



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 855**

51 Int. Cl.:  
**C23C 14/58** (2006.01)  
**C23C 14/16** (2006.01)  
**C23C 22/34** (2006.01)  
**C23C 22/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06008081 .9**  
96 Fecha de presentación : **19.04.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1870489**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.12.2007**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un sustrato protegido contra la corrosión, de brillo intenso.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.12.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.12.2008**

73 Titular/es: **Ropal AG.**  
**Untermuli 9**  
**6302 Zug, CH**

72 Inventor/es: **Koch, Matthias y**  
**Wübbeling, Guido**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 309 855 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).

# ES 2 309 855 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de un sustrato protegido contra la corrosión, de brillo intenso.

5 La presente invención comprende un procedimiento para la fabricación de un sustrato protegido contra la corrosión y, especialmente, un sustrato metálico o no metálico de alto brillo, así como un sustrato protegido contra la corrosión y, especialmente, un sustrato metálico o no metálico de alto brillo y su aplicación.

10 La refinación óptica de cualquier sustrato con el cual se transmite una impresión metálica se conoce desde hace tiempo. En ese caso se aplican diferentes capas en órdenes variados, que comprenden, al menos, una capa metálica. Los requisitos fundamentales para estos sustratos revestidos con una capa metálica son una excelente resistencia a la corrosión así como un aspecto agradable que hace parecer a los sustratos revestidos, por ejemplo, como sustratos completamente metálicos o cromados. Los sustratos revestidos son de especial importancia en la industria automovilística, por ejemplo, en la fabricación de ruedas o llantas, especialmente, ruedas de metal ligero o llantas de metal ligero, de 15 los cuales se exige un aspecto cromado brillante.

20 En el estado de la técnica se conoce, por ejemplo, un procedimiento con el cual las llantas de metal ligero son cromadas por galvanizado. En este procedimiento se aplica una capa de cromo de tan sólo una milésima de milímetro sobre una llanta de metal ligero. Por ello, para no reflejar todas las irregularidades de la superficie de sustrato las llantas deben ser esmeriladas, pulidas a brillo y preparadas a fondo antes del revestimiento por electrólisis. De lo contrario se reconocen claramente todos los poros, raspaduras e irregularidades sobre las llantas revestidas. El esmerilado, pulido y preparado del sustrato de las llantas ya son muy difíciles y de mano de obra intensiva, independientemente de su geometría. Además el proceso de electrólisis como tal también es muy costoso desde el punto de vista de la técnica de la seguridad laboral y puede perjudicar al medio ambiente en el caso de una manipulación inadecuada. Tan pronto 25 como la superficie de cromo aplicada por galvanizado se daña, se producen las conocidas corrosiones por contacto. Bajo el efecto de, por ejemplo, agua de lluvia o agua de nieve derretida que en general contiene sal para esparcir disuelta, se origina una serie de tensión eléctrica entre la parte más fina (en este caso el cromo como capa de protección) y el metal menos fino del sustrato (por ejemplo, una aleación de aluminio o magnesio). En la cual se disuelve el metal menos fino. Como consecuencia de ello, en el caso más desfavorable, una llanta puede dañarse considerablemente, 30 por ejemplo, en el caso de corrosión intercrystalina, lo cual puede tener una consecuencia crítica tanto en el aspecto visual como así también en los valores de resistencia de las llantas en el caso de exigencias dinámicas durante su uso. En el cromado por electrólisis es desventajoso, además, que la capa de cromo aplicada frecuentemente presenta otro coeficiente de dilatación que el del material del sustrato que se halla debajo. Por ello pueden presentarse tensiones que pueden conducir a grietas e incluso a desconchamientos.

35 En el estado de la técnica también se conocen procedimientos de revestimiento en los cuales el cromo es precipitado sobre una llanta en alto vacío a través de pulverización catódica (Sputter). El procedimiento es ejecutado bajo tensión eléctrica elevada. Sin embargo, una llanta de metal ligero revestida acorde a este procedimiento de sputter en general no tiene el aspecto visual que revestida por galvanizado con cromo, es decir, con un brillo metálico, sino más bien como cromo negro, y como consecuencia de ello posee una superficie más oscura que de ninguna manera es equivalente a una superficie de cromo revestida por galvanizado. Las denominadas superficies de cromo negro son inaceptables, por ejemplo, para artículos sanitarios brillantes. Además, una llanta de metal ligero elaborada mediante un proceso de revestimiento de cromo sputter no cumple con los requerimientos de prueba prescritos como estándares mínimos por la industria automovilística, como, por ejemplo, la prueba de corte reticular según la Norma DIN EN ISO 2409, la prueba de pulverización salina (cloruro de cobre/ácido acético) según la Norma DIN 50021-CASS (240h), la prueba de alta condensación - clima constante según la Norma DIN 50017 KK y la prueba de resistencia química según la norma VDA 621-412.

50 Por la memoria DE 102 10 269 A1 se conoce un procedimiento para el revestimiento adherente de un sustrato para otorgarle un aspecto metálico, asimismo, primero se aplica y de deja secar una capa de base al sustrato y luego la capa de base es tratada con un agente adhesivo inorgánico. Posteriormente se aplica una capa plateada. Finalmente las capas aplicadas son recubiertas con una laca de protección. Es los sustratos revestidos según este procedimiento se presenta una oxidación comparativamente rápida de la capa plateada, debido a la laca de protección que no impermeabiliza completamente. Esto provoca el desprendimiento de la capa plateada del sustrato y finalmente una decoloración amarillenta. 55

60 Para lograr una protección suficiente contra la corrosión de las piezas metálicas, frecuentemente se aplican revestimientos con contenido de cromo, también denominadas capas de conversión. A causa del efecto iridiscente de un color amarillo pálido de tales revestimientos también se habla de cromado amarillo. A diferencia de revestimientos de protección aplicadas anódicamente, las capas de conversión de cromo frecuentemente ya no brindan protección, tan pronto como la superficie ha sido rasguñada. Las superficies cromadas pueden obtenerse a través de procedimientos de inmersión o pulverización/rociado. A modo de ejemplo se hace referencia a la aplicación de capas de protección de cromo de las memorias US 2 825 697 y US 2 928 763. La aplicación de una capa de conversión convencional en base a cromato se desprende, entre otros, de la memoria WO 2004/014646 A1.

65 Un revestimiento de cromato modificado se toma de la memoria WO 01/51681 A2, según la cual una solución de pasivado adecuada puede obtener cromo (III) cloruro y nitrato de sodio.

## ES 2 309 855 T3

En la memoria DE 197 02 566 C2 se modifica finalmente el procedimiento para el revestimiento brillante de piezas de vehículos mediante una capa de cromato, aplicando en vacío una capa de alto brillo sobre la capa de laca en polvo presente sobre la capa de cromato, mediante un magnetrón. De este modo se pueden regular efectos de color adecuados sin que sea necesario el agregado de pigmentos externos.

Además se conoce, por las memorias WO 01/51681 A2 y DE 602 00 458 T2, que las capas metálicas no sólo se pueden hacer resistentes a la corrosión con una solución de pasivado o de conversión que contiene cromato, sino que para ello también se pueden utilizar capas de fosfato de metal difícilmente soluble, por ejemplo, a base de fosfato de zinc o hierro.

Para el tratamiento de superficie libre de cromo también se puede recurrir a una mezcla acuosa que contiene un silano al menos parcialmente hidrolizado libre de flúor y un silano al menos parcialmente hidrolizado que contiene flúor, acorde a la memoria DE 103 32 744 A1.

Acorde a la memoria DE 602 00 458 T2 se puede obtener una resistencia suficiente a la corrosión si la capa de protección contra la corrosión contiene un polvo de zinc metálico y al menos un inhibidor de óxido de sal metálica, asimismo esta sal metálica se basa en magnesio, aluminio, calcio y bario y posee un diámetro promedio de no más de 1  $\mu\text{m}$ . El metal de la sal metálica debe ser más básico que el zinc.

Una buena protección contra la corrosión se da, acorde a la memoria DE 100 49 005 A1, cuando el paso de procedimiento del tratamiento con un agente pasivador coincide con la aplicación de un deslizando. El requisito para ello es que el elemento que contiene el deslizando no consista, esencialmente, en titanio y/o circonio, así como flúor y un polímero. Este nuevo desarrollo hace uso, fundamentalmente, de radicales de moléculas de cadena larga que tienden a una disposición autónoma, como se conoce de las sustancias activas superficialmente, por ejemplo, los tensioactivos. Por ello, esta tecnología también se conoce como revestimiento SAM (Self Assembling Molecules, o moléculas que se ordenan a sí mismas).

Un revestimiento de superficies libre de cromo de metales, que se puede aplicar con una velocidad elevada de revestimiento, acorde a la memoria DE 101 49 148 A1, se basa en una composición acuosa que contiene un formador orgánico de película que contiene, al menos, un polímero soluble en agua o que se dispersa en el agua, con un índice de acidez en el área de entre 5 a 200, al menos un compuesto inorgánico en forma de partículas, con diámetro medio de partículas en el área de los 0,005 a 0,3  $\mu\text{m}$  y al menos un deslizando, asimismo, la película aplicada seca presenta un espesor de capa en el área de 0,01 a 10  $\mu\text{m}$ , una dureza pendular de 50 a 180 s y una flexibilidad tal que al ser doblada sobre un mandril cónico según la Norma DIN ISO 6860 no se producen grietas mayores a los 2 mm. Como formador orgánico de película se pueden utilizar resinas artificiales a base de acrilatos, butadienos, etilenos, poliésteres, poliuretanos, poliésteres de silicona, epóxidos, fenol, estirolo y formaldehído de urea.

La memoria US 6 896 920 B2 publica un revestimiento brillante de múltiples capas en el cual primero se debe aplicar una capa de polímero sobre una capa metálica de sustrato. Posteriormente este revestimiento de polímero debe ser dotado de una capa metálica. Sobre esta capa metálica se aplica entonces una capa inorgánica que impide la corrosión. La capa final superior de este sistema multicapa es una capa de protección transparente. A pesar de que se presentan como resistentes a la corrosión, en el ensayo de niebla salina CASS realizado a estos sustratos multicapa acordes a la memoria US 6 896 920 B2 se ha detectado ya una modificación de la superficie debido a la corrosión tras 168 horas. Sin embargo, la industria automovilística requiere una prueba de una superficie no modificada aún tras 240 horas.

El objeto de la presente invención es poner a disposición un procedimiento para la fabricación de sustratos protegidos contra la corrosión y especialmente de alto brillo, así como los sustratos protegidos contra la corrosión obtenidos según este procedimiento, que supere o superen las desventajas del estado de la técnica. La invención tiene como objetivo, especialmente, poner a disposición un procedimiento con el cual sean accesibles sustratos protegidos contra la corrosión que incluso ante exigencia o daño mecánico sean extremadamente resistentes a la corrosión durante un periodo de tiempo prolongado y presenten, es decir, mantengan, una apariencia agradable, como se logra convencionalmente a lo sumo mediante cromado por galvanizado.

Este objetivo se logra, acorde a la invención, mediante un procedimiento para la obtención de un sustrato al menos parcialmente protegido contra la corrosión, y especialmente, brillante metálico o no metálico, acorde a las características de la reivindicación 1.

En la capa de protección metálica se halla, al menos, uno de los compuestos, ácidos y/o sales del segundo metal, del segundo metal noble o de la segunda aleación de metal, distribuido o encapsulado en el primer metal, el primer metal noble o la primera aleación de metal. Se prefiere especialmente que el compuesto del segundo metal, del segundo metal noble o de la segunda aleación de metal esté presente distribuido de manera regular en el primer metal, el primer metal noble o la primera aleación de metal. En otro modo de ejecución, al menos uno de los compuestos mencionados del segundo metal, metal noble o aleación de metal, se encuentra distribuido esencialmente de manera regular en todo el espesor de la capa de protección en el primer metal, metal noble o aleación de metal. Acorde a ello, la capa de protección metálica también puede ser entendida como una mezcla íntima o como una capa de protección metálica compuesta que contiene un primer metal o una primera aleación de metal y presente o encapsulado en él o ella, al menos un óxido, óxido doble, hidrato de óxido y/o oxihalogenuro del segundo metal y/o de la segunda aleación de metal.

