

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 576**

21 Número de solicitud: 201600551

51 Int. Cl.:

**C23C 16/453** (2006.01)

**C23C 16/30** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**24.06.2016**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**25.10.2016**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE LA RIOJA (100.0%)**

**Avda. de la Paz nº 93**

**26006 Logroño (La Rioja) ES**

72 Inventor/es:

**ALBA ELÍAS , Fernando ;**

**SAÍNZ GARCÍA , Elisa ;**

**MÚGICA VIDAL , Rodolfo;**

**GONZÁLEZ MARCOS , Ana y**

**ORDIERES MERÉ , Joaquín**

54 Título: **Procedimiento de aplicación de recubrimientos antifricción**

57 Resumen:

Procedimiento de aplicación de recubrimientos antifricción.

La presente invención describe un procedimiento de aplicación de recubrimientos antifricción sobre un sustrato, que comprende las etapas de proporcionar un sustrato y proyectar sobre dicho sustrato un plasma frío a presión atmosférica que comprende un gas de ionización y un precursor de recubrimiento líquido atomizado. El precursor de recubrimiento comprende grupos  $\text{SiO}_x$  y grupos nitrogenados; y el espesor del recubrimiento aplicado sobre el sustrato es superior a 1000 nm.

**ES 2 587 576 A1**

PROCEDIMIENTO DE APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ANTIFRICCIÓN

**DESCRIPCIÓN**

Campo de la invención

La presente invención se refiere de forma general al  
5 campo de la aplicación de recubrimientos antifricción, por  
ejemplo en el sector del automóvil en el que se emplean  
recubrimientos antifricción sobre juntas de las ventanillas  
y elementos similares.

10 Antecedentes de la invención

El método de aplicación de recubrimientos empleando  
plasma se denomina polimerización por plasma. Por medio de  
la polimerización por plasma se pueden depositar, en la  
fase gaseosa, delgados estratos del orden de nano y  
15 micrómetros. La selección de los precursores que van a  
depositarse y los parámetros operativos del plasma  
(potencia del equipo, flujo del precursor, flujo del gas,  
etc.), determina las características específicas del  
recubrimiento obtenido, y por lo tanto, las características  
20 de la superficie modificada, la cual puede ser hidrófila,  
hidrófoba, promotora de la adhesión, antifricción,  
anticorrosiva, antireflectante, antibacteriana, etc.

Los sistemas de aplicación de recubrimientos sólidos  
basados en la tecnología del plasma (por ejemplo, CVD  
25 (deposición química en fase de vapor) y PVD (deposición  
física en fase de vapor), se conocen ampliamente en la  
técnica y su uso está muy extendido. Los recubrimientos  
sólidos que se aplican mediante estos procedimientos  
permiten mejorar las características funcionales de una  
30 superficie, por ejemplo aumentando su dureza (en  
herramientas de corte) o su resistencia a la corrosión. La  
mayoría de estas tecnologías conocidas emplean plasmas  
térmicos en los que la temperatura de la superficie varía

entre 200-1000°C. Sin embargo, este intervalo de temperaturas puede provocar una fase de transformación térmica de ablandamiento irreversible, o cambios en la forma, en la mayoría de los materiales plásticos.

5 En el caso de materiales de plástico sensibles a tales temperaturas elevadas, habitualmente se emplean métodos de recubrimiento mediante líquidos fijados químicamente y costosas técnicas tales como el flocado. Por ejemplo, en la industria del automóvil resulta habitual emplear dicha  
10 técnica de flocado, por ejemplo para las juntas de las ventanillas. Sin embargo, estos sistemas de recubrimiento presentan varios inconvenientes ya que, por ejemplo, resultan costosos, presentan complicaciones en su aplicación, generan rechazos en los controles de calidad de  
15 las líneas de fabricación y presentan un coste elevado.

El empleo de materiales plásticos (por ejemplo el caucho de etileno propileno dieno -EPDM- o el polímero elastómero termoplástico -TPE-) en la industria del automóvil está muy extendido debido a sus particulares  
20 propiedades elásticas y su elevado coeficiente de rozamiento; particularidades que favorecen la estanqueidad del interior del habitáculo del coche frente al agua, el polvo y el ruido. Sin embargo, en algunas partes del vehículo en las que existe un deslizamiento entre dichos  
25 materiales (por ejemplo, junta del ejevalunas eléctrico o goma del limpiaparabrisas) y, por ejemplo, el vidrio de las ventanas de las puertas, este elevado coeficiente de rozamiento supone un problema. Tal como se mencionó, en la actualidad se emplean varios tipos de recubrimientos  
30 (recubrimientos líquidos fijados químicamente y zonas de flocado) empleados para reducir el rozamiento en estas zonas, con los inconvenientes ya mencionados.

La investigación en la mejora del rendimiento de

sistemas mecánicos sometidos a condiciones de uso severas (elevadas presiones y temperaturas, etc.) y con necesidades de lubricación especiales, constituye un área de interés creciente en los últimos años. La progresiva  
5 miniaturización de los equipos ha llevado a los lubricantes líquidos tradicionales cerca de sus condiciones límite de aplicabilidad. A este hecho ha de sumarse una legislación cada vez más restrictiva por los problemas medioambientales y de salud que puede generar su empleo. En muchos casos, la  
10 lubricación líquida de estos materiales presenta muchos problemas debido a las condiciones de funcionamiento a las que van a estar sometidos. Esto es lo que ocurre, por ejemplo, en las juntas y los perfiles empleados en la industria del automóvil (gomas de aislamiento de puertas y  
15 ventanas, limpiaparabrisas, etc.).

