

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 493**

51 Int. Cl.:

B05D 7/16

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2009 E 09703465 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2231790**

54 Título: **Revestimiento anticorrosión nanoestructurado, estructura que lo comprende, procedimiento de protección anticorrosión de un sustrato**

30 Prioridad:

14.01.2008 FR 0850196

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

26.01.2016

73 Titular/es:

AIRBUS GROUP SAS (50.0%)

2 Rond-Point Emile Dewoitine

31700 Blagnac, FR y

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN (50.0%)

72 Inventor/es:

CAMPAZZI, ELISA;

JONAS, ALAIN;

NYSTEN, BERNARD y

BURHIN, CÉDRIC

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 557 493 T3

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

DESCRIPCIÓN

Revestimiento anticorrosión nanoestructurado, estructura que lo comprende, procedimiento de protección anticorrosión de un sustrato

5 La presente invención se refiere a un revestimiento anticorrosión nanoestructurado y a una estructura que le comprende, que se destinan a ser utilizados en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, un procedimiento de protección anticorrosión de un sustrato metálico o no metálico.

En el sector aeronáutico, la protección contra la corrosión generalmente está asegurada por revestimientos a base de cromo VI depositados, por ejemplo, por oxidación aniónica en baño.

10 Sin embargo, varios estudios han demostrado la nocividad del cromo VI, especialmente su toxicidad, su carácter cancerígeno así como su toxicidad para el medio ambiente.

La sustitución de las sales de cromo hexavalente en las formulaciones y la obtención de productos que permitan mantener las mismas características y prestaciones de las capas realizadas, representan un enorme reto para la industria aeronáutica.

15 Existe por lo tanto la necesidad de encontrar otro sistema que asegure una protección contra la corrosión y que tenga al menos las mismas prestaciones que los existentes y que no presente toxicidad.

Existen varias soluciones técnicas de sustitución entre las cuales se puede citar la tecnología de depósito capa por capa (Layer-by-Layer o « lbi »)

20 La solicitud internacional WO 03/014234 describe un revestimiento protector obtenido por esta tecnología a partir de soluciones de polielectrolitos. Las capas pueden ser depositadas ya sea por utilización alterna de soluciones de polielectrolito aniónico y de polielectrolito catiónico, ya sea por utilización de una solución que comprende los polielectrolitos aniónico y catiónico.

Este revestimiento puede contener además aditivos, especialmente para mejorar la resistencia a la abrasión.

Sin embargo, el refuerzo inorgánico co-adsorbido sirve únicamente de refuerzo mecánico y no tiene ningún papel activo anticorrosión.

25 El documento US 2003/0027011 divulga un artículo que comprende un sustrato metálico y un revestimiento anticorrosión que comprende capas alternas de especies orgánicas e inorgánicas, depositadas mediante la tecnología denominada « lbi ». Este revestimiento comprende además un agente inhibidor de la corrosión o agente anticorrosión.

30 Sin embargo, el agente anticorrosión se incorpora a posteriori en la capa, lo que es costoso en tiempo y no permite contemplar la creación aislada de películas multicompartimentales y multifuncionales.

El solicitante ha descubierto que la utilización de una multicapa de polielectrolito o polielectrolitos dopada con al menos un agente anticorrosión, asociada a una multicapa barrera particular, permitía mejorar la resistencia a la corrosión de sustratos con preferencia metálicos. Esta multicapa dopada con al menos un agente anticorrosión y delimitada por esta multicapa barrera, constituye un compartimento principal.

35 Estas multicapas a base de polielectrolito o polielectrolitos se depositan según la tecnología denominada « lbi », por ejemplo, por recubrimiento por inmersión (o dip-coating), depósito sobre sustrato en rotación (o spin-coating), aspersión, pulverización, esparcido laminar y depósito con pincel, y permiten obtener películas homogéneas, que cubren y que no tienen defectos, cuyo espesor está comprendido generalmente entre 1 y 100 nm, pero puede alcanzar varios micrómetros en ciertas condiciones de depósito. Esta tecnología permite controlar finamente el espesor de las capas depositadas.

Además, los compuestos utilizados para obtener dichas películas presentan una toxicidad menor y la elaboración es fácil. Estos compuestos presentan la ventaja suplementaria de ser compatibles con la reglamentación ambiental, y especialmente de ser utilizados mayoritariamente en medio acuoso.

45 Además, un revestimiento que comprende dicho compartimento principal puede comprender además al menos otro agente funcional diferente de un agente anticorrosión, o bien al menos otro compartimento denominado « compartimento secundario », en el cual el agente anticorrosión está sustituido por otro agente funcional. Esto permite obtener un revestimiento con uno solo o con varios compartimentos, que es polifuncional, es decir que puede presentar otras propiedades aparte de una resistencia a la corrosión, tales como una resistencia mecánica, una resistencia a los rasguños y a los rozamientos, una coloración, un carácter hidrófobo, una biocompatibilidad y/o un carácter bactericida, presentando siempre una buena adherencia sobre un sustrato metálico.

50 Estos revestimientos permiten así la coexistencia de varias funcionalidades diferentes.

Por agente funcional, se entiende en el sentido de la presente invención un agente que confiere una propiedad tal como una resistencia a la corrosión, un sostén mecánico, una resistencia a los rasguños y a los rozamientos, una coloración, un carácter hidrófobo, una biocompatibilidad y/o un carácter bactericida.

5 La presente invención tiene por tanto como objetivo un revestimiento anticorrosión nanoestructurado a base de polielectrolitos, que comprende al menos un compartimento principal que incluye:

- una multicapa de polielectrolito o polielectrolitos dopada con al menos un agente anticorrosión, y
- una multicapa superior que representa el papel de barrera para la difusión de los agentes dopantes, depositada según la tecnología capa por capa, y cuya superficie superior corresponde a la superficie superior del compartimento principal.

10 Por revestimiento nanoestructurado, se entiende un revestimiento cuya estructura se controla a escala nanométrica. Esta estructura puede ser verificada especialmente por reflectometría de rayos X y difusión de rayos X en los ángulos pequeños, microscopía de transmisión (o TEM) o microscopía de fuerza atómica (o AFM).

15 Por agente dopante, se entiende en el sentido de la presente invención, una especie química minoritaria con respecto al polielectrolito o polielectrolitos que forman la multicapa dopada. El agente dopante permite especialmente conferir una propiedad particular a la multicapa dopada. El agente o agentes dopantes en el compartimento principal es (o son) el agente o agentes anticorrosión, y eventualmente todo agente funcional diferente de un agente anticorrosión tal como se describe más adelante. En el compartimento o compartimentos secundarios, el agente o agentes dopantes es (o son) todo agente funcional diferente de un agente anticorrosión tal como se describe más adelante.

