

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 446**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/40 (2006.01)
C23C 22/44 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2006 E 06380228 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 1887105**

54 Título: **Recubrimiento de conversión sin cromo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.05.2014

73 Titular/es:

**THE BOEING COMPANY (100.0%)
100 NORTH RIVERSIDE
CHICAGO, IL 60606-1596, US**

72 Inventor/es:

**CANO-IRANZO, FRANCISCO JESÚS;
IZAGIRRE-ETXEBERRIA, UXOA;
ZUBILLAGA-ALCORTA, OIHANA;
SANTA COLOMA-MOZO, PATRICIA y
LAPENA, NIEVES**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 463 446 T3

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

DESCRIPCIÓN

Recubrimiento de conversión sin cromo

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere en general al campo de los recubrimientos y al control de la corrosión en metales, y en particular a un recubrimiento de conversión sin cromo para aplicaciones aeronáuticas.

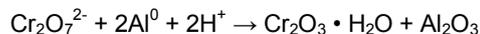
10 **Antecedentes de la invención**

La corrosión se define como la reacción química o electroquímica entre un material, por lo general un metal, y su entorno que produce un deterioro del material y de sus propiedades.

15 El ataque corrosivo comienza sobre la superficie del metal. El proceso de corrosión supone dos cambios químicos. El metal atacado u oxidado experimenta un cambio anódico, con el agente corrosivo que se reduce y experimenta un cambio catódico. La tendencia de la mayoría de los metales a corroerse genera uno de los mayores problemas en el mantenimiento de las aeronaves, en particular en zonas en las que se dan condiciones medioambientales o meteorológicas adversas.

20 Los sistemas anticorrosivos a base de cromo que contienen compuestos de cromo hexavalente han demostrado ser un grupo extremadamente útil y versátil de compuestos químicos que se usan de forma generalizada en procesos de tratamiento de metales para aeronaves. Confieren muchas características anticorrosivas beneficiosas y esenciales a los sustratos metálicos sobre los que se aplican y se han usado de forma generalizada para el pretratamiento de metales antes de recubrimiento, la unión adhesiva y el acabado de la superficie.

25 Químicamente, los sistemas anticorrosivos a base de cromo han incluido la combinación(es) de cromo hexavalente (es decir, CrO_3 , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y ácido fluorhídrico (HF) en el caso del aluminio y sus aleaciones. El ácido fluorhídrico elimina la película de óxido de la superficie del sustrato metálico (es decir, el aluminio) y el cromo hexavalente reacciona con el metal expuesto y precipita un óxido de cromo trivalente. Usando el aluminio como ejemplo:



35 El óxido de cromo como el que se produce según la reacción anterior es bastante útil en aplicaciones anticorrosivas. Es bastante estable en entornos alcalinos, repele el agua (hidrófobo) y puede actuar como recubrimiento de barrera hacia el agua. Por último, presenta un "efecto auto-reparador" –es decir, el cromo hexavalente residual presente en el recubrimiento puede reaccionar con zonas dañadas del recubrimiento– produciendo más óxido de cromo trivalente en las zonas dañadas y por tanto "reparándose" a sí mismo.

40 En consecuencia, los sistemas a base de cromo, y en particular a base de cromo hexavalente, se han usado de forma generalizada en la industria aeronáutica debido a que han demostrado ser: altamente eficaces para prevenir la corrosión y como promotores de la adhesión para recubrimientos y adhesivos orgánicos; particularmente resistentes puesto que el proceso de aplicación/tratamiento presenta una baja sensibilidad hacia la variación de las condiciones del proceso; extremadamente eficaz en la mayoría/todas las aleaciones de aluminio; y garantiza unas características de control de calidad considerables como puede confirmar el trabajador especializado por la cantidad de cromo sobre la superficie de un sustrato por simple inspección (color) del recubrimiento.

45 La preocupación acerca del cromo –en particular del cromo hexavalente– en el medio ambiente ha generado la necesidad de sustituir los sistemas a base de cromo. Las sales de cromo hexavalente están clasificadas como sustancias peligrosas (tóxicas, sensibilizantes y carcinógenas) y en consecuencia son medioambiental y toxicológicamente poco deseables. El Parlamento Europeo ha publicado directivas que demandan la eliminación del cromo hexavalente tal como la directiva 2002/95/EC para equipos eléctricos y electrónicos y la directiva 2000/53/EC para el sector del automóvil. Por tanto son muy deseables alternativas a los sistemas a base de cromo viables a nivel comercial y "respetuosas con el medio ambiente".