El método de flocado en estos materiales es un proceso habitual que consiste en incorporar en determinadas zonas de la geometría del perfil, fibras de poliamida (PA) o poliéster (PE) con una orientación normal a las superficies  
20 del perfil, y que confiere un efecto notable en la reducción del coeficiente de fricción en el contacto con los elementos móviles, por ejemplo, los vidrios de los elevalunas de un vehículo. Sin embargo, este proceso de flocado no es válido para zonas en las que dichas  
25 superficies tratadas se someten a una elevada presión de contacto con elementos móviles, por ejemplo, los contactos en los sistemas de cierre de los vehículos con capota extraíble. Estas zonas flocadas no resisten este trabajo y se destruyen proporcionando defectos estético-funcionales  
30 visibles en forma de calvas, con la consiguiente fractura en la estanqueidad de las juntas.

Las fibras de PA o PET que se utilizan para flocar determinadas zonas de los sistemas de estanqueidad para el

sector del automóvil, son productos muy específicos con unas características muy técnicas. Esto hace que tengan un coste elevado, además de necesitar instalaciones tecnológicamente complejas para su manipulación  
5 (electroerosión, aplicación de adhesivo, proyección de las fibras bajo un campo electrostático de alta tensión y estabilización del adhesivo mediante calor).

Como alternativa a estos métodos, se conoce en la técnica la aplicación de recubrimientos mediante una fuente  
10 de plasma "frío" (APCP, "*Atmospheric Pressure Cold Plasma*").

Por ejemplo, el documento ES 2345986 T3 da a conocer un procedimiento para recubrir una superficie de un sustrato usando un chorro de plasma, al que se le añade un polvo de grano fino que forma el recubrimiento, por medio  
15 de un transportador de polvo controlable en una cantidad dosificada.

Por otro lado, el documento US 2002195950 A1 da a conocer un plasma que se produce en un espacio de tratamiento mediante difusión de un gas de plasma a presión  
20 atmosférica y sometiénolo a un campo eléctrico creado por dos electrodos metálicos separados por un material dieléctrico, se mezcla un precursor en fase de vapor con el plasma, y se recubre un material de sustrato mediante deposición en fase de vapor de la sustancia vaporizada a  
25 presión atmosférica en el campo de plasma.

Sin embargo, no se conoce en la técnica ningún procedimiento mediante APCP optimizado para aplicar recubrimientos antifricción sobre materiales plásticos, por ejemplo en la industria del automóvil, que proporcionen  
30 resultados satisfactorios en cuanto a coeficiente de fricción y durabilidad de los mismos.

Por tanto, sería deseable disponer de un procedimiento alternativo de aplicación de recubrimientos antifricción

que solucione al menos en parte los inconvenientes presentados por la técnica anterior.

#### Sumario de la invención

5           Para solucionar los problemas de la técnica anterior, en el presente documento se describe un procedimiento de aplicación de recubrimientos antifricción que comprende las etapas de:

- proporcionar un sustrato; y
- 10           - proyectar sobre dicho sustrato un plasma frío a presión atmosférica que comprende un gas de ionización y un precursor de recubrimiento líquido atomizado;

Además, el procedimiento de la invención se  
15           caracteriza por que

- el precursor de recubrimiento comprende grupos  $\text{SiO}_x$  y grupos nitrogenados, y
- el espesor del recubrimiento aplicado sobre el sustrato es superior a 1000 nm.

20           Características adicionales preferidas del procedimiento según la presente invención se dan a conocer en las reivindicaciones dependientes.

#### Breve descripción de las figuras

25           La presente invención se entenderá mejor con referencia a las siguientes figuras que ilustran realizaciones preferidas de la invención, proporcionadas a modo de ejemplo, y que no deben interpretarse como limitativas de la invención de ninguna manera.

30           La figura 1 es un esquema del sistema empleado en la realización preferida del procedimiento de la presente invención.

La figura 2 es una gráfica que representa el

coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida durante el ensayo para varias muestras de sustrato recubiertas según el procedimiento de la presente invención. También se muestran, como controles, una muestra  
5 de sustrato sin recubrir y una muestra recubierta mediante un método de flocado según la técnica anterior.

La figura 3 es un gráfico que muestra el coeficiente de fricción medio en función del número de pasadas y la potencia de plasma empleada.

10 La figura 4 es un gráfico que muestra el espesor en función del número de pasadas y la potencia de plasma empleada.

La figura 5 es un gráfico que muestra la temperatura media de la superficie del sustrato en función del número  
15 de pasadas y la potencia de plasma empleada.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

El procedimiento dado a conocer en el presente documento tiene una aplicación ideal, aunque no de manera  
20 exclusiva, en la industria del automóvil. Un ejemplo de esta aplicación está relacionado con los perfiles de caucho (por ejemplo, EPDM o TPE) que se emplean en un vehículo. La elasticidad y elevado coeficiente de rozamiento de estos elementos los hace ideales para asegurar la estanqueidad  
25 del vehículo frente al agua, polvo y ruido, pero en algunas partes del vehículo, este elevado coeficiente de rozamiento supone un problema (por ejemplo, en la junta de la ventana - cristal).