## ES 2 309 855 T3

Con el procedimiento acorde a la invención se obtiene un sustrato con una capa de protección metálica que como tal es en sí misma resistente a la corrosión y además, a través de la aplicación sobre un sustrato también protege de corrosión a este sustrato, en tanto se trate de un sustrato metálico. Mientras que en el caso de sustratos no metálicos la característica de la protección contra la corrosión se refiere a la capa de protección metálica, en el caso de los sustratos metálicos no sólo se obtiene una capa de protección metálica protegida contra la corrosión, esta capa de protección también dota al sustrato metálico de una protección contra la corrosión muy efectiva. Al mismo tiempo esta capa de protección metálica es, en general, de alto brillo, de modo que se pueden lograr superficies de sustrato muy resistentes.

Acorde a otro modo de ejecución del procedimiento acorde a la invención, está previsto que el paso de procedimiento c) comprende los pasos parciales

- c) i) aplicación de una capa metálica de un primer metal, un primer metal noble o una primera aleación de metal sobre el sustrato y
- c) ii) tratamiento de la capa metálica con un sistema líquido, especialmente acuoso, que contiene al menos un compuesto, un ácido y/o una sal de un segundo metal, un segundo metal noble y/o una segunda aleación de metal, especialmente, al menos un ácido, óxido, óxido doble, hidrato de óxido, sulfuro, halógeno, nitrato, carburo, carbonitruro, boruro, siliciuro, oxihalógeno y/o sal de un segundo metal, un segundo metal noble y/o una segunda aleación de metal, conformando una capa metálica de protección o compuesta.

En él se utilizan, como ácido, óxido, óxido doble, hidrato de óxido, sulfuro, halógeno, nitrato, carburo, carbonitruro, boruro, siliciuro, oxihalógeno y/o sal de un segundo metal, un segundo metal noble y/o una segunda aleación de metal, se utiliza preferentemente un ácido, óxido, óxido doble, hidrato de óxido, sulfuro, halógeno, nitrato, carburo, carbonitruro, boruro, siliciuro, oxihalógeno y/o sal de un de un elemento del cuarto o quinto grupo del sistema periódico de los elementos.

Se recurre de modo especialmente preferido al circonio, dentro de los segundos metales a circonio, titanio y hafnio. Naturalmente también pueden hallarse juntas en la capa metálica configurando la capa de protección metálica, mezclas elegidas libremente de compuestos de un segundo metal o de una segunda aleación de metal, por ejemplo, uno o múltiples óxidos, óxidos dobles, hidratos de óxido y/o oxihalógenos, especialmente oxifluoruros.

Además también pueden encontrarse juntas en una capa de protección metálica, mezclas elegidas libremente de compuestos de múltiples segundos metales o aleaciones de metal, por ejemplo, dióxido de circonio y dióxido de titanio. El procedimiento acorde a la invención está visiblemente lejos del cromado por galvanizado convencional, no obstante, se pueden obtener resultados por lo menos equivalentes en lo que respecta al efecto de brillo, la resistencia del brillo y la resistencia a la corrosión.

Los sustratos adecuados pueden ser tanto de naturaleza metálica como no metálica. Como sustratos adecuados no metálicos se pueden utilizar aquellos que contienen madera, aglomerado, vidrio, materiales de carbono, cerámica o plástico. Son especialmente adecuados los plásticos como el PVC, polioleofinas, especialmente polipropileno, poliamidas y polioxialquilenos, por ejemplo, POM. En los sustratos adecuados pueden hallarse, junto a componentes o segmentos metálicos, también componentes o segmentos no metálicos.

En principio se adecuan, como sustratos metálicos los cuerpos moldeados de todos los metales, aleaciones de metal y metales nobles. Como sustratos adecuados mencionaremos, a modo de ejemplo, aquellos como aluminio, hierro, acero, acero fino, cobre, latón, magnesio, iridio, oro, plata, paladio, platino, rutenio, molibdeno, níquel, bronce, titanio, zinc, plomo, wolframio o manganeso, así como sus aleaciones. Los sustratos metálicos preferidos o las superficies de sustratos metálicos preferidas comprenden o consisten especialmente en aluminio o aleaciones de aluminio, magnesio o aleaciones de magnesio o titanio o aleaciones de titanio. Se prefiere, asimismo, utilizar aluminio, magnesio o titanio de alta pureza, especialmente con una proporción de aluminio, magnesio o titanio de, al menos 90% en peso, especialmente, al menos 99% en peso, en relación al peso total de la capa de protección metálica. Se recurre de modo especialmente preferido a aluminio o a aleaciones de aluminio para los sustratos metálicos.

Además, acorde a un perfeccionamiento, el procedimiento acorde a la invención comprende, en un modo de ejecución preferido, entre los pasos a) y c) el paso:

- b) aplicación de, al menos, una primera capa de base sobre el sustrato de metal o plástico y/o el esmerilado y/o el pulido de la superficie de sustrato especialmente metálica.

Ha demostrado ser especialmente adecuado para sustratos metálicos un procedimiento que tras el paso a) incluye los siguientes pasos:

- b) aplicación de, al menos, una primera capa de base sobre el sustrato y/o el esmerilado y/o el pulido de la superficie de sustrato,
- c) i) aplicación de una capa metálica que comprende, al menos, un primer metal, un primer metal noble y/o una primera aleación de metal, sobre la primera capa de base y/o sobre la superficie del sustrato pulido y/o esmerilado, mediante un revestimiento por deposición física en fase vapor(o PVD, por sus siglas en

## ES 2 309 855 T3

inglés: Physical Vapor Deposition), metalización al vacío mediante un vaporizador de haz de electrones, metalización al vacío mediante un vaporizador de resistencia, vaporización por inducción, vaporización ARC y/o pulverización catódica (revestimiento por método Sputter), y

- 5 c)ii) tratamiento de la capa metálica con un sistema líquido, especialmente acuoso, que contiene al menos un óxido, óxido doble, hidrato de óxido, oxihalogenuro, un ácido y/o una sal del segundo metal, configurando una capa metálica de protección o compuesta.

A su vez se puede prever que se aplique, al menos, una segunda capa de base sobre la primera capa de base.

10

En este caso frecuentemente es ventajoso si, tras la aplicación, la primera y/o la segunda capa de base al menos sean endurecidas y/o secadas en un paso posterior de tratamiento con calor.

15

De modo alternativo a la aplicación de una primera, y eventualmente, una segunda capa de base o adicionalmente a la aplicación de una capa de base, puede estar previsto un nivelado mecánico preconectado de la superficie del estrato de metal, por ejemplo, mediante esmerilado y/o pulido o rectificado por vibración. Las superficies metálicas esmeriladas o pulidas frecuentemente cuentan con una calidad de superficie tal que aplicando una capa metálica de protección o compuesta acorde al paso c) del procedimiento acorde a la invención se obtiene un sustrato protegido contra la corrosión.

20

La primera y/o segunda capa de base puede o pueden ser aplicadas, por ejemplo, a través de un procedimiento de laca líquida y/o un procedimiento de revestimiento en polvo. Son adecuados, por ejemplo, los compuestos de resina de poliéster en polvo, así como polvo de epoxi/poliéster. Resinas epoxi adecuadas como material para la capa de base se conocen en el mercado con el nombre de marca "Valophene". Como primera y segunda capa de base también se pueden utilizar aquellas basadas en resina de uretano, como se describe en la memoria US 4 431 711. De modo alternativo, también se puede recurrir a materiales de poliéster o poliacrilato, como se destaca en la memoria WO 2004/014646 A1. Es especialmente preferido para la aplicación de la base, la utilización del procedimiento de laca líquida. Se prefieren especialmente los procedimientos de aplicación de una base en los que el endurecimiento de la capa de base no se lleva a cabo térmicamente sino mediante radiación UV. En el caso del endurecimiento mediante radiación UV en general no se requiere un calentamiento adicional, y tampoco se provoca, en general, un calentamiento adicional. Los sistemas de revestimiento adecuados de laca en polvo, laca líquida y de endurecimiento por rayos UV, así como su aplicación, son lo suficientemente conocidos por el especialista. Según el acabado de superficie (por ejemplo, porosa o áspera) se pueden aplicar una o múltiples capas de base para nivelar la superficie. Especialmente con la primera capa de base, como la que en el presente caso se puede aplicar sobre superficies de sustrato de metal, se logra en general una nivelación ventajosa de la superficie. La capa de base generalmente es, por ello, una denominada capa de nivelación. Con una capa de base en general se accede a todas las áreas angulares, de modo que también en estas áreas se pueden nivelar las rugosidades de superficie.

40

Acorde a la invención también puede estar prevista la aplicación de una capa de conversión convencional sobre el sustrato, por ejemplo, como se describe en las memorias US 2 825 697 o US 2 928 763. Acorde a otro modo de ejecución, de modo alternativo o adicional, la superficie revestible del sustrato puede ser tratada con un sistema acuoso que contiene al menos un ácido, un óxido, óxido doble, hidrato de óxido, sulfuro, halogenuro, nitruro, carburo, carbonitruro, boruro, siliciuro, oxihalogenuro y/o sal de un segundo metal noble y/o una segunda aleación de metal, como se describió anteriormente (paso a').

45

Si el sustrato es un sustrato metálico, frecuentemente demostró ser ventajoso limpiar adecuadamente la superficie del sustrato, especialmente cuando este sustrato de metal se toma directamente del proceso de fabricación. Por ejemplo, en un primer paso previo se puede desengrasar la superficie del sustrato de metal con reactivos alcalinos o ácidos. Tales agentes desengrasantes se ofrecen en el mercado, entre otros, por la empresa Henkel KGaA con la marca comercial Riduline®. Para que en la superficie no queden reactivos desengrasantes que a su vez pudieran limitar los siguientes pasos de tratamiento, en general, luego se lleva a cabo un paso de lavado. Los pasos desengrasantes comerciales también se conocen con los términos de desengrasado de descruado o de mordiente. De modo alternativo, una superficie metálica puede ser desengrasada de modo anódico en un baño desengrasante electrolítico.

55

Además, en algunos casos demostró ser adecuado someter la superficie del sustrato metálico, especialmente, la superficie desengrasada del sustrato metálico, a al menos un paso de decapado. Para el decapado de la superficie del sustrato de metal se utiliza, por ejemplo, un baño ácido de enjuague. Una solución de decapado adecuada es, por ejemplo, un ácido clorhídrico diluido (1:10 vol/vol). En el resultado se obtiene, en general, una superficie metálica esencialmente libre de óxido.

60

Del mismo modo que en el caso del paso desengrasante, en general también se acaba el paso de decapado con un paso de lavado. En este caso demostró ser muy efectivo, al menos hacia el final del paso de enjuague, preferentemente durante todo el paso de enjuague, utilizar agua VE (agua completamente desalinizada).

65

En un modo de ejecución preferido se aplica sobre una superficie del sustrato de metal desengrasada y/o decapada la capa metálica de protección o compuesta acorde al paso c) o la capa metálica acorde al paso c) i) del procedimiento acorde a la invención. Acorde a otro modo de ejecución, también se puede aplicar la primera y eventualmente la segunda capa de base en la superficie del sustrato de metal desengrasada y/o decapada.

## ES 2 309 855 T3

Si la superficie del sustrato de metal es pulida y/o esmerilada o rectificada por vibración, frecuentemente puede prescindirse del paso desengrasante o de decapado. Usualmente, en este tipo de mecanizado de superficies se retira suficiente de esta superficie, por lo cual también se retiran las suciedades adheridas a la superficie u otros elementos que se encuentran sobre ella. Si la superficie es pulida o esmerilada, frecuentemente se puede prescindir también de la aplicación de una primera y eventualmente una segunda capa de base. Con el pulido o esmerilado en la mayoría de los casos ya se obtiene una superficie plana o lisa de tal modo que ya no se requiere un nivelado mediante la aplicación de una capa de base. A lo sumo, si el sustrato de metal presenta numerosos ángulos y esquinas que no se pueden pulir o rectificar suficientemente sin más, puede ser recomendable agregar un primer y posiblemente también una segundo paso de aplicación de una base.

Los estratos de vidrio y cerámica en general ya son tan lisos por sí mismo, que no requieren un paso de pulido o una aplicación adicional de capas de base. Esto corresponde también, en general, para los sustratos de plástico. Si se desea obtener sustratos de plástico con una superficie especialmente lisa, especialmente, con una elevada confiabilidad, en general se aplica al menos una capa de base. Las capas de base adecuadas para los sustratos de plástico son, por ejemplo, lacas transparentes o lacas UV. Los sustratos de madera, en parte también esmeriladas y/o pulidas, frecuentemente requieren, al menos, una capa de base antes de que se pueda aplicar la capa de protección metálica o la capa metálica.