50 Los intentos de la técnica anterior por proporcionar recubrimientos sin cromo han tenido un éxito limitado. Por ejemplo, R.J.Racicot y S.C.Yang describen y comparan el comportamiento de resistencia a la corrosión de un recubrimiento polimérico conductor a base de polianilina frente a un recubrimiento de conversión de cromato sobre dos aleaciones de aluminio en un artículo titulado "CORROSION PROTECTION COMPARISON OF A CHROMATE CONVERSION COATING TO A NOVEL CONDUCTIVE POLYMER COATING ON ALUMINUM ALLOYS", que fue presentado en CORROSION 97, artículo 531, pp. 531/1-531/7, Houston, Tx., 1997. Tal y como describen los autores, la polianilina de doble cadena presenta una protección frente a la corrosión limitada para las aleaciones de aluminio AA2024-T3 y AA7075-T6 en ensayos de inmersión de pulverizaciones salinas y de sal y ácido.

65

- La polianilina de doble cadena empleada es un complejo molecular de dos polímeros, la polianilina y un segundo polianión. Los dos polímeros lineales están unidos de manera no covalente juntos lateralmente para formar un complejo molecular estable. Tal y como indican los autores, las ventajas de dichos complejos de doble cadena son: 1) que el estado conductor del polímero es muy estable; 2) con la selección adecuada del dopante polimérico, el polímero conductor se puede dispersar en disolventes y se puede usar como material de recubrimiento; y 3) el dopante polimérico proporciona sitios para la funcionalización para conseguir una buena adhesión a las superficies metálicas.
- I.Paloumpa, A.Yfantis, P.Hoffmann, Y.Burkov, D.Yfantis y D.Schmeiber describen en un artículo titulado "MECHANISMS TO INHIBIT CORROSION OF Al ALLOYS BY POLYMERIC CONVERSION COATINGS", que apareció en *Surface and Coatings Technology*, 180-181, pp. 308-312, 2004, un recubrimiento a base de polipirrol que se puede formar sobre una superficie de aluminio a partir de un polipirrol acuoso (PPY) quimisorbido sobre óxidos de titanio y de cinc y presenta una resistencia avanzada a la corrosión.
- La patente de Estados Unidos número 5.342.456 de Doaln del 30 de agosto de 1994 describe un "PROCESS FOR COATING METAL SURFACES TO PROTECT AGAINST CORROSION" donde se puede formar un recubrimiento de conversión sin cromo sobre metales –en particular acero galvanizado, mediante líquidos ácidos acuosos secos *in situ*. El líquido comprende un componente de aniones, en particular al menos cuatro átomos de flúor y al menos un átomo de un grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio, silicio y boro y opcionalmente, uno o más átomos de oxígeno. Cationes adicionales del grupo que consiste en cobalto, magnesio, manganeso, cinc, níquel, estaño, circonio, hierro, aluminio y cobre, un ácido libre suficiente para proporcionar un pH en el intervalo de 0,5 a 5,0 y opcionalmente un compuesto que formará una película resinosa tras el secado *in situ*.
- En la patente de Estados Unidos número 5.928.795 que fue expedida a Spellane y col., el 27 de julio de 1999 se describe "A CORROSION RESISTANT ALUMINUM ARTICLE COATED WITH EMERALDINE BASE POLYANILINE". La polianilina usada como recubrimiento era una forma básica de esmeraldina muy conocida y se forma fácilmente mediante la polimerización oxidativa de anilina en ácido clorhídrico en exceso mediante persulfato de amonio seguido por tratamiento con hidróxido de amonio.
- La patente de Estados Unidos número 5.980.723 expedida a Runge-Marchese y col., el 9 de noviembre de 1999, describe una "ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF A COMPOSITE POLYMER METAL OXIDE", que es un proceso para la formación de películas poliméricas mediante técnicas electroquímicas utilizando electrolitos que incluyen un polímero conductor. Las películas poliméricas resultantes descritas son eléctricamente conductoras y resistentes a la corrosión y el desgaste. Las películas poliméricas ilustrativas incluyen poliaminobencina (polianilina).
- En la patente de Estados Unidos número 6.153.022 expedida a Yoshida el 28 de noviembre de 2000 se describe una composición líquida acuosa de tratamiento superficial que tiene un valor de pH no superior a 6,5 y contiene iones de ácido fosfórico, iones de ácido fosfórico condensado, un agente oxidante y un polímero soluble en agua. El titular de la patente de ese documento informa de que dicho recubrimiento se forma rápidamente sobre la superficie de un metal, recubrimiento de conversión que tiene una buena resistencia a la corrosión y adhesión a recubrimientos orgánicos aplicados posteriormente tales como pinturas y es más difícil de dañar por tensiones mecánicas que los recubrimientos de conversión de la técnica anterior.
- En la patente de Estados Unidos número 6.150.032, expedida a Yang y col., el 21 de noviembre de 2000 se describen "ELECTROACTIVE POLYMER COATINGS FOR CORROSION CONTROL". En esta patente, los titulares de la patente describen un complejo polimérico anticorrosivo que comprende una pluralidad de complejos moleculares de doble cadena que incluyen un polímero conductor y una cadena de un copolímero. Las cadenas del complejo polimérico están unidas no covalentemente entre sí a lo largo del contorno de las cadenas para formar una configuración de doble cadena retorcida juntas lateralmente.
- La patente de Estados Unidos número 6.328.874, expedida a Kinlen y col., el 11 de diciembre de 2001 para "ANODICALLY FORMED INTRINSICALLY CONDUCTIVE POLYMER-ALUMINUM OXIDE COMPOSITE AS A COATING ON ALUMINUM", describe un método para la formación de un recubrimiento sobre aluminio mediante la puesta en contacto del aluminio con agua, al menos un ácido orgánico polimérico multifuncional, un monómero de un polímero intrínsecamente conductor (PIC) y la polimerización del monómero PIC y formación de óxido de aluminio mediante la imposición de un potencial eléctrico entre la superficie del aluminio como ánodo y un cátodo. El recubrimiento de la sal del polímero intrínsecamente conductor y de óxido de aluminio que se forma resiste la corrosión y es resistente al desdopado durante la inmersión en agua caliente.
- En la patente de Estados Unidos número 6.419.731 expedida a Inbe el 16 de julio de 2002 se describe "A NONCHROMATE RUST PREVENTIVE AGENT FOR ALUMINUM, METHOD OF RUST PREVENTION AND RUST-PREVENTIVE ALUMINUM PRODUCTS". Los titulares de la patente describen un agente que previene la oxidación de tipo no cromato para aluminio que comprende un compuesto de circonio, un ion de fluoruro, una resina soluble en agua y una sal de aluminio.