20 Con preferencia, al menos uno de los agentes anticorrosión se presenta bajo la forma de nanopartículas de óxido metálico o de sal metálica, incluso más preferiblemente de óxido metálico, que presentan, por ejemplo, un tamaño que varía de 1 a 50 nm, mejor de 2 a 10 nm, medida por TEM.

25 A título de ejemplos de nanopartículas, se pueden citar especialmente las nanopartículas de óxido de cerio, de óxido de manganeso, de óxido de cobalto, de óxido de fosfato, de óxido de zinc, de óxido de molibdeno o de óxido de vanadio, o de sales de tierras raras tales como Ce, Nd, Pr, La, Sm, o sus mezclas.

Se pueden añadir otros agentes anticorrosión por simple co-adsorción, tales como agentes orgánicos como el sebacato de sodio, el ftalato de potasio, la hidroxiapatita, el benzoato y el acetato de sodio, la hidroxiquinolina, la metilfenotiazina, los azoles tales como, por ejemplo, el benzotriazol o el tolilazol, o la tetracloro-p-benzoquinona (o cloranilo).

30 La multicapa de polielectrolito o polielectrolitos dopada con al menos un agente anticorrosión comprende un polielectrolito aniónico o un polielectrolito catiónico, o incluso una alternancia de capas de polielectrolitos aniónico y catiónico.

35 Por ejemplo, esta multicapa de polielectrolito o polielectrolitos dopada con al menos un agente anticorrosión puede ser elaborada por depósitos sucesivos de un polielectrolito catiónico (o aniónico) y de un agente anticorrosión bajo la forma de nanopartículas de óxido metálico cargadas negativamente (o positivamente).

Otro ejemplo consiste en co-depositar el agente anticorrosión al mismo tiempo que los polielectrolitos aniónicos o catiónicos.

40 El depósito alternativo de un polielectrolito catiónico y de un polielectrolito aniónico al mismo tiempo que las nanopartículas que representan el papel de inhibidor de la corrosión, presenta la ventaja de permitir la dispersión de nanopartículas neutras o cargadas positivamente o negativamente. Este modo de realización presenta además la ventaja de permitir una reticulación del polielectrolito catiónico y del polielectrolito aniónico, en presencia de un agente de reticulación. Una capa reticulada de este modo permite, entre otros, limitar la movilidad de las nanopartículas atrapadas.

45 Con preferencia, la multicapa de polielectrolito o polielectrolitos dopada con al menos un agente anticorrosión comprende un polielectrolito catiónico.

En un modo de realización de la invención, el compartimento principal puede comprender además una capa inferior que representa el papel de barrera para la difusión de las especies dopadas y cuya superficie inferior corresponde a la superficie inferior del compartimento.

50 El compartimento principal puede comprender además al menos un agente funcional diferente de un agente anticorrosión. Este o estos otros agentes funcionales pueden estar contenidos en la misma multicapa que el agente anticorrosión o pueden estar contenidos en una o varias multicapas distintas de polielectrolitos, o incluso estos dos casos son posibles en un mismo revestimiento.

Un agente funcional diferente de un agente anticorrosión, utilizado en el revestimiento según la invención, es un agente que confiere una propiedad al compartimento que es diferente de la resistencia a la corrosión, tal como, por ejemplo, una resistencia a los rasguños y rozamientos, un apoyo mecánico, un carácter hidrófobo, una coloración o un efecto bactericida.

5 A título de ejemplos de agente funcional que confiere una resistencia a los rasguños y rozamientos y/o un sostén mecánico a la capa, se pueden citar especialmente los alcóxidos de titanio o de aluminio, las nanopartículas de sílice o de alúmina, los óxidos de titanio o de circonio, las plaquetas u láminas de arcilla exfoliada, los nanotubos de carbono o nanopartículas inorgánicas o cerámicas.

10 A título de ejemplos de agente funcional que confiere un carácter hidrófobo, se pueden citar especialmente los óxidos de circonio, los polímeros o copolímeros fluorados.

A título de ejemplos de agente funcional que confiere una coloración, se pueden citar especialmente los pigmentos o los colorantes orgánicos o inorgánicos como el Azul de Nilo, las cumarinas, las fluoresceínas, las ftalocianinas o los pirenos.

15 A título de ejemplos de agente bactericida, se pueden citar especialmente los péptidos anti-bacterianos y las sales metálicas como las sales de plata.

El revestimiento anticorrosión nanoestructurado según la invención puede comprender además uno o varios compartimentos secundarios, que incluye cada uno:

- una multicapa de polielectrolito o polielectrolitos dopada con al menos un agente funcional diferente de un agente anticorrosión, tal como los citados anteriormente, y
- 20 - una multicapa superior que representa el papel de barrera para la difusión de los agentes dopantes, y cuya superficie superior corresponde a la superficie superior del compartimento secundario.

Las multicapas que representan el papel de barrera para la difusión de los agentes dopantes descritas anteriormente comprenden con preferencia un polielectrolito aniónico y un polielectrolito catiónico reticulados. Un método preferencial consiste en utilizar poliácidos y poliaminas, y en reticularlos para formar uniones amidas.

25 Estas multicapas de barrera permiten limitar casi completamente, incluso completamente, la difusión de los agentes dopantes entre los compartimentos funcionales principal y secundarios, y entre los compartimentos secundarios.

30 Existen diversas maneras de reticular las multicapas de polielectrolitos, por ejemplo por vía térmica, o en presencia de uno o de varios agentes de reticulación. La reticulación se puede realizar en presencia de un agente de reticulación elegido en función de la naturaleza química de los polielectrolitos, por ejemplo, de un agente de amidación como la 1-etil-3-dimetilaminopropil-carbodiimida y la N-hidroxisuccinimida en el caso del poli(ácido acrílico) y de la poli(alil-amina). Otros ejemplos de agente de reticulación son los agentes de eterificación, como, por ejemplo, el acetonitrilo o la N,N-dimetilformamida, o de imidación, como, por ejemplo, la 2-piridona o la 2-oxazolina.

La multicapa barrera se realiza por depósito alternativo de un polielectrolito catiónico y de un polielectrolito aniónico en presencia de uno o de varios agentes de reticulación.