Acorde a otro acondicionamiento opcional de la invención, está previsto que antes del paso c) se aplique, al menos, un agente adhesivo para la capa de protección metálica o la capa metálica sobre la superficie del sustrato, la primera capa de base y/o la segunda capa de base, o éste se genere sobre dicha superficie. Un agente adhesivo adecuado puede ser aplicado o generado, por ejemplo, por, al menos, un tratamiento previo de plasma, preferentemente, mediante al menos un plasma de oxígeno y/o un plasma de polímero, que comprende, especialmente, hexametildisiloxano. También puede estar previsto que como agente adhesivo sea aplicado, al menos, un agente adhesivo inorgánico o metal-orgánico. A su vez se recurre preferentemente a una sal de estaño (II) en solución ácida o, al menos, un silano que contiene aminas en una solución alcalina.

Cuerpos moldeados de plástico que pueden ser tratados con el procedimiento acorde a la invención, pueden estar elaborados, por ejemplo, de ABS, SAN, ASA, PPE, ABS/PPE, ASA/PPE, SAN/PPE, PS, PVC, PC, ABS/PC, PP, PE, EPDM, polyacrilatos, poliamidas, POM o teflón. Si se requiere la aplicación de una capa de base se aplican estos materiales de base preferentemente en un procedimiento de laca líquida. En el caso de plásticos resistentes al calor también se puede llevar a cabo el procedimiento de laca en polvo.

Antes de aplicar una capa metálica de protección o compuesta acorde al paso c) o la capa metálica acorde al paso c) i), preferentemente se seca la superficie de sustrato para estar libre de restos de agua.

Ventajosamente, tras el paso de procedimiento c) se limpia la superficie obtenida con agua. Se prefiere, al menos hacia el final de este paso de enjuague, preferentemente durante todo el paso de enjuague, la utilización de agua completamente desalinizada (conocida también como agua VE).

El espesor de la capa metálica de protección o compuesta por ser aplicada sobre el sustrato, acorde al paso de procedimiento c), o de la capa metálica por ser aplicada acorde al paso c) i), se encuentra en el área de los 20 nm hasta, aproximadamente, 1  $\mu\text{m}$  y especialmente en el área de 50 nm a 1  $\mu\text{m}$ . Se logran resultados muy satisfactorios, por ejemplo, con espesores de capa en el área de 50 nm a 120 nm. Los resultados acordes a la invención en general ya se presentan con un espesor de capa de, en promedio, menos de 100 nm.

Acorde a la presente invención, el primer metal y la primera aleación de metal para la capa metálica de protección o compuesta acorde al paso c), o la capa metálica acorde al paso c) i) comprende especialmente aluminio, latón, bronce, magnesio, titanio, zinc o acero fino. Una capa metálica de protección o compuesta o de metálica comprende aluminio o una aleación de aluminio.

Se prefiere, sobre todo, que la pureza del primer metal, preferentemente, del aluminio, sea de, al menos, 80% en peso, especialmente, de más de 90% en peso, y en el mejor caso, de 99% en peso.

Para la aplicación de la capa metálica acorde al paso c) o al paso c) i), se recurre a un proceso de revestimiento por deposición física en fase vapor (o PVD, por sus siglas en inglés: Physical Vapor Deposition), metalización al vacío mediante un vaporizador de haz de electrones, metalización al vacío mediante un vaporizador de resistencia, vaporización por inducción, vaporización ARC y/o pulverización catódica (revestimiento por método Sputter), siempre en un alto vacío. Estos procedimientos son conocidos por el especialista. La capa de protección metálica o la capa metálica pueden ser aplicadas, por ejemplo, sobre el sustrato o sobre su superficie revestible, sobre la primera capa de base, la segunda capa de base, o sobre el agente adhesivo. Preferentemente se implementa el proceso de revestimiento por deposición física en fase vapor (PVD). En él se utilizan vaporizadores de hélices o de recipientes de metal, calefaccionados por resistencia, asimismo, se prefieren las hélices de wolframio de las formas más variadas. En el caso del procedimiento PVD, en general, un evaporador es provisto de hélices que pueden ser sujetas de manera aislada entre sí sobre barras del evaporador. En cada hélice se da, preferentemente, una cantidad determinada con precisión del primer metal, del metal noble o de la primera aleación de metal. Tras cerrar y evacuar el equipo de PVD se puede iniciar la evaporación, conectando la alimentación eléctrica, por lo cual las barras del evaporador se calientan al rojo. El metal sólido comienza a derretirse e impregna completamente retorcida. Mediante un suministro de energía adicional, el metal líquido es llevado a una fase gaseosa, de modo que pueda decantar sobre el sustrato por ser revestido.

## ES 2 309 855 T3

La evaporación de recipientes de metal se desarrolla de manera similar. A su vez, el equipamiento del evaporador es, en principio, idéntico, sin embargo, en general son empleados recipientes de chapas de metal con un elevado punto de fusión, como recipientes de wolframio, tantalio o molibdeno.

5 Otro procedimiento preferido para la decantación de la capa metálica sobre el sustrato es la pulverización catódica (procedimiento sputter). En ese caso se dispone un cátodo, unido con el polo negativo a una alimentación eléctrica, en un recipiente evacuado. El material de revestimiento que es pulverizado se monta directamente antes del cátodo, y los sustratos por ser revestidos se disponen frente al material de revestimiento por ser pulverizado. Además, como gas de proceso se puede conducir argón a través del recipiente que finalmente presenta un ánodo unido con el polo positivo a la alimentación eléctrica. Después de que el recipiente haya sido evacuado previamente se une el cátodo y el ánodo con la alimentación. Dejando entrar argón de manera adecuada y controlada se disminuye notablemente el largo del trayecto medio libre de los portadores de carga. En el campo eléctrico entre el cátodo y el ánodo se ionizan los átomos de argón. Las partículas con carga positiva se aceleran con energía elevada hasta obtener cátodos con carga negativa. Al chocar, y a través de la colisión de partículas en el material de revestimiento, éste pasa a la fase vapor, es acelerado con energía elevada en el espacio libre y se condensa luego sobre los sustratos por ser revestidos.

20 Otros procedimientos de metalización al vacío, acordes a la invención, se llevan a cabo implementando una evaporación de haz de electrodos, una evaporación por resistencia, una evaporación por inducción y/o una evaporación mediante un arco térmico no estacionario (evaporación por arco).

Por lo demás, los procedimientos para la aplicación de una capa metálica sobre un sustrato metálico o no metálico son conocidos por el especialista y se consideran incluidos en la presente, aunque no sean nombrados explícitamente.

25 También puede estar previsto en el procedimiento acorde a la invención, que tras el paso c) o c) ii) primero se lleve a cabo, al menos, un proceso de tratamiento con calor.

30 Antes del tratamiento de la capa metálica acorde al paso c)i) con un sistema líquido, especialmente acuoso, que contiene al menos un ácido, un óxido, óxido doble, hidrato de óxido, sulfuro, halogenuro, nitruro, carburo, carbonitruro, boruro, siliciuro, oxihalogenuro y/o sal de un segundo metal, un segundo metal noble y/o una segunda aleación de metal, la capa metálica es impregnada o enjuagada con agua completamente desmineralizada. Preferentemente, el agua utilizada posee una conductancia menor a 100 mS/cm., especialmente, menor a 50 mS/cm., y sobre todo, menor a 35 mS/cm.

35 El sistema acuoso puede presentarse en forma de una solución, una suspensión o una emulsión. Se prefiere aplicar el sistema acuoso como solución, es decir, los compuestos, las sales y/o los ácidos mencionados se encuentran esencialmente disueltos, al menos, antes de la aplicación.

40 En los sustratos acordes a la invención el óxido, óxido doble, hidrato de óxido y/o oxihalogenuro del segundo metal, basado preferentemente en circonio se halla presente en la capa metálica de protección o compuesta en cantidades de 0,2 a 10% en peso, preferentemente, en el área de 1 a 7% en peso y especialmente preferido, en el área de 1,5 a 5%, en relación al peso total de dicha capa metálica de protección o compuesta.

45 En la capa metálica de protección o compuesta se encuentra, al menos, un óxido, óxido doble, hidrato de óxido y/o oxihalogenuro del segundo metal, especialmente, fluoruro de circonio, oxifluoruros de circonio y/o dióxido de circonio. Se prefiere especialmente el dióxido de circonio. Como óxidos dobles se utilizan, por ejemplo, óxidos de aluminio o de circonio. Además, acorde a otro modo de ejecución, se prefiere que en la capa compuesta el segundo metal se encuentre unido oxidícamente en la base de circonio, titanio y/o hafnio.

50 Sin atarse a ninguna teoría hoy se supone que la unión del segundo metal, metal noble o de la segunda aleación de metal que se encuentran en el sistema acuoso, por ejemplo, como ácido o sal, se encuentran en la capa de protección metálica en un óxido, óxido doble, hidrato de óxido u oxihalogenuro.

55 Los ácidos adecuados basados en un elemento del cuarto grupo, comprenden, por ejemplo, ácido de circonio hidrófluor ( $H_2ZrF_6$ ), ácido de flúortitanio ( $H_2TiF_6$ ) y ácido de flúorhafnio ( $H_2HfF_6$ ). Naturalmente también pueden ser utilizadas mezclas de diferentes ácidos. Estos ácidos de flúor pueden utilizarse tanto en estado puro como así también conteniendo impurezas, por ejemplo, ácidos de flúor. En los sistemas acuosos los ácidos pueden hallarse, por ejemplo, en cantidades de hasta 5%, especialmente de hasta 3,5%, en relación al peso total del sistema acuoso.

60 El ácido de flúor también puede estar presente, por ejemplo, en cantidades en el área de 0,1 a 3%.

65 Entre las sales adecuadas se aplica preferentemente carbonato de circonio de amonio, que se comercializa, por ejemplo, por la empresa Magnesium Electron Inc. Con la denominación comercial Bacote 20 ( $(NH_4)_2 [Zr(OH)_2 (CO_3)_2] \cdot n H_2O$ ). Además también pueden utilizarse circonatos de metales alcalinos y de flúor de amonio, por ejemplo  $Na_2ZrF_6$ ,  $KZrF_6$ ,  $(NH_4)ZrF_6$ , como así también nitratos de circonio, oxinitratos de circonio, carbonatos de circonio, fluoruros de circonio o sulfatos de circonio. Los compuestos basados en el cuarto grupo pueden ser aplicados como tales o en una mezcla entre sí elegida libremente.

## ES 2 309 855 T3

Además de los compuestos mencionados o sus mezclas, naturalmente también es posible agregarle otros compuestos a los sistemas acuosos. Entre ellos mencionamos, entre otros, a ácido nítrico, ácido de flúor, ácido fosfórico, sales de los ácidos mencionados, bifluoruro de amonio y sulfato de amonio. Una sal de titanio adecuada es, por ejemplo, el fluoruro de titanio de amonio.

5

Preferentemente, el sistema acuoso contiene iones de fluoruro en forma libre y/o compuesta. Como iones de flúor compuestos adecuados mencionaremos sales y ácidos de borato de flúor, así como bifluoruros de metales alcalinos o de amonio.

10 De manera muy general, son especialmente adecuados los fluoruros compuestos de titanio, circonio, hafnio, silicio y/o boro. Se prefiere recurrir a fluoruros compuestos como circonio.

15 Los sistemas acuosos adecuados pueden contener, preferentemente, además del ácido, un óxido, óxido doble, hidrato de óxido, sulfuro, halogenuro, nitruro, carburo, carbonitruro, boruro, siliciuro, oxihalogenuro y/o sal de un segundo metal, un segundo metal noble y/o una segunda aleación de metal, preferentemente basado en un elemento del cuarto grupo del sistema periódico de elementos (IUPAC; denominado anteriormente como grupo IVb o IV-B), especialmente circonio, titanio y/o hafnio, al menos un compuesto polímero, que puede presentarse disuelto en la composición acuosa, en forma de emulsión o en forma de partículas no disueltas en dispersión.

20 Entre los compuestos polímeros mencionaremos, entre otros, al ácido poliacrílico así como sus sales y ésteres. Estos ácidos, ésteres y sales pueden hallarse presentes en la solución acuosa en forma disuelta o en dispersión. La cantidad de componentes de polímeros puede variarse en grandes áreas y se encuentra, preferentemente, en el área de 0,1 a 0,5 g por litro.