Sako y col., en la patente de Estados Unidos número 6.736.908 titulada "COMPOSITION AN PROCESS FOR TREATING METAL SURFACES AND RESULTING ARTICLE", expedida el 18 de mayo de 2004, describe una composición para el tratamiento de alimentos que comprende al menos un tipo específico de resina orgánica disuelta y/o dispersa, un compuesto de vanadio disuelto en el que la valencia del vanadio es de 3 a 5, y un compuesto disuelto que contiene al menos uno de los metales Zr, Ti, Mo, W, Mn, y Ce. Según los titulares de la patente, el tratamiento proporciona superficies metálicas con una resistencia a la corrosión, resistencia alcalina, y resistencia a huellas superiores. De forma ventajosa, su composición no contiene cromo.

La patente de Estados Unidos número 6.758.916 para "COMPOSITION AND PROCESS FOR TREATING METALS" expedida a David McCormick el 6 de julio de 2004 describe un recubrimiento de conversión sin cromo al menos equivalente en calidad de protección frente a la corrosión a conversiones de cromato convencionales que se pueden formar sobre metales, en particular acero laminado en frío, mediante un líquido ácido acuoso seco *in situ*. El líquido tiene un valor de pH entre 0,5 y 5,0 y comprende aniones de "fluorometalato" que constan de al menos cuatro átomos de flúor; al menos un átomo de un elemento seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio, silicio, aluminio, y boro, y opcionalmente, uno o más átomos de hidrógeno y átomos de oxígeno ionizables; un componente de cationes divalentes o tetravalentes de elementos seleccionados del grupo que consiste en cobalto, magnesio, manganeso, cinc, níquel, estaño, cobre, circonio, hierro y estroncio –en proporciones relativas muy precisas.

El documento GR-B2. 1.003.763 desvela un método sin cromo para el tratamiento de superficies de aleaciones de aluminio.

A pesar de los desarrollos de la técnica anterior, la resistencia a la corrosión conferida por los tratamientos de tipo no cromato es invariablemente inferior a la proporcionada por los métodos y agentes de tipo cromato y no ha satisfecho las necesidades prácticas –en particular las de la industria(s) aeronáutica. El objeto de la presente invención por tanto es proporcionar un recubrimiento sin cromo que, a pesar de no tener cromo, es capaz de proporcionar una protección frente a la corrosión equivalente o superior a un recubrimiento de tipo cromo.