35 A título de ejemplos de polielectrolitos catiónicos utilizables en el revestimiento de la invención, se pueden citar los polímeros con grupos aminas tales como un poli(hidrocloruro de alilamina), una poli(polietilenimina) o el quitosano; los polímeros con grupos de amonio cuaternario tales como un poli(cloruro de dialildimetilamonio) y un poli(cloruro de vinilbencil-trimetilamonio); y los polímeros con grupos de piridina o piridinio tales como una poli(N-metilvinilpiridina).

40 A título de ejemplos de polielectrolitos aniónicos utilizables en el revestimiento de la invención, se pueden citar los poliácidos tales como un poli(ácido acrílico) o un poli(ácido metacrílico); los polímeros con grupos sulfonato tales como un (poli(estirenosulfonato), un poli(sulfonato de vinilo) o un poli(éter-éter-cetona) sulfonado; los polímeros con grupos sulfatos, en particular un poli(sulfato de vinilo); los polímeros con grupos fosfonatos o fosfatos; y los polisacáridos aniónicos.

45 El revestimiento anticorrosión puede comprender además una capa que favorece la adherencia de un tratamiento de superficie ulterior. Esta capa es con preferencia a base de un polielectrolito tal como, por ejemplo, uno de los citados anteriormente.

50 Por tratamiento de superficie ulterior, se entiende en el sentido de la presente invención una capa primaria de pintura, constituida por una matriz orgánica cargada, generalmente con base epoxi. La capa primaria de pintura generalmente está protegida por la pintura de acabado, con base epoxi o poliuretano. Esta última capa asegura especialmente la barrera física a las agresiones del medio ambiente, climas extremos, UV y contaminantes diversos, y de la decoración.

Además, la presencia de un revestimiento multicapa subyacente a la capa de tratamiento de superficie ulterior permitirá reforzar en particular las propiedades globales de protección contra la corrosión.

5 El revestimiento tal como se ha descrito anteriormente se utiliza con preferencia para mejorar la resistencia a la corrosión, a los rasguños y a los rozamientos, el sostén mecánico, el carácter hidrófobo y/o la coloración de un sustrato en el sector aeronáutico o aeroespacial.

Otro objetivo de la invención es una estructura que comprende:

- un sustrato, y
- un revestimiento anticorrosión nanoestructurado a base de polielectrolitos tal como se ha definido anteriormente.

10 El sustrato puede ser metálico o no metálico.

El sustrato metálico que puede ser utilizado en la presente invención es con preferencia de aluminio o una de sus aleaciones como, por ejemplo, el aluminio de la familia 2000, más particularmente el Al 2024 chapado o no chapado, el aluminio de la familia 7000, y aún más particularmente el Al 7075 o 7175 y el aluminio de la familia 6000 o 5000, o de titanio o de magnesio.

15 A título de ejemplos de sustrato no metálico, se pueden citar especialmente los sustratos compuestos, tales como las materias plásticas reforzadas con fibras de carbono (o "carbon fiber reinforced plastics" (CFRP)) como, por ejemplo, los thermotur o los termoplásticos.

20 En el marco de las estructuras aeronáuticas compuestas de varios materiales, el revestimiento tal como se describe en la presente invención es compatible con todos los sustratos citados anteriormente. Por ejemplo, aportará a estos sustratos una propiedad de refuerzo de la interfaz sustrato/pintura primaria.

25 La estructura puede comprender además una capa de adhesión al sustrato, a base de polielectrolito, entre el sustrato y el revestimiento anticorrosión. La adhesión al sustrato se realiza no sólo mediante las interacciones electrostáticas, sino que se puede realizar también por interacciones químicas tales como, por ejemplo, las uniones por complejo organometálico con el sustrato. Esta capa de adhesión al sustrato puede comprender un polielectrolito catiónico o aniónico tal como, por ejemplo, uno elegido entre los definidos anteriormente, y con preferencia, elegido entre los polielectrolitos aniónicos y mejor un poli(ácido acrílico).

Otro objetivo de la invención es la utilización del revestimiento según la invención, para mejorar la resistencia a la corrosión, a los rasguños y a los rozamientos, el sostén mecánico, el carácter hidrófobo y/o la coloración de un sustrato metálico o no metálico, en el sector aeronáutico o aeroespacial.

30 La invención tiene también como objetivo un procedimiento de realización de una estructura tal como la definida anteriormente. Este procedimiento de realización comprende las etapas de preparación de un compartimento principal, a lo largo de las cuales:

- (a) se deposita una multicapa de polielectrolito o polielectrolitos dopada con al menos un agente anticorrosión sobre un sustrato, según la tecnología capa por capa, y
- 35 (b) se deposita una multicapa superior que representa el papel de barrera para la difusión de los agentes dopantes, según la tecnología capa por capa.

El procedimiento según la invención puede comprender además una etapa antes de la etapa (a), a lo largo de la cual se deposita una capa de adhesión al sustrato.

40 En este procedimiento, es igualmente posible dopar con al menos un agente funcional diferente de un agente anticorrosión, la multicapa de polielectrolito o polielectrolitos dopada con al menos un agente anticorrosión, por ejemplo por co-adsorción.

El procedimiento según la invención puede comprender además las etapas de preparación de un compartimento secundario, a lo largo de las cuales:

- 45 (c) se deposita una multicapa dopada con al menos un agente funcional diferente de un agente anticorrosión sobre una multicapa de barrera realizada, por ejemplo en la etapa (b) o (d), según la tecnología capa por capa, y
- (d) se deposita una multicapa superior que representa el papel de barrera para la difusión de los agentes dopantes, según la tecnología capa por capa.

siendo repetidas estas dos etapas (c) y (d) una vez o varias veces, es decir tantas veces como funcionalidades suplementarias haya que conferir a la capa.

El procedimiento según la invención puede comprender también una etapa en la que se deposita una capa que favorece la adherencia de un tratamiento de superficie ulterior.