25 Como materiales polímeros pueden utilizarse, además, ácidos maleicos de polimetilvinilo y anhídrido de ácido maleico de polimetilvinilo. Ácidos poliacrílicos adecuados poseen, de manera ideal, un peso molecular de hasta 500.000. Frecuentemente también se prefiere recurrir a mezclas de posibles compuesto polímeros. Mencionaremos, por ejemplo, mezclas que contienen ácidos poliacrílicos, sus sales o ésteres con alcohol de polivinilo. Los polímeros adecuados comprenden, además, hidroxietiléteres de celulosa, anhídrido de ácido maleico etileno, polivinilopirrolidina y polivinilometiléteres.

30 Los componentes polímeros especialmente preferidos acorde a la presente invención comprenden un poliéster reticulado transversalmente, que contiene una gran cantidad de funcionalidades de ácido carbónico y una gran cantidad de grupos hidroxilo que pueden haber reaccionado parcial o totalmente entre sí. En el caso de este polímero poliéster reticulados transversalmente puede tratarse de, por ejemplo, el producto de reacción de un primer polímero que contiene funcionalidades de ácido carbónico, con un segundo polímero que contiene grupos hidroxilo. Se pueden utilizar, por ejemplo, ácidos poliacrílicos y anhídrido de ácido maleico de polimetilvinilo como dichos primeros polímeros, mientras que el alcohol de polivinilo es un adecuado segundo polímero. Es interesante que tanto el producto de reacción de los primeros y segundos polímeros mencionados, como así también sus mezclas sean adecuados como componentes del sistema acuoso para el tratamiento acorde al procedimiento acorde a la invención. Además, tal solución acuosa puede contener preferentemente ácido de flúor adicional. Como sales adecuadas del ácido poliacrílico mencionado se pueden utilizar, por ejemplo, sales de sulfato de amonio.

35 Además se puede utilizar como polímero adecuado 3-(N-C<sub>1-4</sub>-alquilo-N-2-hidroxiethylarminometilo)-4-hidroxiestirolo, especialmente si se utiliza ácido de circonio de flúor de hexano como compuesto del cuarto grupo. Adicionalmente también puede presentarse eventualmente el homopolímero del 4-hidroxiestirolo, con un peso molecular medio en el área de 3000 a 6000. Los detalles correspondientes pueden tomarse de la memoria US 5 089 064.

40 Los sistemas acuosos pueden contener, además, ácidos grasos, alcoholes grasos y/o especialmente aminas grasas o sus mezclas. Las aminas grasas también pueden estar presentes en forma de sus sales de amonio. De este modo, las aminas grasas también comprenden, acorde a la presente invención, las sales de amonio correspondientes. Además, preferentemente se recurre a compuestos con cadenas saturadas de alquilo grasos. El largo de las cadenas lineales de alquilo grasos se halla preferentemente en el área de C<sub>8</sub> a C<sub>24</sub>. Las aminas grasas preferidas o los compuestos de amonio correspondientes se basan en un radical alquilo C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> o C<sub>18</sub>. Los ácidos grasos adecuados comprenden, por ejemplo, ácido caprílico.

45 Por otro lado, los sistemas acuosos adecuados pueden estar mezclados con polioxialquilenoglicoléter, especialmente, polioxietilenoglicoléteres, polipropilenoglicoléteres y sus mezclas. Para ello se puede recurrir a glicoléteres que se pueden adquirir usualmente en el mercado.

50 Los valores de pH para sistemas acuosos se encuentran o se mantienen preferentemente en el área de 1,5 a 6,5, preferentemente en el área de 1,5 a 5,0, y especialmente preferido, de 2,0 a 4,5. Si se debe elevar el valor del pH del sistema acuoso, para ello se adecuan, sobre todo, las proporciones de amoníaco o hidróxido de amonio, por ejemplo, en forma de una solución de amoníaco al 3%. Además se puede recurrir a las bases conocidas por el especialista.

60

La conductancia del sistema acuoso implementado se halla, preferentemente, en el área de 100 a 2000, especialmente preferido, en el área de 150 a 1500 y preferido sobre todo, en el área de 200 a 1000 PS/cm.

## ES 2 309 855 T3

Los componentes opcionales descritos anteriormente, del sistema acuoso se hallan, en un modo de ejecución preferido, individuales o en una combinación elegida libremente, también en la capa metálica y también son un componente de la capa metálica de protección o compuesta.

5 Acorde a la presente invención, está previsto que tras la aplicación de la capa metálica acorde al paso c) i) antes del paso de tratamiento c)ii) y, preferentemente, también tras el paso c), se someta el sustrato revestido de este modo, especialmente, de inmediato, a un paso de enjuague con agua completamente desalinizada. A ello le sucede preferentemente, al menos, un paso de secado en cada caso, para secar la superficie. El paso de secado puede llevarse a cabo, por ejemplo, a temperaturas en el área de los 120 a 180°C, por ejemplo, a aproximadamente 140°C. El agua  
10 utilizada posee, preferentemente, una conductancia menor a 60 mS/cm., especialmente, menor a 50 mS/cm., y sobre todo, menor a 35 mS/cm. Especialmente el último paso respectivo antes del siguiente paso de procedimiento o antes de un paso de secado cuenta con las conductancias mencionadas anteriormente.

15 Preferentemente, el valor del pH y/o la conductancia del sistema acuoso son mantenidos esencialmente constantes durante todo el tratamiento de la capa metálica, esencialmente, dentro de los márgenes mencionados.

Preferentemente, la capa metálica es tratada bajo presión elevada con el sistema acuoso, por ejemplo, en forma de chorros de agua de alta presión. Para ello demostró ser útil orientar una gran cantidad de finos chorros de agua individuales hacia el sustrato. Las presiones adecuadas para el tratamiento con el sistema acuoso se encuentran, por  
20 ejemplo, por encima de los 0,2 bar, preferentemente en el área de 0,5 a 50 bar y especialmente preferido, en el área de 0,2 a 15, preferido, sobre todo, de 0,9 a 1,5 bar. Estas presiones son medidas en la superficie de la capa metálica. Con la variante descrita anteriormente se agrega, al menos, un óxido, óxido doble, hidrato de óxido y/o oxihalogenuro del segundo metal en la capa metálica.

25 De manera adecuada, la temperatura del sistema acuoso se encuentra, en el proceso de tratamiento del sustrato, en el área de los 15 a 50°C, preferentemente, en el área de los 20 a 40°C. En general ya es suficiente una duración de tratamiento de 20 a 120 segundos, para obtener el sustrato acorde a la invención.

30 Preferentemente, el sustrato provisto de una capa metálica, especialmente, de una capa de aluminio, acorde al paso c) i), se trata directamente tras la aplicación sobre la superficie de sustrato con el sistema acuoso descrito, como se ha detallado anteriormente. Este procedimiento se logra, por ejemplo, en una línea de fabricación en la cual el sustrato es sometido a sucesivos pasos de fabricación.

35 En un modo de ejecución preferido, la cantidad de iones de hierro en el sistema acuoso no supera los 10 ppm.

Con la invención también se propone que tras el paso c) o c)ii) se aplique, al menos, una capa de laca de protección o una laca incolora. La laca de protección puede, por ejemplo, ser una laca transparente o un polvo transparente y se aplica, preferentemente, con un procedimiento de laca líquida o un procedimiento de revestimiento en polvo. La  
40 invención prevé, además, que la laca de protección pueda contener, al menos, un colorante o un pigmento.

Para teñir el sustrato también se puede acudir, además, a lacas incoloras conocidas por el especialista. De este modo se pueden componer, sin más, por ejemplo, tonos de latón, titanio y dorados, así como tonos individuales como rojo, azul, verde, amarillo, etc. Y todos los colores eloxal.

45 La presente invención comprende, además, sustratos revestidos acorde a las características de la reivindicación 16, que se pueden obtener según el procedimiento acorde a la invención.

Los sustratos acordes a la invención pueden ser utilizados, por ejemplo, como espejo, material espejado o como accesorios para el sector de la construcción de automóviles. La aplicación preferida es como llantas de metal ligero  
50 o ruedas de metal ligero para el área de la construcción de automóviles. Con el procedimiento acorde a la invención también se puede proveer, naturalmente, a piezas de carrocería, ya sean de plástico o metal, de una capa metálica de protección o compuesta. Naturalmente, los sustratos acordes a la invención no se limitan a estas aplicaciones.

Acorde a ello, la presente invención comprende sustratos metálicos y no metálicos revestidos que comprenden, en  
55 este orden, un sustrato, por ejemplo, de plástico, aluminio o una aleación de aluminio, y una capa metálica de protección o compuesta, como descrito anteriormente, especialmente en base a aluminio. Eventualmente, en este modo de ejecución, la superficie de sustrato por ser provista de una capa metálica de protección o compuesta está presente en forma esmerilada o pulida. En otro modo de ejecución preferido, la estructura revestida acorde a la invención comprende, en este orden, un sustrato, preferentemente con una superficie de sustrato esmerilada y/o pulida, una capa de  
60 conversión eventualmente libre de cromo y una capa metálica de protección o compuesta como descrito anteriormente. Acorde a otro acondicionamiento ventajoso, el sustrato revestido acorde a la invención cuenta con, en este orden, un sustrato, eventualmente con una superficie pulida y/o rectificada, una primera y eventualmente una segunda capa de base y una capa metálica de protección o compuesta, como descrito anteriormente. Además, un sustrato revestido de modo alternativo, acorde a la invención, comprende, en este orden, un sustrato, eventualmente, con una superficie de  
65 sustrato esmerilada y/o pulida, una capa de conversión preferentemente libre de cromo y una primera capa de base y eventualmente una segunda capa de base y capa metálica de protección o compuesta como descrito anteriormente. Todos los modos de ejecución mencionados anteriormente pueden ser recubiertos adicionalmente con una capa de laca de protección preferentemente transparente y/o con una capa de laca incolora.

## ES 2 309 855 T3

La presente invención se basa en el reconocimiento sorprendente de que, a través del procedimiento acorde a la invención se pone a disposición un sustrato con una capa de protección metálica que presenta una excelente resistencia a la corrosión, así como un aspecto cromado muy agradable. Bajo aspecto cromado debemos entender aquí un aspecto que habitualmente sólo se observa en cromados de sustratos por galvanizado. Un aspecto tal no se puede lograr con el procedimiento conocido en el estado de la técnica. Con el procedimiento de la presente invención se puede obtener un sustrato protegido contra la corrosión revestido de manera adherente y de alto brillo, también con geometría compleja, por ejemplo, una llanta de metal ligero o un emblema de plástico de un vehículo, como la estrella de Mercedes, que visualmente es idéntico a los sustratos cromados por galvanizado y, al mismo tiempo, satisface todas las exigencias de prueba de la industria automovilística.

Los sustratos acordes a la invención presentan una sobresaliente resistencia a la corrosión, a saber, incluso cuando las superficies han sufrido daños mecánicos, por ejemplo, por un golpe de una piedra o por rasguños. Tampoco se esperaba, especialmente, que se pudieran obtener sustratos de metal, especialmente, sustratos de aluminio que conforman piezas brillantes como habitualmente sólo se observa en el caso de piezas cromadas de calidad elevada. Los efectos ventajosos en lo que respecta a la resistencia a la corrosión y el brillo naturalmente también se obtienen cuando se prescinde de la aplicación de la capa de base sobre el sustrato o la aplicación de una capa de laca de cubrición.

Respecto de los procedimientos convencionales, el procedimiento acorde a la invención se caracteriza por la aplicación de componentes inofensivos para el medio ambiente y puede ser utilizado para la fabricación de las más diversas piezas brillantes. Mencionaremos, a modo de ejemplo, llantas, como por ejemplo, llantas para automóviles, motocicletas y bicicletas, elementos decorativos de todo tipo, por ejemplo, listones decorativos, piezas de carrocería externas e internas, como cubiertas de espejos retrovisores, paneles frontales, cubiertas de capó de motor y consolas, elementos de instalaciones sanitarias como grifería, y superficies de reflectores, por ejemplo, en faros, especialmente, en el caso de faros de automóviles. Además pueden fabricarse según el procedimiento acorde a la invención, todo tipo de empuñaduras, por ejemplo, empuñaduras de puertas, así como todo tipo de marcos, por ejemplo, marcos de ventanas, y también elementos de embalaje, y carcasas, por ejemplo, de la industria de los artículos de cosmética, por ejemplo, carcasas para lápices labiales. Además pueden revestirse según el procedimiento acorde a la invención, por ejemplo, los componentes más diversos de motocicletas y bicicletas u otro tipo de medio de desplazamiento, elementos de construcción como los utilizados en la industria de la mueblería, tubos, portatoallas, radiadores, componentes de ascensores, piezas interiores y exteriores de aviones, todo tipo de reflectores, elementos de joyería, carcasas de teléfonos móviles o componentes como los que se utilizan en la construcción de viviendas. Los sustratos revestidos acorde a la invención también son especialmente adecuados para la aplicación en la construcción de buques y pueden ser utilizados tanto para piezas de construcción interiores como para piezas de construcción exteriores. En este caso, la calidad de los productos revestidos acorde a la invención se observa en la prolongada resistencia a la corrosión y con ello, un brillo cromado de elevada calidad que tampoco se reduce por el agua de mar, por ejemplo, por la espuma de mar.