Sumario de la invención

Hemos desarrollado –de acuerdo con los principios de la presente invención– un recubrimiento de conversión sin cromo para el tratamiento de metales –y en particular metales para aeronaves– que ofrece una resistencia superior a la corrosión al tiempo que no adolece de los problemas medioambientales/toxicológicas de los sistemas a base de cromo. Además, en marcado contraste con las alternativas sin cromo usadas, por ejemplo, en la industria del automóvil, nuestro recubrimiento(s) de conversión sin cromo proporciona unas características de resistencia a la corrosión superiores necesarias para aplicaciones aéreas/aeronáuticas.

Nuestro recubrimiento de la invención se prepara mediante la adición de sales inorgánicas a dispersiones de polímeros conductores. De forma ventajosa, el rendimiento de nuestro recubrimiento de la invención es comparable al de los métodos convencionales a base de Cr en una serie de aleaciones de aluminio que tienen una importancia particular en la fabricación de aeronaves.

Estas y otras características y ventajas de la presente invención serán evidentes con referencia a los dibujos anexos y la descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

Se puede obtener una comprensión más completa de la presente invención en referencia a los dibujos acompañantes en los que:

La **Figura 1** es un diagrama de flujo del proceso que representa las etapas asociadas a nuestro recubrimiento de conversión sin cromo de la presente invención.

La **Tabla 1** muestra las propiedades de diversos polímeros conductores usados en la presente invención según los datos proporcionados por los proveedores de los polímeros.

La **Tabla 2** muestra las condiciones experimentales para PEDOT/Zr para las dos aleaciones sometidas a ensayo según la presente invención.

La **Tabla 3** muestra las condiciones experimentales para PPY/Zr para las dos aleaciones sometidas a ensayo según la presente invención.

La **Tabla 4** muestra la corrosión medida de aleaciones tratadas con PEDOT/Zr según la presente invención.

La **Tabla 5** muestra la corrosión medida de aleaciones seleccionadas tratadas con PPY/Zr según la presente invención.

Descripción detallada

La invención se expone en las reivindicaciones anexas al presente documento

5 Como pueden apreciar los expertos en la materia, los tratamientos/recubrimientos superficiales de conversión química en general suponen el proceso de inmersión u otro contacto de un metal (es decir, aluminio y/o aleaciones de aluminio) con un baño o pulverización activos que –mediante una reacción redox en la superficie metálica o deposición química en la superficie metálica debido a los cambios fisicoquímicos en el baño de tratamiento– forman un recubrimiento protector superficial adherido. Dichos recubrimientos de conversión por lo general presentan una
10 solubilidad bastante baja y –en el caso de aluminio– un espesor de 20 nm a 1 mm aproximadamente, dependiendo de los parámetros del proceso y de la aleación tratada, mientras que la pérdida de espesor del sustrato es bastante baja o mínima. El color del recubrimiento de conversión resultante obtenido depende del material base y de los parámetros del baño/pulverización.

15 De forma ventajosa, nuestro recubrimiento de conversión de la invención se puede preparar en un proceso de inmersión en una sola etapa. Por consiguiente, las partes, es decir, los paneles, a recubrir se bañan en una dispersión polimérica conductora en la que diferentes sales orgánicas junto con otros aditivos producen el baño y/o recubrimiento resultante, es decir, los agentes de dispersión del baño, agentes humectantes, o agentes de formación de la película polimérica.

20 La **Figura 1** representa una visión general de las etapas involucradas en nuestro proceso de la invención. Más en particular, nuestro proceso de la invención incluye tres fases generales, en concreto, pretratamiento, conversión, y secado, y aunque nuestra descripción del presente documento se refiere principalmente al aluminio y a ciertas aleaciones específicas de aluminio, nuestra invención no está limitada a ello. En particular, diferentes composiciones metálicas y aleaciones así como aplicaciones adicionales, es decir, automotrices, industriales, etc., se beneficiarían de nuestro método de la invención y también del recubrimiento resultante.

Volviendo ahora a la **Figura 1**, se puede observar que el pretratamiento comienza con la eliminación de grasa de los paneles a recubrir (**bloque 110**). La eliminación de grasa se puede llevar a cabo usando cualquiera de una variedad de soluciones detergentes y/o disolventes orgánicos conocidos. Además, dicha eliminación de grasa –igual que todas las etapas del proceso– se puede llevar a cabo mediante la aplicación de pulverización o baño/inmersión o una mezcla de las dos técnicas.

Una vez que se ha eliminado la grasa del panel(es) a recubrir, a continuación se limpia/lava con una solución alcalina (**bloque 120**). Dichas soluciones están disponibles en el mercado con diversos nombres comerciales, es decir, TURCO (4215NCLT), y esta limpieza/lavado alcalino se lleva a cabo de forma ventajosa durante 10 minutos aproximadamente a una temperatura ligeramente elevada, es decir, 50 °C. Después de la limpieza/lavado, el panel se aclara con agua y a continuación se desoxida (**bloque 130**) con, por ejemplo, TURCO Smut Go NC durante 5 minutos aproximadamente a temperatura ambiente y a continuación se aclara. De forma ventajosa, se pueden usar otras etapas de decapado o desengrasado dependiendo del material sustrato tratado y del material superficial o del espesor a eliminar.

