelado ha aumentado de 30 N/mm a 350 N/mm.

#### **Ejemplo 2: revestimiento por láser de un recubrimiento de poliamida (PA) sobre un sustrato de polipropileno (PP)**

5 Se obtiene una luminiscencia residual de plasma a presión atmosférica por medio de un aparato de chorro de plasma (Plasma-Jet®DC, Raantec, Alemania). El gas de formación de plasma usado fue aire. El flujo de aire se mantuvo a aproximadamente 30 l/min (presión controlada). No se usaron precursores. La potencia fue de 290 vatios. Dicho plasma introduce grupos químicos polares sobre una superficie de PP. Estos grupos químicos polares son compatibles con los grupos amida de la poliamida.

Por consiguiente, se dispuso el sustrato de PP sobre una mesa XY y se expuso a la luminiscencia residual de plasma atmosférico. El sustrato de PP se mantuvo a una distancia de 10 mm del aparato durante la exposición. La velocidad del tratamiento fue de 5 m/min.

10 Tras el tratamiento con plasma atmosférico, se realizan los experimentos de revestimiento por láser en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Se obtiene una mejor adhesión del recubrimiento de PA al sustrato de PP.

**REINVIDICACIONES**

1. Un procedimiento de aplicación de un recubrimiento (17) de un material termoplástico sobre un sustrato (11) fabricado con un material polimérico, en el que dicho material termoplástico y dicho material polimérico son incompatibles; procedimiento que comprende las etapas de:
  - 5 - exponer el sustrato a una primera descarga de plasma (12) o a la corriente de gas reactivo resultante de la misma para obtener un sustrato tratado con plasma (14), de manera que se forman sobre el sustrato tratado con plasma uno o más grupos químicos que muestran afinidad de unión química y/o física con el material termoplástico;
  - 10 - hacer un barrido con un haz de láser (15) a lo largo de una línea de dicho sustrato tratado con plasma para calentar el sustrato tratado con plasma; y
  - suministrar un polvo (16) de dicho material termoplástico sobre dicha línea para formar un recubrimiento (17) sobre el sustrato tratado con plasma.
2. Un procedimiento de aplicación de un recubrimiento de un material termoplástico sobre un sustrato fabricado con un material polimérico, en el que dicho material termoplástico y dicho material polimérico son incompatibles; procedimiento que comprende las etapas de:
  - 15 - exponer un polvo de dicho material termoplástico a una segunda descarga de plasma o a la corriente de gas reactivo resultante de la misma para obtener un polvo tratado con plasma, de manera que sobre el polvo tratado con plasma se forman uno o más grupos químicos que muestran afinidad de unión química y/o física con el material polimérico;
  - 20 - hacer un barrido con un haz de láser a lo largo de una línea del sustrato para calentar el sustrato; y
  - suministrar dicho polvo tratado con plasma sobre dicha línea para formar un recubrimiento sobre el sustrato.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polvo se expone como en la reivindicación 2.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera descarga de plasma y/o la segunda descarga de plasma se forma/n con un gas de formación de plasma seleccionado del grupo que consiste en: aire, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, He, Ar y mezclas de los mismos.
  - 25
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 o 4 que comprende la etapa de introducir un primer precursor en la primera descarga de plasma, o en la corriente de gas reactivo resultante de la misma, antes de la etapa de exposición.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 que comprende la etapa de introducir un segundo precursor en la segunda descarga de plasma, o en la corriente de gas reactivo resultante de la misma, antes de la etapa de exposición.
  - 30
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en el que el primer y el segundo precursores son el mismo.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el primer y/o el segundo precursor está seleccionado de entre el grupo que consiste en: alilamina, etilacrilato de hidroxilo, ácido acrílico, metano, propano, etileno, acetileno, aminopropiltrióxido de silano y agua.
  - 35
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo químico está seleccionado de entre el grupo que consiste en: grupos carboxilo, amino, hidroxilo, amida, imida, nitrilo, diimida, isocianuro, carbonato, carbonilo, peróxido, hidroperóxido, imina, azida, éter, éster, siloxano y halógeno.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa de exposición, una zona superficial se ve afectada por el plasma que tiene un espesor en el intervalo de entre 1 Angstrom y 1.000 nm, preferentemente en el intervalo de entre 3 Angstrom y 500 nm, más preferentemente en el intervalo entre 5 Angstrom y 300 nm.
  - 40
11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además la etapa de barrido con un haz de láser a lo largo de una línea sobre el recubrimiento.
  - 45
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho material polimérico es un material termoplástico.
13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho material polimérico es un material termoestable.
14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa de exposición del sustrato y/o en la etapa de exposición del polvo, la superficie expuesta del material expuesto se calienta al menos temporalmente por lo menos hasta la temperatura de transición vítrea de la misma, preferentemente hasta al menos la temperatura de fusión de la misma.
  - 50

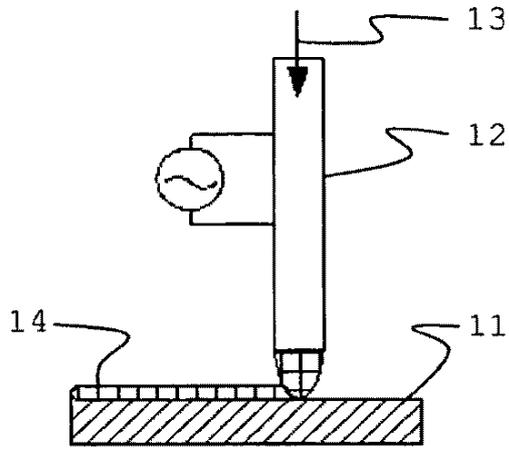


FIG 1A

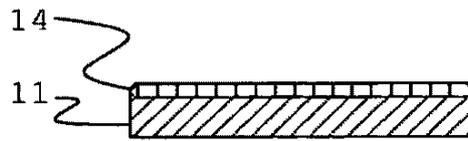


FIG 1B

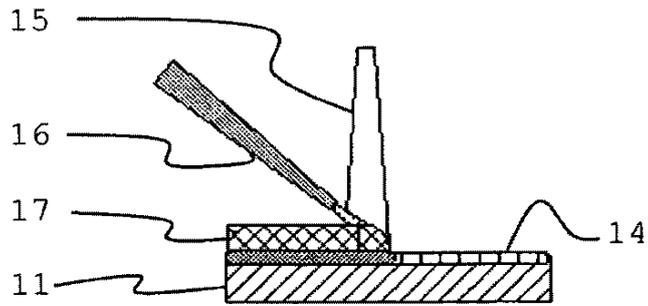


FIG 1C

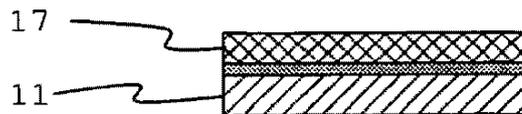


FIG 1D

FIG 1