

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 986**

51 Int. Cl.:

B05D 5/12 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C23F 11/18 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/40 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2005 E 05773771 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 1778413**

54 Título: **Procedimiento para revestir superficies metálicas con un revestimiento anticorrosivo**

30 Prioridad:

03.08.2004 DE 102004037542
03.08.2004 DE 102004037552
30.06.2005 DE 102005030488
30.06.2005 DE 102005030489

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2016

73 Titular/es:

CHEMETALL GMBH (100.0%)
TRAKEHNER STRASSE 3
60487 FRANKFURT AM MAIN, DE

72 Inventor/es:

PLIETH, WALDFRIED;
RAMMELT, URSULA;
HEBESTREIT, NILS;
STRATMANN, MARTIN;
ROHWERDER, MICHAEL;
ADLER, HANS-JÜRGEN;
POTJE-KAMLOTH, KARIN;
JÄHNE, EVELIN;
PICH, ANDRIJ;
DOMES, HERIBERT;
SCHNEIDER, JULIA y
PALIWODA-PROBESKA, GRAZYNA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 570 986 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

Procedimiento para revestir superficies metálicas con un revestimiento anticorrosivo

La invención se refiere a un procedimiento para revestir superficies metálicas con partículas que contienen polímero conductor, particularmente en su capa de envoltura, a la composición para revestir, a los sustratos así revestidos con un revestimiento eléctricamente conductor y al uso de los sustratos así revestidos.

Se conocen desde hace años muchas sustancias de la clase de los polímeros eléctricamente conductores, en particular basados en polianilina. Se han desarrollado muchos sistemas químicos con polímeros eléctricamente conductores que se pueden utilizar sin añadidura de otros materiales eléctricamente conductores. A este respecto, ha resultado evidente que es necesario añadir diversos componentes y realizar determinados pasos de procedimiento para lograr una conductividad eléctrica superior. En muchas aplicaciones, por ejemplo en la protección de superficies metálicas contra la corrosión, no han demostrado ser eficaces ni un estrato macizo ni una delgada capa sellada de polímeros conductores.

La incorporación de polímeros conductores a una matriz orgánica es, sin embargo, difícil de lograr si no se incorporan partículas que, durante la mezcla o humectación por cizallamiento (a menudo denominado molienda), intensifiquen el entremezclado y la distribución de los polímeros conductores en una matriz. Por tanto, los polvos de polímeros conductores producidos sin núcleo, que presentan aproximadamente las mismas propiedades que los revestimientos a base de polímero conductor puro, son más difíciles de incorporar, y con peor grado de mezclado, entre los constituyentes de la composición del revestimiento orgánico. Puesto que estos polvos a menudo consisten en estructuras adhesivas fibrosas, pueden aglomerarse fácilmente.

Se conocen, en principio, muchos tipos de partículas inorgánicas y orgánicas, en particular en pigmentos, que se utilizan en estado revestido, por ejemplo revestidas con una envoltura de óxido como, por ejemplo, algunos tipos de pigmentos.

La aplicación de una mezcla que contiene monómeros y/u oligómeros que pueden reaccionar para formar polímero conductor, puede originar problemas en y/o sobre los núcleos de partícula, ya que los disolventes pueden disolver o disgregar muchos materiales de núcleo orgánicos, puesto que las partículas inorgánicas no se pueden adaptar, de manera tan flexible como las partículas orgánicas, a las propiedades de los revestimientos, por ejemplo a la temperatura de transición vítrea T_g y a la concentración en la mezcla, y tampoco se pueden optimizar químicamente en lo que respecta a las propiedades superficiales, por ejemplo mediante reticulación y/o injerto. Además, en el caso de las partículas inorgánicas no se puede modificar la distribución de tamaños de partícula tanto como en el caso de las partículas orgánicas, especialmente en lo referente a una estrecha amplitud de la distribución y también en cuanto a la forma de la partícula. Además, a menudo las partículas orgánicas se acomodan químicamente mejor a los aglutinantes orgánicos, que muchas veces son necesarios para la matriz de aglutinante orgánico. Por otra parte, las partículas inorgánicas se pueden obtener comercialmente más bien con forma de plaquitas, forma lineal o acicular.

Así, a menudo se seleccionan los materiales de núcleo de modo que sean lo más completamente insolubles posible en los disolventes o líquidos elegidos, como lo son en la mayoría de los casos los basados, en particular, en poliacrilato, policarbonato, polietileno, poliimida, poliestireno y/o poliuretano, o bien como lo son todas las partículas inorgánicas. En principio, también se pueden utilizar otras partículas poliméricas orgánicas. En consecuencia, en el revestimiento de partículas orgánicas queda limitada la elección, por una parte, de los materiales del núcleo y, por otra parte, de los disolventes utilizables. Dado que la dureza de los núcleos orgánicos y su envoltura es baja, se debe cuidar de que no se destruyan las partículas revestidas cuando se las somete a cizallamiento más intenso (la denominada molienda). En lo sucesivo se utilizará el término "molienda", sin distinguir si se trata solamente de una humectación por cizallamiento o efectivamente se trata de una molienda con trituración.

Las solicitudes de patente alemana DE 102004037542, DE 102004037552 y las solicitudes extranjeras (PCT/EP2005/008306, PCT/EP2005/008314) derivadas de las mismas, así como la solicitud paralela, presentada en la misma oficina de patentes por el mismo solicitante con el título "Verfahren zum Beschichten von feinen Partikeln mit leitfähigen Polymeren" (Procedimiento para revestir partículas finas con polímeros conductores) (DE 102005030489) y sus solicitudes extranjeras (PCT/EP2005/008314), quedan expresamente incorporadas en la presente solicitud, en particular en lo referente a los tipos o cantidades de las sustancias de depósito, los aniones, los cationes, las sustancias de matriz, las sustancias de partida, intermedias y finales y los demás componentes añadidos o que se forman, y también en particular en lo referente a las reacciones químicas, los procedimientos y las condiciones de preparación, los pasos de proceso individuales, los fenómenos fisicoquímicos, las conductividades, los valores de potencial, las diferencias de potencial, las variaciones de potencial y otras propiedades, las definiciones, los objetos de las reivindicaciones, las figuras, las tablas y también los usos, las variantes de realización, los ejemplos y los ejemplos comparativos.

El documento WO 03/102034 A1 enseña procedimientos para proteger superficies metálicas contra la corrosión mediante el revestimiento con una composición que contiene resina endurecible por radiación y polímero conductor, en donde el polímero conductor a base de polianilina libera, en condiciones electroquímicas de corrosión oxidativa,

iones anticorrosivos y en donde el revestimiento endurecido por radiación presenta una pequeña tasa de liberación espontánea. El documento EP 1 382 721 A1 describe un procedimiento para inhibir la corrosión de superficies metálicas, en el que se emplean sustancias de depósito a base de polianilinas junto con derivados de ácidos mono- y ditilorgánicos, que están integrados como aniones. El documento DE 199 19 261 A1 enseña un procedimiento para revestir partículas de óxido con polímero conductor, mezclando las partículas de óxido con la disolución de monómero, a lo que se agrega luego una disolución separada que contiene agente oxidante, pero no se dan detalles de la preparación de revestimientos a base de polímero orgánico que tenga un contenido de polímero conductor ni de su acción inhibitoria de la corrosión. G. M. Spinks *et al.*, J. Solid State Electrochem. 2002, 6, 85-100, ofrecen una revisión bibliográfica sobre el uso de polímeros conductores para controlar la corrosión de las superficies metálicas, donde se abordan composiciones a base de polianilina y también a base de polipirrol. E. Rückenstein y S. Yang, Polymer, 1993, 34, 22, 4655-4660, describen la preparación de películas compuestas conductoras de polipirrol/poli(metacrilato de alquilo).

Los solicitantes no conocen ninguna publicación en la que también se haya hecho variar sistemáticamente sólo un pequeño número de tipos de aniones en relación con polímeros conductores. Dado que resulta muy complicado preparar polímeros conductores, para lo que no hay comercialmente disponibles muchos compuestos y, por tanto, debe prepararlos uno mismo laboriosamente, y hacer variar las condiciones de preparación, en la investigación obviamente no se trabaja en la variación sistemática de eductos para el polímero conductor, de aniones y agentes oxidantes, en particular no en los basados en polipirrol o politiofeno.

En la mayoría de las investigaciones del estado de la técnica acerca de la preparación y uso de polímeros conductores, debido a las condiciones de preparación inevitablemente están contenidos en las mezclas aniones - por regla general denominados contra-aniones o aniones dopantes - para mantener la neutralidad eléctrica del polímero conductor durante su formación. Sin embargo, se sabe muy poco sobre el efecto protector de estos aniones durante el uso de polímeros conductores. En la bibliografía rara vez se informa de una acción anticorrosiva de los aniones en el polímero conductor. Sin embargo, en algunos experimentos se escoge previamente una pasivación de la superficie metálica, en la que, por ejemplo, se forma una capa de pasivación de oxalato metálico difícilmente soluble, exclusivamente a base de oxalato, antes de aplicar el sistema químico con el polímero conductor. Cuando se utiliza una polianilina, por ejemplo, habitualmente se aplica con este sistema una polianilina sin dopar y solo más tarde se le dopa, por ejemplo con ácido fosfórico. La pasivación previa es siempre necesaria si se aplica de manera electroquímica el polímero conductor. Entonces está necesariamente presente el mismo anión que se utiliza en la pasivación, y se integra al mismo tiempo en la polimerización del polímero conductor, como contraión para garantizar la neutralidad eléctrica.

Se ha comprobado ahora que los aniones a añadir no sólo garantizan la neutralidad electrónica necesaria cuando se integran en la estructura de los polímeros conductores, sino que también pueden ejercer una acción anticorrosiva sobre una superficie metálica si emigran de nuevo fuera del polímero conductor. El efecto anticorrosivo aparece ya en el caso de pequeños desperfectos del revestimiento, migrando estos aniones seleccionados fuera del polímero conductor y trasladándose al desperfecto en la capa protectora sobre la superficie metálica. De esta forma se puede pasivar en muchos casos la superficie metálica defectuosa, especialmente si no es demasiado grande.

También se ha comprobado ahora que la mayoría de las veces se produce una exfoliación catódica en caso de un ataque corrosivo sobre superficies metálicas. Además, se ha comprobado al respecto que esta exfoliación catódica viene en muchos casos precedida por una caída de potencial como señal de liberación. La señal de liberación se produce generalmente en la región dañada, ya que allí el potencial, en el caso de los metales de uso común y sus aleaciones, tiene casi sin excepción un valor más negativo que el potencial redox de los polímeros conductores comunes. Así quedan estos últimos negativamente polarizados y por lo tanto reducidos.

En la exfoliación catódica, la despegadura interfacial propiamente dicha es precedida por una caída de potencial, en la que el potencial en la interfase desciende ya en este estadio preliminar de la despegadura a un valor inferior al valor en el cual los polímeros conductores comunes se encuentran en el estado oxidado, lo que al menos en parte conduce a una reducción. A este respecto, en este frente catódico en progresión, donde aún no se ha destruido la adherencia del polímero, también tiene lugar frecuentemente una reducción del oxígeno en la interfase, en la que se forman radicales que destruyen la adhesión en la interfase y por lo tanto finalmente conducen a la despegadura. Además, en un lugar exfoliado se puede formar al menos una vesícula.

Se ha comprobado ahora que estos efectos pueden aprovecharse para: 1. detener una ulterior exfoliación, y/o 2. impedir la exfoliación en este estadio temprano, mediante la liberación de aniones que inhiban esta reacción. Si en este estadio temprano aún no se ha despegado la superficie interfacial, sólo se necesitan pequeñas cantidades de tales aniones, debido al pequeño volumen libre de la superficie interfacial todavía en gran parte intacta.

Este sistema químico funciona en el caso de pequeños defectos, pero no puede pasivar defectos demasiado grandes y, por lo tanto, puede incluso conducir a un desastre si la velocidad de transporte de cationes en el conjunto del sistema es demasiado elevada y si esto, por tanto, conduce a una reducción que discurre rápidamente, por ejemplo del revestimiento orgánico que tiene un contenido de polímero conductor. Por tanto, en este sistema químico para la inhibición de la corrosión de superficies metálicas se depende de la concordancia de todas las cantidades y propiedades. Incluso el cromato solo no puede tampoco pasivar defectos demasiado grandes.

En muchos sistemas químicos que contienen polímeros conductores se espera, o se asume, un efecto basado en la liberación de aniones (efecto de liberación) que, no obstante, se ha detectado sólo en raros casos individuales. Las inclusiones de los polímeros conductores en un revestimiento podrían, por tanto, servir posiblemente como depósitos de sustancias pasivantes, por ejemplo aniones pasivantes. Los aniones descritos para ello en la bibliografía no son, la mayoría de las veces, inhibidores de la corrosión. El aprovechamiento de un efecto de liberación para una aplicación anticorrosiva se insinúa, sin embargo, sólo en raras ocasiones y en esos casos tan sólo vagamente, pero según el conocimiento de los solicitantes nunca ha sido detectado en la práctica y, por tanto, sigue siendo una hipótesis. No obstante, según el conocimiento de los solicitantes nunca se ha descrito el desencadenamiento de un efecto de liberación por una caída de potencial.

Sin embargo, cuando en el estado de la técnica se han descrito aniones anticorrosivos, la acción anticorrosiva se limita en gran parte a una acción pasivante en los lugares defectuosos locales, pero no se describe para la zona que justamente se está exfoliando. En los polímeros conductores hay que distinguir si los polímeros se polimerizan químicamente o bien electroquímicamente, ya que en el caso de la polimerización electroquímica la superficie metálica comparativamente innoble siempre se pasiva antes de la deposición del polímero: por ejemplo, al utilizar sales de oxalato primeramente se pasiva la superficie metálica. Las publicaciones que describen aniones inhibidores de la corrosión no insinúan, según el conocimiento de los solicitantes, ninguna liberación de estos aniones como resultado de una caída de potencial.

Más que un efecto autorreparante, únicamente se conoce de revestimientos que contienen cromo VI, que estén libres de polímeros conductores: 1. la pasivación de la superficie metálica en el defecto o incluso en el lugar dañado (subreacción anódica), 2. la inhibición de la subreacción catódica (reducción del oxígeno) justamente en la zona que se está exfoliando y/o que ya está exfoliada. Sin embargo, el cromato hexavalente es conocidamente perjudicial, por lo que, debido a razones de protección del medio ambiente, la aportación del contenido de cromato a la protección de superficies metálicas se ha reducido drásticamente. Aparte de esto, el cromato puede pasivar y reparar solamente pequeños defectos, y ninguno de gran superficie. Sin embargo, no se conoce hasta la fecha ningún sistema químico que realmente exhiba más que un efecto de autorreparación semejante sin contener cromato hexavalente.

El objeto de la presente invención era, por consiguiente, proponer procedimientos para revestir superficies metálicas con composiciones que contienen polímero conductor sobre y/o en partículas, que sean adecuados en principio para su uso en la protección contra la corrosión de superficies metálicas. Sería ventajoso que la preparación de esta composición y los procedimientos de revestimiento pudieran llevarse a cabo de la manera más sencilla posible y sin dispositivos especiales.

Además, sería especialmente ventajoso que, en efecto, en caso de un deterioro del revestimiento algunos de los sistemas químicos con polímeros conductores en revestimientos sobre sustratos metálicos, pudieran caracterizarse no sólo por una variación del potencial con un gradiente del campo eléctrico (liberación de aniones; efecto de liberación), sino que también presentasen un efecto reparante (efecto de reparación). Sin embargo, el efecto reparante, en el que se repara un lugar exfoliado, puede esperarse solamente en unos pocos sistemas químicos.

El objeto se consigue mediante un procedimiento para revestir superficies metálicas con una composición anticorrosiva que contiene polímero conductor, en donde la composición es una dispersión que contiene partículas que contienen polímero conductor 1.) en forma de partículas tipo "núcleo-corteza" (partículas revestidas) típicas que están revestidas parcial o totalmente con polímero conductor o/y 2.) en forma de partículas orgánicas que contienen parcialmente en el interior polímero conductor, así como un sistema de aglutinante, y en donde el polímero conductor es al menos uno basado en polifenileno, polifurano, poliimidazol, polifenantreno, polipirrol, politiofeno o/y politiofenileno, que está cargado con aniones móviles anticorrosivos de benzoato, nitrosalicilato, salicilato, tartrato, hexafluorotitanato, hexafluorocirconato o/y volframato.