En este procedimiento de realización de una estructura tal como la definida anteriormente, cada multicapa se deposita con la ayuda del procedimiento que comprende las siguientes etapas, que consisten en:

- 5 (i) preparar:
- una primera solución acuosa o que contenga uno o más disolventes polares tales como etanol, isopropanol o dimetilsulfóxido, con preferencia una solución acuosa, comprendiendo la primera solución un polielectrolito, y
 - 10 - una segunda solución acuosa o que contenga uno o más disolventes polares tales como etanol, isopropanol o dimetilsulfóxido, con preferencia una solución acuosa, comprendiendo la segunda solución al menos un agente dopante de carga opuesta al polielectrolito de la primera solución, un polielectrolito de carga opuesta al polielectrolito de la primera solución, o también una de sus mezclas,
- (ii) hacer adsorber una capa de la primera solución preparada en la etapa (i), sobre la superficie a cubrir,
- 15 (iii) enjuagar la superficie con el disolvente utilizado para la primera solución con el fin de eliminar el exceso de la primera solución,
- (iv) secar la capa, especialmente de forma térmica, mediante un chorro de gas neutro tal como nitrógeno o aire comprimido filtrado, o combinando las dos técnicas,
- (v) depositar una segunda solución preparada en la etapa (i),
- 20 (vi) enjuagar con el disolvente utilizado para la segunda solución con el fin de eliminar el exceso de la segunda solución,
- (vii) secar, especialmente de forma térmica, mediante un chorro de gas neutro tal como nitrógeno o aire comprimido filtrado, o combinando las dos técnicas,
- (viii) repetir las etapas (ii) a (vii), y
- (ix) eventualmente ejecutar una última vez las etapas (ii) a (iv), hasta obtener el espesor deseado.
- 25 Con preferencia, se repiten las etapas (ii) a (vii) (etapa (viii)) de 1 a 20 veces, mejor de 1 a 10 veces, y aún más particularmente de 5 a 10 veces. Esta repetición y la eventual ejecución final de las etapas (ii) a (iv) (etapa (ix)) permiten obtener un espesor de multicapa que varía con preferencia de 2 a 100 nm, mejor aún de 2 a 50 nm.
- Las etapas (ii), (iii), (v) y (vi) descritas anteriormente se realizan especialmente por recubrimiento por inmersión, pulverización, aspersión o depósito sobre sustrato en rotación.
- 30 Las concentraciones de polielectrolito o polielectrolitos en las soluciones preparadas en la etapa (i), expresadas en monómeros, pueden estar comprendidas en el intervalo que varía con preferencia de 10^{-3} a 5×10^{-2} mol/l (o M).
- Las concentraciones de agente o agentes dopantes eventualmente presentes en la segunda solución preparada en la etapa (i), pueden estar comprendidas en el intervalo que varía con preferencia de 10 a 50 g/l, mejor aún de 30 a 40 g/l.
- 35 Con preferencia, la capa de adhesión al sustrato y la capa que favorece la adherencia de un tratamiento de superficie ulterior se depositan siguiendo las etapas (i) a (iv) tal como se han definido anteriormente. Ellas presentan con preferencia un espesor que varía con preferencia de 1 a 20 nm, mejor aún de 1 a 10 nm.
- Otros fines, características y ventajas aparecerán con la lectura de la siguiente descripción dada únicamente a modo de ejemplo no limitativo y hecha en referencia a los dibujos adjuntos sobre los cuales:
- 40 - la figura 1 ilustra un modo de realización de un revestimiento anticorrosión nanoestructurado según la invención,
- la figura 2 ilustra un modo de realización de un revestimiento anticorrosión nanoestructurado depositado sobre un sustrato metálico, y
- la figura 3 ilustra un modo de realización de una estructura según la invención.
- 45 Un revestimiento anticorrosión nanoestructurado a base de polielectrolitos puede estar constituido por la repetición de una unidad elemental, llamada compartimento principal. Tal como se ilustra en la figura 1, el compartimento principal comprende una multicapa 1 dopada con agentes anticorrosión y una multicapa 2a de barrera para la difusión de los agentes anticorrosión.

La multicapa 1 dopada con agente anticorrosión comprende una matriz 3 de polielectrolito o polielectrolitos en la cual está atrapado un agente anticorrosión 4 bajo la forma de nanopartículas que presentan con preferencia un tamaño que va de 1 a 50 nm, mejor de 2 a 10 nm. El agente anticorrosión 4 es aquí el agente dopante.

5 Por ejemplo, esta multicapa 1 de polielectrolito dopada con al menos un agente anticorrosión se puede realizar mediante el depósito sucesivo de un polielectrolito catiónico tal como un poli(hidrocloruro de alilamina), y de un agente anticorrosión bajo la forma de nanopartículas de óxido metálico cargadas negativamente.

La multicapa 2a de barrera para la difusión de los agentes dopantes comprende polielectrolitos reticulados.

10 La multicapa 2a de barrera para la difusión de los agentes dopantes se realiza generalmente mediante un depósito alternativo de un polielectrolito catiónico y de un polielectrolito aniónico en presencia de un agente de reticulación. El agente de reticulación permite crear puentes mantenidos por uniones covalentes entre las cadenas de dos polielectrolitos de carga opuesta. Esta capa conduce a la obtención de un compartimento de permeabilidad reducida. Dicha multicapa 2a permite limitar la difusión de las nanopartículas de la multicapa anticorrosión hacia las otras multicapas funcionales.

15 El o los agentes de reticulación son co-adsorbidos o bien durante todas las etapas de depósito, o bien durante algunas de ellas. La capa de barrera para la difusión puede ser realizada alternando, por ejemplo, el depósito de un poli(ácido acrílico) (PAA) y de un poli(hidrocloruro de alilamina) (PAH) en presencia de un agente o agentes de reticulación tales como la 1-etil-3-dimetilaminopropil-carbodiimida (EDC) o la N-hidroxisuccinimida (NHS).

20 Este revestimiento anticorrosión nanoestructurado se puede depositar sobre un sustrato metálico. Es por lo tanto deseable favorecer buenas interfaces, de una parte entre el revestimiento anticorrosión nanoestructurado y el sustrato, y de otra parte entre el revestimiento anticorrosión nanoestructurado y las capas posteriores de tratamiento. Esto se ilustra en la figura 2.

Para esto, se intercala una capa 6 de adhesión entre el sustrato 5 y el revestimiento anticorrosión nanoestructurado según la invención.

25 La faz superior de dicha capa 6 de adhesión presenta propiedades compatibles con la elaboración del revestimiento anticorrosión nanoestructurado. La faz inferior de dicha capa 6 de adhesión forma uniones con los átomos de superficie del sustrato 5. Dichas uniones son generalmente de tipo electrostático o de complejación. Se debe observar que según las naturalezas químicas del sustrato 5 y del polielectrolito utilizado para la formación de la capa 6 de adhesión, se pueden obtener las uniones por complejo organometálico con los átomos pendientes de la superficie del sustrato. En este caso, la interacción entre la capa 6 de adhesión y el sustrato 5 es mejor. Por ejemplo, la capa 6 está constituida por un polielectrolito aniónico tal como un poli(ácido acrílico) (PAA).