Es especialmente ventajoso, además, que no se presenten más los problemas causados por diferentes coeficientes de dilatación, como se observa regularmente en los sustratos cromados por galvanizado. Los sustratos revestidos según el procedimiento acorde a la invención ya no tienden a la formación de fisuras o al desconchamiento. De este modo es posible lograr, por ejemplo, sustratos de plástico de alto brillo que pueden utilizarse para las más diversas aplicaciones, por ejemplo, para la construcción de automóviles o para electrodomésticos.

Los sustratos revestidos según el procedimiento acorde a la invención cumplen en todos los puntos con los valores nominales en la prueba de resistencia química según VDA- Hoja de prueba 621-412 (Prueba A). Además, estos sustratos acordes a la invención tampoco muestran modificaciones en la superficie tras 240 horas en el ensayo de niebla salina acorde a la Norma DIN 50021-CASS (cloruro de cobre/ácido acético), incluso tampoco en el caso en que la superficie metálica fue previamente rasguñada. A diferencia de ello, con el sistema multicapa de la memoria US 6 896 970 B2, en la cual se encuentra una capa de conversión sobre una estructura de capas de una capa de polímero y una capa metálica, ya tras 168 horas ya se ha comprobado una modificación en la superficie durante el ensayo CASS. Tampoco se observan formaciones de burbujas y corrosión del metal de base en los sustratos acordes a la invención. Por otro lado, los sustratos revestidos según la invención presentan, en la prueba de golpe de piedra según PV 1213, valores característicos regulares en el área de 0 a 0,5. Asimismo, la prueba de alta condensación - clima constante según la Norma DIN 50017 no arroja modificaciones de la superficie tras 240 horas. Por último, estos sustratos revestidos tampoco presentan modificaciones tras un periodo de exposición a la intemperie de varios meses en la prueba de exposición a la intemperie (Test de Florida). El mantenimiento del brillo acorde a la Norma DIN 67530 es siempre de casi el 100%. El valor característico del corte reticular es regularmente Gt 0.

El procedimiento acorde a la invención presenta especialmente las ventajas de que no es necesario pulir al brillo los sustratos por ser revestidos, por ejemplo, las llantas de metal ligero, lo cual, en el caso de geometrías complejas sólo es posible con un esfuerzo elevado si acaso no es totalmente imposible. La preparación del sustrato es, de ese modo, notablemente menos compleja. Se debe destacar también la característica no contaminante del procedimiento acorde a la invención, dado que, fundamentalmente, se evitan por completo las emisiones de los solventes. El procedimiento acorde a la invención provee un sustrato revestido con una protección duradera contra la corrosión, también en el caso de lesiones o daños del sistema de capas hasta el sustrato. De ese modo se incrementa notablemente la vida útil del sustrato revestido acorde a la invención. Especialmente durante la aplicación de los sustratos acordes a la invención en el sector de la automovilística, como llantas de metal ligero o reflectores para faros esta resistencia arroja un resultado positivo. Además tales sustratos presentan un aspecto sobresaliente y de ese modo, brindan una ventaja adicional en

## ES 2 309 855 T3

el diseño del producto, por ejemplo, en el caso de la utilización del sustrato como rueda o llantas. En total se mejora el aspecto total del automóvil y con ello, una limitación visual de las ejecuciones estándar.

5 Otras características y ventajas de la invención se desprenden de la siguiente descripción, explicadas individualmente en el ejemplo de ejecución de la invención a partir de dibujos esquemáticos. Se muestran:

Figura 1a una vista transversal parcial esquemática de la realización del procedimiento acorde a la invención,

10 Figura 1b el sustrato de la figura 1a tras la aplicación de una capa de base;

Figura 1c el sustrato de la figura 1b tras al aplicación de una capa metálica;

Figura 1d el sustrato acorde a la figura 1c, que comprende una capa metálica de protección o compuesta;

15 Figura 1e el sustrato acorde a la figura 1d con una capa de protección transparente;

Figura 2 una representación semicuantitativa de la distribución lateral de los elementos Al, Zr, O en la capa de protección metálica, a través de una evaluación de un mapa EDX de elementos;

20 Figura 3 una toma microscópica óptica de un corte de micrótopo del sustrato acorde a la invención;

Figura 4 intensidades normadas de elementos seleccionados a lo largo de un linescan, como esbozado en la figura 3, obtenido mediante TOF-SIMS;

25 Figura 5 un espectro XPS en el área de 175 a 190 eV;

Figura 6a una vista transversal parcial esquemática de un segundo sustrato en forma de un reflector para una pieza de plástico utilizada como faro;

30 Figura 6b el sustrato de la figura 6a tras la aplicación de una capa metálica; y

Figura 6c el sustrato de la figura 6b tras el tratamiento de la capa metálica con el sistema acuoso.

A continuación se explica el desarrollo de un modo de ejecución del procedimiento acorde a la invención a partir del revestimiento de una llanta de metal. En la figura 1a está representada una vista transversal parcial esquemática de un primer sustrato 1 en forma de una zona de una llanta de metal ligero de aluminio 2. Las irregularidades 3 de la superficie de metal están remarcadas e indicadas esquemáticamente para una mejor ilustración. En primer lugar la superficie del sustrato 1 puede ser desengrasada en dos pasos de mordiente. Esto sirve para retirar los residuos de los elementos de separación del proceso de elaboración del sustrato que pudieran hallarse en la superficie del sustrato 1. Estos pasos se lleva a cabo especialmente de modo que la llantas de metal ligero 2 primero es sumergida en un baño de mordiente, preferentemente alcalino. En un segundo paso de mordiente la llanta de metal ligero 2 es sumergida en un baño de mordiente de aproximadamente 60°C, preferentemente alcalino. Luego se retiran mediante enjuague los restos de mordiente de la llanta de metal ligero 2. Entonces la superficie de la llanta de metal ligero 2 o del sustrato 1 puede someterse a un paso de decapado con, por ejemplo, un medio de un pH ácido para retirar una capa de oxidación presente. Tras el enjuague con agua y posteriormente, preferentemente con agua completamente desalinizada, se puede aplicar una primera capa de base 5 sobre el sustrato 1 (véase también figura 1b). Preferentemente, la aplicación de la capa de base se realiza en un procedimiento de revestimiento de laca líquida. Tras la aplicación de la base se realiza preferentemente un paso de tratamiento con calor o de templado, para alcanzar un endurecimiento o secado de la capa de base 5. Como se desprende especialmente de la figura 1b, a través de la capa de base 5 se obtiene una superficie 7 notablemente más nivelada en comparación con la superficie 3 del sustrato.

De manera opcional y a los fines de nivelar aún más la superficie se puede aplicar otra capa de base, no representada en este ejemplo de ejecución, sobre la capa de base 5. Esta sirve, especialmente, para generar una superficie lisa óptima, una dureza de la superficie óptima, así como para lograr una tensión de superficie optimizada. Una llanta de metal ligero 2 preparada de ese modo puede ser conducida a los pasos de procedimiento acordes a la invención. Naturalmente también puede ser sometido al procedimiento acorde a la invención todo sustrato metálico sin tratamiento previo, especialmente en un estado pulido o esmerilado.

Como podemos observar en la figura 1c, sobre el sustrato 1 o sobre la capa de base 5 se aplica para ello una capa metálica 9 de, por ejemplo, aluminio, preferentemente, en un procedimiento de pulverización catódica. El espesor promedio de la capa metálica puede ascender a aproximadamente 50 a 120 nm.

En un paso siguiente se puede llevar a cabo, opcionalmente, un tratamiento con calor o de templado de la capa de aluminio 9, que preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 140°C.

65 Opcionalmente puede estar previsto que se genere un agente adhesivo entre la capa de base 5 y la capa de aluminio 9, especialmente, llevando a cabo un tratamiento previo de plasma en la cámara de vacío, que sirve para la pulverización de los cátodos. Gracias a este tratamiento previo de plasma en una atmósfera de gas noble (que preferentemente

## ES 2 309 855 T3

comprende argón) puede aplicarse una denominada “base coat” o capa base. Este tipo de generación de un agente adhesivo (no representado) en la superficie de la primera capa de base 5 además ofrece ventajas económicas, dado que en un proceso posterior de pulverización catódica, en general la presión en la cámara de vacío no debe ser mantenida necesariamente tan baja, por lo cual el tiempo de extracción de la cámara de vacío se puede reducir en aproximadamente un 75%, lo cual, a su vez, incrementa las cantidades de paso. Para ello, durante la generación del plasma se introduce preferentemente un polímero, como un hexametildisiloxano en la cámara de plasma.

A la aplicación de la capa de aluminio 9 le sigue, en el presente modo de ejecución, especialmente, directamente a continuación, el tratamiento con un sistema acuoso que contiene ácido de circonio ( $H_2ZrF_6$ ) y/o sales de circonio como carbonato de circonio, por ejemplo, carbonato de circonio de amonio, y/o oxinitrato de circonio y, eventualmente, dióxido de circonio y/o ácido de flúor. El sistema acuoso cuenta en el presente caso con un valor de pH de aproximadamente 2,5 y una conductancia menor a 100 mS/cm. La regulación del valor de pH puede realizarse con una solución de amoníaco diluida.

Se prefiere recurrir a agua completamente desalinizada para la obtención del sistema acuoso. Ventajosamente, el sustrato provisto de una capa de aluminio es tratado con toberas adecuadas con el sistema acuoso, a través de una gran cantidad de chorros de alta presión, preferentemente con una presión mayor a 0,5 bar. A través de, o durante, este proceso de tratamiento se ingresan los compuestos descritos anteriormente del circonio en la capa de aluminio, esencialmente, en todo su espesor. En esta capa el circonio se encuentra preferentemente unido oxídicamente, por ejemplo, como dióxido de circonio. Posteriormente se lleva a cabo un enjuague de la superficie, preferentemente, con agua completamente desalinizada. El sustrato obtenido se somete entonces, preferentemente, a un paso de secado. Como se desprende de la figura 1d, aplicando el procedimiento acorde a la invención, sobre el sustrato 1 se obtiene una capa metálica de protección o compuesta 11 formada por un primer metal, en el cual se encuentran alojados, por ejemplo, ácidos, sales y/o especialmente óxidos de un segundo metal o un segundo metal unido oxídicamente, preferentemente de titanio, hafnio y especialmente de circonio, preferentemente, distribuido de manera esencialmente regular en todo el espesor de la capa metálica.

Para actuar contra un daño de la capa de protección metálica 11 a causa de influencias mecánicas, en el final se aplica preferentemente una capa de laca de cubrición transparente 13. Se puede tratar, en ese caso, especialmente, de una laca en polvo que comprende acrílico, poliéster o un polvo de mezcla, o se pueden aplicar también lacas líquidas (véase también figura 1e).

La figura 2 muestra una representación semicuantitativa de la distribución lateral de los elementos Zr, Al y O a través de la evaluación de un mapa EDX de elementos (EDX = energiedispersive Röntgenmikroanalyse, o microanálisis de rayos X de dispersión de energía). Este resultado se obtuvo mediante un microanálisis de rayos X de dispersión de energía, acoplado a la técnica ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy; microscopía de electrones de escaneo ambiental) (tensión de excitación 10 keV). La imagen se realizó con electrones secundarios (contraste de topografía SE) o con electrones de retrodifusión (contraste de material BSE). Par la toma EDX se efectuó un corte diagonal de micrótopo, con un ángulo de poca inclinación, de un sustrato revestido acorde a la invención (por ejemplo como se representa en la figura 1e)), que contiene una capa de base, la capa metálica de protección o compuesta y la capa de protección (factor de estiraje, aproximadamente 400). Entre la capa de laca de cubrición 13 y la capa de base 5 se puede reconocer claramente la capa metálica de protección o compuesta 11. Además del aluminio como componente principal, en la capa compuesta se encuentra circonio (en forma de circonio unido oxídicamente, como se muestra a continuación) distribuido de manera esencialmente regular sobre todo el espesor de la capa de aluminio 9.