Tal como se mencionó anteriormente, el procedimiento  
30 de aplicación de recubrimientos antifricción según la realización preferida de la presente invención comprende las etapas de:

- proporcionar un sustrato; y

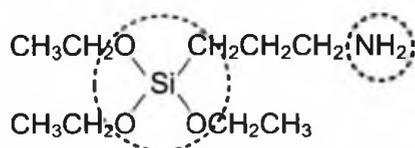
- proyectar sobre dicho sustrato un plasma frío a presión atmosférica que comprende un gas de ionización y un precursor de recubrimiento líquido atomizado.

5 Además, el procedimiento se caracteriza por que

- el precursor de recubrimiento comprende grupos  $\text{SiO}_x$  y grupos nitrogenados; y
- el espesor del recubrimiento aplicado sobre el sustrato es superior a 1000 nm.

10 Según la realización preferida de la presente invención, la etapa de proyectar el plasma frío sobre el sustrato se repite para al menos seis pasadas.

Los óxidos de silicio ( $\text{SiO}_x$ ) promueven la reducción de la fricción y el aumento de la resistencia al desgaste de la superficie recubierta, mientras que los grupos nitrogenados promueven la adhesión del recubrimiento aplicado, característica fundamental para asegurar la durabilidad del mismo. Según una realización preferida de la presente invención, el precursor de recubrimiento es (3-aminopropil)triethoxisilano (APTES), que presenta la fórmula mostrada a continuación:



Además, el sustrato sobre el que se aplica dicho recubrimiento antifricción es preferiblemente, aunque no de manera limitativa, un polímero de elastómero termoplástico (TPE).

El plasma frío a presión atmosférica empleado en el procedimiento de la presente invención puede aplicarse, según una realización preferida, mediante una técnica seleccionada de descarga de corona, descarga de barrera

dieléctrica y radiofrecuencia.

La descarga de corona (comúnmente denominada CORONA) es un tipo de plasma generado por corriente de baja densidad. Consta de un cátodo-filamento y de un ánodo entre los que se genera una corriente pulsada de baja frecuencia. El gas empleado es el aire. El plasma creado forma un destello en forma de corona alrededor del cátodo. Cuando se tratan grandes superficies, el tratamiento no es homogéneo en toda su superficie.

Para solucionar este problema, en los últimos años se ha desarrollado la técnica de descarga de barrera dieléctrica (DBD). Esta técnica supone un novedoso avance en cuanto a la uniformidad de la descarga de plasma respecto a los tratamientos de tipo corona. El dispositivo de plasma DBD consiste en 2 electrodos de metal en el que al menos uno de estos electrodos está recubierto por un material dieléctrico. Para asegurar la generación estable del plasma, la distancia que separa los electrodos está limitada a unos pocos milímetros. El gas del plasma fluye entre este espacio. La descarga se produce a partir de una tensión pulsada o sinusoidal. Dependiendo de la composición del gas, la tensión y la frecuencia de excitación, la descarga puede ser de tipo filamento o resplandor. El empleo de materiales dieléctricos desempeña un importante papel ya que limita la corriente de descarga permitiendo al arco de transición trabajar con corriente continua o pulsada y distribuye homogéneamente las descargas asegurando un correcto tratamiento superficial.

La descarga por radiofrecuencia (RF) consiste en 2 electrodos concéntricos, a través de los cuales circula el gas de trabajo. La corriente de excitación es de baja potencia, lo que permite una descarga estable. El plasma se produce en el espacio comprendido entre ambos electrodos y,

dependiendo de la potencia de la corriente, estos deben refrigerarse por agua o aire. El dispositivo comúnmente conocido como APPJ (chorro de plasma a presión atmosférica "atmospheric pressure plasma jet") suele corresponder a un plasma de tipo RF. En algunos modelos, al igual que en los equipos de tipo DBD, uno de los electrodos está recubierto de un material dieléctrico. En estos casos, la única diferencia entre estos equipos de tipo RF y un equipo de tipo DBD es la corriente de excitación del gas (tensión y frecuencia).

Según la realización preferida de la presente invención, el plasma frío a presión atmosférica se aplica mediante un dispositivo APPJ de tipo por radiofrecuencia.

Según otra realización preferida de la presente invención, la temperatura del sustrato se mantiene en todo momento por debajo de 100°C, más preferiblemente por debajo de 92°C, de modo que se evita la degradación del mismo.

El gas de ionización empleado para la aplicación del plasma sobre el sustrato puede ser cualquier gas de ionización conocido habitualmente en la técnica. Preferiblemente, dicho gas de ionización se selecciona de nitrógeno, helio, argón, aire, etc. y más preferiblemente es nitrógeno.

El plasma frío a presión atmosférica puede aplicarse a cualquier potencia adecuada que permita obtener un recubrimiento antifricción adecuado sobre el sustrato en cuestión. Según una realización preferida, dicha potencia es igual o inferior a 450 W, más preferiblemente igual o inferior a aproximadamente 350 W.

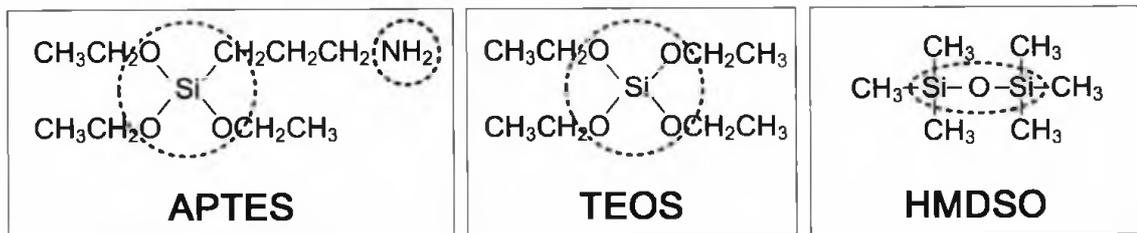
A continuación se describe un ejemplo de aplicación específico del procedimiento dado a conocer en el presente documento.