La protección de un sustrato, por ejemplo metálico, generalmente va seguida de otros procedimientos, por ejemplo un procedimiento de pintura. Con el fin de asegurar la compatibilidad del revestimiento anticorrosión nanoestructurado con dichos tratamientos posteriores, se deposita una capa 7 que favorece la adherencia de capas de tratamiento ulterior sobre la faz superior del revestimiento anticorrosión nanoestructurado.

35 La faz superior de la capa 7 que favorece la adherencia de capas de tratamiento ulterior puede ser adaptada de forma que presente propiedades que favorecen el depósito de las capas de tratamiento posteriores. Ella puede presentar así, por ejemplo, un carácter hidrófobo o hidrófilo, una afinidad química, un carácter polar o prótico, grupos químicos particulares que favorecen la polimerización o una reticulación, propiedades de dureza o de resistencia mecánica. La capa 7 puede comprender polímeros adaptativos, es decir que presenten una respuesta predefinida en función de una restricción ambiental tal como una variación del pH, de la temperatura, de la fuerza iónica o de la luminosidad. La capa 7 así obtenida reacciona a un medio dado y cambia de características morfológicas o elimina su dopante de manera controlada. Dichos polímeros adaptativos están especialmente descritos en S. A. Sukhishvili, Curr. Opin. Coll. Interf. Sci. 2005, 10, 37-44. A título de ejemplos, se pueden citar especialmente las poliaminas y los poliácidos que son sensibles al pH; los copolímeros que contienen secuencias de polielectrolitos y secuencias termo-responderas como la poli(isopropilacrilamida), los polisacáridos como los carragenanos, o el poli(metacrilato del metiléter de dietilenglicol), o también el poli(éter vinil metílico).

La figura 3 ilustra otro modo de realización en el cual el revestimiento anticorrosión nanoestructurado comprende además del compartimento principal, dos compartimentos secundarios. Un primer compartimento secundario comprende las multicapas 8 y 2b, el segundo compartimento secundario comprende las multicapas 11 y 2c.

50 En este caso, la capa 7 que favorece la adhesión se deposita sobre la última capa de barrera, aquí la capa 2c.

Cada compartimento secundario comprende al menos una capa funcional. Por capa funcional, se entiende una capa que presenta propiedades químicas, físicas o biológicas notables. Se puede tratar, únicamente a título de ejemplo, de afinidad química, de hidrofobia, de dureza, de resistencia mecánica, de propiedades de biocompatibilidad o bactericidas.

- En la figura 3, la multicapa 8 de refuerzo mecánico comprende una matriz 10 de polielectrolito que incorpora las láminas 9 de arcilla exfoliada. En dicha multicapa, las propiedades de resistencia mecánica de las láminas 9 de arcilla exfoliada se confieren al conjunto de la multicapa 8 de refuerzo mecánico por intermedio de la matriz 10 de polielectrolito. Se puede utilizar otro agente funcional que confiera un refuerzo mecánico, por ejemplo, nanotubos de carbono o nanopartículas cerámicas.
- La multicapa 8 de refuerzo mecánico se puede realizar, por ejemplo, alternando el depósito de un polielectrolito catiónico, tal como un PAH, y el de las láminas de arcilla exfoliada, por ejemplo de montmorillonita, o de otro compuesto inorgánico exfoliable cargado que presente propiedades mecánicas adecuadas.
- La estructura de la figura 3 comprende otra multicapa funcional que es una multicapa colorante 11. Una matriz de polielectrolito 13 incorpora pigmentos 12, que pueden ser orgánicos o inorgánicos, bajo la forma de nanopartículas.
- La multicapa colorante 11 se puede realizar alternando el depósito de un polielectrolito catiónico como el PAH y de un polielectrolito aniónico como el PAA. Según la naturaleza del pigmento de color, éste será co-adsorbido con los polielectrolitos o será introducido por difusión en la multicapa formada. El pigmento de color estará bajo la forma, por ejemplo, de nanopartículas y será, por ejemplo, azul de Nilo, cumarinas cargadas, fluoresceínas, ftalocianinas, pirenos, nanopartículas orgánicas o inorgánicas cuyo color depende del tamaño.
- Los diferentes compartimentos están separados por las multicapas 2a, 2b y 2c de barrera para la difusión que permiten limitar la migración de un agente dopante de una multicapa a otra. Entre los agentes dopantes presentes en este modo de realización, se pueden citar los agentes anticorrosión, los agentes de refuerzos mecánicos y los pigmentos.
- Las multicapas se elaboran según la tecnología capa por capa (Ib). Una multicapa comprende al menos una matriz y puede comprender uno o varios agentes funcionales.
- El procedimiento de preparación de una estructura según la invención consiste en depositar sobre un sustrato varias multicapas que tienen cada una un papel funcional distinto. Cada multicapa se realiza ella misma mediante la ejecución de un procedimiento de depósito de tipo capa por capa, que comprende las etapas (i) a (ix) tal como se han descrito anteriormente.
- El procedimiento de realización de una estructura según la invención comprende una sucesión de etapas a lo largo de las cuales se ejecuta el procedimiento de depósito descrito precedentemente con las primeras y segundas soluciones de depósito diferentes y dependientes de las propiedades de las capas a realizar.
- En un modo de realización de la invención, ilustrado en la figura 3, la estructura multicapa se realiza sobre un sustrato 5, por ejemplo en aluminio, con ayuda del procedimiento descrito precedentemente.
- La capa 6 de adhesión es una capa de polielectrolito (aniónico o catiónico) que permite asegurar una buena adhesión sobre el sustrato 5. La adhesión se ve favorecida por una parte mediante las interacciones electrostáticas y por otra parte por las interacciones químicas. Por ejemplo, una capa de poli(ácido acrílico) (PAA) puede formar un complejo con los óxidos nativos de aluminio. La capa 6 se deposita a partir de una solución de polielectrolito, siguiendo las etapas (i), (ii), (iii) y (iv) descritas precedentemente.
- La multicapa 1 dopada con agente anticorrosión se realiza por depósito sucesivo de un polielectrolito catiónico tal como el poli(hidrocloruro de alilamina) (PAH) y de un agente anticorrosión 4. El agente anticorrosión puede estar bajo la forma de nano-partículas de óxido metálico cargadas negativamente, por ejemplo de CeO_2 . El depósito de la multicapa 1 dopada con agente anticorrosión se realiza llevando a cabo las siguientes etapas:
- (i') se prepara una primera solución (I) de un primer polielectrolito, una segunda solución (II) de un agente anticorrosión de carga opuesta al primer polielectrolito o una segunda solución (II') que comprende la mezcla de un segundo polielectrolito de carga opuesta al primer polielectrolito y de un agente anticorrosión,
 - (ii') se hace adsorber una capa de la solución (I) preparada en la etapa (i') sur la capa 6 de adhesión, por ejemplo por recubrimiento por inmersión del sustrato recubierto,
 - (iii') se enjuaga la superficie con el disolvente utilizado para la solución (I) con el fin de eliminar el exceso de solución (I).
 - (iv') se seca la capa,
 - (v') se deposita la solución (II) o (II') preparada en la etapa (i'), por ejemplo por recubrimiento por inmersión,
 - (vi') se enjuaga con el disolvente utilizado para la solución (II) o (II') con el fin de eliminar el exceso de solución (II) o (II'),
 - (vii') se seca,