Como se puede apreciar ahora, nuestro proceso de la invención emplea etapas de pretratamiento disponibles en el mercado que son muy conocidas y entendidas. De manera ventajosa, dicho pretratamiento es compatible con una variedad de aleaciones y su aplicación se conoce bien.

En una realización ilustrativa, el tratamiento de conversión (**bloque 140**) incluye la inmersión de paneles de aleación de aluminio en un baño durante un periodo de tiempo seguido por el secado directo (sin aclarar) (**bloque 150**) de los paneles tratados. En general, el baño del tratamiento de conversión se prepara mediante agitación inicial de una dispersión polimérica conductora. De manera ventajosa, la dispersión(es) polimérica usada puede ser una de base acuosa disponible en el mercado y presenta una formulación(es) satisfactoria que incluye aditivos de contenido sólido, de pH, y dispersantes. En consecuencia, para estas dispersiones comerciales sólo es necesaria una cantidad mínima de agitación. De forma ventajosa adicional, el tratamiento de conversión en el baño es un proceso de sólo 2 minutos.

Dichas dispersiones poliméricas conductoras incluyen polianilina (PANI), polietilendioxitiofeno (PEDOT) y polipirrol (PPY), entre otros. Las dispersiones poliméricas conductoras particulares usadas en nuestros ejemplos y sus propiedades físicas se muestran en la Tabla 1. Aunque hemos limitado nuestra descripción del presente documento a aquellas composiciones poliméricas conductoras que presentan un comportamiento superior en nuestros experimentos, cabe señalar que pueden ser adecuadas una serie de dispersiones –dependiendo de los requerimientos de aplicación particulares. Más específicamente, las dispersiones de polifenileno, vinileno de polifenileno, sulfuro de polietileno y los derivados de todos los polímeros conductores mencionados deberían producir resultados satisfactorios.

Además, se pueden añadir otros componentes poliméricos tales como compuestos acrílicos, poliuretanos, epoxis, aminoresinas, compuestos fenólicos, vinílicos, poliésteres, etc. para mejorar las características particulares del

recubrimiento.

- Volviendo ahora a la descripción de nuestro método de la invención, después de la agitación de la dispersión polimérica conductora (y cualquier componente polimérico), se añade una cantidad de sal(es) inorgánica(s) o sus mezclas a la dispersión polimérica conductora y posteriormente se mezcla hasta que las sales añadidas se hayan disuelto de forma conveniente. Las sales incluyen las sales inorgánicas de circonio. Se usa hexafluorocirconato de potasio para producir/ajustar la concentración de las sales. Las concentraciones finales de las sales añadidas en la solución(es) del baño según la presente invención están entre 2,0 y 8,0 g/l.
- Por último, la dispersión polimérica/solución salina inorgánica posteriormente se somete a ajuste de pH usando compuestos alcalinos tales como amoníaco o fosfato o compuestos ácidos que incluyen ácido hexafluorocircónico y ácido clorhídrico.

Parte experimental/resultados

- Una serie de muestras de dos aleaciones de aluminio particular, en concreto 2024T3 y 7075T6 se sometieron a nuestro proceso de conversión sin cromo de la invención y se evaluaron. Se obtuvieron aquellas que muestran unas características superiores en los ensayos de corrosión de niebla de pulverización salina (SSFCT) usando PPY y PEDOT en combinación con hexafluorocirconato. Las condiciones experimentales particulares se muestran en la Tabla 2, Tabla 3 para PEDOT/Zr, PPY/Zr, en base a las composiciones y la Tabla 4 y la Tabla 5 muestran los resultados obtenidos, respectivamente. Para todas las muestras presentadas en estas Tablas, las condiciones de secado fueron sustancialmente a temperatura y presión ambiente, durante un periodo de tiempo de al menos 24 horas.
- Más específicamente, la Tabla 2 muestra las condiciones experimentales para PEDOT/Zr. En este grupo, la concentración de [Zr] se realizó variando las cantidades de K_2ZrF_6 y el pH se ajustó con H_2ZrF_6 y/o NH_4OH .

La **Tabla 3** muestra las condiciones experimentales usadas para un grupo de muestras de PPY/Zr. En este grupo particular, la concentración de [Zr] se realizó variando las cantidades de K_2ZrF_6 y el pH se ajustó con H_2ZrF_6 y/o NH_4OH .