El objeto se consigue además con un procedimiento para revestir superficies metálicas con una composición anticorrosiva que contiene polímero conductor, en el que primeramente se aplica sobre la superficie metálica una primera composición, que es una dispersión, que contiene partículas que contienen polímero conductor 1.) en forma de partículas tipo "núcleo-corteza" (partículas revestidas) típicas que están revestidas parcial o totalmente con polímero conductor o/y 2.) en forma de partículas orgánicas que contienen parcialmente en el interior polímero conductor, y se seca, y en el que se aplica después una segunda composición que contiene un sistema de aglutinante, como dispersión (= solución, emulsión y/o suspensión) sobre la superficie metálica prerrevestida, se seca y opcionalmente también se polimeriza, en donde el polímero conductor es al menos uno basado en polifenileno, polifurano, poliimidazol, polifenantreno, polipirrol, politiofeno o/y politiofenileno, que está cargado con aniones móviles anticorrosivos de benzoato, nitrosalicilato, salicilato, tartrato, hexafluorotitanato, hexafluorocirconato o/y volframato.

Si en lo que sigue se utiliza el término "composición", puede estar incluida opcionalmente cada una de las composiciones mencionadas en las reivindicaciones 1 y 2.

Si el polímero conductor está presente no sólo en forma de partículas, puede presentarse por ejemplo también en parte en forma de solución, sol, gel o producto de precipitación; al mismo tiempo o, de manera alternativa, el

polímero que no está presente en forma de partículas puede también aplicarse primeramente, o haber sido aplicado, en forma de una capa delgada o muy delgada, antes de aplicar al menos una composición según la invención.

5 Tal revestimiento, a menudo muy delgado, no necesita sin embargo estar sellado; a este respecto puede formar un primer depósito directamente en la superficie metálica o muy cerca de la misma que, gracias a las cortas distancias a la superficie metálica, actúa de manera particularmente rápida y eficaz, mientras que el revestimiento aplicado sobre el mismo puede formar la reserva principal de polímero conductor, en particular para detener la corrosión y para reparar defectos no tan pequeños. Por ejemplo, un semejante revestimiento delgado a base de polímero conductor puede aplicarse por separado de la siguiente composición de acuerdo con la invención, que contiene un sistema de aglutinante. Tal revestimiento se puede aplicar también sobre bandas en rápido movimiento, por ejemplo
10 utilizando una primera aplicadora de rodillo (en inglés, "rollercoater") o, en muchos casos, preferiblemente mediante aplicación con rodillo o nebulización, y opcionalmente posterior escurrimiento.

Para el secado de la primera composición se puede elegir, en principio, cualquier clase de secado: un secado parcial (= secado inicial), en el que a menudo debe producirse una cierta adhesión del revestimiento resultante del mismo, un secado más o menos intenso o un secado más o menos completo (= secado), o un secado *in situ*, que es un
15 revestimiento sobre una determinada superficie, por ejemplo sobre un fleje.

Se prefiere particularmente que cada tipo de polímero conductor que se utilice esté cargado con aniones móviles anticorrosivos.

El objeto se consigue, además, con una composición para revestir una superficie metálica, en donde la composición contiene:

20 al menos un polímero orgánico soluble en agua o disperso en agua,

al menos un tipo de partículas que contienen polímero conductor 1.) en forma de partículas tipo "núcleo-corteza" (partículas revestidas) típicas que están revestidas parcial o totalmente con polímero conductor o/y 2.) en forma de partículas orgánicas que contienen parcialmente en el interior polímero conductor,

agua,

25 opcionalmente al menos un disolvente orgánico y

opcionalmente al menos un aditivo.

en donde el polímero conductor es al menos uno basado en polifenileno, polifurano, poliimidazol, polifenantreno, polipirrol, politiofeno o/y politiofenileno, que está cargado con aniones móviles anticorrosivos de benzoato, nitrosalicilato, salicilato, tartrato, hexafluorotitanato, hexafluorocirconato o/y volframato.

30 En este caso se prefiere particularmente que esta composición contenga polímero conductor en el que estén integrados aniones basados en titanio y/o zirconio o/y que contenga al menos un compuesto de titanio o/y circonio.

El objeto se consigue además con artículos a los que se ha dotado, sobre una superficie metálica, de un revestimiento basado en sistema de aglutinante, partículas y polímero conductor, que se prepara según al menos una de las reivindicaciones 1 a 19.

35 Este revestimiento contiene en particular polímero conductor que presenta aniones que contienen titanio o/y circonio, o/y al menos un compuesto de titanio o/y circonio.

Se ha determinado ahora que es muy adecuado para preparar polímero conductor, en particular sobre partículas inorgánicas o/y orgánicas, un procedimiento para revestir partículas inorgánicas o/y orgánicas en el que las partículas están presentes en una mezcla o/y se forman inicialmente en la misma, siendo la mezcla una dispersión.

40 En este caso la mezcla denominada "mezcla de eductos" contiene al menos un monómero o/y al menos un oligómero, que en lo sucesivo se denominan "eductos de los polímeros conductores" o simplemente "eductos", seleccionados de monómeros o/y oligómeros de compuestos aromáticos o/y compuestos hidrocarbonados insaturados, que son adecuados para formar a partir de los mismos oligómero/polímero/copolímero/copolímero de bloque/copolímero de injerto conductor de la electricidad, y en particular seleccionados de compuestos sin sustituir
45 o/y sustituidos, basados en imidazol, fenantreno, pirrol, tiofeno o/y tiofenol. En este caso al menos un educto para la preparación de al menos un polímero conductor se selecciona de manera que su potencial de oxidación sea inferior o igual al potencial de descomposición del agua o/y al menos de otro disolvente polar en la mezcla usada para esto. En este caso la liberación de aniones anticorrosivos móviles y opcionalmente también de aniones inductores de la adhesión no tiene lugar desde el polímero conductor resultante, cargado de aniones, o/y sólo subordinadamente a
50 través de una reacción de desprotonación, sino que tiene lugar predominantemente o/y por completo a través de una reacción de reducción. En este caso al menos un tipo de aniones del polímero conductor, opcionalmente al menos una sal, un éster o/y al menos un ácido como portador de estos aniones, puede: 1. estar integrado en la estructura del polímero conductor como ion dopante, 2. también ser liberado de nuevo desde esta estructura en el caso de una caída de potencial del polímero conductor (reducción) y 3. en caso de estar presente una superficie metálica, actuar

de manera protectora contra la corrosión. Se los denomina en lo sucesivo "aniones anticorrosivos móviles".

Opcionalmente, la mezcla de eductos contiene al menos un agente oxidante, pudiendo faltar este al menos un agente oxidante, por completo o en parte, en particular si al menos un anión actúa simultáneamente como agente oxidante o/y si la polimerización se realiza de manera electroquímica o/y fotoquímica.

- 5 La mezcla de eductos contiene también al menos un tipo de partículas seleccionado de cúmulos, nanopartículas, nanotubos, estructuras fibrosas, aovilladas o/y porosas, partículas con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 nm a 10 mm, y colecciones de las mismas, tales como aglomerados o/y agregados, así como agua o/y al menos otro disolvente polar y, opcionalmente, al menos otro disolvente, en particular seleccionado de disolventes polares, apolares o disolventes débilmente polares y de disolventes que no se presentan en forma líquida a temperatura ambiente, pero pueden actuar como disolventes a temperaturas más altas.

10 En este caso, de la mezcla de eductos se forma sobre al menos una parte de las superficies de las partículas un revestimiento que tiene un espesor de al menos una monocapa, que se compone en particular, o bien sustancialmente de monómeros o/y de oligómeros, o al menos contiene una proporción sustancial de monómeros o/y oligómeros, además de opcionalmente al menos otro componente de la mezcla de eductos.

- 15 En este caso, en la mezcla de eductos al menos una parte de los monómeros o/y oligómeros se transforma por oxidación, químicamente con al menos un agente oxidante, electroquímicamente bajo una tensión eléctrica o/y fotoquímicamente bajo la acción de radiación electromagnética, en cada caso en presencia de al menos un tipo de aniones anticorrosivos móviles, al menos parcialmente, en al menos un oligómero o/y opcionalmente, de manera parcial o total en cada caso, en al menos un polímero, copolímero, copolímero de bloque o/y copolímero de injerto en una mezcla que contiene agua o/y al menos otro disolvente polar (el "producto" o los "productos"). En este caso los oligómeros, polímeros, copolímeros, copolímeros de bloque o/y copolímeros de injerto así formados - denominados en lo sucesivo "polímeros conductores" - se vuelven al menos parcialmente eléctricamente conductores o/y eléctricamente más conductores.

- 25 En el procedimiento para revestir partículas inorgánicas o/y orgánicas, las partículas pueden estar presentes en una "mezcla de productos" o/y formarse inicialmente en la misma, siendo la mezcla una dispersión. En este caso, la mezcla de productos contiene al menos un "polímero (eléctricamente) conductor" basado en oligómero/polímero/copolímero/copolímero de bloque/copolímero de injerto, en donde al menos un educto para la preparación de al menos un polímero conductor se selecciona de forma que el potencial de oxidación del educto es menor o igual que el potencial de descomposición del agua o/y de al menos otro disolvente polar de la mezcla utilizada para ello, y en donde la liberación de aniones anticorrosivos móviles y opcionalmente también de aniones inductores de la adhesión, no tiene lugar desde el polímero conductor resultante, o/y sólo subordinadamente a través de una reacción de desprotonación, sino que tiene lugar predominantemente o/y por completo a través de una reacción de reducción lleva a cabo en gran parte o/y en su totalidad a través de una reacción de reducción. En este caso, la mezcla de productos contiene al menos un tipo de aniones - opcionalmente al menos una sal, un éster o/y al menos un ácido como portador de estos aniones - en donde este al menos un tipo de aniones de polímero conductor puede: 1. integrarse o/y estar integrado al menos parcialmente como ion dopante en la estructura del polímero conductor, 2. también ser liberado de nuevo desde esta estructura en el caso de una caída de potencial del polímero conductor (reducción) y 3. en caso de estar presente una superficie metálica, actuar de manera protectora contra la corrosión - lo que se denomina en lo sucesivo "aniones anticorrosivos móviles".

- 30 En este caso, la mezcla de productos contiene también al menos un tipo de partículas seleccionado de cúmulos, nanopartículas, nanotubos, estructuras fibrosas, aovilladas o/y porosas, partículas con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 nm a 10 mm, y colecciones de las mismas, tales como aglomerados o/y agregados, así como, opcionalmente, agentes oxidantes, agua o/y al menos otro disolvente.

- 45 En este caso, de la mezcla de productos se forma sobre al menos una parte de las superficies de las partículas un revestimiento que tiene un espesor de al menos una monocapa, en donde los oligómeros, polímeros, copolímeros, copolímeros de bloque o/y copolímeros de injerto formados - denominados en lo sucesivo "polímeros conductores" - son al menos parcialmente eléctricamente conductores o/y se vuelven eléctricamente más conductores.

- 50 No son conocidos para los solicitantes, hasta la fecha, anilinas, polianilinas o sus derivados, que actúen según la invención. Se prefiere particularmente que los aniones anticorrosivos móviles 4. tengan también la capacidad de detener una reducción del oxígeno en la región dañada al menos en el frente de exfoliación o/y en un de avance o/y 5. actúen también de manera inductora de la adhesión, de forma de manera que se vuelva a cerrar, al menos parcialmente, una exfoliación (efecto de reparación).

- 55 En el caso de las polianilinas, los aniones anticorrosivos móviles no son liberados desde el polímero conductor a través de una reacción de reducción. Puesto que los productos de reducción de la polianilina no son estables, en el marco de la presente invención no se elige la reacción de reducción. Antes bien, en lugar de la reacción de reducción se elige la reacción de desprotonación para liberar los aniones. Los solicitantes no conocen polímeros conductores basados en polianilina en los que esta liberación tenga lugar a través de una reacción de desprotonación.

Si el potencial de oxidación del educto es menor o igual que el potencial de descomposición del agua o/y al menos otro disolvente polar de la mezcla utilizada para ello, esto significa que la oxidación (= polimerización) del polímero conductor ha concluido o concluye sin que se produzca, o antes de que se produzca, una descomposición, por ejemplo del agua, y la liberación de hidrógeno, por ejemplo.

- 5 El término "dispersión", en el contexto de la presente solicitud, incluye no sólo suspensiones, sino también disoluciones y emulsiones.

Se ha encontrado ahora que, entre otros, se han liberado aniones de molibdato a causa de una caída de potencial en el polímero conductor que se encuentra en la región deteriorada, y han emigrado directamente al defecto. En este procedimiento experimental se pueden descartar otras rutas de migración. Sobre la superficie metálica se ha formado luego, en el sitio dañado, una capa de pasivación que contiene molibdato, y se ha comprobado mediante mediciones de espectroscopia de rayos X (XPS).

Además, con una sonda de exploración Kelvin (SKP) se ha detectado ahora un efecto de reparación, respecto al cual la Figura 2 del documento DE 102004037542 reproduce, en relación con los resultados de las mediciones allí descritas en el Ejemplo 1, un intenso efecto de pasivación de una zona dañada. Sin embargo, en dicha Figura 2 se han omitido algunas curvas de medición que se obtuvieron entre la primera medición, situada a un potencial de corrosión muy bajo, y curvas de medición individuales a partir de la mitad de la serie de mediciones. Entre ellas se sitúa un aumento de potencial muy intenso de aproximadamente 0,3 V, lo que indica que la exfoliación se ha detenido, al menos parcialmente, en un lugar de exfoliación. La Figura 1 muestra, en comparación con ello, los efectos que se producen habitualmente.

Se ha comprobado ahora que, como resultado del inicio del proceso de corrosión, aparece en un lugar de la interfase metal/revestimiento una variación de potencial con un gradiente del campo eléctrico. Sin embargo, la liberación de los aniones (efecto de liberación) se produce sólo si tiene lugar tal variación de potencial. Si no hay desperfecto del revestimiento, alguna otra alteración del revestimiento o algún otro defecto en la interfase metal/revestimiento como, por ejemplo, impurezas, los aniones integrados en el polímero conductor siguen almacenados y los potenciales se mantienen constantes. El potencial de electrodo desciende claramente ya antes y durante la despegadura de la superficie metálica y el revestimiento, tal como ocurre cuando se daña el revestimiento.

Esta caída de potencial conduce a una reducción de los polímeros conductores, especialmente en la vecindad del defecto, con lo que se liberan aniones con propiedades anticorrosivas, pasivantes o/e inductoras de la adhesión.

En este caso, la caída de potencial puede presentar preferiblemente, por una parte, al menos los valores de la diferencia de potencial entre el potencial redox de al menos una sustancia de depósito (polímero conductor) en el estado no dañado y el potencial de corrosión de la superficie metálica en un defecto, de forma que se puedan contrarrestar, al menos en parte con antelación o de manera temprana, antes de que se produzca una exfoliación intensa, la aparición o progresión de la exfoliación.

En este caso, la caída de potencial puede presentar preferiblemente, por otra parte, valores menores que la diferencia entre el potencial redox de al menos una sustancia de depósito en el estado no dañado y el potencial de corrosión de la superficie metálica en un defecto, en particular en un frente de avance de la exfoliación con una variación de potencial, de forma que se puedan contrarrestar, al menos en parte con antelación o de manera temprana, antes de que se produzca una exfoliación ligera o intensa, la aparición o progresión de la exfoliación.

El potencial redox del polímero conductor es, preferiblemente, más elevado que el potencial de pasivación del material metálico respectivo que ha de ser protegido contra la corrosión mediante un revestimiento adecuado. El potencial redox es el potencial que se establece en condiciones normales en presencia de pares redox correspondientes con distintos grados de dopaje que existen simultáneamente.