(viii') se repiten las etapas (ii') a (vii') n veces, y

(ix') se deposita una última capa con la solución (I) mediante la ejecución de las etapas (ii'), (iii') y (iv').

5 Se obtiene con preferencia un espesor de multicapa 1 de polielectrolito o polielectrolitos dopada con agente anticorrosión que va muy particularmente de 10 a 100 nm, mejor aún de 10 a 50 nm. Las etapas (ii') a (vii') se repiten n veces, siendo n en particular de 5 a 20, mejor aún de 5 a 10 y todavía más preferiblemente n es igual a 10.

Por ejemplo, la primera solución (I) puede ser una solución acuosa de polielectrolito catiónico como el poli(hidrocloruro de alilamina) (PAH) y la segunda solución puede ser una solución (II) acuosa de nanopartículas de óxido metálico cargadas negativamente o una solución (II') de estas mismas nanopartículas asociadas a un polielectrolito aniónico tal como el PAA.

10 Se pueden volver a añadir también por simple co-adsorción otros agentes anticorrosión dispersables en el agua.

La multicapa 2a de barrera para la difusión que comprende polielectrolitos reticulados se deposita sobre la multicapa 1. La multicapa 2a desempeña un papel de barrera para limitar la difusión de los agentes dopantes entre los diferentes compartimentos funcionales.

El depósito de la multicapa 2a se realiza ejecutando las siguientes etapas:

15 (i'') se prepara una primera solución (III) de polielectrolito, por ejemplo aniónico tal como el PAA, y una segunda solución (IV) de polielectrolito de carga opuesta al primer polielectrolito, por ejemplo catiónico tal como el PAH. Las concentraciones de polielectrolito, expresadas en monómeros, están comprendidas con preferencia en el intervalo que va de 10^{-3} a 5×10^{-2} mol/l (o M). Por ejemplo, puede ser igual a 0,01 M en monómeros.

20 (ii'') se hace adsorber una capa de la solución (III) preparada en la etapa (i''), sobre la multicapa 1, por ejemplo por recubrimiento por inmersión del sustrato recubierto,

(iii'') se enjuaga la superficie con el disolvente utilizado para la solución (III) con el fin de eliminar el exceso de solución (III),

(iv'') se seca la capa,

(v'') se deposita la solución (IV) preparada en la etapa (i''),

25 (vi'') se enjuaga con el disolvente utilizado para la solución (IV) con el fin de eliminar el exceso de solución (IV),

(vii'') se seca,

(viii'') se repiten las etapas (ii'') a (vii'') m veces, y

(ix'') se deposita una última capa con la solución (III) mediante la ejecución de las etapas (ii''), (iii'') y (iv'').

30 Se obtiene con preferencia un espesor de la multicapa 2a que va con preferencia de 2 a 50 nm, mejor aún de 2 a 20 nm. Las etapas (ii'') a (vii'') se repiten m veces, siendo m en particular de 1 a 20, mejor aún de 1 a 10 y todavía más preferiblemente m es igual a 5.

Los depósitos de capas se hacen, por ejemplo, en presencia de los agentes de reticulación 1-etil-3-dimetilaminopropil-carbodiimida (EDC) y de N-hidroxisuccinimida (NHS). Estos agentes de reticulación (EDC y NHS) se pueden volver a añadir durante todas las etapas de depósito o solamente durante alguna de ellas.

35 La multicapa 8 de refuerzo mecánico que permite mejorar la resistencia mecánica se realiza por depósitos sucesivos de un polielectrolito catiónico y de un agente que confiere un refuerzo mecánico 9. El polielectrolito catiónico es, por ejemplo, PAH y el agente que confiere un refuerzo mecánico 9 puede ser las láminas 9 de arcilla preparadas a partir de montmorillonita u otro compuesto inorgánico. La multicapa 8 se obtiene preparando ante todo una solución acuosa de polielectrolito catiónico y una solución acuosa de un agente que confiere un refuerzo mecánico en la etapa (i), repitiendo después sucesivamente p veces las etapas (ii) a (vii) tal como se han descrito anteriormente y efectuando la etapa (ix). El número de repeticiones de las etapas (ii) a (vii), indicado aquí como p, está comprendido, por ejemplo, en el intervalo que va de 5 a 20, con preferencia de 5 a 10, mejor aún p es igual a diez.

La multicapa 2b que representa el papel de barrera para limitar la difusión de los agentes dopantes entre los diferentes compartimentos funcionales, se deposita a continuación de la misma manera que la multicapa 2a.

45 La multicapa colorante 11 de la figura 3 se realiza a continuación por depósitos sucesivos de un polielectrolito aniónico tal como el PAA, y de un polielectrolito catiónico tal como el PAH, en presencia de un pigmento 12. El pigmento 12 puede ser orgánico, por ejemplo, bajo forma de nano-partículas. El pigmento 12 se deposita por co-adsorción. Para depositar dicha multicapa colorante 11, se puede utilizar por ejemplo PAH y PAA con azul de Nilo, cumarinas cargadas o fluoresceínas u otros compuestos tales como los citados antes. Según la naturaleza del

pigmento de color, éste será co-adsorbido con los polielectrolitos o será introducido por difusión en la multicapa formada.

5 Se realiza el depósito partiendo de la etapa (i), es decir preparando soluciones acuosas separadas de PAA y de PAH, seguido de la sucesión de etapas (ii) a (vii) tal como se han descrito anteriormente, repetidas r veces, eventualmente después de la realización de la etapa (ix). El número de repeticiones de las etapas (ii) a (vii), indicado aquí como r, está comprendido por ejemplo, en el intervalo que va de 5 a 20, con preferencia de 5 a 10, mejor aún r es igual a diez.