Este resultado se confirma a partir de un examen mediante linescan sobre la superficie de un corte del tronco de micrótopo, como se representa en la figura 3. El linescan 16, a lo largo del cual se llevaron a cabo mediciones TOF-SIMS, en puntos de medición sucesivos discretos, está representado de manera esquemática en la figura 3.

La figura 4 muestra las intensidades obtenidas mediante los exámenes TOF-SIMS de las líneas de señales de elementos o compuestos seleccionados a lo largo del linescan 16 acorde a la figura 3. Se normalizaron las señales de hidrógeno seleccionadas en la suma de las intensidades. Se examinó mediante espectrometría de masas, en total, en una extensión de linescan de aproximadamente 600  $\mu\text{m}$ , la intensidad de señales características en 20 puntos de medición. El linescan se extendió, en este caso, a lo largo de todo el ancho de la capa de protección metálica compuesta y cubrió, adicionalmente, los segmentos de la capa de laca de protección 13 y de la capa de base 5 que se unían a la capa de protección. En el caso de TOFSIMS se trata de un procedimiento de la espectroscopia de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo para la prueba de alta sensibilidad de elementos y de compuestos inorgánicos así como orgánicos en las superficies de materiales. De este modo, son posibles los análisis de solución local en el área de  $\mu\text{m}$  y nm. Como se desprende claramente de la figura 4, para la capa de protección metálica compuesta 11 se encuentran, además de señales de aluminio, señales de circonio unívocas de intensidad elevada, a saber, distribuidas en todo el espesor de la capa de protección metálica. Las señales para melamina y PDMS detectadas en la capa de protección metálica, más allá de ello, se deben atribuir a la capa de laca protección y tienen su origen en la elaboración del corte de micrótopo utilizado. Para disponer de una superficie o longitud de evaluación suficiente se debió cortar de manera inclinada la muestra analizada. De este modo se logró extender la longitud de evaluación de la capa de protección metálica compuesta 11 de un espesor de tan sólo aproximadamente 100 nm, a aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ . En este proceso de corte nunca se puede impedir regularmente y de manera completa que también se agregue o se extienda material de otras capas en las capas adyacentes.

## ES 2 309 855 T3

La figura 5 representa un espectro XPS, tomado en el área de la capa de protección metálica compuesta 11 de un sustrato 1 acorde a la figura 1e), en la cual ha sido retirada previamente la capa de protección. En el caso de cuerpos sólidos, la espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X (X-Ray Excited Photoelectron Spectroscopy, XPS) permite, junto a la identificación cuantitativa de los elementos que se encuentran en cercanía directa a la superficie, también la determinación de los estados de enlaces. El espectro XPS tomado para la capa de protección metálica compuesta muestra, en el en el área de 180 a 186 eV, una señal de doblete característica para la especie de dióxido de circonio. Acorde a ello, el circonio unido oxídicamente en la capa de protección metálica del sustrato examinado en este caso se presenta, sobre todo, en forma de dióxido de circonio. También el análisis de perfil de profundidad XPS de la capa compuesta 11 confirmó que el circonio (como se pudo demostrar anteriormente, unido oxídicamente) está distribuido, esencialmente, a lo largo de todo el ancho de esta capa.

La llanta de metal ligero obtenida según el procedimiento acorde a la invención cumple tanto los requisitos establecidos por la industria automovilística en lo que respecta a la resistencia del revestimiento, como así también a los requisitos establecidos por el órgano legislador para la autorización del sistema de revestimiento para un tratamiento de llantas de automóviles. Una llantas de metal ligero tratada según el procedimiento acorde a la invención descrito ha superado sin ninguna dificultad, especialmente, la prueba de corte reticular acorde a la Norma DIN EN ISO 2409, un ensayo de niebla salina (test CASS) acorde a la Norma DIN EN ISO 50021 (sin modificación de la superficie tras 240 horas) así como una prueba de golpe de piedra según VDA 421412. Por lo demás, el revestimiento descrito anteriormente de la llanta de metal ligero produce un revestimiento de una calidad visual elevada, de tal modo que, con un esfuerzo comparativamente reducido, se pueden obtener superficies muy resistentes con un aspecto cromado.

En la figura 6 a) está representado un sustrato en forma de una pieza plástica moldeada por inyección 51 que, por ejemplo, puede servir como reflector para un faro. A través del procedimiento acorde a la invención, se puede generar directamente sobre la superficie de la pieza plástica moldeada por inyección 51 una superficie espejada que también presente muy buenas propiedades de corrosión, especialmente, cualidades de estabilidad a largo plazo, también en entornos húmedos y sin la aplicación de una capa de laca de protección adicional. Antes de la realización del procedimiento acorde a la invención, la pieza plástica moldeada por inyección 51 puede ser opcionalmente limpiada, para retirar elementos de separación o restos de polvo eventualmente presentes, por ejemplo, a través de un enjuague con agua. También puede estar previsto que en la superficie de la pieza plástica moldeada por inyección 51 primeramente se aplique una capa de base, asimismo se utilizan preferentemente lacas líquidas o bases de lacas líquidas.

Acorde a la figura 6 b) en un proceso de pulverización catódica se aplica, según el procedimiento acorde a la invención, una capa de aluminio 53 sobre el sustrato plástico. El espesor de esta capa puede ser de, por ejemplo, 55 a 120 nm. Del mismo modo se obtiene una superficie de una calidad visual elevada sobre la pieza plástica moldeada por inyección 51 que presenta muy buenas propiedades de reflexión, de modo que el reflector posea propiedades visuales muy buenas. Según el plástico utilizado para la pieza plástica moldeada por inyección 51, tras la aplicación de la capa de aluminio 53 se puede llevar a cabo un paso de tratamiento con calor. En un paso de procedimiento preferentemente inmediatamente posterior, el sustrato, como ya fue descrito anteriormente para la capa metálica 2, es tratado con un sistema acuoso que contiene, por ejemplo, un ácido y/o una sal de un segundo metal, por ejemplo, ácido de circonio ( $H_2ZrF_6$ ) y/o carbonato de circonio de amonio y, eventualmente, dióxido de circonio y/o ácido de flúor. También en el caso de sustratos de plástico se puede aplicar el sistema acuoso sobre la capa metálica, mediante presión a través de toberas, por ejemplo, con presiones mayores a 0,5 bar, de modo que se lleve a cabo nuevamente una aplicación de los compuestos mencionados del segundo metal en la capa de aluminio (véase también la figura 6c). De este modo el procedimiento acorde a la invención obtiene un reflector 50 que es tanto resistente y resistente a la corrosión, y presenta asimismo muy buenas calidades visuales. A diferencia de los reflectores de plástico conocidos en el estado de la técnica, ya no se requiere de una capa de laca de cubrición adicional sobre la capa de protección metálica.

Las características de la invención presentadas en la presente descripción, en los dibujos, así como en las reivindicaciones pueden ser esenciales para llevar a cabo la invención en sus diferentes modos de ejecución, tanto individualmente como así también en cada combinación elegida libremente.

### Lista de referencias

- 1 Sustrato
- 2 Llanta de metal ligero
- 3 Irregularidades en la superficie
- 5 Capa de base
- 7 Superficie
- 9 Capa de aluminio
- 11 Capa metálica de protección o compuesta

## ES 2 309 855 T3

	13	Capa de laca de cubrición
	16	Linescan
5	50	Reflector
	51	Pieza plástica moldeada por inyección
	53	Capa de aluminio
10	55	Capa metálica de protección o compuesta

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 309 855 T3

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de un sustrato al menos parcialmente protegido contra la corrosión, y especialmente, brillante metálico o no metálico, que comprende, en este orden,
- a) la puesta a disposición de un sustrato con, al menos, una superficie al menos parcialmente revestible,
- c) la aplicación de, al menos, una capa de protección metálica compuesta con un espesor en el área de 20 nm hasta 1  $\mu\text{m}$ , que contiene en primer lugar aluminio metálico, plomo, vanadio, manganeso, magnesio, hierro, cobalto, níquel, cobre, titanio, o zinc o, como primera aleación de metal, latón, bronce, acero fino o una aleación de magnesio, titanio o aluminio y distribuido el ella, se presentan al menos un óxido, un óxido doble, un hidrato de óxido u oxihalogenuro de un segundo metal, seleccionado del grupo que está compuesto por circonio, titanio y hafnio, asimismo, el paso de procedimiento c) comprende los siguientes pasos parciales:
- i) aplicación de una capa metálica del primer metal o de la primera aleación de metal sobre la superficie revestible del sustrato, mediante un revestimiento por deposición física en fase vapor(o PVD, por sus siglas en ingles: Physical Vapor Deposition), metalización al vacío mediante un vaporizador de haz de electrones, metalización al vacío mediante un vaporizador de resistencia, vaporización por inducción, vaporización ARC y/o pulverización catódica (revestimiento por método Sputter), siempre en un alto vacío, y
- ii) la incorporación de al menos un óxido, óxido doble, hidrato de óxido o oxihalogenuro del segundo metal en la capa metálica, a través del tratamiento de la capa metálica con un sistema acuoso que contiene, al menos, un ácido, un óxido, óxido doble, hidrato de óxido, oxihalogenuro y/o sal del segundo metal, asimismo, la capa metálica es tratada bajo presión con el sistema acuoso, asimismo, tras la aplicación de una capa metálica acorde al paso c) i) y antes del paso de tratamiento c) ii) el sustrato se somete a un paso de lavado con agua completamente desalinizada.
2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado** porque el sistema acuoso presenta un valor de pH en el área de 1,5 a 6,5.
3. Procedimiento acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el sustrato metálico comprende metales, aleaciones de metal o metales nobles, especialmente magnesio, titanio o aluminio o una aleación de magnesio, titanio o aluminio, y porque el sustrato no metálico comprende vidrio, cerámica, material carbono plástico, madera o aglomerado.
4. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores que entre los pasos a) y c) comprende, además, el paso:
- b) aplicación de, al menos, una primera y eventualmente una segunda capa de base sobre el sustrato de metal o plástico y/o esmerilado y/o pulido de la superficie de sustrato.
5. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el primer metal comprende magnesio, titanio o aluminio o una aleación de magnesio, titanio o aluminio.
6. Procedimiento acorde a la reivindicación 5, **caracterizado** porque el primer metal es aluminio o porque la primera aleación de metal es una aleación de aluminio.
7. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la pureza del primer metal es de al menos 80% en peso, especialmente, de más de 90% en peso.
8. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el espesor de la capa de protección obtenida acorde al paso de procedimiento se encuentra en el área de 20 nm a 120 nm, preferentemente, en el área de 50 nm a 120 nm y, especialmente, menor a 100 nm.
9. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque tras el paso c) el sustrato es sometido a un paso de lavado con agua completamente desalinizada.
10. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los óxidos representan óxidos de circonio, óxidos de titanio u óxidos de hafnio, los oxifluoruros, oxifluoruros de circonio, oxifluoruros de titanio u oxifluoruros de hafnio, los ácidos, ácidos de oxifluoruro de circonio, ácidos de oxifluoruro de titanio o ácidos de oxifluoruro de hafnio, y las sales, circonato de flúor, titanato de flúor o hafniato de flúor.
11. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la capa metálica se trata bajo presión con el sistema acuoso, en forma de chorros de líquido.