El potencial redox se puede ajustar principalmente a través del grado de dopaje, es decir, en función de la naturaleza de los aniones y su cantidad. De esta manera se puede ajustar deliberadamente en las partículas según la invención o en polímeros una diferencia de potencial que, preferiblemente, esté por encima del potencial de la superficie metálica pasivada y claramente por encima del potencial de la superficie en proceso de corrosión.

El potencial de pasivación es el potencial en la interfase entre la superficie metálica con respecto al agua, en el cual se forma una capa cubriente de pasivación estable cerrada sobre la superficie metálica, de manera que se impide una disolución adicional del metal.

Es particularmente ventajoso que el potencial de oxidación del anión sea más alto que el potencial de oxidación del educto, ya que entonces el anión puede actuar simultáneamente como agente oxidante.

Se prefiere además que al menos una sustancia de depósito, es decir, al menos un polímero conductor, tenga un potencial redox que permita una liberación temprana de aniones, y que al menos una sustancia de depósito tenga una velocidad de transporte de cationes comparativamente baja de los cationes desde el electrolito, en particular desde el defecto o/y la superficie metálica.

Preferiblemente, la velocidad de transporte de cationes desde el electrolito, en particular desde el defecto o/y la superficie metálica, hacia la al menos una sustancia de depósito, es inferior a 10^{-8} cm²/s, de manera particularmente preferible inferior a 10^{-10} cm²/s, de manera muy particularmente preferible inferior a 10^{-12} cm²/s, y especialmente incluso inferior a 10^{-14} cm²/s.

5 La expresión "zona dañada" se refiere a la zona en torno al defecto, en la que opcionalmente están contenidos el defecto, el lugar dañado y los frentes de avance de la variación de potencial, es decir, en la que se han producido alteraciones del sistema químico. La expresión "lugar dañado" indica el defecto, incluyendo cualquier exfoliación que opcionalmente pueda haber ocurrido. Aparece una exfoliación ligera en la región de un frente catódico en progreso, en la que aún no se ha destruido la adhesión del polímero, pero frecuentemente también tiene lugar en la interfase
10 una reducción de oxígeno. Aparece una exfoliación intensa si además también se forman tantos radicales que destruyen la adhesión en la interfase, es decir, conducen a la exfoliación propiamente dicha.

En todos los casos, por una parte los aniones y por otra parte el revestimiento, en particular al menos una sustancia de depósito o/y al menos una sustancia de matriz, deberían tener tamaños de poro tales que los aniones a liberar seleccionados no se vean, o no lo sean sustancialmente, impedidos en su migración por el revestimiento, es decir,
15 en particular por la sustancia o las sustancias de depósito y por otros componentes como, por ejemplo, la matriz. Una denominada sustancia de matriz es una sustancia, por ejemplo un polímero/copolímero orgánico, que forma o en principio podría formar al menos en parte la matriz de un revestimiento, pudiéndose dar transiciones fluidas entre la matriz y los otros componentes adicionales, por ejemplo después de la formación de película.

Los aniones anticorrosivos móviles o/y los aniones inductores de la adhesión opcionalmente también presentes tienen preferiblemente un tamaño que les permite, en el caso de una caída de potencial, migrar con una alta movilidad desde el polímero conductor a la zona dañada, y en particular migrar en dirección al defecto. Debido a la migración intencionada de los aniones hacia el lugar dañado ha podido conseguirse, en sistemas químicos individuales con polímeros conductores una pasivación, por medio de la cual se impide una disolución (adicional) del metal, y posiblemente también una reparación del lugar dañado (efecto de reparación). Es una condición previa para
20 esta migración que los canales de poros para los aniones que migran, opcionalmente incluidas sus envolturas de solvato, sean lo suficientemente grandes. Con la disolución del metal, en la reacción química en el lugar dañado se forman cationes que, junto con los aniones, pueden formar localmente una capa de pasivación en la zona del lugar dañado.

Sin embargo, hasta la fecha la práctica ha revelado que los sistemas químicos reales que contienen polímeros conductores, casi sin excepción sólo permiten conductividades eléctricas relativamente bajas, y que los efectos de reparación ha sido hasta ahora indetectables o tan débiles que no se pueden utilizar para fines técnicos. Por consiguiente, se prefiere particularmente seleccionar un sistema químico en el que se aparezca también un efecto de reparación, pero que, obviamente, se pueda utilizar sólo en algunas realizaciones y en ciertas condiciones. Se pretende, además, optimizar las condiciones para la formación de un gradiente de potencial (activación del efecto de liberación) y, opcionalmente, también para el efecto de reparación, de modo que puedan ser utilizados técnicamente.
25 Además, la interfase exfoliada debe ser protegida contra la corrosión (progresiva) por el sistema químico.

Una ventaja del uso de partículas que contienen una proporción de polímero conductor es la versatilidad del uso de las partículas para cualquier superficie metálica o para cualquier tipo de revestimientos.

Muchos revestimientos de composición totalmente o en gran parte orgánica y también revestimientos de composición química de otro tipo se podrían mejorar mediante una adición de polímeros conductores: con un pequeño contenido de componentes eléctricamente conductores, se podrían mejorar en especial en lo referente al comportamiento antiestático del revestimiento, mientras que con una mayor contenido de tales componentes, se podrían mejorar en especial en una conductividad eléctrica ajustable, lo que puede ser importante, por ejemplo, para la deposición de componentes de pintura en un campo eléctrico o, opcionalmente, también para la soldabilidad eléctrica de chapas revestidas con tales capas. En muchas aplicaciones se puede lograr una protección anticorrosiva de superficies metálicas elevada o incluso mejorada.
30

Para incorporar polímeros conductores en una masa, dispersión o disolución en forma de partículas, de baja viscosidad o de alta viscosidad, pueden ser útiles partículas que se compongan esencialmente de polímero conductor, partículas que contengan polímero conductor o/y partículas en forma de núcleos con una envoltura muy delgada, delgada, gruesa o muy gruesa (partículas de núcleo-corteza) a base de polímero conductor.
35

Composiciones para revestir superficies metálicas:

La composición para formar sobre superficies metálicas el revestimiento que contiene el polímero conductor sobre o/y en partículas, puede estar compuesta de distintas formas, dependiendo a) en el caso de una composición única correspondiente a la reivindicación 1, de si se trata de una composición que contiene siempre simultáneamente partículas que contienen polímero conductor y un sistema de aglutinante, b) en el caso de una primera composición correspondiente a la reivindicación 2, de si se trata de una composición que contiene siempre partículas que contienen polímero conductor, o c) en el caso de una segunda composición correspondiente a la reivindicación 2, de si se trata de una composición que contiene siempre un sistema de aglutinante. Sin embargo, en el caso b) o/y c) no
40

se excluye que cada una de las composiciones del caso b) contenga adicionalmente también una proporción de sistema de aglutinante o/y aditivos, además de al menos un disolvente, o bien, en el caso c) contenga adicionalmente también una proporción de partículas que contienen polímero conductor, o/y aditivos, además de al menos un disolvente.

5 La composición para formar sobre superficies metálicas el revestimiento que contiene polímero conductor sobre o/y en partículas, contiene preferiblemente:

En el caso a):

- 10 - Al menos un tipo de partículas que contienen polímero conductor, opcionalmente en forma de al menos un tipo de partículas inorgánicas o/y orgánicas que están revestidas con polímero conductor o/y contienen polímero conductor en el interior, con un contenido total de partículas que contienen polímero conductor preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 90% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 5 a 80% en peso, en donde el al menos un polímero conductor se selecciona del grupo de polímeros conductores consistente en oligómeros, polímeros, copolímeros, copolímeros de bloque o/y copolímeros de injerto con un contenido de polímeros conductores preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 0,5 a 20% en peso, en el que está integrado al menos un tipo de aniones anticorrosivos móviles,
- 15 - un sistema de aglutinante que contiene al menos un polímero orgánico seleccionado del grupo de polímeros orgánicos consistente en oligómeros, polímeros, copolímeros, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto, preferiblemente con un contenido en el intervalo de 5 a 99% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 10 a 95% en peso, y
- 20 - opcionalmente al menos un aditivo, preferiblemente con un contenido en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 1 a 20% en peso,
- en donde todos estos contenidos, opcionalmente con inclusión de otros aditivos no mencionados aquí, pero excluyendo disolvente, arrojan en conjunto 100% en peso, y
- 25 - al menos un disolvente, expresado por encima de 100% en peso.

En el caso b):

- 30 - Al menos un tipo de partículas que contienen polímero conductor, opcionalmente en forma de al menos un tipo de partículas inorgánicas o/y orgánicas que están revestidas con polímero conductor o/y contienen polímero conductor en el interior, con un contenido total de partículas que contienen polímero conductor preferiblemente en el intervalo de 10 a 100% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 20 a 99% en peso, en donde el al menos un polímero conductor se selecciona del grupo de polímeros conductores consistente en oligómeros, polímeros, copolímeros, copolímeros de bloque o/y copolímeros de injerto con un contenido de polímeros conductores preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 100% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 5 a 60% en peso, en el que está integrado al menos un tipo de aniones anticorrosivos móviles,
- 35 - opcionalmente un sistema de aglutinante que contiene al menos un polímero orgánico seleccionado del grupo de polímeros orgánicos consistente en oligómeros, polímeros, copolímeros, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto, preferiblemente con un contenido en el intervalo de 0,1 a 90% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 1 a 80% en peso, y
- 40 - opcionalmente al menos un aditivo, preferiblemente con un contenido en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 1 a 20% en peso,
- en donde todos estos contenidos, opcionalmente con inclusión de otros aditivos no mencionados aquí, pero excluyendo disolvente, arrojan en conjunto 100% en peso, y
- al menos un disolvente, expresado por encima de 100% en peso.

45 En el caso c):

- un sistema de aglutinante, que contiene al menos un polímero orgánico seleccionado del grupo de polímeros orgánicos consistente en oligómeros, polímeros, copolímeros, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto, preferiblemente con un contenido en el intervalo de 10 a 100% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 40 a 95% en peso,
- 50 - opcionalmente al menos un tipo de partículas que contienen polímero conductor, opcionalmente en forma de al menos un tipo de partículas inorgánicas o/y orgánicas que están revestidas con polímero conductor o/y contienen polímero conductor en el interior, con un contenido total de partículas que contienen polímero conductor preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 50% en peso, de manera particularmente preferible en el

intervalo de 1 a 30% en peso, en donde el al menos un polímero conductor se selecciona del grupo de polímeros conductores consistente en oligómeros, polímeros, copolímeros, copolímeros de bloque o/y copolímeros de injerto con un contenido de polímeros conductores preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 0,5 a 20% en peso, en el que está integrado al menos un tipo de aniones anticorrosivos móviles, y

- opcionalmente al menos un aditivo, preferiblemente con un contenido en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 1 a 20% en peso,
- en donde todos estos contenidos, opcionalmente con inclusión de otros aditivos no mencionados aquí, pero excluyendo disolvente, arrojan en conjunto 100% en peso, y

- al menos un disolvente, expresado por encima de 100% en peso.

Preferiblemente, el contenido de al menos un tipo de partículas que contienen polímero conductor en la composición a), b) o/y c) se sitúa en el intervalo de 1 a 99% en peso, en el intervalo de 5 a 95% en peso, en el intervalo de 10 a 90% en peso, en el intervalo de 15 a 85% en peso, en el intervalo de 20 a 80% en peso, en el intervalo de 25 a 75% en peso o en el intervalo de 30 a 70% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 35 a 65% en peso, en el intervalo de 40 a 60% en peso o en el intervalo de 45 a 55% en peso. En este caso, los intervalos particularmente preferidos también pueden estar desplazados hacia valores menores o mayores, en particular dependiendo de si se trata de una composición a), b) o/y c) y de si se trata, en su mayoría o en su totalidad, de partículas inorgánicas revestidas, partículas orgánicas que contienen polímero conductor o si se trata, en su mayoría o en su totalidad, de partículas orgánicas que contienen polímero conductor.

Preferiblemente, el contenido de al menos un polímero conductor en la composición a), b) o/y c) se sitúa en el intervalo de 0,1 a 99% en peso, en el intervalo de 0,5 a 95% en peso, en el intervalo de 1 a 90% en peso, en el intervalo de 1,5 a 85% en peso, en el intervalo de 2 a 80% en peso, en el intervalo de 2,5 a 75% en peso o en el intervalo de 3 a 70% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 3,5 a 65% en peso, en el intervalo de 4 a 60% en peso o en el intervalo de 4,5 a 55% en peso, opcionalmente de manera particularmente preferible en el intervalo de 5 a 60% en peso, en el intervalo de 10 a 55% en peso, en el intervalo de 15 a 50% en peso, en el intervalo de 20 a 45% en peso, en el intervalo de 25 a 40% en peso o en el intervalo de 30 a 35% en peso. En este caso, los intervalos particularmente preferidos también pueden estar desplazados hacia valores menores o mayores, en particular dependiendo de si se trata de una composición a), b) o/y c) y de si se trata, en su mayoría o en su totalidad, de partículas inorgánicas revestidas, de partículas orgánicas que contienen polímero conductor o de si se trata de partículas que, en su mayoría o en su totalidad, contienen polímero conductor.

Preferiblemente, el contenido de sistema de aglutinante en la composición a), b) o/y c) se sitúa en el intervalo de 1 a 99% en peso, en el intervalo de 5 a 96% en peso, en el intervalo de 10 a 92% en peso, en el intervalo de 15 a 88% en peso, en el intervalo de 20 a 84% en peso, en el intervalo de 25 a 80% en peso o en el intervalo de 30 a 76% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 35 a 72% en peso, en el intervalo de 40 a 68% en peso, en el intervalo de 45 a 64% en peso o en el intervalo de 50 a 60% en peso. En este caso, los intervalos particularmente preferidos también pueden estar desplazados hacia valores menores o mayores, en particular dependiendo de si se trata de una composición a), b) o/y c) y de si se trata, en su mayoría o en su totalidad, de partículas inorgánicas revestidas, de partículas orgánicas que contienen polímero conductor o de si se trata de partículas que, en su mayoría o en su totalidad, contienen polímero conductor. Entre los componentes del sistema de aglutinante se cuentan asimismo monómeros orgánicos, reticulantes térmicos o/y fotoiniciadores opcionalmente añadidos.

Preferiblemente, el contenido de disolvente o disolventes en la composición a), b) o/y c), expresado por encima del contenido de sólidos = 100% en peso, se sitúa en el intervalo de 2 a 4.000% en peso, en el intervalo de 1 a 2.500% en peso, en el intervalo de 5 a 3.000% en peso, en el intervalo de 10 a 800% en peso, en el intervalo de 2 a 300% en peso, en el intervalo de 20 a 2.500% en peso o en el intervalo de 30 a 600% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 1 a 1.500% en peso, en el intervalo de 2 a 1.200% en peso o en el intervalo de 50 a 600% en peso, de forma muy particularmente preferible en el intervalo de 30 a 400% en peso, en el intervalo de 5 a 160% en peso o en el intervalo de 5 a 80% en peso..

La relación en peso de los componentes de la composición a), b) o/y c) entre (partículas que contienen polímeros conductores) : (sistema de aglutinante) se sitúa, en muchas variantes de realización, preferiblemente en 1 : (de 0,05 a 30) y, de manera particularmente preferida, en 1 : (de 0,5 a 20). También en este caso los intervalos particularmente preferidos pueden estar desplazados hacia valores menores o mayores, en particular dependiendo de si se trata de una composición a), b) o/y c) y de si se trata, en su mayoría o en su totalidad, de partículas inorgánicas revestidas, de partículas orgánicas que contienen polímero conductor o de si se trata de partículas que, en su mayoría o en su totalidad, contienen polímero conductor.

En principio, se puede hacer variar dentro de amplios límites el contenido de estos componentes en estas composiciones. La variación depende, en particular, del espesor del revestimiento: se pueden aplicar revestimientos ultradelgados, delgados, gruesos o muy gruesos, que pueden tener, por ejemplo, un grosor de capa en el intervalo

de 0,1 a 10 nm, de > 1 a 100 nm, de > 10 a 1.000 nm (1 μm), de > 100 nm a 10 μm o de > 0,5 μm a 50 μm . Si se utilizan partículas inorgánicas o/y orgánicas, la relación en volumen o en peso de los núcleos de partícula con respecto al polímero conductor puede disminuir significativamente. También pueden elegirse componentes que tengan una densidad menor o mayor. Además, la superficie específica de las partículas inorgánicas también puede disminuir muy fuertemente como, por ejemplo, en el caso de polvos de SiO_2 que hayan sido producidos por hidrólisis a la llama.