La multicapa 2c que representa el papel de barrera para limitar la difusión de los agentes dopantes entre los diferentes compartimentos funcionales, se deposita a continuación de la misma manera que las multicapas 2a y 2b.

10 La capa 7 que favorece la adherencia entre la multicapa 2c y un eventual tratamiento ulterior (o « top coat ») se deposita a continuación. Dicha capa puede comprender un polielectrolito aniónico o un polielectrolito catiónico, y más particularmente, un PAH y un barniz a base de epóxido. El depósito se realiza repitiendo sucesivamente las etapas (ii), (iii) y (iv) tal como se han descrito anteriormente.

15 En otro modo de realización de la invención, los agentes funcionales utilizados en la elaboración de las diferentes capas se pueden reagrupar en un solo compartimento. Por ejemplo, se puede depositar, utilizando la tecnología lbl:

- una primera capa de adhesión al sustrato, siendo el sustrato por ejemplo de aluminio,
- una primera multicapa de barrera para la difusión de los agentes dopantes,
- una multicapa a base de PAH y de plaquetas de arcilla, después por co-adsorción un agente de corrosión y un colorante en un compartimento,
- 20 - una segunda multicapa de barrera para la difusión de los agentes dopantes, y
- una capa de adhesión al barniz.

REIVINDICACIONES

1. Revestimiento anticorrosión nanoestructurado a base de polielectrolitos, que comprende al menos un compartimento principal que incluye:
- una multicapa (1) de polielectrolito o polielectrolitos dopada con al menos un agente anticorrosión (4), y
- 5 - una multicapa (2a) superior que representa el papel de barrera para la difusión de los agentes dopantes, depositada según la tecnología capa por capa, y cuya superficie superior corresponde a la superficie superior del compartimento principal.
2. El revestimiento anticorrosión según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos un agente anticorrosión (4) está bajo la forma de nanopartículas de óxido metálico o de sal metálica, que presentan con preferencia un tamaño que va de 1 a 50 nm.
- 10 3. El revestimiento anticorrosión según la reivindicación 2, caracterizado porque las nanopartículas se eligen entre nanopartículas de óxido de cerio, de óxido de manganeso, de óxido de cobalto, de óxido de fosfato, de óxido de zinc, de óxido de molibdeno o de óxido de vanadio, o de sales de tierras raras, o sus mezclas.
- 15 4. El revestimiento anticorrosión según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la multicapa (1) de polielectrolito o polielectrolitos dopada con agente o agentes anticorrosión (4) comprende un polielectrolito catiónico o un polielectrolito aniónico o una alternancia de capas de polielectrolitos aniónico y catiónico.
5. El revestimiento anticorrosión según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compartimento principal comprende al menos un agente funcional diferente de un agente anticorrosión.
- 20 6. El revestimiento anticorrosión según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende una multicapa inferior que representa el papel de barrera para la difusión de los agentes dopantes, y cuya superficie inferior corresponde a la superficie inferior del compartimento.
7. El revestimiento anticorrosión según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende uno o varios compartimentos secundarios, que incluye cada uno:
- 25 - una multicapa (8; 11) de polielectrolito o polielectrolitos dopada con al menos un agente funcional diferente de un agente anticorrosión, y
 - una multicapa (2b; 2c) superior que representa el papel de barrera para la difusión de los agentes dopantes, y cuya superficie superior corresponde a la superficie superior del compartimento secundario.
- 30 8. El revestimiento anticorrosión según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la multicapa (2a; 2b; 2c) que representa el papel de barrera para la difusión de los agentes dopantes comprende un polielectrolito aniónico y un polielectrolito catiónico reticulados con preferencia por vía térmica o en presencia de uno o varios agentes de reticulación.
- 35 9. El revestimiento anticorrosión según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque el agente funcional diferente del agente anticorrosión confiere al compartimento una resistencia a los rasguños y rozamientos, un sostén mecánico, un carácter hidrófobo, una coloración o un efecto bactericida.
- 40 10. El revestimiento anticorrosión según la reivindicación 9, caracterizado porque el o los agentes funcionales diferentes del agente anticorrosión son elegidos entre los alcóxidos de titanio o de aluminio, las nanopartículas de sílice o de alúmina, los óxidos de titanio o de circonio; las plaquetas o láminas de arcilla exfoliada, los nanotubos de carbono o las nanopartículas inorgánicas o cerámicas; los óxidos de circonio, los polímeros o copolímeros fluorados; el azul de Nilo, las cumarinas, las fluoresceínas, las ftalocianinas y los pirenos; los péptidos anti-bacterianos y las sales metálicas.
- 45 11. El revestimiento anticorrosión según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende una capa (7) que favorece la adherencia de un tratamiento de superficie ulterior.
12. El revestimiento anticorrosión según la reivindicación 4 u 8, caracterizado porque el polielectrolito catiónico se elige entre los polímeros con grupos aminos tales como un poli(hidrocloruro de alilamina), una poli(etilenimina) y el quitosano; los polímeros con grupos de amonio cuaternario tales como un poli(cloruro de dialil dimetilamono) y un poli(cloruro de vinilbenciltrimetilamono); y los polímeros con grupos piridina o piridinio tal como una poli(N-metilvinilpiridina).
- 50 13. El revestimiento anticorrosión según la reivindicación 4 u 8, caracterizado porque el polielectrolito aniónico se elige entre los poliácidos tales como un poli(ácido acrílico) o un poli(ácido metacrílico); los polímeros con grupos sulfonato tales como un poli(estireno sulfonato), un poli(sulfonato de vinilo) y un poli(éter-éter-cetona) sulfonado; los

polímeros con grupos sulfatos tales como un poli(sulfato de vinilo), los polímeros con grupos fosfonatos o fosfatos; y los polisacáridos aniónicos.

14. Estructura que comprende:

- un sustrato (5), y

5 - un revestimiento anticorrosión nanoestructurado a base de polielectrolitos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

15. La estructura según la reivindicación 14, caracterizada porque el sustrato (5) es un sustrato metálico o un sustrato compuesto.

10 16. La estructura según la reivindicación 15, caracterizada porque el sustrato metálico (5) es de aluminio o una de sus aleaciones, de titanio o de magnesio.

17. La estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizada porque comprende una capa (6) de adhesión al sustrato (5), a base de polielectrolito, entre el sustrato (5) y el revestimiento anticorrosión nanoestructurado.

15 18. La estructura según la reivindicación 17, caracterizada porque la capa (6) de adhesión al sustrato (5) comprende un polielectrolito catiónico o un polielectrolito aniónico.