Volviendo ahora a la **Tabla 4**, se muestra la resistencia a la corrosión para vuestro recubrimiento de conversión de la invención PEDOT/Zr tanto en aleaciones de aluminio 2024-T3 como 7075-T6. Los resultados se obtuvieron después de 168 horas del ensayo de corrosión de niebla de pulverización salina (SSFCT) y el cromo hexavalente basado en ALODINE 1200S comercial presenta el mejor comportamiento de corrosión, con una puntuación de corrosión de 10,0. Los valores de la puntuación de corrosión van desde 0 para el peor comportamiento de corrosión hasta 10 para el mejor comportamiento de corrosión.

De forma similar, la **Tabla 5** muestra la resistencia a la corrosión para vuestro recubrimiento de PPY/Zr de la invención sobre las aleaciones 2024-T3 y 7075-T6 así como las aleaciones tratadas con ALODINE 1200S.

En este punto, cabe señalar que además de las sales de Zr usadas en estos ensayos ilustrativos, otras sales –solas o en combinación– también pueden producir resultados satisfactorios. En particular, se pueden emplear sales de vanadio, cerio, hafnio, silicio, aluminio, boro, cobalto, magnesio y cinc. Además, para proporcionar diversos niveles de eficacia del recubrimiento se pueden usar otros componentes de baño tales como compuestos para ajustar el pH, disolventes, medios de dispersión no acuosos, silanos, agentes de dispersión, tensioactivos y disolventes de coalescencia. Además, aunque nuestro método de la invención y el recubrimiento(s) resultante se hayan descrito en el contexto de baños de inmersión, se entiende que también se pueden usar recubrimientos alternativos, es decir, recubrimiento por pulverización. Por último, otros sustratos metálicos, tales como acero, aluminio, cobre y/o hierro y/o sus aleaciones, se beneficiarán de nuestro método y recubrimiento(s).

A pesar de que hemos divulgado y descrito nuestra invención usando algunos ejemplos específicos, los expertos en la materia reconocen que nuestras enseñanzas no están limitadas a ellos. Más en concreto, se entiende que nuestro método y recubrimiento de la invención se pueden usar en prácticamente cualquier aplicación que requiera protección frente a la corrosión, y en particular aquellas aplicaciones relacionadas con los problemas asociados al cromo hexavalente. Por consiguiente, se entiende que nuestro método y recubrimiento de la invención pueden ser aplicables a cualquier uso automovilístico, marino, de construcción, industrial, o doméstico además de aplicaciones aeronáuticas y por tanto únicamente está limitado por el alcance de las reivindicaciones anexas al presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el tratamiento de superficies metálicas, dicho proceso que comprende las etapas de:
5 pretratar las superficies;
recubrir las superficies con un recubrimiento de conversión mediante su puesta en contacto con una dispersión
polimérica conductora que contiene sales metálicas inorgánicas seleccionadas entre al menos una de molibdeno,
magnesio, circonio, titanio, vanadio, cerio, hafnio, silicio, aluminio, boro, cobalto, y cinc en concentraciones de la
10 sal metálica entre 2,0 y 8,0 g/l y a un valor de pH entre 1 y 6,0, donde la sal metálica inorgánica es o comprende
una sal de circonio y la concentración de sales metálicas inorgánicas de circonio se producen/ajustan con K_2ZrF_6 ;
y
secar las superficies.
2. El método de la reivindicación 1, donde dicho polímero conductor es uno seleccionado del grupo que consiste en
15 polianilina (PANI), polietilendioxitiofeno (PEDOT) y polipirrol (PPY).
3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, donde dicha etapa de recubrimiento se aplica a las superficies mediante
pulverización o inmersión.
- 20 4. El método de la reivindicación 3 donde dicha etapa de recubrimiento por inmersión es sustancialmente durante un
periodo de 2 minutos en el baño de tratamiento.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha etapa de secado se lleva a cabo
sustancialmente a temperatura ambiente.
- 25 6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha etapa de pretratamiento además
comprende las etapas de:
eliminar la grasa de las superficies;
30 limpiar las superficies; y
desoxidar las superficies.
7. El método según la reivindicación 6, que además comprende las etapas de:
35 aclarar las superficies después de limpiar; y
aclarar las superficies después de desoxidar; y
no aclarar las superficies después de recubrir.
- 40 8. El método según una cualquiera de las realizaciones anteriores, donde el pH se ajusta con H_2ZrF_6 y/o NH_4OH .
9. El método según una cualquiera de las realizaciones anteriores, donde dichas láminas metálicas son aquellas
seleccionadas del grupo que consiste en aluminio, cobre, hierro o sus aleaciones.
- 45 10. El método de la reivindicación 9, donde dicho aluminio y sus aleaciones es aquel seleccionado del grupo que
consiste en 2024-T3 y 7075-T6.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa de contacto se lleva a cabo a un
pH de 2 a 5.
- 50 12. Un recubrimiento de conversión para el tratamiento de superficies metálicas, dicho recubrimiento que comprende
una dispersión polimérica conductora que contiene una sal metálica inorgánica de al menos una de molibdeno,
magnesio, circonio, titanio, vanadio, cerio, hafnio, silicio, aluminio, boro, cobalto, y cinc, donde la concentración de la
sal metálica inorgánica está entre 2,0 y 8,0 g/l y el pH de recubrimiento está entre 1 y 6,0, y donde la sal metálica
inorgánica es o comprende una sal de circonio y la concentración de sales metálicas inorgánicas de circonio se
55 producen/ajustan con K_2ZrF_6 .
13. El recubrimiento de la reivindicación 12, donde el polímero conductor se selecciona del grupo que consiste en
polianilina (PANI), polietilendioxitiofeno (PEDOT) y polipirrol (PPY).
- 60 14. El recubrimiento de la reivindicación 12 o la reivindicación 13, donde el pH del recubrimiento es de 2 a 5.