En caso de que se añadan a la composición partículas que, sustancialmente o en su totalidad, contienen polímero conductor, y se componen en gran parte o por completo de polímero conductor, la proporción de estas partículas se mantiene más bien baja. En general, la proporción de partículas que contienen polímero conductor aumentará en mayor medida cuanto más grandes sean las partículas o/y cuanto menor sea la proporción de polímero conductor con respecto a los núcleos de partícula.

En los primeros experimentos ha destacado que, para muchos revestimientos según la invención, es ventajoso emplear partículas que contienen polímero conductor que tengan un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 a 200 nm, en particular en el caso de partículas inorgánicas o/y orgánicas. En este caso, la relación de los contenidos de polímero conductor con respecto al contenido de núcleos de partícula inorgánicos o/y orgánicos, también puede variar dentro de amplios límites, preferiblemente en el intervalo de 1 : (de 0,05 a 20) y de manera particularmente preferida 1 : (de 0,2 a 5).

Además, el polímero conductor, o respectivamente la partícula que contiene polímero conductor, opcionalmente también puede contener un pequeño contenido o trazas de, en cada caso, al menos un tensioactivo, un coloide protector, un captador de ácido o/y un formador de complejo. En caso necesario, se puede añadir a la composición a), b) o/y c) en cada caso al menos un aditivo, opcionalmente al menos un tensioactivo como, por ejemplo, en cada caso al menos un tensioactivo no iónico, aniónico o/y anfótero, al menos un coloide protector como, por ejemplo, un poli(alcohol vinílico), al menos un captador de ácido como, por ejemplo, amoníaco o una base débil como, por ejemplo, un acetato, o/y al menos un formador de complejo como, por ejemplo, amoníaco, ácido cítrico, EDTA o ácido láctico. El contenido del al menos un tensioactivo se sitúa preferiblemente en 0,01 a 1,5% en peso. El contenido del al menos un coloide protector, el al menos un captador de ácido o/y el al menos un formador de complejo, se sitúa en cada caso preferiblemente en 0,01 a 0,8% en peso.

Variantes de la tecnología de procesos en la preparación de la composición y el revestimiento:

En caso necesario, se pueden lavar, secar o/y calentar las partículas que contienen polímero conductor - precisamente en estado seco - antes de la dispersión o antes de la adición a la composición. Se añade preferiblemente como disolvente una mezcla con elevado contenido de agua, o bien solamente agua. Sin embargo, en una serie de variantes resulta provechoso o necesario añadir una pequeña cantidad de disolvente orgánico, en particular al menos un alcohol, sobre todo de 1 a 10% en peso de al menos un alcohol como, por ejemplo, etanol, propanol o/e isopropanol.

Se prefiere particularmente añadir a la composición las partículas inorgánicas o/y orgánicas no en estado seco, sino como dispersión. En este caso es ventajoso que los polvos secos contengan cargas que se distribuyan en el disolvente y contribuyan a la estabilización de la dispersión. La dispersión estable de las partículas inorgánicas o/y orgánicas puede realizarse, en este caso, con o sin una adición de portadores de carga. La redispersión se puede llevar a cabo, por ejemplo, con un disolventador, molino de bolas, molino de perlas o/y aparato Ultraturrax. En este caso resulta ventajoso que las superficies de las partículas estén parcial o, en lo posible, totalmente mojadas con aglutinante. Se prefiere muy particularmente que a la dispersión que contiene partículas se añada una dispersión que tenga un valor pH similar al resto de la composición, que en este estadio está parcialmente o completamente mezclada. También se prefiere muy particularmente que el aglutinante del sistema de aglutinante o/y las partículas que contienen polímero conductor, en particular las partículas orgánicas, se añadan de manera que esencialmente no se produzca en la composición ninguna o casi ninguna reacción química o/y polimerización, en particular de los componentes orgánicos de la composición, hasta la eliminación de proporciones significativas de disolvente como, por ejemplo, agua.

En algunas variantes de realización, al mezclar juntos los componentes para formar la composición se dispone primeramente el al menos un líquido y las partículas inorgánicas o/y orgánicas, y después el sistema de aglutinante.

Preferiblemente, todos los componentes que constituyen la composición se añadan a la composición, en cada caso en forma de una disolución o/y dispersión.

En otras variantes de realización, al mezclar los componentes para formar la composición que contiene al menos un disolvente, se disponen primeramente porciones del sistema de aglutinante y opcionalmente también los aditivos o incluso todo el sistema de aglutinante, antes de añadir las partículas inorgánicas o/y orgánicas. Se prefiere particularmente añadir inicialmente sólo de 3 a 25% en peso del contenido de sólidos del sistema de aglutinante a la composición, que ya contiene las partículas inorgánicas o/y orgánicas o/y a la que se agregan después de esta etapa de la composición. En caso necesario, en esta etapa se puede adaptar o/y ajustar la reología de la dispersión o/y se puede efectuar un cizallamiento de la composición, por ejemplo mediante molienda.

En caso de que primeramente se añada todo el sistema de aglutinante a la composición, puede ser ventajoso adaptar en primer lugar o/y ajustar la reología de la composición y después añadir las partículas inorgánicas o/y orgánicas.

Aniones anticorrosivos móviles:

5 Los aniones anticorrosivos móviles tienen, en el polímero conductor y en la composición de revestimiento del producto, la misión de proporcionar las cargas necesarias para compensar las cargas de los centros electrófilos que se originan en las cadenas de polímero durante la oxidación, así como procurar un efecto anticorrosivo inicial por adsorción sobre superficies metálicas.

10 Si no se añaden aniones a una mezcla de eductos en la preparación del polímero conductor, el polímero conductor integrará en su retículo cualesquiera iones que están presentes en la dispersión, pero entonces puede no integrar ningún anión anticorrosivo móvil. En consecuencia, se forman sobre las partículas - en caso de que se formen - capas frecuentemente más porosas, más delgadas y menos eléctricamente conductoras.

15 En la gran mayoría de las investigaciones del estado de la técnica relativas a la preparación y uso de polímeros conductores, cuando se añade un anión se logra, por regla general, la neutralidad eléctrica del polímero conductor durante la formación. Se ven influenciadas por el anión, además, determinadas propiedades del polímero conductor tales como, por ejemplo, la conductividad eléctrica o iónica, así como la morfología y la función de trabajo (potencial de oxidación). Se ha reconocido ahora que mediante el anión también se puede lograr una protección contra la corrosión.

20 El al menos un anión tiene preferiblemente una solubilidad en agua o una solubilidad en el al menos un disolvente polar o mezcla de disolventes de al menos $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, ya que de lo contrario el anión tampoco puede quedar integrado en el polímero conductor (= sal).

Sin embargo, también se puede integrar en el polímero conductor al menos un anión anticorrosivo móvil que actúe simultáneamente como agente oxidante, por ejemplo molibdato o/y volframato, de manera adicional o alternativa al anión o los aniones anticorrosivos móviles que no presentan efecto oxidante.

25 En el procedimiento según la invención, al menos un tipo de los aniones anticorrosivos móviles es preferiblemente al menos uno basado en benzoato, nitrosalicilato, salicilato, carboxilato, volframato, fluoruro complejo de titanio o/y fluoruro complejo de zirconio, estos últimos respectivamente como MeF_4 o/y MeF_6 , pudiendo también presentarse otras relaciones estequiométricas.

30 En el procedimiento según la invención, en calidad del al menos un tipo de aniones inhibidores de la corrosión o inductores de la adhesión, se emplea preferiblemente una mezcla de aniones.

Preferiblemente se elige una adición del al menos un anión anticorrosivo móvil del orden de 1 a 33% en moles con respecto a los contenidos de unidad polimérica; preferiblemente de 5 a 33% en moles. Estas cantidades de adición corresponden a los grados de dopaje de los polímeros conductores. Por otra parte, también se pueden añadir en exceso estos aniones durante la preparación del polímero conductor.

35 En particular, se puede elegir al menos un tipo de aniones de manera que estos aniones sean móviles en agua, en al menos otro disolvente polar o/y en una mezcla que también contenga al menos un disolvente apolar.

40 No obstante, además del al menos un anión anticorrosivo móvil también puede estar presente en o/y junto al polímero conductor, al menos un anión sin acción anticorrosiva o/y sin la capacidad de poderse integrar a la estructura o/y poder migrar fuera de la estructura. Sin embargo, con frecuencia la proporción de tales aniones no debe ser, preferiblemente, demasiado elevada en comparación con los denominados aniones anticorrosivos móviles. Con el agente oxidante, que a menudo se requiere para la oxidación de los eductos a polímeros conductores, también se introduce en parte un anión adicional como ocurre, por ejemplo, en el caso del agente oxidante peroxodisulfato. Sin embargo, si por ejemplo se utiliza como agente oxidante H_2O_2 y sal de $\text{Fe}^{2+/3+}$, no se introduce ningún anión adicional si se añade la sal de $\text{Fe}^{2+/3+}$ en cantidades catalíticas de, como máximo, menos de 10^{-4} mol/l.

45 En muchas variantes de realización, la proporción de los aniones que pertenecen a los aniones anticorrosivos móviles se debe elegir lo más alta posible, para conseguir un buen efecto de protección contra la corrosión.

En la preparación del polímero conductor preferiblemente se eligen, en particular, todos los tipos de aniones anticorrosivos móviles de modo que estos aniones no sean demasiado grandes, con el fin de no interferir en la movilidad de estos aniones en el polímero conductor y en sustancias vecinas.

50 Preferiblemente, el al menos un anión anticorrosivo móvil tiene un diámetro que no es mayor que el tamaño medio de poro del sistema de poros del polímero conductor, siendo este diámetro preferiblemente al menos 8% más pequeño o incluso al menos 15% más pequeño que el tamaño medio de poro del sistema de poros. En este caso, el anión puede ser móvil debido a una proporción muy grande de poros tales como, por ejemplo, canales de poros, en particular en el polímero conductor, y por lo tanto puede opcionalmente migrar más rápidamente o, de hecho, incluso empezar a migrar. Un anión que sea mucho más pequeño que el tamaño medio de poro del sistema de poros

55

también puede migrar con mayor probabilidad sin obstáculos o con menos obstáculos a través del sistema de poros, si existe una diferencia de potencial debido al gradiente de la diferencia del potencial redox del polímero conductor y el potencial de corrosión del metal que se corroe.

5 Si en el procedimiento según la invención se preparan revestimientos ricos en aglutinante, el anión anticorrosivo móvil debe tener un tamaño tan pequeño que su movilidad no se vea obstaculizada, o sustancialmente no se vea obstaculizada, también en los demás componentes del revestimiento. En el caso de un ataque corrosivo, estos aniones migran a la zona dañada, que casi siempre tiene un potencial menor que la interfase intacta.

10 En muchos casos, la conductividad eléctrica del revestimiento sobre las partículas, y por lo tanto también del revestimiento sobre la superficie metálica, se incrementa mediante la adición del menos un anión anticorrosivo móvil, que puede adoptar diferentes estados de valencia y que puede cambiar fácilmente a otros estados de valencia.

15 Se pueden integrar también aniones que experimenten un cambio de valencia o/y un intercambio de ligando (cambio de coordinación) en la zona dañada, por ejemplo un intercambio de ligando en hexafluorotitanato o/y hexafluorocirconato. Ventajosamente también va ligado con ello un cambio de solubilidad, lo que conduce a que el anión originalmente soluble precipite en la zona dañada o bien forme una capa protectora contra la corrosión. El cambio de valencia puede ocurrir como oxidación o como reducción. Preferiblemente, tales capas son capas de óxido o/y capas de sales escasamente solubles. Si se utilizan hexafluorotitanato o/y hexafluorocirconato, ha resultado ventajoso añadir ácido fluorhídrico a la mezcla utilizada para preparar el polímero conductor.

20 Se ha determinado ahora, en experimentos, que el al menos un anión anticorrosivo móvil, tal como, por ejemplo, TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , WO_4^{2-} , WO_4^{4-} , experimenta un intercambio de ligando, cambio de valencia o/y cambio en la solubilidad, y forma una capa protectora de óxido en la zona del defecto o/y en la zona del frente de exfoliación. Tales aniones, al igual que la mayoría de las sales complejas, son particularmente ventajosos.

En experimentos de exfoliación llevados a cabo en atmósfera de N_2 se ha podido detectar ahora que desde un polímero conductor basado en polipirrol se liberan efectivamente iones de molibdato, impulsados por el potencial, y migran al defecto, donde se ha detectado el molibdato por espectroscopia XPS.

25 En la preparación del polímero conductor también se puede añadir a la mezcla, en calidad de un tipo de aniones inductores de la adhesión, preferiblemente al menos uno a base de oxianiones que contienen fósforo, tales como, por ejemplo, fosfonato, silano, siloxano, polisiloxano o/y tensioactivo.

30 En la preparación del polímero conductor también se puede añadir a la mezcla, en calidad de al menos un tipo de aniones inductores de la adhesión, preferiblemente al menos uno a base de oxianiones que contienen fósforo, tales como, por ejemplo, fosfonato, silano, siloxano, polisiloxano o/y tensioactivo.

También puede estar integrada en la sustancia de depósito, en calidad del al menos un tipo de aniones inhibidores de la corrosión o/e inductores de la adhesión, preferiblemente una mezcla de al menos dos tipos de aniones, de manera muy particularmente preferible uno basado en al menos uno de los aniones anticorrosivos móviles antes mencionados, con al menos un tipo de los aniones inductores de la adhesión antes mencionados.

35 Se prefiere particularmente seleccionar aniones que, de manera análoga al cromato, formen sustancias protectoras que protejan la zona dañada - al menos en parte - tanto anódicamente como catódicamente. En este caso aniones se escogen preferiblemente aniones que puedan experimentar un cambio de valencia o/y aniones complejos que se puedan descomponer.

40 También están integrados, de manera particularmente ventajosa, aniones de elementos de grupos secundarios con estados de oxidación superiores, como 4+ o 6+, en particular oxianiones. Estos pueden desplegar un efecto anticorrosivo particularmente bueno sobre una superficie metálica a proteger si esta superficie está dotada de un revestimiento orgánico que contiene partículas revestidas de manera conductora.

45 En los aniones anticorrosivos, resulta ventajoso que estos formen sobre la superficie metálica, junto con los cationes presentes en la zona dañada, por ejemplo los cationes extraídos de la superficie metálica por la corrosión, una capa de pasivación que sea lo más compacta posible y esté lo más sellada posible, en donde la al menos una sustancia formada de la capa de pasivación no sea iónicamente conductora y sea estable en el intervalo de pH utilizado en la interfase. Estas sustancias pueden ser, por ejemplo, óxidos, hidróxidos y fosfatos, o sus mezclas.

50 A menudo, la conductividad eléctrica del revestimiento a formar se incrementa mediante el aumento de la concentración del al menos un anión anticorrosivo móvil en el polímero conductor. Preferiblemente, la relación entre el contenido del al menos un anión integrado en el polímero conductor y el contenido del educto o los eductos originalmente utilizados (= grado de dopaje) asciende al menos a 1% en moles, preferiblemente al menos 5% en moles, de manera particularmente preferible al menos 10% en moles, de forma muy particularmente preferible al menos 15% en moles y en particular al menos 20% en moles. Teóricamente se podría alcanzar 50% en moles pero, obviamente, no se ha conseguido en la práctica.

