

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 498**

51 Int. Cl.:

B05D 3/10 (2006.01)
B05D 3/00 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)
F28F 13/18 (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2001 E 01975593 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 1333939**

54 Título: **Procedimiento para revestir superficies metálicas**

30 Prioridad:

02.10.2000 US 237289 P

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

02.10.2013

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**CARLSON, LAWRENCE R. y
DOLAN, SHAWN E.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 424 498 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para revestir superficies metálicas

Antecedentes de la invención

5 Esta invención se refiere a procedimientos para formar un revestimiento protector sobre metal, en particular sobre superficies de zinc, aluminio, magnesio y/o aleación de zinc, magnesio y/o aluminio, más particularmente sobre superficies de aluminio y/o aleación de aluminio. La invención se refiere más particularmente a revestimientos protectores que, en contraste con la mayoría de revestimientos protectores sobre metales, no incorporan cantidades sustanciales de sustancia química orgánica. Este tipo de revestimiento resulta particularmente útil para su uso, pero no de manera limitativa, en superficies de intercambiadores de calor, en donde una capa de revestimiento sustancialmente orgánica impediría la transferencia de calor. Sin embargo, la invención es también aplicable a la formación de un revestimiento intermedio completamente inorgánico que luego es revestido adicionalmente con otros materiales, incluyendo materiales orgánicos tal como pintura.

15 La mayoría de los revestimientos protectores para metales del estado de la técnica, incluso en aquellas aplicaciones en donde debe preservarse la conducción de calor de un lado a otro de la superficie metálica, han requerido al menos una de las sustancias de cromo hexavalente o sustancias orgánicas para obtener una protección de alta calidad. Como consecuencia de su peligrosidad para los operarios que podrían entrar en contacto con el mismo y con el medioambiente en general, el uso de cromo hexavalente está siendo penalizado económicamente cada vez más o incluso prohibido legalmente, en la mayor parte del mundo. Si bien la mayoría de las sustancias orgánicas usadas en revestimientos no presentan dichas propiedades peligrosas, las mismas tienen de hecho los inconvenientes frecuentemente de tener al menos una de las siguientes características: costosas, baja conductividad térmica, susceptibles a daños por calor y difíciles de manipular para lograr resultados consistentes en un uso continuado a largo plazo cuando se mezclan con materiales inorgánicos, y las mismas han de proporcionar normalmente una buena protección en al menos una de las fases de un revestimiento protector completo para metal.

25 Por tanto, el principal objeto de esta invención consiste en proporcionar un procedimiento para formar revestimientos completamente inorgánicos y libres de cromo hexavalente sobre metales y que presentarán un valor protector al menos tan bueno como aquellos que comercialmente se emplean para superficies de intercambiadores de calor. Con preferencia, los revestimientos proporcionados por la invención tendrán también al menos una de las siguientes características: bajo coste, fácil manipulación en un uso prolongado continuo, fácil humectación por agua (es decir, tienen un bajo ángulo de contacto con agua) y alta conductividad térmica. Otros objetos alternativos, concurrentes y/o más detallados llegarán a ser evidentes a partir de la siguiente descripción.