Se recubrieron muestras planas de polímero elastómero

termoplástico (TPE) de dimensiones 100x50x2 mm según el procedimiento de la presente invención. Este material es el mismo que el empleado en los perfiles y las juntas de los automóviles, siendo la única diferencia la geometría de las 5 muestras.

Para la aplicación del recubrimiento, se empleó un equipo de tipo APPJ mostrado en la figura 1 adjunta. Dicho dispositivo presenta una entrada de precursor líquido (10) y una entrada de gases de ionización (12) en su parte superior. En su interior, el equipo comprende, dispuestos de manera concéntrica, un material dieléctrico (14), un electrodo de alta potencia (16), un electrodo de tierra (18) y un espaciador cerámico (20). El chorro de plasma producido (22) se ilustra en la figura con un sombreado 10 gris. La línea discontinua representa el recorrido de cada pasada realizada con dicho dispositivo, en el sentido de las flechas indicadas. El experto en la técnica conocerá el funcionamiento de un dispositivo de este tipo y por tanto no se explica con más detalle en el presente documento.

20 Se realizó el recubrimiento de las muestras empleando tres precursores distintos (APTES, TEOS y HMDSO) que presentan las siguientes fórmulas:



25 Todos los precursores poseen distintas formas de óxidos de silicio: SiO<sub>x</sub>. Estos óxidos de silicio, debido a las transformaciones que se producen en el plasma, se depositarán en distintas formas, SiC, SiOSi, SiH, etc. Las moléculas de SiOSi, son las responsables de la reducción

del coeficiente de fricción.

El compuesto APTES, además del SiOx, posee un grupo amina, -NH<sub>2</sub>. Estas aminas se depositarán en los sustratos destino en distintas formas de compuestos nitrogenados. Tal  
5 como se verá a continuación, estos compuestos son claves para la adhesión de los óxidos de silicio presentes en el APTES, con la consiguiente reducción del coeficiente de fricción y alta durabilidad del recubrimiento aplicado.

En todos los casos los precursores empleados son  
10 líquidos y se introducen atomizados en el chorro de plasma. Se entenderá que también es posible emplear gases como dichos precursores.

Los recubrimientos se realizaron empleando 3 potencias distintas de plasma: 350, 450 y 550 W. La potencia del  
15 plasma está relacionada con el grado de descomposición del precursor líquido en el plasma. Por ejemplo, una potencia alta promueve la creación de más moléculas de SiOSi, sin embargo, destruye las uniones moleculares de las aminas, aumenta la temperatura del sustrato y crea tensiones  
20 residuales en el recubrimiento.

Además, se realizaron recubrimientos con 1, 2, 3, 6, 12 y 18 pasadas.

Todas las muestras de sustrato se activaron con una pasada (sin aplicar recubrimiento) antes de aplicar los  
25 distintos recubrimientos, con objeto de limpiar y preparar la superficie del sustrato.

La siguiente tabla presenta un resumen de las combinaciones de potencia, número de pasadas y precursor de recubrimiento empleadas en las pruebas:

Precursor líquido atomizado								
APTES			TEOS			HMDSO		
Potencia del plasma (W)								
350	450	550	350	450	550	350	450	550
1	1	1						
2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3						
6	6	6						
12	12	12						
18	18	18	18	18	18	18	18	18

En dicha tabla se indican (con fondo gris) aquellas combinaciones cuyo coeficiente de fricción medio (CF) ha sido inferior al obtenido mediante el procedimiento de flocado.

El instrumento para medir el coeficiente de fricción de las distintas muestras recubiertas mediante el procedimiento de la presente invención fue un tribómetro rotativo con una carga nominal de 1 Newton, una distancia total recorrida de 4000 metros, un radio de 2,5 mm y una velocidad lineal de 2 cm/s.

En la figura 2 se muestra los resultados obtenidos en estas pruebas. Como control, se analizaron también una muestra de sustrato sin recubrir (TPE) y una muestra de sustrato recubierto mediante un procedimiento de flocado de la técnica anterior (FLOC). Por fines de claridad, en la gráfica de la figura 2 sólo se muestran los resultados de las muestras de ensayo recubiertas con APTES empleando 2, 6, 12 y 18 pasadas y con una potencia de 350 y 550 W.

Para identificar la gráfica del coeficiente de fricción (CF) correspondiente a cada muestra se emplea una codificación que incluye el número de pasadas y la potencia del plasma empleada en cada caso. Por ejemplo, a la muestra recubierta con 6 pasadas y una potencia de plasma de 350 W

le corresponde el código 6p350.

Ninguna de las muestras en las que se empleó TEOS y HMDSO como precursor de recubrimiento presentaron un coeficiente de fricción inferior al obtenido mediante el procedimiento de flocado. De entre las muestras recubiertas con APTES, únicamente las combinaciones en las que se emplearon un número de pasadas igual o superior a 6 y una potencia de plasma de 350 W y un número de pasadas de 6 y una potencia de plasma de 450 W obtuvieron CF inferiores al obtenido mediante el procedimiento de flocado (muestras con fondo gris de la tabla anterior). Por tanto, se observa que para obtener unos resultados adecuados, el precursor de recubrimiento debe presentar, además de grupos  $\text{SiO}_x$ , grupos nitrogenados (que no están presentes ni en la molécula de TEOS ni en la de HMDSO).