100

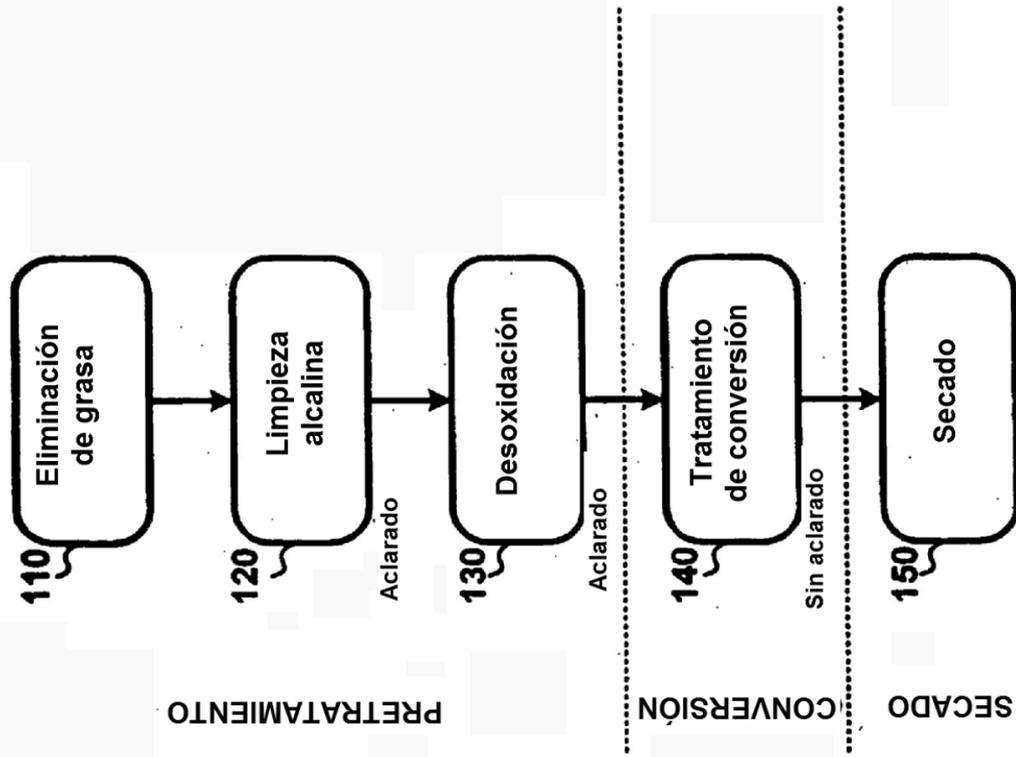


FIG. 1

| Propiedad del Material | PANI | PEDOT | PPY |
|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Polímero | Polianilina | Poli(etileno)di(oxitio)fenol | Polipirrol |
| Contenido de sólido | 6,0 % | 1,2-1,4 % | 6,0 % |
| Dilución con | Agua | Agua | Agua |
| pH | 2-3 | 1,5-2,5 | 3 o inferior |
| Conductividad (S/cm) | Gránulos comprimidos 1-2 | Hasta 10 películas de moldeo | 0,01-0,001 película de moldeo |
| Resistividad superficial (Ohm) | 10E4 | 10E6 | 10E4-10E6 |
| Viscosidad | 18 Pas | 60-100 mPas | N.D. |
| Proveedor | Panipol | Bayer | Eeonyx |
| Nombre comercial | Panipol W | Baytron P | Eeonomer 7000 |