35 A excepción de las reivindicaciones y ejemplos operativos, o cuando de otro modo se indique de manera expresa, todas las cantidades numéricas en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso, han de ser entendidas como modificadas por la palabra "aproximadamente" en la descripción del alcance más amplio de la invención. Sin embargo, se prefieren los valores dentro de los límites numéricos establecidos en general. Igualmente, en toda la descripción, salvo que se indique expresamente lo contrario: los valores de porcentaje, "partes de" y de proporciones son en peso o en masa; el término "polímero" incluye "oligómero", "copolímero", "terpolímero" y similares; la descripción de un grupo o clase de materiales como adecuados o preferidos para un determinado fin en conexión con la invención, implica que las mezclas de dos cualesquiera o más de los miembros del grupo o clase son igualmente adecuadas o preferidas; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción o de generación in situ dentro de la composición mediante una o más reacciones químicas indicadas en la especificación entre uno o más constituyentes nuevamente añadidos y uno o más constituyentes ya presentes en la composición cuando se añaden los otros constituyentes, y no impide excluye interacciones químicas sin especificar entre los constituyentes de una mezcla una vez que han sido mezclados; la especificación de constituyentes en forma iónica implica adicionalmente la presencia de contraiones suficientes para producir neutralidad eléctrica en la composición como un conjunto y para cualquier sustancia añadida a la composición. Cualquiera de los contraiones aquí especificados de manera implícita se eligen preferentemente entre otros constituyentes especificados explícitamente en forma iónica, en la extensión que resulte posible; de otro modo, tales contraiones pueden ser seleccionados libremente a excepción de evitar los contraiones que actúen de manera adversa sobre un objeto de la invención; el término "mol" significa "mol gramo" y el término por sí mismo y en todas sus variaciones gramaticales se pueden emplear para cualquier especie química definida por todos los tipos y números de átomos presentes en el mismo, independientemente de si la especie es iónica, neutra, inestable, hipotética o de hecho una sustancia neutra estable con moléculas bien definidas; el término "pintura" y todas sus variaciones gramaticales incluyen todos los materiales conocidos por nombres más especializados tales como "laca", "barniz", "shellac", "imprimación", "electropintura", "capa superior", "capa de color", "capa transparente", "revestimientos autodepositados", "revestimientos curables por radiación", "revestimientos reticulables" y similares y sus correspondientes variaciones gramaticales; y los términos "solución", "soluble", "homogéneo/a" y similares han de entenderse como incluyendo no solo verdaderas soluciones en equilibrio o homogeneidad, sino también dispersiones que no muestran una tendencia visualmente detectable hacia la separación de fases durante un

periodo de observación de al menos 100, o preferentemente al menos 1.000 horas durante el cual el material es no perturbado mecánicamente y la temperatura del material se mantiene dentro del intervalo de 18-25° C.

Breve resumen de la invención

5 Se ha comprobado que un procedimiento en dos operaciones, sorprendentemente siempre, es capaz de desarrollar sobre metales una superficie altamente resistente a la corrosión que tiene buena conductividad térmica. En la primera operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención, la superficie del metal se hace reaccionar con una solución acuosa de al menos un ácido fluorometálico y/o una sal de fluorometalato, y en la segunda operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención, la superficie formada sobre el sustrato de metal por reacción con la solución acuosa de ácido fluorometálico se hace reaccionar adicionalmente con una solución acuosa de una sal de vanadato. Un procedimiento más amplio de acuerdo con la invención puede incluir otras operaciones y estas otras operaciones per se pueden ser conocidas por el estado de la técnica. Los artículos de manufactura que incluyen un metal de sustrato tratado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención constituyen una modalidad alternativa de la invención.

Descripción detallada de la invención y modalidades preferidas

15 Antes de que un sustrato se someta a la primera operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención, el sustrato se limpia preferentemente y si el sustrato es uno de los metales tales como aluminio y magnesio que están expuestos a la formación espontánea de capas de óxido gruesas sobre sus superficies, también deberá ser desoxidado mediante procedimientos conocidos per se en el estado de la técnica o mediante otros procedimientos adecuados. Procedimientos de desoxidación conocidos se describen en los siguientes ejemplos. La limpieza puede efectuarse por medios ya conocidos en la técnica, basados en el sustrato de metal particular a tratar. Por ejemplo, si el sustrato es aluminio destinado para funciones en intercambiadores de calor como es sumamente preferido, el sustrato se limpia preferentemente con un agente de limpieza alcalino acuoso comercial para aluminio, se enjuaga, se desoxida y de nuevo se enjuaga antes de someterse a la primera operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención.

25 La primera operación esencial del procedimiento de acuerdo con esta invención consiste en poner en contacto un sustrato de metal a revestir con un primer líquido de tratamiento que comprende, con preferencia que consiste esencialmente en, o más preferentemente que consiste en agua y "fluorometalato".