55 Agentes oxidantes:

- Los agentes oxidantes tienen en la mezcla de eductos para preparar el polímero conductor la misión de iniciar la construcción de cadena que tiene lugar, por ejemplo, por un mecanismo catiónico-radicalico, y mantenerla a pesar del consumo. Por lo tanto, se añaden agentes oxidantes a la mezcla de eductos por regla general preferiblemente en contenidos en exceso de 33% en moles. Para convertir el al menos un educto (monómeros o/y oligómeros que son capaces de formar una sustancia de depósito, es decir, polímero conductor con aniones integrados) en al menos un producto (= polímero conductor), son necesarios aniones para la neutralidad eléctrica del polímero conductor y opcionalmente agentes oxidantes para la polimerización. Preferiblemente se añade al menos un agente oxidante, en particular cuando al menos un anión no pueda actuar también, simultáneamente, como agente oxidante o/y en tanto no se realice electroquímica o/y fotoquímicamente la polimerización.
- 5 El agente oxidante para la conversión química puede ser al menos uno basado en H₂O₂ como, por ejemplo, peróxido de bario, ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido permangánico, ácido peroxomonosulfúrico, ácido peroxodisulfúrico, ácido de Lewis, ácido molibdico, ácido nióbico, ácido tantálico, ácido titánico, ácido volfrámico, ácido circónico, ácido que contiene itrio, ácido que contiene lantánido, ácido que contiene Fe³⁺, ácido que contiene Cu²⁺, sus sales, sus ésteres o/y sus mezclas.
- 10 Como agente oxidante se puede utilizar en este caso, por ejemplo, al menos un compuesto a base de ácido o ácidos cuyas sales se presenten en varios estados de valencia, por ejemplo sales de hierro, a base de peróxido o/y perácidos, por ejemplo peroxodisulfato.
- Preferiblemente, las partículas que contienen polímeros conductores que se añaden a la composición según la invención están libres, o sustancialmente libres, de agentes oxidantes.
- 20 Partículas que contienen polímero conductor:
- La composición, los contenidos y la estructura de las partículas orgánicas o/e inorgánicas pueden variar dentro de amplios márgenes.
- El tamaño medio de las partículas se debe determinar, en el rango de hasta 0,1 µm de tamaño medio, en un microscopio electrónico de barrido, con adecuada preparación y evaluación y recuento separados de las porciones individuales de aglomerados, y con evaluación y recuento de los aglomerados como una gran partícula individual, mientras que el tamaño medio en el intervalo de tamaño de partícula de 5 nm a menos de 0,1 µm se debe determinar con un anemómetro láser Doppler del tipo Zeta-Sizer de la empresa Malvern Instruments, mientras que para los tamaños medios de partícula aún más pequeños se prefiere la difracción de electrones para la determinación. En este caso, para las partículas detectadas por microscopía electrónica de barrido se puede conseguir, aproximadamente, que aglomerados desmenuzables que contienen partículas individuales separables sean en cada caso evaluados y contados como una pluralidad de partículas individuales, lo que en cierta medida puede corresponder al efecto de una suave molienda.
- 25 Por regla general, el tamaño de las partículas orgánicas o/y inorgánicas no debería cambiar significativamente durante el revestimiento de las partículas y, en la medida de lo posible, también durante la preparación, la aplicación y el secado de la composición o/y durante los tratamientos posteriores del revestimiento sobre superficies metálicas.
- 35 Opcionalmente, las partículas pueden estar previamente revestidas, químicamente modificadas o/y físicamente modificadas. Así, por ejemplo, en el caso de partículas de SiO₂ se puede distinguir entre partículas ácidas y básicas, hidrófilas e hidrófobas.
- En este caso, las partículas pueden presentarse en al menos una forma seleccionada de: sustancialmente en forma de cúmulos, nanopartículas, nanotubos, en cada caso aproximadamente en forma de partículas isométricas, con forma de fibra, con forma acicular, con forma de plaquita, con forma de disco o/y con forma espiral, en cada caso estructuras aproximadamente con forma de fibras, con forma de ovillo o/y porosas, partículas macizas, como partículas revestidas o/y rellenas, como partículas huecas o/y como partículas similares a la esponja. Son particularmente preferidas en cada caso partículas de barrera sustancialmente planas o configuradas de forma lineal o pigmentos revestidos, tales como, por ejemplo, filosilicatos revestidos.
- 40 En particular en el caso de cúmulos inorgánicos, nanopartículas o partículas pequeñas, así como las que contienen polímeros conductores, resulta ventajoso suprimir la tendencia a la aglomeración mediante medidas adecuadas, tales como, por ejemplo, añadir pirofosfato a la dispersión acuosa de la mezcla y dispersarla bien.
- En particular, en caso necesario se pueden moler, secar, calcinar o/y redispersar las partículas inorgánicas, en estado sustancial o completamente seco o en una dispersión líquida, antes de mezclarlas con un líquido o antes de añadirlas a la mezcla para la conversión en polímeros conductores, o a la composición para revestir superficies metálicas.
- 50 El grosor de capa de la capa de polímero conductor sobre las partículas puede variar dentro de amplios márgenes. Preferiblemente, los espesores de capa o/y las partes en el interior de las partículas están en el intervalo de 1 a 200 nm, de manera particularmente preferible en el intervalo de 2 a 100 nm, sobre todo en el intervalo de 1 a 40 nm o de 3 a 80 nm. En algunas circunstancias, estas capas se preparan más delgadas en el caso de partículas inorgánicas
- 55

que en el caso de partículas orgánicas. Por supuesto, en principio son concebibles y posibles capas más gruesas, pero podrían encontrar su límite cuando ya no se pudiesen dispersar las partículas revestidas. El grosor de capa de estas envolturas depende en particular del tiempo de reacción, de la concentración de los eductos y de las interfases existentes entre las partículas y los componentes líquidos de la mezcla de eductos.

5 Sin embargo, muy ventajosamente antes de la mezcla con la matriz que contiene aglutinante, a menudo se redispersan de manera distinta partículas inorgánicas revestidas y partículas orgánicas revestidas, en particular si están presentes aglomerados o/y agregados. Por otra parte, las partículas inorgánicas se prestan como núcleos para el revestimiento con polímeros conductores, ya que se pueden incorporar de una manera sencilla, por ejemplo en una composición orgánica, por ejemplo un barniz, entre otras maneras mediante mezcladura o/y molienda suave.

10 En una mezcla según la invención o en una composición para revestir superficies metálicas con partículas, en cada caso pueden estar presentes al menos uno de los siguientes tipos de partículas que contienen polímero conductor:

1.) partículas de núcleo-corteza (partículas revestidas) típicas, que están parcial o totalmente revestidas con polímero conductor, tratándose frecuentemente en este caso de partículas revestidas inorgánicas,

15 2.) partículas que contienen polímero conductor al menos parcialmente en el interior o también en el interior, tratándose frecuentemente en este caso de partículas orgánicas, que a menudo han sido preparadas junto con el polímero conductor,

Además de esto, opcionalmente también pueden estar contenidos:

20 3) polímero conductor, que puede haber sido conformado o preparado de cualquier manera, que está presente en forma de partículas y, opcionalmente, se ha formado por separado o/y de manera exclusiva no alrededor de un núcleo de partícula, es decir, no se ha formado como revestimiento sobre partículas; opcionalmente, también puede aparecer polímero conductor en las partículas a revestir, en particular cuando estas aún están creciendo, coalesciendo entre sí o/y curando,

4) la denominada "partícula inductora de la adhesión" a base de polímero conductor, que presenta en la molécula al menos un grupo químico inductor de la adhesión, por ejemplo un grupo fosfonato,

25 5) fragmentos a) de envolturas, a base de polímero conductor, de partículas o/y b) de partículas que contienen polímero conductor o/y,

6) partículas que contienen polímero conductor formadas separadamente sin núcleos de partícula, compuestas esencialmente o por completo de polímero conductor.

30 Las partículas que contienen polímero conductor se seleccionan, en particular, del grupo consistente en 1.) partículas de núcleo-corteza (partículas revestidas) típicas, que están parcial o totalmente revestidas con polímero conductor y 2.) partículas que contienen polímero conductor al menos parcialmente en el interior, como muchas partículas orgánicas.

35 El tamaño medio de partícula de las partículas que contienen polímero conductor, incluidas sus colecciones, tales como aglomerados o/y agregados, se sitúa preferiblemente en el intervalo de 10 nm a 20 µm, o bien/y sin aglomerados y sin agregados se sitúa en el intervalo de 10 nm a 10 µm. En este último caso, las partículas o la composición que las contiene pueden haber sido convenientemente trituradas, por ejemplo mediante molienda, o/y pueden no haber sido contados los aglomerados y agregados en la determinación de los tamaños de partícula.

40 Todas estas partículas se pueden opcionalmente integrar también en el revestimiento según la invención. Todas ellas están comprendidas, en el sentido de la presente solicitud, en la expresión "partículas revestidas" o "partículas que contienen polímero conductor". El contenido de estos tipos individuales de partículas puede ser comparativamente pequeño o grande. Los detalles que se refieren al procedimiento de revestimiento se aplican de manera análoga también a todas esas otras variantes de "partículas revestidas".

Partículas orgánicas con contenido de polímero conductor:

45 Entre el material de las partículas orgánicas, se entiende por "polímero" al menos un polímero seleccionado de homopolímero o homopolímeros, copolímero o copolímeros, copolímero o copolímeros de bloque o/y copolímero o copolímeros de injerto. Estos polímeros pueden consistir en partículas dispersables o/y no dispersables. Estas partículas se pueden utilizar como núcleos para partículas de núcleo-corteza. En particular, en la preparación de las partículas orgánicas también puede suceder que el polímero conductor se introduzca en parte, en gran parte o por entero en el interior de estas partículas, con lo que tales partículas también se consideran aquí como "partículas revestidas" y como partículas de núcleo-corteza en el sentido de la presente solicitud.

En particular, los polímeros orgánicos se componen esencialmente de los siguientes polímeros:

Preferiblemente, las partículas orgánicas que contienen polímero conductor son, predominantemente o en su totalidad, las que se seleccionan del grupo consistente en polímeros basados en estireno, acrilato, metacrilato,

policarbonato, celulosa, poliepóxido, poliimida, poliéter, poliuretano, siloxano, polisiloxano, polisilano y polisilazano.

- 5 1. Polímeros a base de estireno, acrilato o/y metacrilato, estas dos últimas variantes se denominan en lo sucesivo (met)acrilato. En particular, pueden componerse esencialmente de (met)acrilato o (met)acrilatos seleccionados de met(acrilato), (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de hidroxialquilo, (met)acrilato de glicidilo y (met)acrilato de etilenglicol o/y esencialmente en estireno o/y esencialmente en estirenos sustituidos en cada caso, de manera independientemente entre sí, con sustituyentes tales como, por ejemplo hidróxido, alquilo, alcoxilo o/y sulfonato.
- 10 2. Polímeros a base de policarbonato: en particular, pueden componerse esencialmente de carbonato o carbonatos orgánicos a base de bisfenol A, B, C, F o/y Z, y opcionalmente estar sustituidos, por ejemplo, con alquilo, alcoxi o/y arilo.
3. Polímeros a base de celulosa: en particular, pueden componerse esencialmente de celulosa o celulosas seleccionadas de alquilcelulosa e hidroxialquilcelulosa, opcionalmente sustituidas con sustituyentes tales como, por ejemplo, hidróxido, alquilo, alcoxi, carboxilato o/y sulfonato.
- 15 4. Polímeros a base de poliepóxidos: en particular, pueden componerse esencialmente de epóxido o epóxidos seleccionados de no sustituidos o/y sustituidos con sustituyentes tales como, por ejemplo, hidróxido, alquilo, alcoxilo o/y sulfonato.
- 20 5. Polímeros a base de poliolefinas: en particular, pueden componerse esencialmente de poliolefina o poliolefinas seleccionadas de etileno o etilenos, propileno o propilenos, isobutileno, butileno o butilenos y 4-metilpenteno o/y de al menos una poliolefina sustituida con sustituyentes tales como, por ejemplo, alquilo, amino o/y hidroxilo.
6. Polímeros a base de poliimida: en particular, pueden componerse esencialmente de poliimida o poliimidias seleccionadas de poliimida o poliimidias sin sustituir o/y sustituidas con sustituyentes tales como, por ejemplo, hidróxido, alquilo, alcoxilo o/y sulfonato.
- 25 7. Polímeros a base de poliéteres: en particular, pueden componerse esencialmente de epóxido o epóxidos seleccionados de óxido u óxidos de etileno y óxido u óxidos de propileno o/y de epóxidos sustituidos con sustituyentes tales como, por ejemplo, alquilo, arilo, amino o/y cloruro.
- 30 8. Polímeros a base de poliuretano: en particular, pueden componerse esencialmente de poliuretano o poliuretanos seleccionados de poliuretano o poliuretanos sin sustituir o/y sustituidos con sustituyentes tales como, por ejemplo, hidróxido, alquilo, alcoxi o/y sulfonato. Pueden prepararse, en particular, a través de diisocianatos y dioles o bien a través de diisocianatos y diaminas primarias/secundarias, pudiéndose emplear como dioles los dioles, poliésteres, poliéteres, policarbonatos o/y oligo(met)acrilatos terminados en hidroxilo y, como diaminas, en particular, alquildiaminas con n = de 5 a 12.
- 35 9. Polímeros a base de siloxanos o/y polisiloxanos, y también de siliconas: en particular, pueden componerse esencialmente de siloxanos o/y polisiloxanos sin sustituir o/y sustituidos con sustituyentes tales como, por ejemplo, hidróxido, alquilo, alcoxi, amino, mercapto o/y sulfonato.
- 40 10. Polímeros a base de polisilanos o/y polisilazanos: pueden componerse esencialmente de polisilanos o/y polisilazanos sin sustituir o/y sustituidos con sustituyentes tales como, por ejemplo, hidróxido, alquilo, alcoxilo o/y sulfonato. Por ejemplo, se pueden componer esencialmente de poli(ciclohexilmetil)silano o poli(ciclohexilmetil)silanos, poli(dihexil)silano o poli(dihexil)silanos o/y poli(fenilmetil)silano o poli(fenilmetil)silanos, o bien esencialmente en poli(1,2-dimetil)silazano o poli(1,2-dimetil)silazanos o/y poli(1,1-dimetil)silazano o poli(1,1-dimetil)silazanos.

45 Sin embargo, para el revestimiento de partículas orgánicas o para su producción son adecuados, junto con la preparación de polímero conductor de manera que las partículas orgánicas resultantes de la misma a menudo tengan una proporción elevada de polímero conductor en su interior, en particular núcleos a base de polímeros orgánicos dispersables tales como, por ejemplo, poli(acrilatos), poliestirenos, poliuretanos o/y polisiloxanos. Estos polímeros también pueden tratarse con polímero conductor en un procedimiento para revestir polímeros orgánicos, en el que primeramente - en particular en la misma disolución o dispersión o/y en el mismo sol o gel - se preparan las partículas orgánicas y después se revisten según la invención estas partículas orgánicas, o en el que se preparan de forma sustancialmente simultánea, o de forma simultánea, las partículas orgánicas y el polímero conductor, de manera que las partículas de ello resultantes tienen a menudo inclusiones de polímero conductor en su interior y en parte también polímero conductor sobre su superficie. Este procedimiento es, preferiblemente, un procedimiento en un solo recipiente o/y un proceso esencialmente continuo. En este caso, la preparación de las partículas orgánicas se basa preferiblemente en la polimerización en emulsión, en particular libre de agentes tensioactivos. Los procedimientos, posibilidades y productos de la polimerización en emulsión son, en principio, 55 conocidos. Estas partículas orgánicas polimerizadas en emulsión se presentan normalmente, a causa de su preparación anterior, en una dispersión estable.

En muchas realizaciones es particularmente ventajoso preparar las partículas orgánicas junto con el polímero conductor. En este caso es posible preparar partículas con distribuciones de tamaños de partícula estrechas definidas, con distribuciones mono o bimodales de tamaños de partícula o/y partículas en las que polímero orgánico y polímero conductor están íntimamente mezclados entre sí o se han entrecrucado. En este caso, se pueden configurar distribuciones mono o bimodales, por ejemplo, en el intervalo de tamaño de 30 a 400 nm. Sin embargo, también se pueden preparar primeramente partículas orgánicas, que a continuación o bien solo en una fase posterior se revisten con polímero conductor o se mezclan en la zona cercana a la superficie.