## ES 2 309 855 T3

12. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la capa metálica es tratada con el sistema acuoso, con una presión en el área de los 0,2, a 15 bar, medido en la superficie de la capa metálica.
- 5 13. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque al paso de procedimiento c) se le agrega un paso de secado para secar la superficie.
14. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el agua utilizada para el lavado posee una conductancia menor a 60 mS/cm., especialmente, menor a 50 mS/cm.
- 10 15. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque tras el paso c) se aplica, al menos, una capa de capa de laca de cubrición y/o una laca incolora.
16. Un sustrato al menos parcialmente protegido contra la corrosión, y especialmente, brillante metálico o no metálico, y sobre él, una capa de protección metálica compuesta con un espesor en el área de 20 nm hasta 1  $\mu$ m, que contiene, en primer lugar, aluminio metálico, plomo, vanadio, manganeso, magnesio, hierro, cobalto, níquel, cobre, titanio, o zinc o como primera aleación de metal, latón, bronce, acero fino o una aleación de magnesio, titanio o aluminio y distribuido el ella, se presentan al menos un óxido, un óxido doble, un hidrato de óxido u oxihalogenuro de un segundo metal, seleccionado del grupo que está compuesto por circonio, titanio y hafnio.
- 15 20 17. Sustrato protegido contra la corrosión acorde a la reivindicación 16, **caracterizado** porque la superficie del sustrato que soporta la capa de protección metálica es una superficie al menos parcialmente pulida, esmerilada, desengrasada y/o decapada.
- 25 18. Sustrato protegido contra la corrosión acorde a la reivindicación 16 o 17, **caracterizado** porque la proporción de óxido, óxido doble, hidrato de óxido o oxihalogenuro del segundo metal, o de la segunda aleación de metal en la capa de protección metálica, se encuentra en el en el área de 0,2 a 10% en peso, en relación al peso total.
- 30 19. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 16 a 18, **caracterizado** porque el espesor de la capa de protección metálica compuesta se encuentra en el área de 20 nm a 120 nm, preferentemente, en el área de 50 nm a 120 nm y especialmente, menor a 100 nm.
- 35 20. Sustrato protegido contra la corrosión, acorde a una de las reivindicaciones 16 a 19, **caracterizado** porque en la capa de protección metálica compuesta se encuentra titanio, circonio y/o hafnio unidos oxídicamente.
- 40 21. Sustrato protegido contra la corrosión acorde a una de las reivindicaciones 16 a 20, **caracterizado** porque en la capa de protección metálica compuesta están presentes, óxido, óxido doble, hidrato de óxido o oxihalogenuro de un segundo metal, seleccionado del grupo compuesto por circonio, titanio y hafnio y distribuidos, esencialmente, en todo el espesor de la capa de protección metálica compuesta, en el primer metal o en la primera aleación de metal.
- 45 22. Sustrato protegido contra la corrosión acorde a una de las reivindicaciones 16 a 21, **caracterizado** porque en la capa de protección metálica compuesta están presentes óxido, óxido doble, hidrato de óxido o oxihalogenuro de un segundo metal, seleccionado del grupo compuesto por circonio, titanio y hafnio, y distribuidos, esencialmente, de manera regular.
- 50 23. Sustrato protegido contra la corrosión, acorde a una de las reivindicaciones 16 a 22, **caracterizado** porque el sustrato es un sustrato de aluminio y porque la capa de protección metálica compuesta es una capa de aluminio en la cual se encuentran distribuidos titanio, circonio y/o hafnio, unidos oxídicamente.
- 55 24. Sustrato protegido contra la corrosión, acorde a la reivindicación 23, **caracterizado** porque el sustrato es un sustrato de aluminio y porque la capa de protección metálica comprende una capa de aluminio en la cual se encuentra óxido de circonio, preferentemente, distribuido regularmente.
- 60 25. Sustrato protegido contra la corrosión acorde a una de las reivindicaciones 16 a 24, **caracterizado** porque sobre la capa de protección metálica se encuentra directamente una capa de laca de cubrición y/o una laca incolora.
- 65 26. Sustrato protegido contra la corrosión acorde a una de las reivindicaciones 16 a 25, que comprende, además, al menos una capa de base entre el sustrato y la capa de protección metálica compuesta.
27. Aplicación de un sustrato revestido acorde a una de las reivindicaciones 16 a 26, como espejo, material espejado o reflector, especialmente para faros o luces, por ejemplo, para lámparas, o como componente de estos elementos; accesorio para el sector de la construcción de automóviles, motocicletas o bicicletas o como componente de ellos; llantas, especialmente, llantas de metal ligero, o ruedas, especialmente, ruedas de metal ligero, o como componente de ellos, para el sector de la construcción de automóviles, motocicletas o bicicletas; componente de instalaciones sanitarias, especialmente, grifería, o como componente de ello; piezas interiores o exteriores de carrocería o como componente de ello; como empuñadura o componentes de empuñaduras, especialmente, como empuñadura de puertas, o como componente de ello; perfiles o marcos, especialmente, marcos de ventanas, o como componente de ello;

## ES 2 309 855 T3

carcasa o embalaje o componente de ello; pieza de construcción interior o exterior de buques, o componente de ello; elemento de joyería o componente de ello; elemento de construcción de muebles o componente de ello; pieza de construcción interior o exterior de aviones o componente de ello; pieza de construcción interior o exterior de edificaciones o componente de ello; radiadores o tubos calentadores o componente de ello; pieza de construcción de ascensores o componente de ello; pieza de construcción de componentes o equipos electrónicos o componente de ello; o como pieza de construcción de de componentes o equipos de comunicación, especialmente, teléfonos móviles, o componente de ello.

10

15

20

25

30

35

40

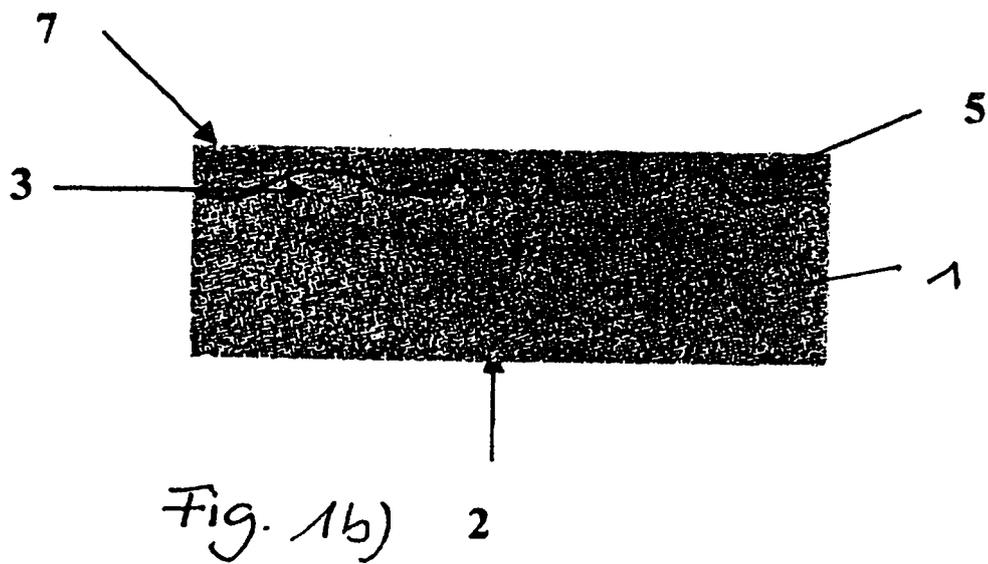
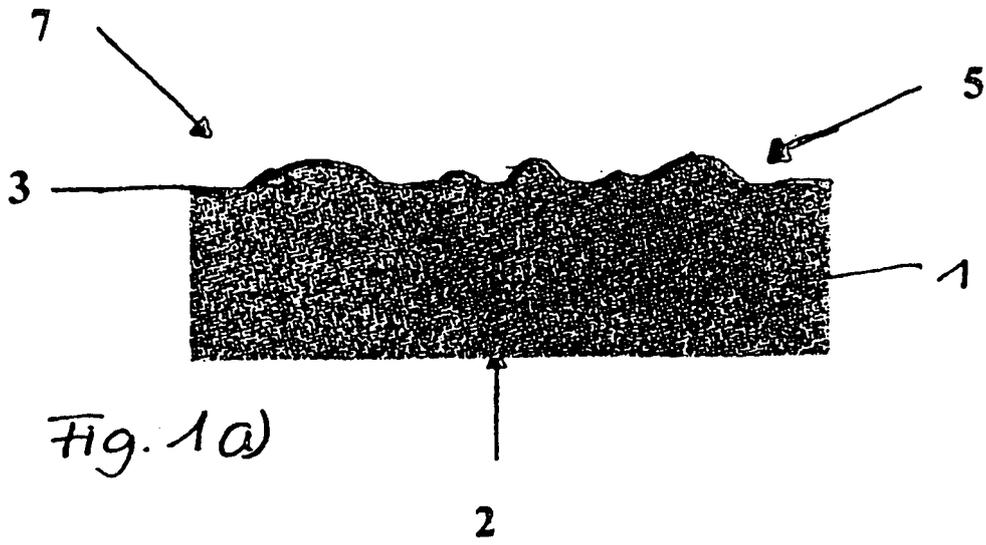
45

50

55

60

65



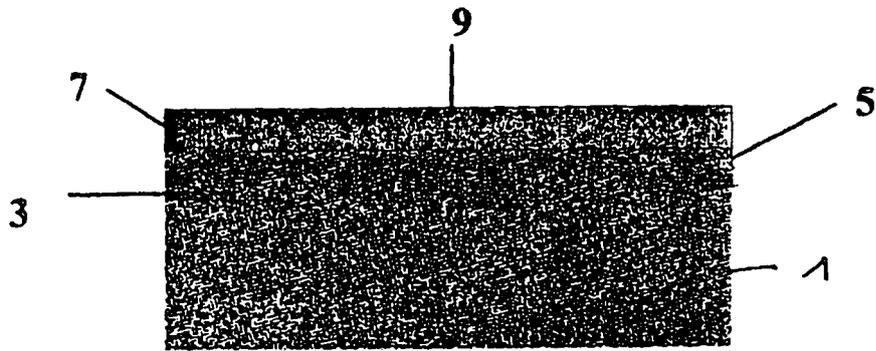


Fig. 1c)

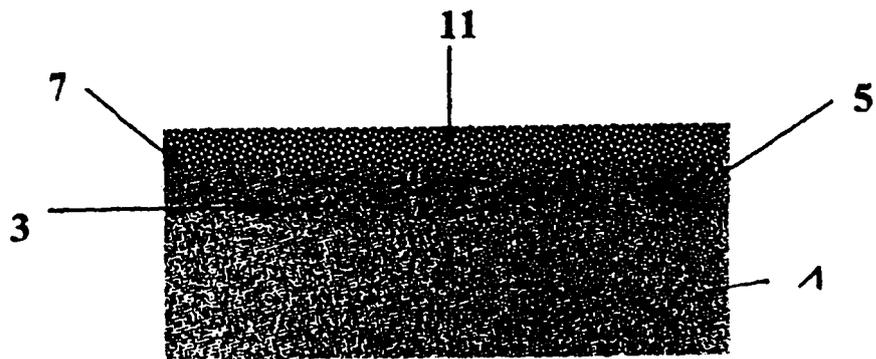


Fig. 1d)

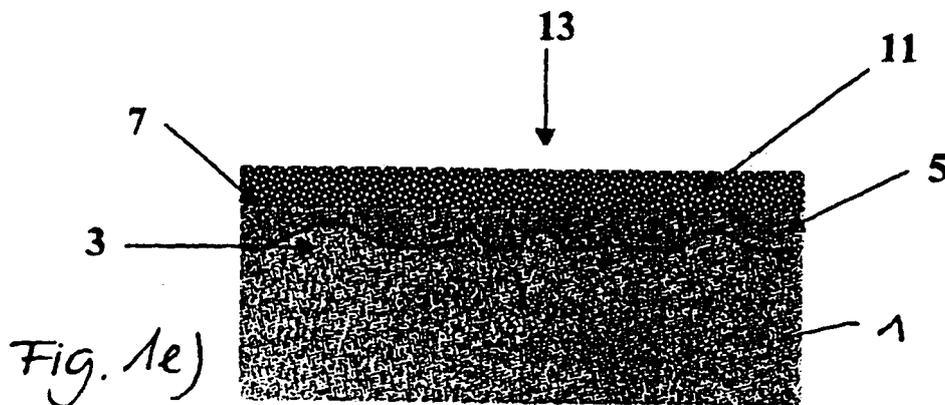


Fig. 1e)