Además, las figuras 3, 4 y 5 muestran el coeficiente de fricción medio, el espesor y la temperatura media de la muestra, respectivamente, en función del número de pasadas y la potencia de plasma empleada.

En la figura 3 puede apreciarse que se obtienen resultados de coeficiente de fricción óptimos para un número de pasadas igual o superior a 6 y una potencia de plasma de 350 W y un número de pasadas de 6 y una potencia de plasma de 450 W.

En la figura 4 se aprecia que, para las muestras óptimas (6p350, 12p350, 18p350 y 6p450) el espesor del recubrimiento obtenido es siempre superior a 1000 nm.

Además, en la figura 5 puede apreciarse que, para los resultados óptimos obtenidos (6p350, 12p350, 18p350 y 6p450) la temperatura de la muestra se mantiene en todo momento por debajo de los 92°C.

Por tanto, la presente invención da a conocer un procedimiento optimizado de aplicación de un recubrimiento

antifricción sobre un sustrato, en el que el precursor de recubrimiento presenta grupos  $\text{SiO}_x$  así como grupos nitrogenados, y el recubrimiento se aplica a una temperatura inferior a los  $92^\circ\text{C}$  y posee al menos una micra  
5 de espesor.

Aunque se ha descrito la presente invención con referencia a realizaciones preferidas de la misma, el experto en la técnica podrá concebir cambios y modificaciones sin por ello apartarse del alcance de las  
10 reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de aplicación de recubrimientos antifricción que comprende las etapas de:
  - proporcionar un sustrato; y
  - 5 - proyectar sobre dicho sustrato un plasma frío a presión atmosférica que comprende un gas de ionización y un precursor de recubrimiento líquido atomizado;caracterizado por que
  - 10 - el precursor de recubrimiento comprende grupos  $\text{SiO}_x$  y grupos nitrogenados; y
  - el espesor del recubrimiento aplicado sobre el sustrato es superior a 1000 nm.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende además mantener la temperatura del sustrato inferior a  $92^\circ\text{C}$  a lo largo de todo el procedimiento.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de proyectar el plasma frío sobre el sustrato se repite para al menos seis pasadas.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el plasma frío a presión atmosférica se aplica mediante una técnica seleccionada de descarga de corona, descarga de barrera dieléctrica y radiofrecuencia.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el plasma frío a presión atmosférica se aplica mediante un dispositivo APPJ de tipo por radiofrecuencia.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sustrato está constituido por un polímero elastómero termoplástico.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que el sustrato está constituido por caucho de etileno propileno dieno.
- 5 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que el sustrato está constituido por un perfil o una junta de caucho empleados en un vehículo.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el precursor de recubrimiento es (3-aminopropil)triétoxissilano.
- 10 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el gas de ionización es nitrógeno.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el plasma frío a presión atmosférica se aplica a una potencia igual o inferior a 450 W.
- 15 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado por que el plasma frío a presión atmosférica se aplica a una potencia de aproximadamente 350 W.
- 20