En la preparación de partículas orgánicas se debe cuidar de que la formación de micelas no se vea afectada gravemente, lo que en particular es posible debido a un agente oxidante inadecuado, a contenidos demasiado elevados de iones o/y a una agitación excesivamente vigorosa. Por tanto, en muchas realizaciones las partículas orgánicas se forman de este modo a partir de micelas. También en este caso se debe cuidar la compatibilidad química de los componentes que se añaden. La polimerización también puede, en este caso, llevarse a cabo química, electroquímica o/y fotoquímicamente.

En principio, es posible revestir todos los tipos de partículas orgánicas mediante al menos un procedimiento de revestimiento con polímeros conductores, opcionalmente por encapsulación de partículas escasamente dispersables o no dispersables en absoluto. En el contexto de esta sección del texto, "dispersable" significa la posibilidad de tener una dispersión estable de las partículas orgánicas en una disolución o dispersión o/y en un sol o gel, de forma que esencialmente no aparezcan aglomeraciones.

Partículas inorgánicas como núcleos para partículas revestidas:

Preferiblemente, las partículas inorgánicas consisten esencialmente en al menos una sustancia inorgánica, en particular esencialmente a base de, en cada caso, al menos un boruro, carburo, carbonato, cuprato, ferrato, fluoruro, fluorosilicato, niobato, nitruro, óxido, fosfato, fosfuro, fosfosilicato, seleniuro, silicato, silicato que contiene aluminio, sulfato, sulfuro, telururo, titanato, circonato, de al menos un tipo de carbono, de al menos un mineral en polvo, de al menos un polvo de vidrio, fritada, material similar al vidrio, material amorfo o/y material compuesto, de al menos una aleación o/y de al menos un metal - en tanto que la aleación o/y el metal no se corroen ya durante la preparación del polímero conductor ni formen un elemento local - o/y sus cristales mixtos, sus intercrecimientos o/y sus mezclas.

Las partículas orgánicas pueden componerse esencialmente de al menos una sustancia, en particular esencialmente en cada caso de al menos un carbonato alcalinotérreo, titanato alcalinotérreo, circonato alcalinotérreo, SiO₂, silicato tal como, por ejemplo, silicato que contiene aluminio, mica, mineral de arcilla, zeolita, sulfato poco soluble tal como sulfato de bario o sulfato de calcio hidratado, de copos, por ejemplo a base de SiO₂ o/y silicato o silicatos, de óxido u óxidos con un contenido de aluminio, hierro, calcio, cobre, magnesio, titanio, zinc, estaño o/y circonio.

Se pueden preparar partículas de grano particularmente fino, por ejemplo, a través de un sol o/y un gel tal como, por ejemplo, un sol de sílice. La ventaja del revestimiento de un sol radica en la elevada movilidad de los componentes a pesar de altas concentraciones. Tales partículas tienen a menudo un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 a 120 nm. Gracias a la granularidad fina de las partículas formadas de este modo se obtiene, especialmente en el caso de un revestimiento delgado con una envoltura, una distribución especialmente uniforme de los polímeros conductores.

Opcionalmente, en la preparación de tales partículas inorgánicas puede ocurrir también que se introduzca en parte, ampliamente o por completo polímero conductor en el interior de estas partículas, considerándose aquí tales partículas también como "partículas revestidas" y como partículas de núcleo-corteza en el sentido de la presente solicitud.

En algunas realizaciones se prefieren particularmente distribuciones de tamaños de partícula más estrechas que las que aparecen a menudo en el caso de partículas inorgánicas. Se pueden obtener tales distribuciones, por ejemplo, mezclando distintas distribuciones, por cribado o clasificación por tamaño, o por molienda.

Se prefieren particularmente partículas inorgánicas que estén configuradas esencialmente con forma de plaquitas, esencialmente con forma lineal o/y esencialmente con forma acicular. De esta manera también pueden actuar más intensamente como partículas de barrera.

También pueden estar presentes partículas inorgánicas, en cierta medida, en una dispersión estable, en particular en función del tamaño de partícula, la concentración, densidad, contenido de electrólito, etc.

Monómeros/oligómeros utilizados para preparar polímero conductor:

Para formar los polímeros conductores es necesaria una adición de monómeros o/y oligómeros a la mezcla de eductos que sea apropiada para convertirse en polímeros conductores. Los monómeros o/y oligómeros se denominan "educto" o "eductos". Los monómeros o/y oligómeros se seleccionan preferiblemente de monómeros o/y oligómeros de naturaleza inorgánica o/y orgánica seleccionados de compuestos aromáticos o/y compuestos hidrocarbonados insaturados tales como, por ejemplo, alquinos, compuestos heterocíclicos, compuestos carbocíclicos, sus derivados o/y sus combinaciones, que sean adecuados para, a partir de los mismos, formar

oligómeros/polímeros/copolímeros/copolímeros de bloque/copolímeros de injerto eléctricamente conductores, de manera particularmente preferida compuestos heterocíclicos sin sustituir o/y sustituidos con X = N o/y S.

Se prefiere particularmente una adición de compuestos sin sustituir o/y sustituidos basados en imidazol, naftaleno, fenantreno, pirrol, tiofeno o/y tiofenol.

- 5 En general, la sustitución de los monómeros o/y oligómeros o/y de los oligómeros, polímeros, copolímeros, copolímeros de bloque o/y copolímeros de injerto resultantes de los mismos puede realizarse en particular por hidrógeno (H), hidroxilo (OH), halógeno (Br/Cl/F), alcoxi (O-alquilo), alquilo (C_xH_y), carboxi (COH), carboxilato (COOH), amina (NH₂), amino (NH₃), amida (CONH₂), amonio primario (NRH₃⁺), imina (NH), imida (COHNH), fosfonato (PO₃H₂), difosfonato, mercapto (SH), sulfona (SO₂H), sulfonato (SO₃H), arilo ((C₆H₅)_n) o/y cadenas alquílicas sin ramificar o ramificadas, con o sin otros sustituyentes, en donde los sustituyentes preferiblemente no deberian ser demasiado grandes.

- 15 Preferiblemente, para preparar el polímero conductor se añaden a la mezcla uno o varios eductos, en los que al menos un educto presenta una estructura molecular más relajada o/y en los que al menos uno de los polímeros conductores formado presenta una estructura molecular más relajada, en particular de forma que esto conduce a un tamaño medio de poro (con frecuencia, tamaño del canal molecular) mayor del sistema de poros del polímero conductor.

- 20 Preferiblemente, esto se logra utilizando al menos un educto con al menos una cadena lateral incorporada, por ejemplo una cadena de alquilo con al menos 1 átomo de C, por ejemplo al incorporar un grupo CH₃, o en particular al menos 2 o al menos 4 átomos de C o/y al menos un sistema anular, que se forma en particular con grupos orgánicos, por ejemplo por condensación de un puente de un éter que forma un sistema anular.

- 25 El al menos un educto se puede seleccionar, en particular, de compuestos sin sustituir o/y sustituidos basados en imidazol, fenantreno, pirrol, tiofeno o/y tiofenol, siendo particularmente preferido el pirrol entre los eductos sin sustituir. Son muy particularmente preferidos los compuestos sin sustituir o sustituidos seleccionados de monómeros o/y oligómeros basados en bitiofenos, tertiofenos, alquiltiofenos tales como, por ejemplo, metiltiofeno o/y etiltiofeno, etilendioxitiofeno, alquilpirroles tales como, por ejemplo, metilpirrol o/y etilpirrol o/y poliparafenileno. Son particularmente preferidos eductos a partir de los cuales pueden prepararse polímeros dendríticos sustituidos o/y polímeros de tipo escalera. Opcionalmente también se prepara de antemano al menos un educto por separado o/y, en raros casos, se añade a la composición para revestir superficies metálicas. Sin embargo, normalmente se añade a esta composición al menos una sustancia de depósito, que sin embargo está generalmente libre o esencialmente libre de educto o eductos.

- 30 Entre los eductos sustituidos, se prefiere particularmente al menos un compuesto seleccionado de bencimidazoles, 2-alquiltiofenoles, 2-alcoxitiofenoles, 2,5-dialquiltiofenoles, 2,5-dialcoxitiofenoles, 1-alcoxipirroles, en particular con 1 a 16 átomos de C, 1-alcoxipirroles, en particular con 1 a 16 átomos de C, 3-alquilpirroles, en particular con 1 a 16 átomos de C, 3-alcoxipirroles, en particular con 1 a 16 átomos de C, 3,4-dialquilpirroles, en particular con 1 a 16 átomos de C, 3, 4-dialcoxipirroles, en particular con 1 a 16 átomos de C, 1,3,4-trialquilpirroles, en particular con 1 a 16 átomos de C, 1,3,4-trialcoxipirroles, en particular con 1 a 16 átomos de C, 1-arilpirroles, 3-arilpirroles, 1-aril-3-alquilpirroles, en particular con 1 a 16 átomos de C, 1-aril-3-alcoxipirroles, en particular con 1 a 16 átomos de C, 1-aril-3,4-dialquilpirroles, en particular con 1 a 16 átomos de C, 1-aril-3,4-dialcoxipirroles, en particular con 1 a 16 átomos de C, 3-alquiltiofenos, en particular con 1 a 16 átomos de C, 3-alcoxitiofenos, en particular con 1 a 16 átomos de C, 3,4-dialquiltiofenos, en particular con 1 a 16 átomos de C, 3,4-dialcoxitiofenos, en particular con 1 a 16 átomos de C, 3,4-etilendioxitiofenos y sus derivados. En este caso, se puede seleccionar al menos un compuesto basado en ácido pirrol-1-ilalquilfosfónico, en particular con 1 a 16 átomos de C, ácido pirrol-1-ilalquilfosfónico, en particular con 1 a 16 átomos de C, ácido pirrol-3-ilalquilfosfónico, en particular con 1 a 16 átomos de C, ácido pirrol-3-ilalquilfosfónico, en particular con 1 a 16 átomos de C, 5-alquil-3,4-etilendioxitiofeno, en particular con 1 a 12 átomos de C, 5-(ω-fosfono)alquil-3,4-etilendioxitiofeno y sus derivados, en particular con 1 a 12 átomos de C, que se prepara, se utiliza como base para preparar la sustancia de depósito o se añade a la composición. El número de átomos de C puede ser en cada caso, de manera independiente entre sí, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 o/y 16.

- 50 Entre los eductos sustituidos, se prefiere muy particularmente al menos un compuesto seleccionado de 2-metiltiofenol, 2-metoxitiofenol, 2,5-dimetiltiofenol, 2,5-dimetoxitiofenol, 1-metilpirrol, 1-etilpirrol, ácido pirrol-1-ilalquilfosfónico, en particular con 10 o/y 12 átomos de C, pirrol-1-ilalquilfosfato, en particular con 12 átomos de C, 1-metoxipirrol, 1-etoxipirrol, ácido pirrol-3-ilalquilfosfónico, en particular con 6, 8 o/y 11 átomos de C, 3-metoxipirrol, 3-etoxipirrol, 3,4-dimetilpirrol, 3,4-dimetoxipirrol, 1,3,4-trimetilpirrol, 1,3,4-trimetoxipirrol, 1-fenilpirrol, 3-fenilpirrol, 1-fenil-3-metilpirrol, 1-fenil-3-metoxipirrol, 1-fenil-3,4-dimetilpirrol, 1-fenil-3,4-dimetoxipirrol, 3-metiltiofeno, 3-etiltiofeno, 3-hexiltiofeno, 3-octiltiofeno, 3-metoxitiofeno, 3-etoxitiofeno, 3-hexoxitiofeno, 3-octoxitiofeno, 3,4-dimetiltiofeno, 3,4-dimetoxitiofeno, 5-(ω-fosfono)metil-3,4-dioxitiofeno y sus derivados, que se prepara, se utiliza como base para preparar la sustancia de depósito o se añade a la composición.

Entre estos también se incluyen los eductos que se pueden utilizar para preparar polímeros conductores, que tienen en la molécula al menos un grupo inductor de la adhesión y por lo tanto se denominan "inductores de adhesión" o

"partículas inductoras de adhesión".

En particular, se prepara, se utiliza como base para preparar una sustancia de depósito o se añade a la composición al menos un compuesto seleccionado de etiltiofeno, etilendioxitiofeno, metiltiofeno, 3-etilpirrol, 3-metilpirrol, N-etilpirrol, N-metilpirrol, 3-fenilpirrol y sus derivados. También son particularmente preferidos heterociclopentadieno (HCP), dioxi-3,4-heterociclopentadieno (ADO-HCP), de di- a octoheterociclopentadieno (OHCP) y benzoheterociclopentadieno (BHCP).

Los polímeros conductores de las partículas revestidas según la invención o las partículas que contienen una proporción de polímero conductor pueden ser atacados químicamente por ataque nucleofílico si el valor de pH no es adecuado para ellos. Por tanto, se utilizan ventajosamente eductos con al menos un sustituyente tal como, por ejemplo, alcoxi o/y alquilo, en particular en la posición 3 o/y 4, que forman polímeros conductores que no pueden verse afectados negativamente por ataque o desactivación nucleofílicos, que pueden conducir a un deterioro de la conductividad eléctrica. Estos eductos pueden ser, en particular, eductos a base de compuestos heterocíclicos con al menos una cadena alquílica o/y con al menos un sistema anular. Además, tales eductos también son ventajosos por el hecho de que la reticulabilidad queda con ello ventajosamente restringida, y porque los polímeros conductores formados a partir de los mismos generalmente tienen sistemas de poros con canales de poros particularmente grandes. Se prefieren muy particularmente compuestos cuyos monómeros o/y oligómeros pueden, al menos parcialmente, disolverse o/y polimerizarse en agua. Son especialmente ventajosos los compuestos que se pueden polimerizar, al menos parcialmente o transitoriamente, en agua o mezclas de disolventes que contengan agua.

Del mismo modo, se prefiere añadir a la mezcla para preparar el polímero conductor al menos un educto que sea soluble en agua y que preferiblemente tras su oxidación (= polimerización) ya no sea soluble en agua, o lo siga siendo solo escasamente.

Se utilizan monómeros, entre otras razones, por el hecho de que pueden ser más económicos o bien pueden presentar una mayor solubilidad y coeficientes de difusión más elevados. Se utilizan oligómeros, en particular, si el monómero correspondiente no se polimeriza y si solo se puede polimerizar el oligómero. Los oligómeros pueden ser muchas veces más reactivos que los monómeros.

Opcionalmente, en la mezcla de eductos pueden estar ya presentes, además de los monómeros/oligómeros, eductos en forma de copolímeros o/y copolímeros de bloque, mientras que los copolímeros de injerto normalmente solo se forman por reacción o reacciones químicas ulteriores con al menos otro componente orgánico, por ejemplo, con un grupo carboxilo o/y éster, en particular sobre el esqueleto polimérico del revestimiento.

Preferiblemente se añade al menos un educto que, tras su polimerización para formar el polímero conductor, sea químicamente estable en un amplio intervalo de valores de pH. Preferiblemente, también es estable en el valor de pH elegido el agente oxidante que se utiliza. Se prefiere que este intervalo de valores de pH incluya al menos 1 o 2 unidades, es decir, por ejemplo, valores de pH en el intervalo de 3 a 4,5.

Así, los polímeros conductores, y opcionalmente también las partículas, pueden haber sido preparados en una mezcla de eductos que opcionalmente había contenido:

- opcionalmente al menos un monómero o/y al menos un oligómero con un contenido de educto o eductos en el intervalo de 0,001 a 25% en peso o a 20% en peso,
- al menos un anión anticorrosivo móvil o/y al menos una sal, un éster o/y al menos un ácido como portador de este anión, con un contenido de aniones anticorrosivos móviles en el intervalo de 0,05 a 50% en peso, calculado como anión o aniones,
- opcionalmente al menos un agente oxidante con un contenido de agentes oxidantes en el intervalo de 0,05 a 50% en peso,
- al menos un tipo de partículas inorgánicas o/y orgánicas con un contenido de partículas en el intervalo de 1 a 95% en peso o a 96% en peso,
- en donde todos estos contenidos y opcionalmente otros aditivos, que no se mencionan aquí, pero excluyendo disolventes, arrojan en conjunto 100% en peso, y
- se incluye al menos un disolvente para los eductos, para los aniones o/y para los agentes oxidantes, con contenidos de disolventes en el intervalo de 1 a 5.000% en peso, expresado por encima de 100% en peso,

donde la suma de los sólidos arroja 100% en peso cuando - opcionalmente más tarde - se añade monómero/oligómero o agente oxidante.