TABLA 1

| PEDOT/Zr | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------|
| Experimento | [PEDOT] (%) | [Zr] (g/l)* | pH ** |
| PEDOT 1 | 0,43 | 8 | 2 |
| PEDOT 2 | 0,86 | 5 | 3,5 |
| PEDOT 3 | 0,43 | 2 | 2 |
| PEDOT 4 | 1,30 | 2 | 2 |
| PEDOT 5 | 0,43 | 8 | 5 |
| PEDOT 6 | 1,30 | 2 | 5 |
| PEDOT 7 | 1,30 | 8 | 2 |
| PEDOT 8 | 0,86 | 5 | 3,5 |
| PEDOT 9 | 0,43 | 2 | 5 |
| PEDOT 10 | 0,86 | 5 | 3,6 |
| PEDOT 11 | 1,30 | 8 | 5 |
| PEDOT 12 | 0,43 | 5 | 3,5 |
| PEDOT 13 | 0,86 | 2 | 3,5 |
| PEDOT 14 | 0,86 | 5 | 2 |

TABLA 2

Condiciones experimentales para PEDOT/Zr

* [Zr] g/l = [K₂ZrF₆] g/l; ** pH ajustado con H₂ZrF₆ y/o NH₄OH

| PPY/Zr | | | | |
|-------------|-----------|--------------|-------|--|
| Experimento | [PPY] (%) | [Zr] (g/l) * | pH ** | |
| PPY 1 | 6 | 2 | 2 | |
| PPY 2 | 2 | 8 | | |
| PPY 3 | 6 | 8 | 6 | |
| PPY 4 | 2 | 2 | 2 | |
| PPY 5 | 4 | 5 | 3,5 | |
| PPY 6 | 4 | 5 | 3,5 | |
| PPY 7 | 2 | 2 | 5 | |
| PPY 8 | 4 | 5 | 3,5 | |
| PPY 9 | 6 | 8 | 2 | |
| PPY 10 | 2 | 8 | 5 | |
| PPY 11 | 6 | 2 | 6 | |
| PPY 12 | 2 | 5 | 3,5 | |
| PPY 13 | 4 | 2 | 3,5 | |
| PPY 14 | 4 | 5 | 2 | |

TABLA 3

Condiciones experimentales para PPY/Zr

* [Zr] g/l = $[K_2ZrF_6]$ g/l; **pH ajustado con H_2ZrF_6 y/o NH_4OH

| EXPERIMENTO | Puntuación de corrosión | |
|---------------------|-------------------------|----------------|
| | 2024 T3 | 7075 T6 |
| PEDOT 1 | 3,0 | 3,0 |
| PEDOT 2 | 3,5 | 8,5 |
| PEDOT 3 | 1,0 | 3,5 |
| PEDOT 4 | 1,5 | 3,7 |
| PEDOT 5 | 4,0 | 9,0 |
| PEDOT 6 | 2,0 | 8,5 |
| PEDOT 7 | 2,0 | 3,5 |
| PEDOT 8 | 3,5 | 8,2 |
| PEDOT 9 | 3,5 | 9,0 |
| PEDOT 10 | 4,0 | 4,5 |
| PEDOT 11 | 8,0 | 2,7 |
| PEDOT 12 | 9,5 | 9,5 |
| PEDOT 12 | 2,5 | 5,5 |
| PEDOT 13 | 2,5 | 2,0 |
| ALODINE 1200S | 10 | 10 |

TABLA 4
Resultados experimentales para PEDOT/Zr

| EXPERIMENTO | Puntuación de corrosión | |
|---------------|-------------------------|---------|
| | 2024 T3 | 7075 T6 |
| PPY 1 | 1,0 | 1,50 |
| PPY 2 | 1,0 | 1,75 |
| PPY 3 | 4,0 | 5,0 |
| PPY 4 | 1,0 | 1,75 |
| PPY 5 | 5,0 | 5,5 |
| PPY 6 | 4,0 | 5,5 |
| PPY 7 | 4,0 | 4,5 |
| PPY 8 | 4,0 | 5,25 |
| PPY 9 | 0,75 | 1,75 |
| PPY 10 | 4,75 | 8,0 |
| PPY 11 | 2,5 | 6,0 |
| PPY 12 | 4,0 | 5,0 |
| PPY 13 | 3,0 | 4,0 |
| PPY 14 | 0,5 | 1,5 |
| ALODINE 1200s | 10 | 10 |

TABLA 5
Resultados experimentales para PPY/Zr