30 El fluorometalato se elige del grupo consistente en ácido hexafluortitanico, ácido hexafluorzirconico y las sales solubles en agua de ambos ácidos. El ácido hexafluorzirconico y sus sales son sumamente preferidos. De manera independiente, al menos por motivos económicos, se prefieren normalmente los ácidos en relación a sus sales como la fuente de cualquier fluorometalato como base para un primer líquido de tratamiento en el procedimiento de acuerdo con esta invención.

35 El primer líquido de tratamiento en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene: (i) ácido fluorhídrico y/o sus sales, en una cantidad suficiente para reducir al mínimo la descomposición del componente fluorometalato; y opcionalmente contiene (ii) otro agente acidificante o alcalinizante como resulte necesario para obtener un valor pH para el primer líquido de tratamiento que sea al menos, incrementando preferentemente el orden siguiente, de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6, 3,8 o 4,0 e independientemente con preferencia no sea mayor de incrementando preferentemente en el orden indicado, 8,0, 7,0, 6,0, 5,5, 5,0, 4,8, 4,6, 4,4 o 4,2. Cuando es necesario un agente alcalinizante para ajustar el pH, como es muy común en el caso de que se utilice ácido para suministrar el fluorometalato, muy preferentemente se utiliza amoníaco acuoso como agente alcalinizante.

40 La concentración preferible del componente fluorometalato se especifica en términos de milimoles del elemento o elementos representados por T en la fórmula general (I) anterior en cada kg del primer tratamiento, y esta unidad de concentración se abrevia de aquí en adelante normalmente como "mM/kg". En una composición de trabajo, de acuerdo con la invención, esta concentración es al menos, incrementando preferentemente en el orden indicado, de 0,7, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,4 o 5,7 mM/kg e independientemente, al menos por motivos económicos con preferencia no es mayor, incrementando preferentemente en el orden indicado, de 100, 75, 50, 40, 30, 25, 20, 15, 12, 10, 8, 7,1, 6,9, 6,5, 6,3, 6,1 o 5,9 mM/kg.

50 Muchos fluorometalatos son susceptibles a una lenta descomposición espontánea a óxidos insolubles en agua del elemento representado por el símbolo T en la fórmula general (I). Dicha descomposición es probable particularmente con los fluorometalatos preferidos que no contienen oxígeno y tienen una relación atómica de flúor a T de 6. Con el fin de reducir al mínimo dicha descomposición en un primer líquido de tratamiento como se ha descrito anteriormente en donde la mayor parte o la totalidad del contenido en fluorometalato no contiene oxígeno y tiene una relación atómica F:T de 6, el primer líquido de tratamiento incluye flúor adicional disuelto de otra fuente distinta al fluorometalato en una cantidad tal que la relación F:T para el primer líquido de tratamiento en general es de al menos, incrementando preferentemente el orden indicado, 6,02:1,00, 6,04:1,00, 6,06:1,00, 6,08:1,00, 6,10:1,00 o 6,12:1,00.

Las fuentes más comerciales de ácidos hexafluorsilícico, hexafluortitánico y hexafluorzircónico se suministran con suficiente fluoruro adicional para encontrarse dentro de estas preferencias, de modo que cuando un primer líquido de tratamiento como el descrito anteriormente se prepara con tales fuentes de fluorometalatos, normalmente no es necesario añadir fluoruro adicional procedente de cualquier otra fuente.

5 Si bien son deseables pequeñas cantidades de fluoruro adicional disuelto como se ha descrito anteriormente, las cantidades más grandes pueden causar dificultades de un mordentado excesivo del sustrato a revestir y/o corrosión de la instalación en contacto con el primer líquido de tratamiento. Por estos motivos, la relación atómica general de F:T en el primer líquido de tratamiento como se ha descrito anteriormente preferentemente no es mayor de, con preferencia incrementando en el orden indicado, 9,0:1,00, 8,0:1,00, 7,5:1,00, 1,0:1,00, 6,7:1,00, 6,4:1,00, 6,35:1,00 o 6,30:1,00.