Polímeros conductores:

A partir de la adición de un contenido de monómeros o/y oligómeros (eductos) que son adecuados para la formación de polímeros conductores, se forman a causa de la oxidación polímeros al menos parcialmente conductores (=

- productos, sustancias de depósito). Si se añade agente oxidante, a partir de los eductos se pueden formar eductos oxidados, que luego polimerizan y a los que se pueden acoplar otros grupos. Los oligómeros más pequeños, por ejemplo aquellos en los que aproximadamente $n = 8$, no exhiben apenas propiedades, o ninguna en absoluto, de los polímeros conductores. Los polímeros conductores son eléctricamente neutros en estado reducido. Con la oxidación (= polimerización) de los polímeros conductores se forman cationes, que en consecuencia pueden captar aniones. El estado oxidado se puede implantar químicamente con al menos un agente oxidante, electroquímicamente o/y fotoquímicamente. Preferiblemente, no se lleva a cabo una electropolimerización, sino que en gran medida se realiza polimerización únicamente de manera química o/y fotoquímica, en particular sólo química o/y fotoquímicamente. De manera particularmente preferible, se trabaja solo, o principalmente solo, de manera química.
- 5 Una sustancia de depósito puede en principio estar polimerizada química, electroquímica o/y fotoquímicamente. Preferiblemente, se aplica química o/y mecánicamente, en particular sobre las partículas o las superficies metálicas, la al menos una sustancia de depósito o la composición que la contiene. En el caso de una aplicación electroquímica, se deben pasivar previamente las superficies metálicas comparativamente innobles, con el fin de evitar la disolución vigorosa de las sustancias metálicas. Por tanto, en el caso de la aplicación electroquímica, se deben haber añadido o añadir siempre aniones inhibidores de la corrosión a la disolución a partir de la cual se polimeriza al menos un educto, con el fin de formar siempre en primer lugar una capa de pasivación. El polímero conductor formado de esta manera contiene entonces automáticamente aniones inhibidores de la corrosión, aunque las publicaciones que describen aniones inhibidores de la corrosión nunca mencionan claramente una liberación de estos aniones por causa de una caída de potencial.
- 10 A menudo, en la polimerización electroquímica las partículas tienen que tener un potencial zeta negativo. Los revestimientos que se han preparado mediante polimerización electroquímica sobre partículas han demostrado tener una calidad comparativamente más baja. En el caso de la polimerización fotoquímica son a menudo necesarias partículas semiconductoras, que por ejemplo liberan electrones de defecto bajo irradiación UV. También aquí los revestimientos que se han producido por polimerización fotoquímica sobre partículas han resultado tener una calidad comparativamente baja. Además, la corteza de polímero podría dañarse bajo irradiación UV. Los mejores revestimientos, en comparación, se han preparado por ahora mediante polimerización química.
- 15 Los polímeros conductores tienen una estructura similar a una sal, por lo que, en el caso de polímeros conductores cargados de aniones, se les puede calificar de sales.
- 20 Al al menos un polímero, copolímero, copolímero de bloque o/y copolímero de injerto se le denominará en lo sucesivo simplemente "polímero" o "polímero conductor". En el procedimiento según la invención, la al menos una sustancia de depósito es preferiblemente al menos un polímero conductor, en particular al menos un polímero conductor basado en imidazol, naftaleno, fenantreno, pirrol, tiofeno o/y tiofenol, sobre todo basado en pirrol o/y tiofeno. Preferiblemente, se forman polímeros conductores basados en polifenileno, polifurano, poliimidazol, polifenantreno, polipirrol, politiofeno o/y politiofenileno, o bien aquellos que se polimerizan al menos parcialmente o transitoriamente en agua. Entre los polímeros conductores particularmente preferidos se cuentan, por ejemplo los basados en polipirrol (PPy), politiofeno (PTH), poli(para-fenileno) (PPP) o/y poli(para-fenilenvinileno) (PPV). La sustancia de depósito se prepara previamente, o bien por separado, o bien en una mezcla, y se añade después a la composición o/y, en casos raros, se añade como educto a la composición o/y reacciona en la composición o/y en el revestimiento para formar la sustancia de depósito.
- 30 En el procedimiento según la invención se seleccionan preferentemente al menos una sustancia de depósito y al menos un anión que permitan una amplia o completa liberación de los aniones de la sustancia de depósito, con lo que se puede reducir significativamente la velocidad de transporte catiónico de los cationes, en particular desde el electrólito o/y desde el defecto, con lo que a su vez se puede reducir la formación de radicales nocivos en la zona de la interfase metal/revestimiento.
- 35 Preferiblemente, los polímeros conductores preparados o utilizados según la invención son termodinámicamente tan estables en el estado oxidado (= dopado) que no pueden descargarse por sí mismos, incluso en un período relativamente largo, y tampoco sus aniones pueden liberarse sin reducción. Estos sistemas químicos se diferencian así de muchos otros sistemas de depósito que no son polímeros conductores, donde los aniones pueden abandonar prematuramente la sustancia de depósito.
- 40 Se prefiere particularmente preparar o/y añadir a la mezcla al menos un polímero que está seleccionado de compuestos basados en poli(1-alkilpirrol) (P1APy), en particular con 1 a 16 átomos de C, poli(1-alcopirrol) (P1AOPy), en particular con 1 a 16 átomos de C, poli(3-alkilpirrol) (P3APy), en particular con 1 a 16 átomos de C, poli(3-alcopirrol) (P3AOPy), en particular con 1 a 16 átomos de C, poli(1-arylpirrol) (P1ArPy), poli(3-arylpirrol) (P3ArPy), poli(3-alkiltiofeno) (P3ATH), en particular con 1 a 16 átomos de C, poli(3-alcokitiofeno) (P3ATH), en particular con 1 a 16 átomos de C, poli(3-ariltiofeno) (P3ArTH), poli(3-alkilbitiofeno), en particular con 1 a 16 átomos de C, poli(3,3'-dialquilbitiofeno), poli(3,3'-dialcoxibitiofeno), poli(alkiltertiofeno), poli(alcokitertiofeno), poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y poli(benzo[b]tiofeno) (PBTH).
- 55 Se prefiere particularmente producir o/y añadir a la mezcla al menos un polímero que se selecciona de poli(1-metilpirrol) (P1MPy), poli(1-metoxipirrol) (P1MOPy), poli(3-metilpirrol) (P3MPy), poli(3-metoxipirrol) (P3MOPy), poli(1-

fenilpirrol) (P1PhPy), poli(3-fenilpirrol) (P3PhPy), poli(3-metiltiofeno), poli(3-hexiltiofeno), poli(3-metoxitiofeno), poli(3-hexoxitiofeno), poli(3-feniltiofeno), poli(3-metilbitiofeno), poli(3-hexilbitiofeno), poli(3,3'-dimetilbitiofeno), poli(3,3'-dihexilbitiofeno), poli(3,3'-dimetoxibitiofeno), poli(3,3'-dihexoxibitiofeno), poli(3-metiltertiofeno), poli(3-metoxitertiofeno), poli(5-alquil-3,4-etilendioxitiofeno), en particular con 1 a 12 átomos de C, poli(isotianafteno) (PITN), poliheterociclopentadieno (PHCP), dioxi-3,4-heterociclopentadieno (ADO-HCP), de di- a octoheterociclopentadieno (OCHP), poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli(para-fenileno) (PPP o LPPP) sustituido o/y conductor y poli(para-fenilenvinileno) (PPV o LPPV) sustituido o/y conductor.

Entre los polímeros conductores particularmente preferidos se cuentan, entre otros, polipirrol (PPy), poli(N-metilpirrol) (PMPy), poli(3-alquilpirrol) (P3AlPy), poli(3-arilpirrol) (P3ArPy), poli(isotianafteno) (PITN), poli(3-alquiltiofeno) (P3AIT), poli(alquilbitiofeno), poli(alquiltertiofeno), poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT), poli(3-ariltiofeno) (P3ArT), poli(para-fenilenvinileno) (PPV) sustituido o/y conductor, poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), polifenileno (PP), poli(para-fenilenvinileno) (PPV), poliheterociclopentadieno (PHCP), polidioxi-3,4-heterociclopentadieno (PADO), polibenzoheterociclopentadieno (PBHCP), politiofeno (PT), poli(3-alquiltiofeno) (P3AT) con R = alquilo tal como, por ejemplo, metilo, butilo, etc., polipirrol (PPy), poli(isotianafteno) (PITN), poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT), poli(para-fenilenvinileno) sustituido con alcoxi (MEH-PPV), poli(2,5-dialcoxi-para-fenilenvinileno) (MEH-PPV), poli(para-fenileno) (LPPP) conductor, poli(para-sulfuro de fenileno) (PPS) y poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

Entre los polímeros también se pueden seleccionar poli(1,3-dialquilpirrol), poli(3,4-dialquilpirrol), poli(3,4-dialquiltiofeno), poli(1,3,4-trialquilpirrol), poli(3,4-dialcoxitiofeno), poli(1,3,4-trialcoxipirrol), poli(2-ariltiofeno), en cada caso, de manera independiente entre sí, en particular con 1 a 16 átomos de C, o eductos correspondientes. Entre los compuestos de arilo se pueden seleccionar, en particular, compuestos de 1-fenilo, de 3-fenilo, de 1-bifenilo, de 3-bifenilo, de 1-(4-azobenceno) o/y de 3-(4-azobenceno). Preferiblemente, en este caso se preparan o se utilizan compuestos, de manera independiente entre sí, con cadenas de alquilo que tienen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 o/y 16 átomos de C.

En los eductos o/y polímeros pueden seleccionarse como sustituyentes, en cada caso de manera independiente entre sí, preferiblemente H, OH, O, COOH, CH₂OH, OCH₃, C_nH_{2n-1}, en particular con n = de 2 a 12, OC_nH_{2n-1}, en particular con n = de 2 a 12, alquilo, alcoxi, arilo, amina, amino, amida, amonio primario, imina, imida, halógeno, carboxi, carboxilato, mercapto, fosfonato, S, sulfona o/y sulfonato.

También se cuentan entre ellos los polímeros conductores que tienen al menos un grupo inductor de la adhesión en la molécula y, por tanto, se denominan "inductores de adhesión" o "partículas inductoras de adhesión".

Los polímeros conductores que son adecuados para ello son ciertamente conocidos en principio, aunque en la mayoría de los casos no se han descrito como tales para al menos una variante de la protección contra la corrosión; en aquellos casos en los que se ha descrito la protección contra la corrosión de este polímero, la protección contra la corrosión no funciona, sin embargo, en el caso de superficies metálicas más innobles sin una capa de pasivación ya existente. En formas de realización individuales, también se puede formar en la composición al menos una sustancia de depósito, por lo menos parcialmente una matriz, en particular en las proximidades de la interfase metal/revestimiento. Muy pocos polímeros conductores están disponibles comercialmente.

Es ventajoso utilizar un polímero conductor modificado, o bien mediante sustituyentes o/y mediante otra molécula base (monómero/oligómero), o/y un copolímero conductor que contenga al menos dos moléculas de base (monómeros/oligómeros) distintas, con potenciales redox algo diferentes, con el fin de variar de manera significativa de un compuesto a otro compuesto las propiedades redox de la sustancia de depósito. Como alternativa, o adicionalmente, se pueden mezclar entre sí diferentes sustancias de depósito correspondientes. Para ello se puede escoger al menos un compuesto que presente el nivel correcto de potencial redox para el sistema químico, incluida la superficie metálica, o/y se puede preparar una mezcla que contenga diferentes polímeros conductores con diferentes potenciales redox. El potencial redox de la sustancia de depósito es adecuado, en particular, si se sitúa en al menos 75 mV, al menos 100 mV o al menos 150 mV, preferiblemente al menos 200 mV o al menos 250 mV, de forma muy particularmente preferida al menos 300 mV o al menos 350 mV, por encima del potencial de corrosión de la superficie metálica.

Preferiblemente, el tamaño medio de poro del oligómero, polímero, copolímero, copolímero de bloque o/y copolímero de injerto conductor que se forma se incrementa al ajustar una temperatura más alta en la formación del revestimiento o/y durante el secado de la mezcla, en particular una temperatura en el intervalo de 60 a 200°C en una atmósfera inerte, y en particular en el intervalo de 30 a 80°C en aire.

Disolventes de la mezcla de eductos o/y de productos:

En muchas variantes de realización se puede utilizar agua como único disolvente en la mezcla para preparar el polímero conductor. Resulta ventajoso utilizar agua como uno de los disolventes en una mezcla de disolventes, ascendiendo el contenido de agua de la mezcla de disolventes al menos a 5% en peso. Con ello se puede trabajar de manera más simple y más respetuosa con el medio ambiente, y se pueden poner en solución la mayoría de los aniones. Preferiblemente, se utiliza una proporción mayor de agua en la mezcla de disolventes o de hecho se utiliza

solamente agua como disolvente, especialmente porque muchos aniones sólo son solubles en agua, y a menudo no son solubles en disolventes orgánicos o en muchos disolventes orgánicos.

5 Preferiblemente se añade solamente agua, o sustancialmente solo agua, como disolvente, o bien, en el caso de una mezcla de disolventes, como el al menos otro disolvente se añade uno que sea líquido en el intervalo de temperatura de -30 a 200°C, en particular preferiblemente en el intervalo de -10 a 160°C, o de manera particularmente preferible en el intervalo de 1 a 95°C. En este caso, los disolventes pueden opcionalmente actuar sustancialmente de manera selectiva y disolver de manera principal o exclusiva los eductos, o bien de manera principal o exclusiva sólo los aniones y agente oxidante. Además, es ventajoso que los disolventes puedan reaccionar químicamente sólo escasamente o nada en absoluto con el agente oxidante, incluso a temperatura elevada. Los disolventes normalmente no disuelven, o disuelven sólo escasamente, los oligómeros, polímeros, copolímeros o/y copolímeros de injerto de los polímeros conductores formados.

10 Preferiblemente, en una mezcla de disolventes se añade en particular, como el al menos otro disolvente además de agua, al menos un disolvente seleccionado de líquidos más o menos polares, apróticos dipolares y próticos dipolares. En este caso la polaridad, y por tanto la constante dieléctrica, pueden variar dentro de amplios márgenes. Se emplean en particular líquidos débilmente polares tales como cloroformo o/y diclorometano, o bien líquidos apróticos dipolares tales como acetonitrilo o/y carbonato de propileno, para aquellos eductos en los que no se puede trabajar con agua, en particular para compuestos tales como, por ejemplo, a base de tiofenos. Se utilizan generalmente líquidos próticos polares tales como agua o/y alcoholes para los agentes oxidantes y aniones. Los disolventes de menor polaridad tales como, por ejemplo, alcoholes, se utilizan preferiblemente para disolver los eductos, mientras que los disolventes de mayor polaridad tales como, por ejemplo, agua, se utilizan preferiblemente para disolver los agentes oxidantes y sales, así como para diluir los ácidos.

20 Preferiblemente, en una mezcla de disolventes se añade, en calidad de el menos otro disolvente, al menos un disolvente seleccionado de acetonitrilo, cloroformo, diclorometano, etanol, isopropanol, metanol, propanol, carbonato de propileno y agua. A menudo se utilizan mezclas de disolventes de agua con al menos un alcohol, que opcionalmente también pueden contener al menos otro disolvente o/y también al menos otro líquido que, como por ejemplo un aceite, no sea un disolvente.

25 También es particularmente ventajoso el empleo de una mezcla de disolventes a base de agua y al menos un disolvente orgánico porque, por ejemplo, el molibdato es suficientemente soluble a la concentración necesaria prácticamente sólo en agua y porque algunos derivados de pirrol lo son normalmente solo con al menos una pequeña adición de al menos un disolvente orgánico miscible con agua, ascendiendo el contenido del al menos un disolvente orgánico en la mezcla de disolventes, en particular, a al menos 2% en peso, preferiblemente al menos 6% en peso, de manera particularmente preferible al menos 12% en peso, de manera muy particularmente preferible al menos 18% en peso, y en particular incluso al menos 24% en peso.