19. Utilización del revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para mejorar la resistencia a la corrosión, a los rasguños y a los rozamientos, el sostén mecánico, el carácter hidrófobo y/o la coloración de un sustrato (5) metálico o no metálico en el sector aeronáutico o aeroespacial.

20 20. Procedimiento de realización de una estructura tal como la definida por una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, caracterizado porque comprende etapas de preparación de un compartimento principal, a lo largo de las cuales:

(a) se deposita una multicapa (1) de polielectrolito o polielectrolitos dopada con al menos un agente anticorrosión (4) y eventualmente dopada con al menos un agente funcional diferente de un agente anticorrosión, sobre un sustrato (5), según la tecnología capa por capa, y

25 (b) se deposita una multicapa (2a) superior que representa el papel de barrera para la difusión de los agentes dopantes, según la tecnología capa por capa.

21. El procedimiento según la reivindicación 20, que comprende una etapa antes de la etapa (a), a lo largo de la cual se deposita una capa de adhesión (6) al sustrato (5).

30 22. El procedimiento según la reivindicación 20 o 21, caracterizado porque comprende etapas de preparación de un compartimento secundario, a lo largo de las cuales:

(c) se deposita una multicapa (8) dopada con al menos un agente funcional diferente de un agente anticorrosión sobre la multicapa (2a), según la tecnología capa por capa, y

(d) se deposita una multicapa (2b) superior que representa el papel de barrera para la difusión de los agentes dopantes, según la tecnología capa por capa,

35 siendo repetidas estas dos etapas (c) y (d) una a varias veces.

23. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado porque se deposita una capa (7) que favorece la adherencia de un tratamiento de superficie ulterior.

24. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, caracterizado porque cada multicapa se deposita con ayuda del procedimiento que comprende las siguientes etapas, que consisten en:

40 (i) preparar:

- una primera solución acuosa o que contiene uno o más disolventes polares, con preferencia una solución acuosa, comprendiendo la primera solución un polielectrolito, y

45 - una segunda solución acuosa o que contiene uno o más disolventes polares, con preferencia una solución acuosa, comprendiendo la segunda solución al menos un agente dopante de carga opuesta al polielectrolito de la primera solución, un polielectrolito de carga opuesta al polielectrolito de la primera solución, o también una de sus mezclas,

(ii) hacer adsorber una capa de la primera solución preparada en la etapa (i), sobre la superficie a cubrir,

- (iii) enjuagar la superficie con el disolvente utilizado para la primera solución con el fin de eliminar el exceso de la primera solución,
 - (iv) secar la capa,
 - (v) depositar una segunda solución preparada en la etapa (i),
- 5 (vi) enjuagar con el disolvente utilizado para la segunda solución con el fin de eliminar el exceso de la segunda solución,
- (vii) secar, especialmente de forma térmica, mediante un chorro de gas neutro tal como nitrógeno o aire comprimido filtrado, o combinando las dos técnicas,
 - (viii) repetir las etapas (ii) a (vii), y
- 10 (ix) eventualmente ejecutar una última vez las etapas (ii) a (iv), hasta obtener el espesor deseado.
25. El procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque se repiten las etapas (ii) a (vii) de 1 a 20 veces.
26. El procedimiento según la reivindicación 24 o 25, caracterizado porque las etapas (ii), (iii), (v) y (vi) se efectúan por recubrimiento por inmersión, pulverización, aspersion o depósito sobre sustrato en rotación.
- 15 27. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, caracterizado porque el secado se realiza de forma térmica, mediante un chorro de gas neutro que es con preferencia nitrógeno o aire comprimido filtrado, o combinando las dos técnicas.
28. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, caracterizado porque la capa (6) de adhesión al sustrato y la capa (7) que favorece la adherencia de un tratamiento de superficie ulterior se depositan
- 20 siguiendo las etapas (i) a (iv) tal como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 24 y 26 a 27.

FIG.1

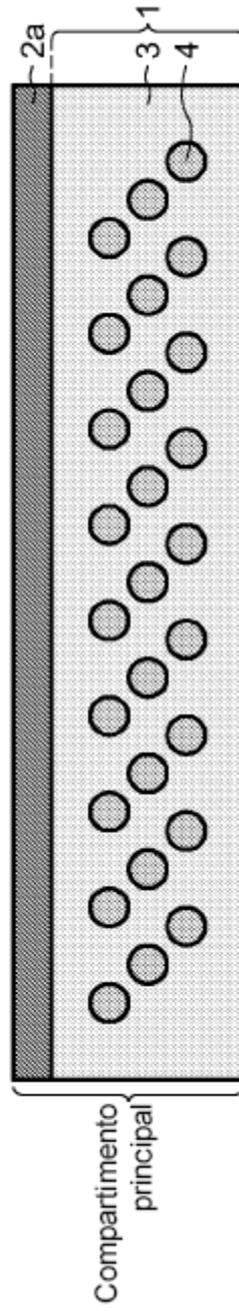


FIG.2

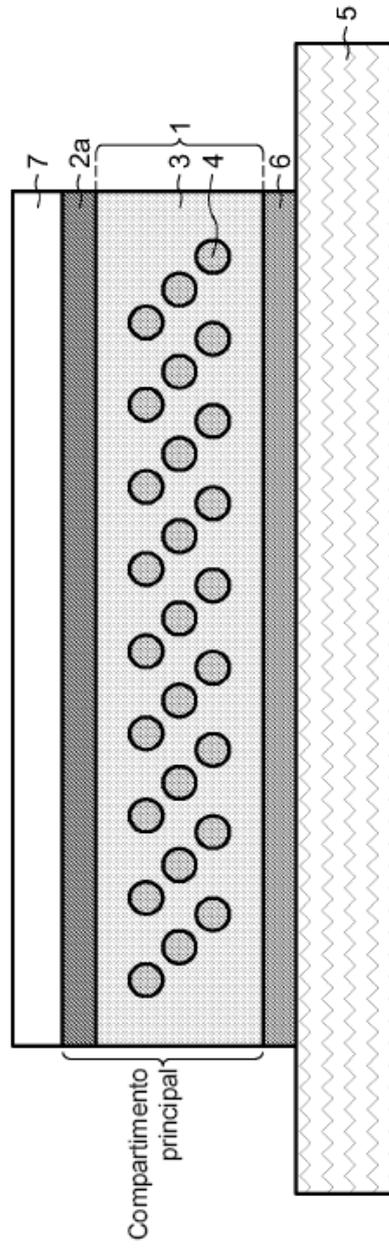


FIG.3