15 Por diversos motivos, algunos de los cuales ya han sido indicados anteriormente, el primer líquido de tratamiento a utilizar en la primera operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención está sustancialmente libre de muchos ingredientes empleados en composiciones para fines similares en el estado de la técnica. De manera específica e independientemente para cada componente indicado a continuación, un primer líquido de tratamiento como se ha descrito anteriormente no contiene más de, aumentando preferentemente en el orden indicado, 0,01, 0,001 o 0,0002% de cualquiera de los siguientes constituyentes: (i) carbono orgánicamente enlazado y (ii) cualquier elemento que tenga un número atómico mayor de 14, a excepción de un elemento que sea parte de un fluorometalato como se ha descrito anteriormente o sea un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. Más particularmente, se prefiere que un primer líquido de tratamiento como se ha descrito anteriormente no debe contener más de, aumentando preferentemente en el orden indicado, 0,01, 0,001 o 0,0002% de cada uno de los siguientes constituyentes: aniones fosfato; cromo hexavalente; cationes de níquel, cobre, manganeso y cobalto; productos de reacción de fluorometalatos con (i) formas finamente divididas, disueltas o dispersas, de metales y elementos metaloides seleccionados del grupo de elementos consistentes en titanio, zirconio, hafnio, boro, aluminio, silicio, germanio y estaño y (ii) los óxidos, hidróxidos y carbonatos de dicho grupo de elementos; polímeros y copolímeros solubles en agua; polímeros del diglicidiléter de bisfenol A, opcionalmente terminados en los extremos con grupos no polimerizables y/o que tienen algunos de los grupos epoxi hidrolizados a grupos hidroxilo; polímeros y copolímeros de ácidos acrílico y metacrílico y sus sales, ésteres, amidas y nitrilos; cromo hexavalente; y óxidos, carbonatos o hidróxidos solubles en agua de al menos uno de Ti, Zr, Hf, B, Al, Si, Ge y Sn.

30 El contacto entre un primer líquido de tratamiento empleado como se ha descrito anteriormente en la primera operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención y el sustrato de metal a tratar en dicho procedimiento de acuerdo con la invención, se puede conseguir por cualquier método o combinación de métodos convenientes. Los métodos de inmersión y pulverización, por ejemplo, son ambos capaces de proporcionar resultados completamente satisfactorios. El primer líquido de tratamiento se mantiene preferentemente durante su contacto con el sustrato a tratar a una temperatura que es al menos, aumentando preferentemente en el orden indicado, de 30, 35, 38, 41, 43, 45, 47 o 49° C y de manera independiente, al menos por motivos económicos, preferentemente no es mayor de, incrementando preferentemente en el orden indicado, de 90, 80, 70, 65, 60, 57, 55, 53 o 51° C. El tiempo de contacto entre el primer líquido de tratamiento y la superficie de metal a tratar en la primera operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención es preferentemente de al menos, incrementando con preferencia en el orden indicado, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8 o 2,0 minutos (de aquí en adelante abreviado normalmente como "min") y de manera independiente, al menos para la economía de la operación, preferentemente no es mayor de, incrementando con preferencia en el orden indicado, 30, 20, 10, 8, 6, 5,0, 4,0, 3,0 o 2,2 min.

45 Después de la primera operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención y antes de la segunda operación esencial de dicho procedimiento, la superficie del sustrato de metal tal y como se ha modificado por la primera operación se enjuaga preferentemente con agua. De manera independiente, la superficie de un sustrato modificada por una primera operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención no se seca o se deja secar antes de ponerse en contacto con un segundo líquido de tratamiento en la segunda operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención.