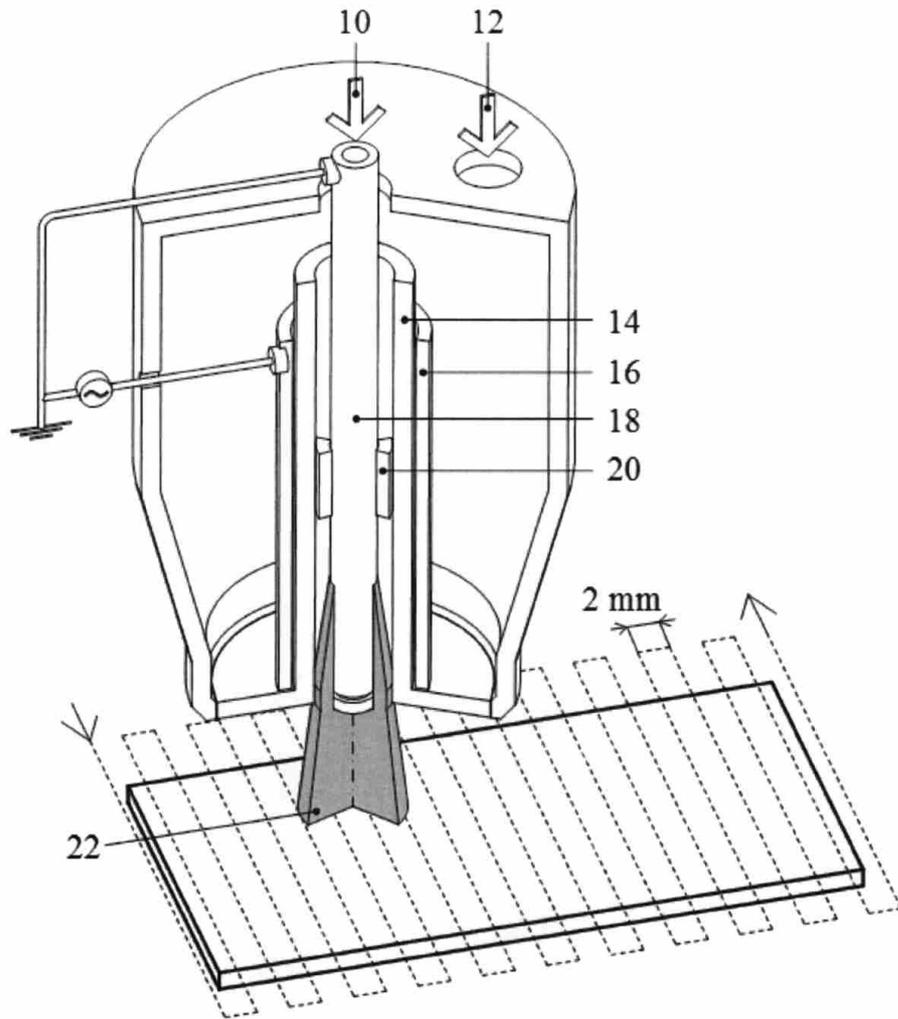


FIG. 1

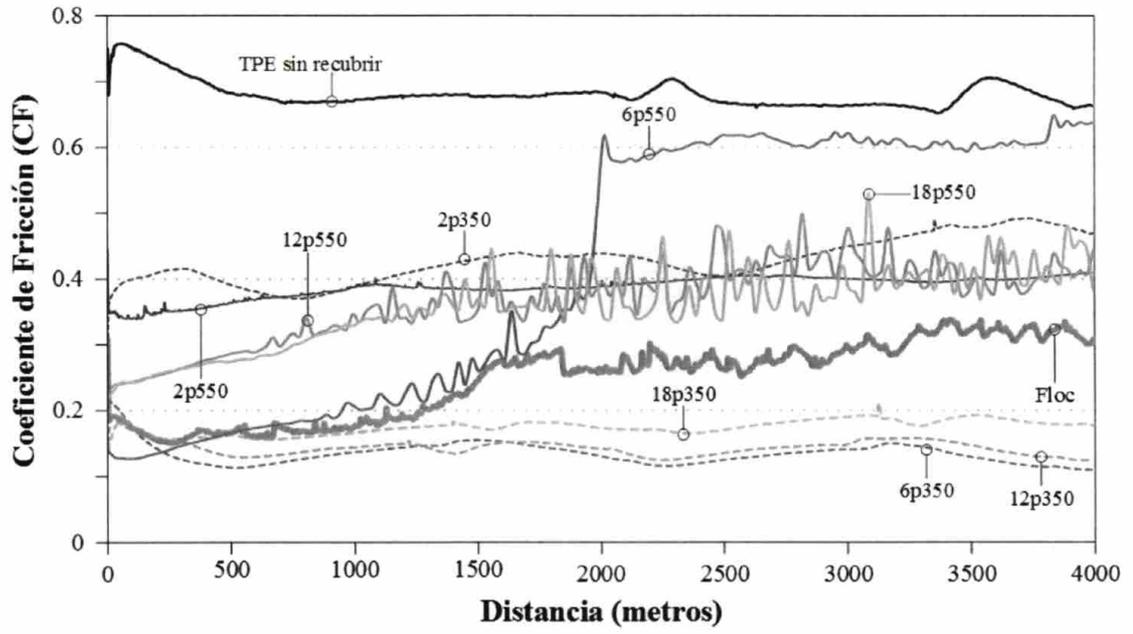


FIG. 2

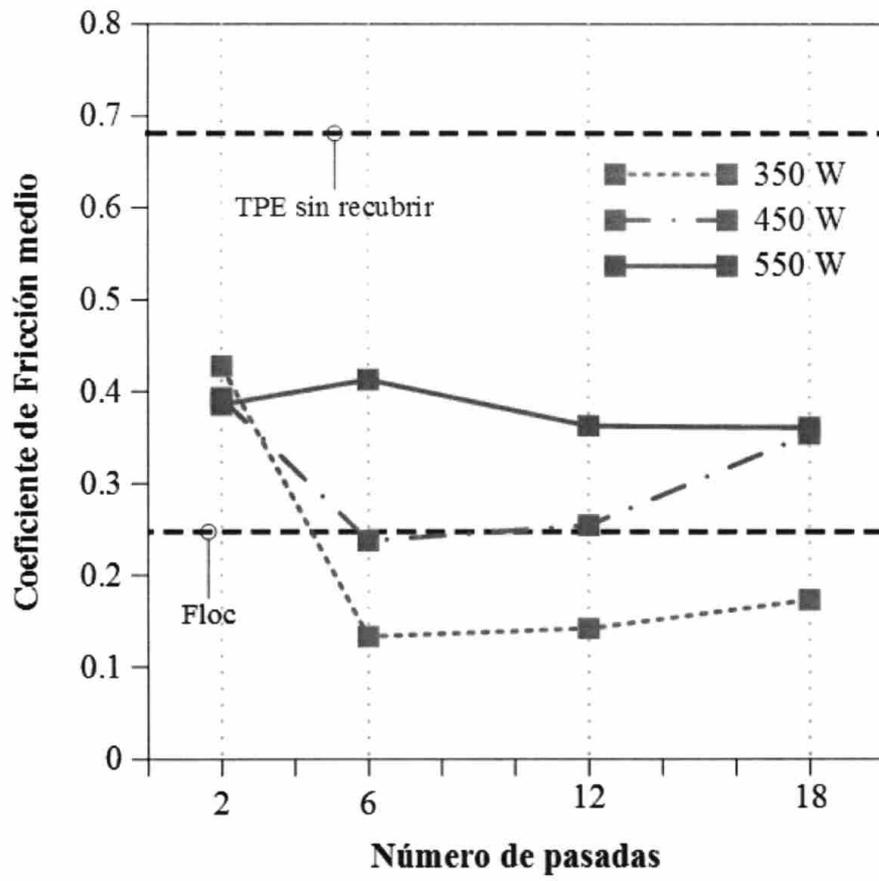


FIG. 3

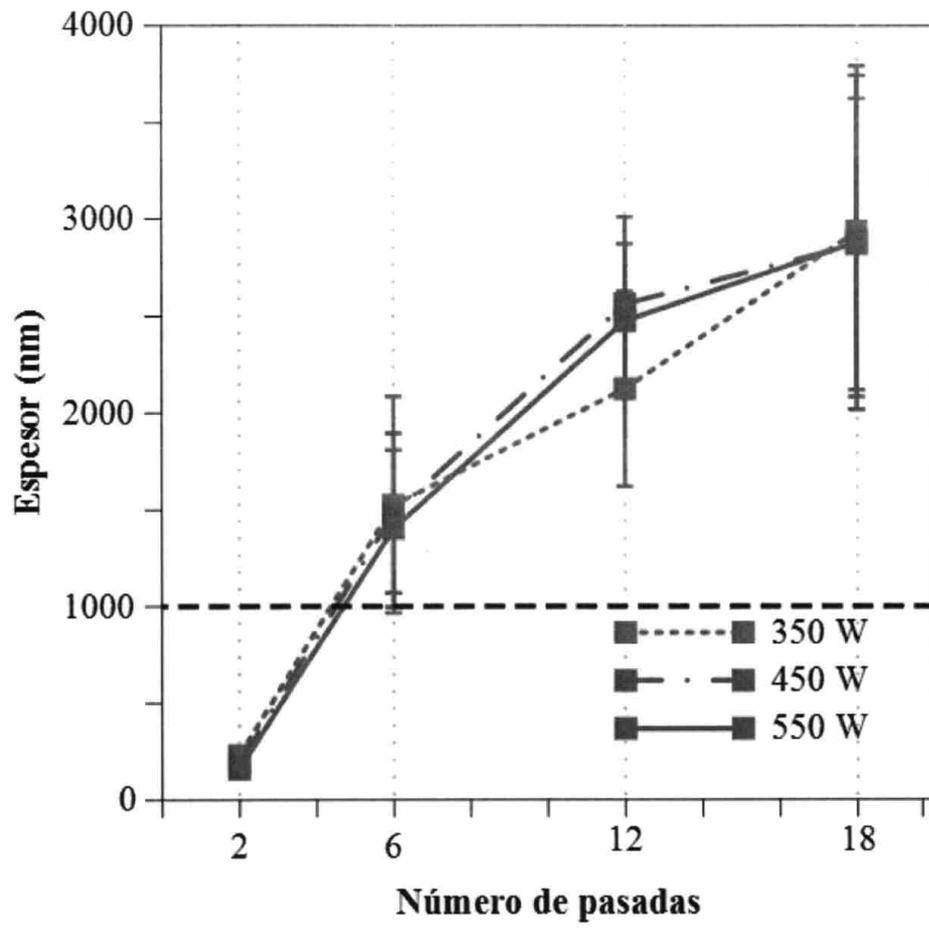


FIG. 4

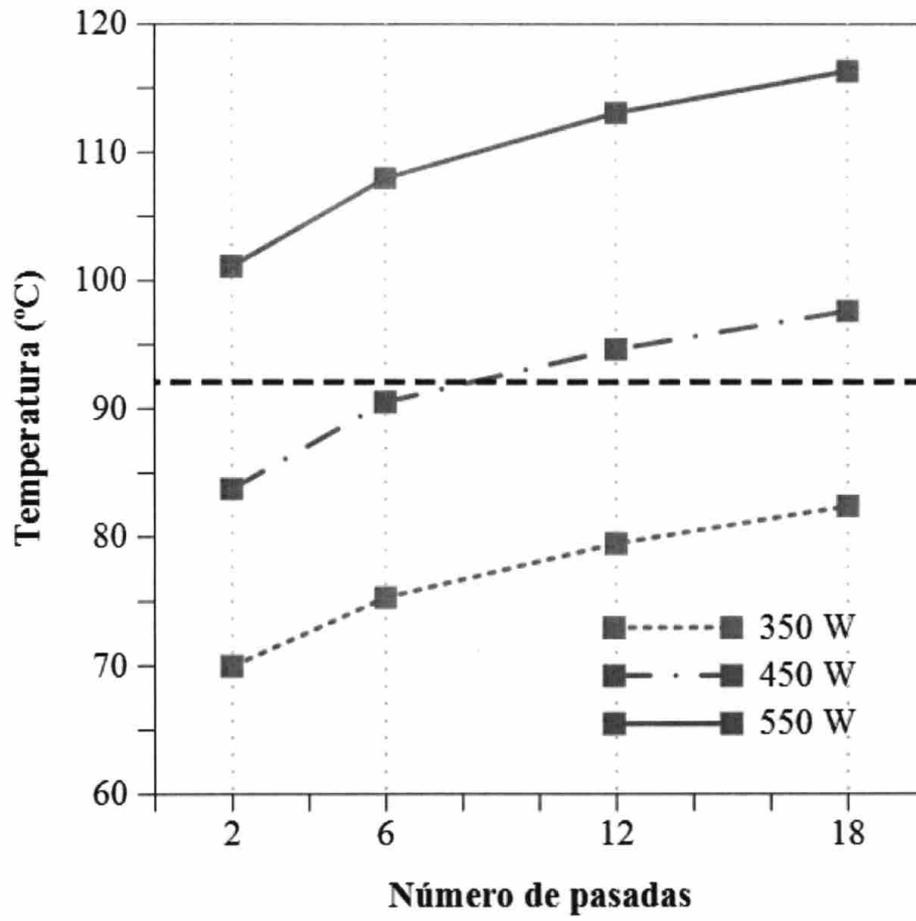


FIG. 5



②① N.º solicitud: 201600551

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.06.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C23C16/453** (2006.01)  
**C23C16/30** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	SAINZ-GARCÍA, E., et al., Enhanced surface friction coefficient and hydrophobicity of TPE substrates using an APPJ system, Applied Surface Science, 2015, Vol. 328, págs. 554–567. Resumen, apartado: “Experimental”, Tablas 1 y 4, muestra A100, tabla 2, figs. 2, 16 y 18, muestra A100.	1,2,4-11
X	ALBA-ELIAS, F., et al., Tribological behavior of plasma-polymerized aminopropyltriethoxysilane films deposited on thermoplastic elastomers substrates, Thin Solid Films, 2013, Vol. 540, págs. 125–134, apartado: “Experimental procedure”, tablas 1, 2 y 4, figs.3 y 11.	1,2,4,6-12
X	LIN, Y.-C, et al., Preparation of nitrogen doped silicon oxides thin films by plasma polymerization of 3-aminopropyltriethoxysilane using atmospheric pressure plasma jet, Japanese Journal of Applied Physics, 2016, Vol. 55, 01AA04, en línea el 02-11-2015, DOI: <a href="http://doi.org/10.7567/JJAP.55.01AA04">http://doi.org/10.7567/JJAP.55.01AA04</a> , apartado: “Experimental methods”, figs. 1 y 2.	1-5,9-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
14.10.2016

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C23C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.10.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-12	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-12	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	SAINZ-GARCÍA, E., et al., Enhanced surface friction coefficient and hydrophobicity of TPE substrates using an APPJ system, Applied Surface Science, 2015, Vol. 328, págs. 554–567.	