Fig. 2

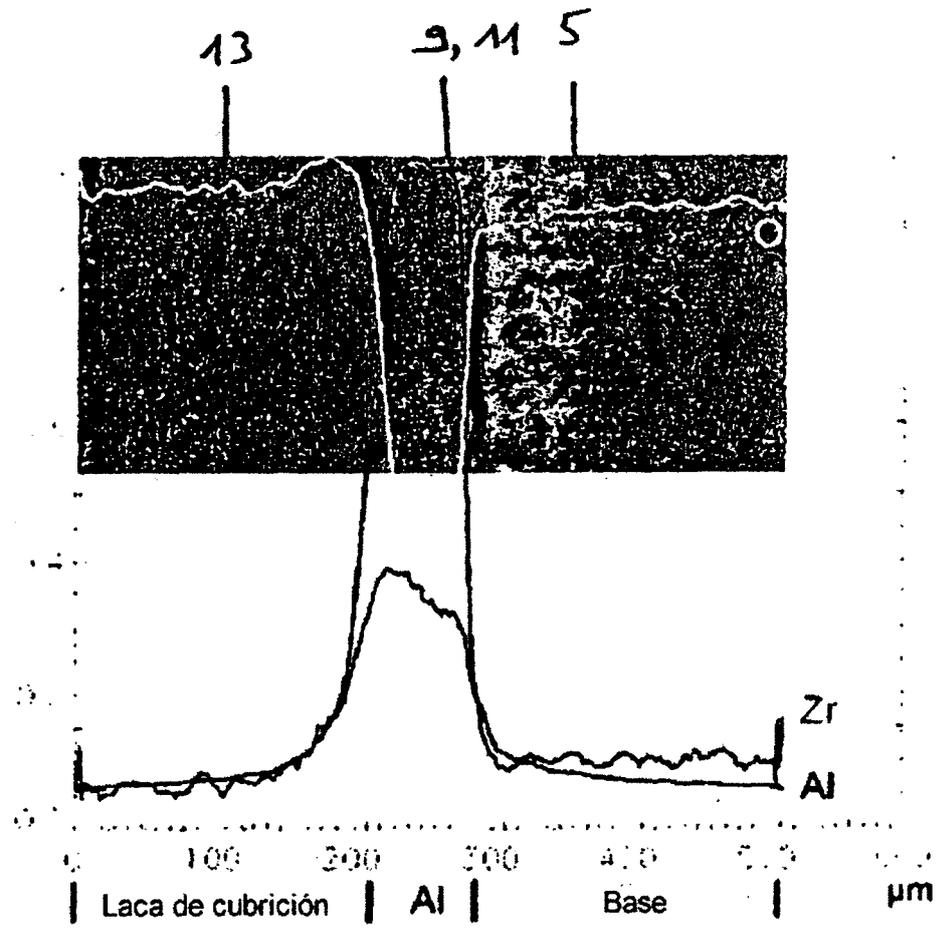


Fig. 3

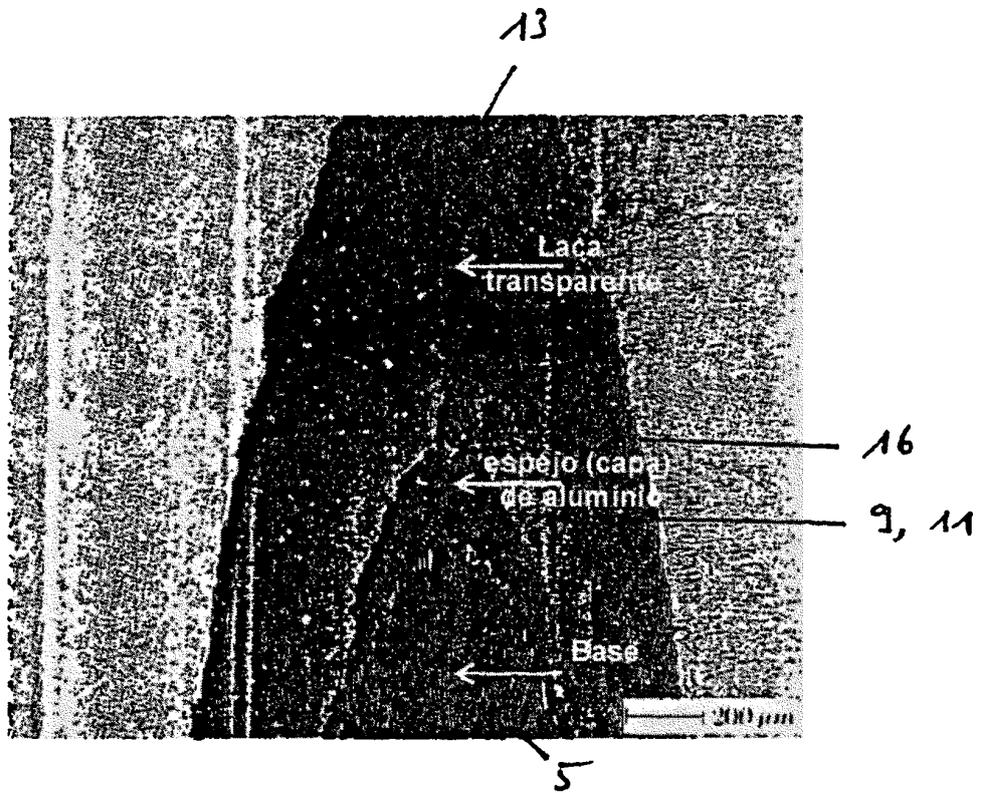


Fig. 4

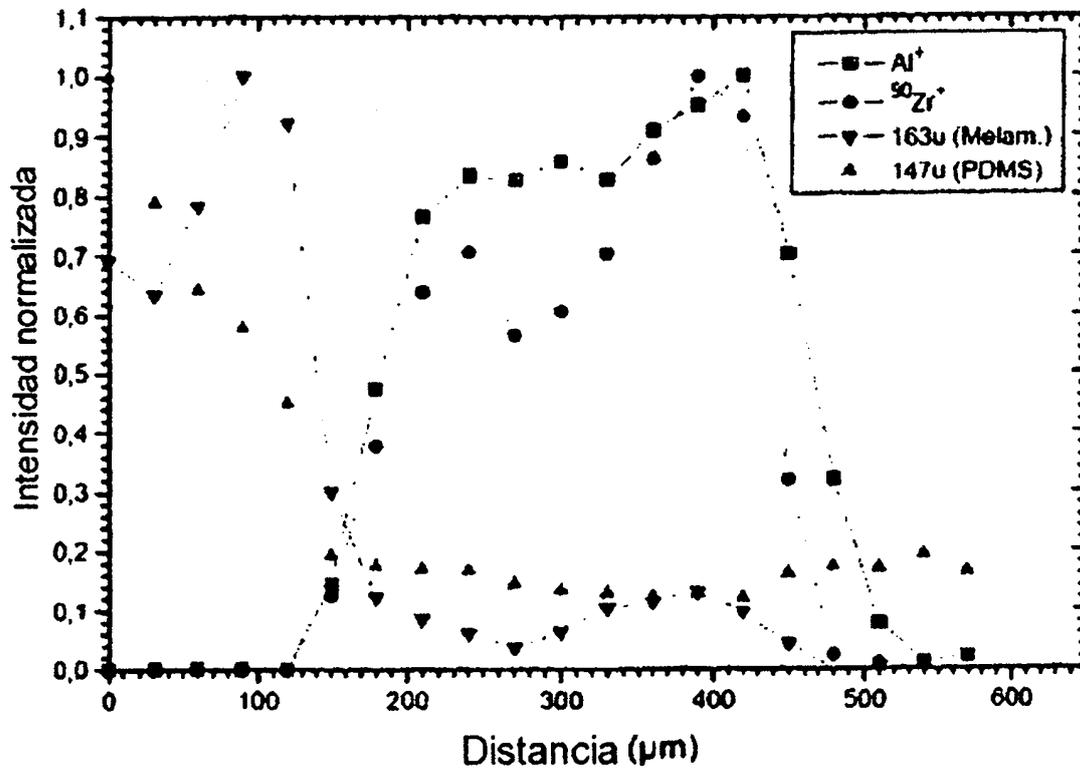
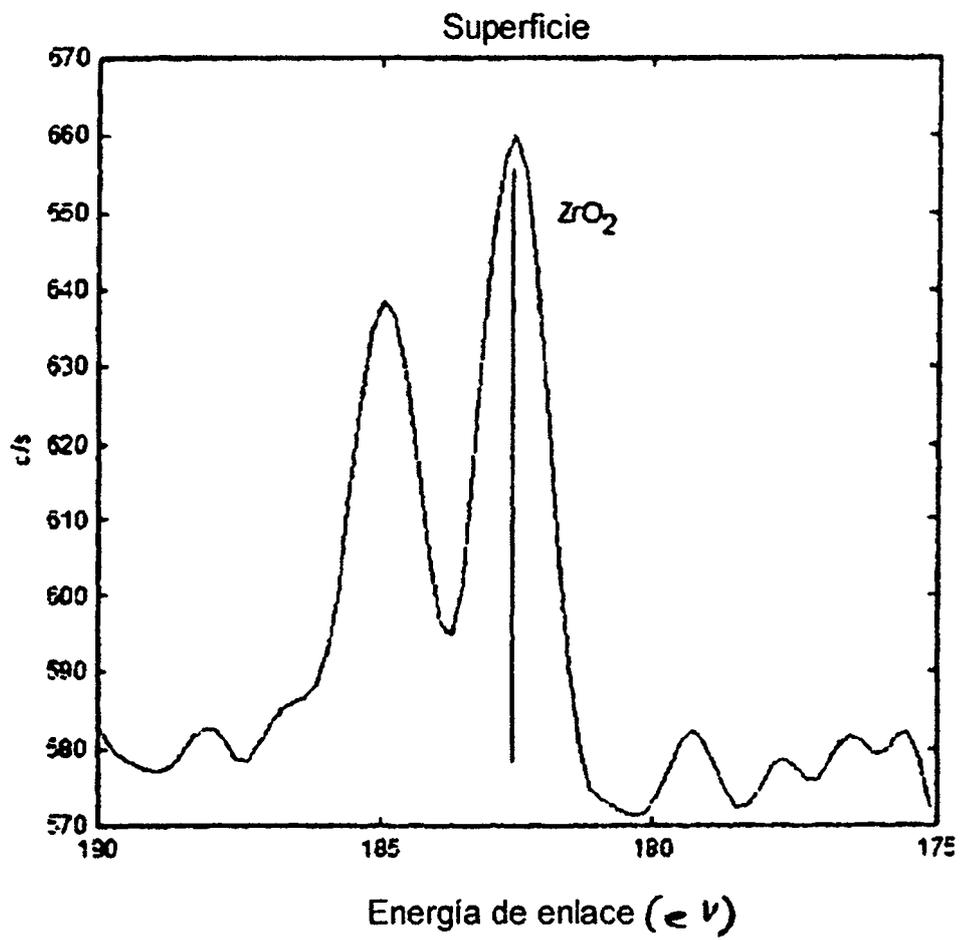


Fig. 5



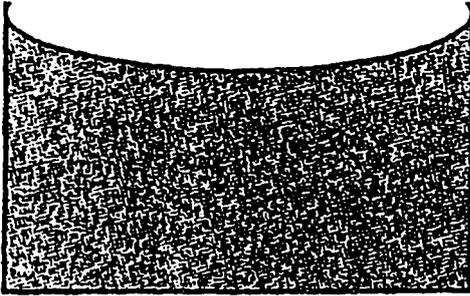
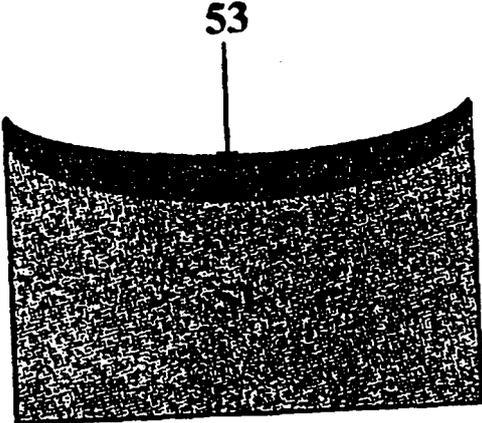
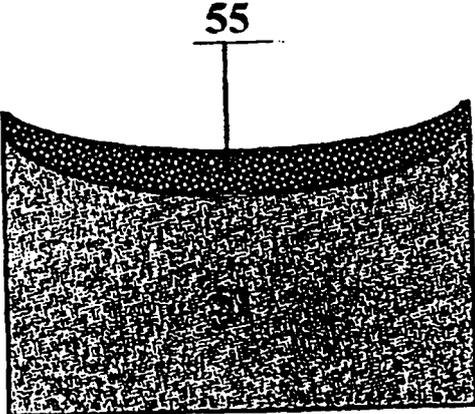


Fig. 6a)



53

Fig. 6b)



55

Fig. 6c)