50 La segunda operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en poner en contacto la superficie de un sustrato de metal que ya ha sido modificada por contacto en la primera operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención como se ha descrito anteriormente, con un segundo líquido de tratamiento que comprende, preferentemente consistiendo de forma esencial en, o más preferentemente consistente en, agua, iones vanadato y los cationes necesarios para compensar la carga eléctrica de los iones vanadato. Con preferencia, estos cationes son iones de metales alcalinos y/o amonio, debido a que la mayoría de otros vanadatos son insuficientemente solubles en agua. Se pueden emplear vanadatos de cualquier grado de agregación, pero los decavanadatos son los más preferidos. El término "decavanadatos" deberá entenderse aquí como incluyendo no solo iones con la fórmula química $V_{10}O_{28}^{-6}$, que están presentes en sales sino también derivados protonados de los mismos que tienen la fórmula general $V_{10}O_{(28-i)}(OH)_i^{-(6-i)}$, en donde i representa un entero de uno a cuatro, que se cree que constituyen la especie predominante presente en soluciones acuosas con un pH de 2 a 6. Véase F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed., (John Wiley & Sons, New York, 1980), p. 712. El

decanadato de sodio amonio con la fórmula química $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ es normalmente el más particularmente preferido como fuente de iones decanadato para un segundo líquido de tratamiento como se ha descrito anteriormente en la segunda operación esencial del procedimiento de acuerdo con esta invención, debido a que esta sal es una fuente de iones decanadato se encuentra comercialmente disponible con un coste razonable.

- 5 La concentración de átomos de vanadio presentes en iones vanadato en el segundo líquido de tratamiento empleado en la segunda operación esencial del procedimiento de acuerdo con esta invención es de al menos, incrementando con preferencia en el orden indicado, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10, 0,14, 0,17, 0,20, 0,22, 0,24, 0,26, 0,28, o 0,30 moles de átomos de vanadio por kg de segundo líquido de tratamiento total (esta unidad de concentración se abrevia de aquí en adelante normalmente como "M/kg") y de manera independiente, al menos por motivos económicos, preferentemente no es mayor de, aumentando con preferencia en el orden indicado, 3,0, 2,0, 1,0, 0,80, 0,70, 0,60, 0,54, 0,49, 0,44, 0,40, 0,37, 0,35, 0,33, o 0,31 M/kg.

- 15 Como en la primera operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención, el contacto entre la superficie del sustrato de metal a tratar y el segundo líquido de tratamiento puede ser establecido por cualquier método conveniente. La temperatura del segundo líquido de tratamiento, durante el contacto con la superficie del sustrato de metal previamente tratada y opcionalmente enjuagada como se ha descrito anteriormente es con preferencia de al menos, incrementando preferentemente en el orden indicado, 30, 35, 40, 45, 48, 51, 53, 55, 57, o 59° C y de manera independiente con preferencia no es mayor de, aumentando con preferencia en el orden indicado, 90, 80, 75, 72, 69, 67, 65, 63, o 61° C. A 60° C, el tiempo de contacto entre el segundo líquido de tratamiento empleado en la segunda operación esencial del procedimiento de acuerdo con esta invención y el sustrato de metal previamente tratado y opcionalmente tratado de manera intermedia como se ha descrito anteriormente es con preferencia de al menos, incrementando preferentemente en el orden indicado, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9, 1,1, 1,3, 1,5, 1,7, o 1,9 min y de manera independiente con preferencia no es mayor de, incrementando preferentemente en el orden indicado, principalmente por motivos económicos, 60, 30, 15, 10, 8,0, 6,0, 5,0, 4,5, 4,0, 3,6, 3,2, 2,8, 2,5, 2,3, o 2,1 min. Para otras temperaturas durante el tratamiento en la segunda operación necesaria del procedimiento de acuerdo con esta invención, se prefieren tiempos más cortos a temperaturas más elevadas y tiempos más largos a temperaturas más bajas.