D02	ALBA-ELIAS, F., et al., Tribological behavior of plasma-polymerized aminopropyltriethoxysilane films deposited on thermoplastic elastomers substrates, Thin Solid Films, 2013, Vol. 540, págs. 125–134.	
D03	LIN, Y.-C., et al., Preparation of nitrogen doped silicon oxides thin films by plasma polymerization of 3-aminopropyltriethoxysilane using atmospheric pressure plasma jet, Japanese Journal of Applied Physics, 2016, Vol. 55, 01AA04, en línea el 02-11-2015, DOI: <a href="http://doi.org/10.7567/JJAP.55.01AA04">http://doi.org/10.7567/JJAP.55.01AA04</a> .	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El procedimiento de la invención recogido en las reivindicaciones 1, 2, 4 a 11 no se puede considerar nuevo a la vista de la información divulgada en el documento D01.

En este documento se divulga un procedimiento de aplicación de recubrimientos antifricción que comprende las etapas de: proporcionar un sustrato (caucho de etileno propileno dieno, para uso en un vehículo) y proyectar sobre dicho sustrato un plasma frío a presión atmosférica (mediante la técnica de radiofrecuencia, a 450 W) que comprende un gas de ionización (nitrógeno) y un precursor de recubrimiento líquido atomizado, comprendiendo dicho precursor grupos SiOx y grupos nitrogenados ((3-aminopropil)triethoxisilano). Durante el procedimiento la temperatura del sustrato no superó los 90°C.

El procedimiento de la invención recogido en las reivindicaciones 1, 2, 4, 6 a 12 no se puede considerar nuevo a la vista de la información divulgada en el documento D02.

En este documento se divulga un procedimiento de aplicación de recubrimientos antifricción que comprende las etapas de: proporcionar un sustrato (caucho de etileno propileno dieno, para uso en un vehículo) y proyectar sobre dicho sustrato un plasma frío a presión atmosférica (mediante la técnica de descarga de barrera eléctrica, a una potencia 450 W o 350 W □ tabla 1) que comprende un gas de ionización (nitrógeno) y un precursor de recubrimiento líquido atomizado, comprendiendo dicho precursor grupos SiOx y grupos nitrogenados ((3-aminopropil)triethoxisilano). Durante el procedimiento la temperatura del sustrato no superó los 90°C.

El procedimiento de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 5, 9 a 11 no se puede considerar nuevo a la vista de la información divulgada en el documento D03.

En este documento se divulga un procedimiento de aplicación de recubrimientos, con posibilidad de ser de antifricción, que comprende las etapas de: proporcionar un sustrato y proyectar sobre dicho sustrato un plasma frío a presión atmosférica (mediante la técnica de radiofrecuencia, a una potencia inferior a 450 W) que comprende un gas de ionización (nitrógeno) y un precursor de recubrimiento líquido atomizado, comprendiendo dicho precursor grupos SiOx y grupos nitrogenados ((3-aminopropil)triethoxisilano). El procedimiento se lleva a cabo con tiempos de deposición diferentes (relacionados con números de pasadas diferentes, por lo que aunque el número de pasadas no se indica de forma explícita, el número de 6 pasadas podría estar comprendido en los 60 minutos de duración del procedimiento).

La única diferencia entre el procedimiento recogido en la reivindicación 1 y los divulgados en el estado de la técnica, formado por los documentos D01 a D03, considerados de forma independiente, es el espesor del recubrimiento obtenido, pero esto no es una característica técnica del procedimiento, sino un resultado a alcanzar, que no delimita en modo alguno el objeto que se quiere proteger.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica, se considera que el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 12, carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).