- 30 Por diversos motivos, es preferible que el segundo líquido de tratamiento de acuerdo con la invención como se ha definido anteriormente se encuentre sustancialmente libre de muchos ingredientes empleados en composiciones para fines similares en el estado de la técnica. Concretamente, es preferible de forma incrementada en el orden indicado, independientemente para cada componente con preferencia reducido al mínimo indicado a continuación, que el segundo líquido de tratamiento empleado en la segunda operación esencial del procedimiento de acuerdo con la invención no contenga más de 1,0, 0,35, 0,10, 0,08, 0,04, 0,02, 0,01, 0,001, o 0,0002, por ciento de cualquiera de los siguientes constituyentes: cromo hexavalente, cianuro, iones nitrito, peróxido de hidrógeno y tungsteno en cualquier forma aniónica.

- 35 Después de haber completado la segunda operación necesaria del procedimiento de acuerdo con la invención, las superficies metálicas tratadas son preferentemente enjuagadas de nuevo antes de secarse o permitir que se sequen. Si se utiliza calor para acelerar el secado, la temperatura del metal durante el secado preferentemente no excede de, incrementando con preferencia en el orden indicado, 100, 85, 75, 66 o 60° C, con el fin de evitar daños en la calidad protectora del revestimiento formado por el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 40 Una vez finalizado el procedimiento de acuerdo con la invención sobre un sustrato de metal y el último líquido de tratamiento del procedimiento ha sido secado o retirado de cualquier otro modo, el sustrato tratado se encuentra normalmente listo para su uso. Sin embargo, para usos adecuados, la protección frente a la corrosión del sustrato de metal puede todavía incrementarse más pintando la superficie formada por el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 45 La invención podrá apreciarse mejor considerando los siguientes ejemplos de trabajo no limitativos así como ejemplos comparativos y resultados de ensayo.

Se trataron sustratos de aleación de aluminio de acuerdo con la siguiente secuencia de procedimiento:

- 50 1. Limpiar con un agente de limpieza alcalino adecuadamente formulado para aluminio, preparado de acuerdo con las instrucciones de un suministrador comercial de concentrados para dichos agentes de limpieza, durante 2,0 min a 49° C.
 2. Enjuagar con agua del grifo.
 3. Desoxidar en una solución acuosa de HNO_3 al 12% en agua a temperatura ambiente normal para el ser humano (es decir, 18-23° C) durante 2 min.
 4. Enjuagar con agua del grifo.
 55 5. Formar un revestimiento protector - véase detalles a continuación.
 6. Enjuagar con agua desionizada y secar.

5 Para el ejemplo comparativo 1, el revestimiento protector se formó mediante tratamiento con soluciones preparadas a partir de concentrado de cromación BONDERITE® 713, un producto comercial de la Henkel Surface Technologies Division of Henkel Corporation, Madison Heights, Michigan, de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Este es un ejemplo típico de un revestimiento de conversión de cromato de alta calidad recomendado para el tratamiento de aluminio y ha de utilizarse sin tratamiento protector por pintura o similar.

10 Tanto para el ejemplo comparativo 2 como para el ejemplo 1 de acuerdo con la invención, el revestimiento protector se aplicó en 3 sub-operaciones. En la primera sub-operación (5.1), el sustrato preparado a partir de la finalización de la operación 4 se sumergió durante 2,0 minutos de contacto en una solución en agua de H_2ZrF_6 al 0,12%, una cantidad suficiente de fluoruro a partir de otras fuentes para proporcionar una relación en peso de flúor a zirconio de 1,29 aproximadamente, suficiente amoníaco para poner el valor pH en 4,0 y sin otros ingredientes deliberadamente añadidos para el ejemplo 1. Para el ejemplo comparativo 2, el líquido de tratamiento en esta sub-operación 5.1, fue el mismo, salvo que también contenía 0,17% de polímero soluble en agua preparado por reacción de formaldehído y N-metil-glucamina con poli-4-vinil fenol. Tanto para el ejemplo 1 como para el ejemplo comparativo 2, la segunda sub-operación 5.2 consistió en enjuagar con agua del grifo, y la tercera sub-operación consistió en el tratamiento con una solución que contiene 3,2% de decavanadato de sodio amonio durante 2,0 min a 60° C.

15 Los sustratos de acuerdo con los ejemplos comparativos 1 y 2 y ejemplo 3 se sometieron a un ensayo de pulverización salina durante 1.000 horas de acuerdo con la norma American Society for Testing and Materials Procedure B-117, y a mediciones del ángulo de contacto de agua desionizada contra la superficie después del ensayo. Los resultados se indican en la siguiente tabla 1.

20

Tabla 1

Identificación	% de corrosión con herrumbre blanca después de la exposición a la pulverización salina	Angulo de contacto de agua, grados
Ejemplo comparativo 1	3	55
Ejemplo comparativo 2	8	10
Ejemplo 1	<1	8

Los resultados de la tabla 1 indican que el procedimiento de acuerdo con la invención produce resultados que son superiores a aquellos de dos métodos del estado de la técnica establecido tanto en la resistencia a la corrosión como hidrofiliidad.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para mejorar la resistencia a la corrosión de una superficie de un sustrato metálico que comprende:
- 5 (I) poner en contacto la superficie con un primer líquido de tratamiento para formar una superficie modificada en donde dicho primer líquido de tratamiento consiste esencialmente en agua, al menos un fluormetalato seleccionado del grupo consistente en ácido hexafluortitanico, ácido hexafluorzirconico y las sales solubles en agua de ambos de estos ácidos y fluoruro adicional disuelto procedente de una fuente distinta al fluormetalato en una cantidad tal que la relación atómica global de flúor a zirconio y/o titanio en el primer líquido de tratamiento es de 6,02:1,00 a 9,00:1,00, en donde el primer líquido de tratamiento contiene menos de 0,01% de cualquiera de los siguientes constituyentes:
- 10 (i) carbono enlazado orgánicamente y (ii) cualquier elemento que tenga un número atómico mayor de 14, a excepción de un elemento que sea parte del fluormetalato o sea un metal alcalino o metal alcalinotérreo, y
- 15 (II) poner en contacto la superficie modificada con un segundo líquido de tratamiento que consiste esencialmente en agua, aniones vanadato y contraiones para los aniones vanadato, en donde después del primer tratamiento la superficie del sustrato metálico, tal como ha sido modificada por el primer tratamiento, no se seca antes de ponerse en contacto con el segundo líquido de tratamiento.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el primer líquido de tratamiento contiene de 0,7 a 100 mM/kg, con preferencia de 2,5 a 50 mM/kg de aniones fluormetalato y el segundo líquido de tratamiento contiene de 0,02 a 3,0 M/kg, con preferencia de 0,08 a 1,0 M/kg de átomos de vanadio presentes como iones vanadato.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la relación atómica de flúor a zirconio y/o titanio en el primer líquido de tratamiento es de 6,06:1 a 7,5:1.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el pH del primer líquido de tratamiento es de 2,0 a 6,0.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la temperatura del primer líquido de tratamiento es de 30° C a 90° C y el sustrato se pone en contacto con el primer líquido de tratamiento durante 0,2 a 30 minutos y la temperatura del segundo líquido de tratamiento es de 30° C a 90° C y el sustrato se pone en contacto con el segundo líquido de tratamiento durante 0,1 a 60 minutos.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en donde la temperatura del primer líquido de tratamiento es de 38° C a 80° C y el sustrato se pone en contacto con el primer líquido de tratamiento durante 0,8 a 10 minutos y el segundo líquido de tratamiento se encuentra a una temperatura de 40° C a 80° C y la superficie modificada se pone en contacto con el segundo líquido de tratamiento durante 0,5 a 15 minutos.
- 30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde después del contacto con el primer líquido de tratamiento, la superficie modificada se enjuaga con agua, pero no se seca, antes de poner en contacto la superficie modificada con el segundo líquido de tratamiento.
- 35 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en donde el sustrato metálico se enjuaga con agua y se seca después del contacto con el segundo líquido de tratamiento.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la superficie del sustrato metálico comprende al menos un elemento seleccionado del grupo consistente en zinc, aluminio, magnesio, aleaciones de zinc, aleaciones de aluminio y aleaciones de magnesio.
- 40 10. Un artículo de manufactura del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.