30 El grado de conversión de los eductos a los polímeros conductores se sitúa frecuentemente en el orden de magnitud de 85 a 99%, la mayoría de las veces en el intervalo de 88 a 96%.

Mezcla de productos:

La mezcla de productos en la que se forma o/y está formado el polímero conductor, contiene las mismas o esencialmente los mismos contenidos de componentes que la mezcla de eductos si se prescinde de las reacciones químicas. Son válidos, por tanto, lo mismos datos de cantidades.

40 A la mezcla de productos se puede añadir también, o haber añadido, al menos un estabilizante que opcionalmente se ha utilizado en la polimerización en emulsión anteriormente aplicada. Preferiblemente, el al menos un estabilizante es también al menos un estabilizante iónico o no iónico, en particular al menos un tensioactivo polimerizable o/y polimerizado que opcionalmente presenta propiedades emulsionantes. De manera particularmente preferible, el estabilizante se selecciona de polímeros solubles en agua basados en poli(alcohol vinílico), poli(alquilviniléteres), poli(sulfonato de estireno), poli(óxido de etileno), poli(sulfonato de alquilo), poli(sulfonato de arilo), tensioactivos aniónicos o/y catiónicos, sales de amonio cuaternario y aminas terciarias. De manera muy particularmente preferible, se seleccionan del grupo de los tensioactivos aniónicos o/y catiónicos, de los sulfatos de alquilo y sulfonatos de alquilo, preferiblemente de sodio, en particular con una longitud de cadena alquímica en el intervalo de 10 a 18 átomos de C. Estos polímeros o tensioactivos solubles en agua son ventajosos para dispersar mejor las partículas.

50 Opcionalmente, la mezcla de productos puede no contener esencialmente ningún estabilizante, o bien contener preferiblemente de 0,01 a 5% en peso de al menos un estabilizante para estabilizar de manera aniónica, catiónica, estérica o/y neutra las partículas en la mezcla de eductos y en la mezcla de productos formada a partir de la misma, de manera particularmente preferible de 0,5 a 4% en peso o de 0,05 a 3% en peso, y de forma muy particularmente preferible de 0,1 a 2% en peso.

Tratamiento de las partículas que contienen polímero conductor:

Preferiblemente, la mezcla de productos con partículas revestidas se seca por decantación, filtración o/y liofilización, en particular mediante secado por centrifugación o centrifugación con filtración, o/y por circulación de gas o/y calor, en particular a temperaturas de hasta 200°C en atmósfera inerte o preferiblemente de hasta 150°C o de hasta 120°C. Esto es normalmente necesario con partículas inorgánicas revestidas. Con ello se seca en gran parte o por completo la mezcla que contiene líquido o líquidos. Si las partículas inorgánicas revestidas han sido separadas en gran medida de líquidos, por ejemplo por decantación, filtración o/y secado, el contenido de disolventes se sitúa a menudo en el intervalo de aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5% en peso, o con frecuencia solo en contenidos de hasta 10% en peso. La "mezcla" seca se denomina en lo sucesivo "polvo conductor". En esta forma, el revestimiento sobre las partículas es estable, duraderamente conductor de la electricidad y además resistente química y también físicamente siempre que no se produzca un ataque nucleofílico, por ejemplo si se utiliza en un sistema de barniz no adecuado, bajo estrés térmico excesivo, como por ejemplo por encima de 300°C, o por descomposición fotoquímica, por ejemplo en la presencia de partículas fotoactivas tales como, por ejemplo, TiO₂ (anatasa) o/y cuando se somete a condiciones de intemperie intensas. El revestimiento formado en este caso es a menudo particularmente adherente o/y se sella en gran parte o por completo.

Preferiblemente, en el secado no se elimina la cantidad total de líquido o líquidos, sino que es ventajoso que, por ejemplo, se mantenga un contenido de líquido en el intervalo de 0,1 a 12% en peso, referido al contenido de, en particular, partículas inorgánicas no revestidas en el lecho de polvo. Esto es ventajoso, porque entonces los poros no pueden hacerse (todavía) más pequeños, como resultado del rehinchamiento del polímero conductor.

En caso necesario, se pueden moler brevemente las partículas inorgánicas revestidas o/y molerse con acción suave con el fin de romper o/y hacer fluidas las denominadas tortas, aglomerados o/y opcionalmente también agregados. Opcionalmente, también se clasifican por tamaño los polvos conductores.

Preferiblemente, en primer lugar se decantan las partículas inorgánicas revestidas, se filtran o/y se secan. A continuación se puede llevar a cabo una extracción de los componentes extraíbles desde el revestimiento conductor, de manera que sustancialmente no se extrae ningún anión integrado y esencialmente ningún agente oxidante necesario para el polímero conductor con fines de estabilización. Con ello, la estructura conductora estable de los polímeros conductores y su estado de conductividad se dejan sustancialmente inalterados. En la extracción se pueden eliminar el exceso de agente oxidante, que podría reaccionar, por ejemplo, con un barniz, aniones no integrados, monómeros y oligómeros sin reaccionar, y otras impurezas, así como otros componentes no esenciales. Se puede llevar a cabo la extracción, en particular, con una solución acuosa ácida, como por ejemplo con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o/y con al menos un disolvente orgánico como, por ejemplo, acetonitrilo, cloroformo o/y metanol. Este paso puede mejorar significativamente la calidad del revestimiento.

Se ha hallado que, tras la preparación de las partículas de núcleo-corteza, a veces se puede añadir ventajosamente un estabilizante, aunque a menudo no es necesario. En algunas variantes de realización, la adición de un estabilizante a una mezcla de productos ya estable es incluso desventajosa. Por otra parte, mediante la adición de un estabilizante se puede estabilizar una mezcla de productos inestable, por ejemplo si las concentraciones, en particular de polímero conductor, se han elegido demasiado altas.

Partículas que contienen polímero conductor:

En principio, muchos detalles que se refieren específicamente a las partículas que contienen polímero conductor con partículas inorgánicas o/y orgánicas se pueden extrapolar también, en muchos casos, a los otros seis tipos de partículas que contienen polímero conductor.

En el caso de partículas inorgánicas o/y orgánicas que están revestidas con polímero conductor, el polímero conductor está preferiblemente presente esencialmente en el estado eléctricamente conductor, oxidado, estando integrado en el polímero conductor al menos un contenido elevado de aniones anticorrosivos móviles y opcionalmente también un contenido de aniones inductores de la adhesión.

Los contenidos de los componentes en el revestimiento conductor de las partículas pueden variar dentro de amplios límites. La variación depende, en particular, del espesor del revestimiento: se pueden aplicar revestimientos ultradelgados, delgados, gruesos o muy gruesos, que tienen un grosor de capa en el intervalo de 0,1 a 10 nm, de > 10 a 100 nm, de > 100 nm a 1 µm o de > 1 µm a 20 µm. Se pueden seleccionar también componentes de baja o alta densidad. Además, la superficie específica de las partículas inorgánicas también se puede contraer fuertemente, como por ejemplo en el caso de polvos de SiO₂ que se han preparado por hidrólisis a la llama.

Preferiblemente, el contenido de polímeros conductores en el revestimiento conductor de las partículas se sitúa en valores de aproximadamente 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94, 96, 98 o 100% en peso, referido al revestimiento. En particular, el contenido de polímeros conductores en el revestimiento conductor de las partículas se sitúa en el intervalo de 48 a 100% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 61 a 97% en peso y de forma muy particularmente preferible en el intervalo de 69 a 95%

en peso.

- 5 Preferiblemente, el contenido de aniones se sitúa en valores de aproximadamente 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30 o 32% en moles, referido al polímero conductor del revestimiento. Preferiblemente, el contenido de agentes oxidantes se sitúa en valores de 0%, referido al revestimiento, y en la medida de lo posible no por encima de ello. En particular, el contenido de aniones en el revestimiento conductor se sitúa en el intervalo de 8 a 35% en moles, de manera particularmente preferible en el intervalo de 15 a 33% en moles, con frecuencia en el intervalo de 19 a 32% en moles.
- 10 Preferiblemente, el contenido de partículas con respecto al contenido de partículas junto con sus revestimientos e inclusiones a base de polímero conductor, se sitúa en valores de aproximadamente 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94, 96 o 98% en peso. En particular, el contenido de partículas junto con sus revestimientos e inclusiones a base de polímero conductor, en el revestimiento conductor rico en aglutinante se sitúa en el intervalo de 5 a 100% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 55 a 99% en peso, de manera muy particularmente preferible en el intervalo de 75 a 98% en peso, sobre todo en el intervalo de 85 a 97% en peso.
- 15 Preferiblemente, el tamaño medio de poro del polímero conductor que se forma crece al aumentar el hinchamiento del polímero eléctricamente conductor que se forma, mediante la adición de un líquido orgánico fácilmente evaporable como, por ejemplo, cloroformo en el caso de poliotiofeno o como, por ejemplo, alcohol en el caso de polipirrol y muchos derivados de polipirrol.
- 20 A pesar de su reducido espesor, los revestimientos de las partículas son a menudo muy coloreados. En muchos casos, los revestimientos son de color verde pálido a verde oscuro, de azul claro a azul oscuro, de gris claro a gris oscuro, de rojo pálido a rojo oscuro, violeta, pardo o negro. Los polímeros conductores son a menudo hidrófobos, aunque pueden hacerse más hidrófilos o hidrófobos en función del contenido de aniones, estado de oxidación, valor de pH y sustitución de los grupos laterales.
- 25 La conductividad eléctrica del revestimiento sobre partículas que están revestidas con un revestimiento que contiene polímero conductor puede situarse, dependiendo del grado de oxidación, de la naturaleza de los portadores de carga o/y de la movilidad de los portadores de carga, en el intervalo de 10^{-8} a 10^0 S/cm, preferiblemente en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-1} S/cm, y de manera particularmente preferible en el intervalo de 10^{-5} a 10^{-2} S/cm.
- 30 El grado de dopaje se puede determinar por análisis elemental o mediante espectroscopía XPS (espectroscopía de rayos X). Se sitúa normalmente en el intervalo de 5 a 33%, lográndose en la práctica solo en parte un grado de dopaje mayor que 28%. Con frecuencia se logran grados de dopaje en el intervalo de 20% a 33%.
- 35 La calidad del revestimiento conductor puede incrementarse, en principio, mediante el ajuste del máximo grado posible de dopaje de los polímeros conductores con los aniones anticorrosivos móviles, lo que conduce a un elevado efecto de depósito y a menudo también a una conductividad eléctrica suficiente del revestimiento que se forma. En muchas aplicaciones es satisfactoria una conductividad eléctrica suficiente, ya que una conductividad eléctrica demasiado elevada conduce opcionalmente a que se degrade rápidamente el gradiente de potencial y en ciertas circunstancias a que la fuerza impulsora para la migración de aniones disminuya rápidamente o finalice (efecto de cortocircuito) antes de que los aniones puedan ejercer su acción anticorrosiva.
- 40 Preferiblemente, el revestimiento que contiene polímero conductor sobre las partículas no debe contener ningún agente oxidante o casi ningún agente oxidante, ya que esto puede ser perjudicial para la acción anticorrosiva del revestimiento orgánico que contiene partículas revestidas. Por ello se recomienda eliminar, por ejemplo mediante diálisis, extracción o/y filtración, el agente oxidante en exceso o/y otras sustancias opcionalmente interferentes, de la mezcla de productos o de las partículas que contienen polímero conductor, almacenadas en estado seco o húmedo o en forma de dispersión.
- 45 El grosor de capa de la capa de polímero conductor sobre las partículas puede variar dentro de amplios márgenes. Preferiblemente, los espesores de capa están en el intervalo de 1 a 200 nm, de manera particularmente preferible en el intervalo de 2 a 100 nm, sobre todo en el intervalo de 3 a 80 nm. Estas capas son, dependiendo de las circunstancias, más delgadas en el caso de partículas orgánicas que en el caso de partículas inorgánicas. Aunque son concebibles y posibles, en principio, capas más gruesas, podrían llegar, sin embargo, a su límite cuando ya no se pudieran dispersar las partículas revestidas.
- 50 Preparación y adición de las denominadas "partículas inductoras de la adhesión" a base de polímero conductor:
- 55 A la mezcla rica en aglutinante se le puede añadir también al menos un denominado "inductor de la adhesión" basado en polímero conductor, que se puede preparar en particular mediante polimerización en emulsión. Se trata de al menos una sustancia de depósito con, en cada caso, al menos un sustituyente por molécula, que mejora la adhesión a la superficie metálica. En particular, de esta manera se puede mejorar la adhesión en la interfase entre metal y matriz de aglutinante, e incrementarse el efecto anticorrosivo. Puesto que el "inductor de la adhesión" también contiene siempre al menos un anión anticorrosivo móvil, en el caso de un gradiente de potencial como resultado de un daño en el revestimiento, es posible una rápida migración corta de tales aniones a la zona dañada,

ya que, después de la aplicación del revestimiento rico en aglutinante y que contiene todavía agua, sobre la superficie metálica, los "inductores de la adhesión" preferentemente se difunden, de manera específica, a la interfase entre metal y matriz de aglutinante, y por tanto son adsorbidos particularmente cerca de la interfase (depósito cercano a la interfase). Por tanto, los "inductores de la adhesión" se pueden acumular en mayor medida cerca de la interfase, mientras que las partículas revestidas de manera conductora quedan en su mayor parte distribuidas más o menos uniformemente en el grosor de capa del revestimiento.

El al menos un "inductor de la adhesión" se puede preparar en la copolimerización dirigida de monómero o monómeros/oligómero u oligómeros con los elementos sintéticos de monómero/oligómero sustituidos con grupos de adhesión, que están constituidos a partir de los mismos monómero o monómeros/oligómero u oligómeros. Los monómero o monómeros/oligómero u oligómeros se pueden seleccionar de los basados en benceno, furano, imidazol, naftaleno, fenantreno, fenol, pirrol, tiofeno o/y tiofenol. Los sustituyentes pueden seleccionarse de ácidos alcanoicos, por ejemplo ácidos carboxílicos, de ácidos fosfónicos, ácidos fosfóricos, ácidos sulfónicos y sus sales con al menos una cadena alquílica no ramificada que contiene, de manera independiente entre sí, en cada caso al menos 6-20 átomos de C, en donde opcionalmente también se puede formar al menos una cadena doble. Son particularmente preferidos los monómeros sustituidos o/y oligómeros sustituidos basados en benceno, biperrol, furano, imidazol, naftaleno, fenantreno, fenol, pirrol, tiofeno o/y tiofenol con al menos una sustitución, de manera independiente entre sí, con al menos un ácido fosfónico.

El "inductor de la adhesión" se puede preparar por separado del procedimiento para la preparación y revestimiento de partículas, mediante polimerización en emulsión en una mezcla, opcionalmente libre de partículas, que generalmente contiene una mezcla de agua y alcohol, preferiblemente al menos una con al menos un anión anticorrosivo móvil con efecto de agente oxidante, al menos parcialmente, en lugar del agente oxidante separado, al menos un anión anticorrosivo móvil, al menos un monómero/oligómero y al menos un monómero/oligómero sustituido con grupos de adhesión, que está constituido a partir de los mismos monómero o monómeros/oligómero u oligómeros. La polimerización en emulsión tiene lugar preferiblemente a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente superior, o bien a un valor de pH preferiblemente en el intervalo de 2 a 4. Se forman así partículas de forma esencialmente esféricas, cuyo tamaño generalmente se puede ajustar y que consisten en gran parte o en su totalidad de polímero conductor dopado. Estas partículas son normalmente fácilmente dispersables. Las dispersiones preparadas con estas partículas son por regla general estables, de modo que no se necesita agitarlas y tampoco hay que redispersar las partículas.

Estas "partículas de inductor de la adhesión" se pueden incorporar en la matriz que contiene aglutinante, de manera adicional o alternativa a las partículas inorgánicas o/y orgánicas revestidas. La cantidad añadida de las "partículas de inductor de la adhesión" puede hacerse variar dentro de amplios límites y, por ejemplo, se pueden añadir a la composición rica en aglutinante, preferiblemente, en cantidades de 0,01 a 20% en peso referido al contenido de sólidos, de manera particularmente preferible en cantidades de 0,1 a 10% en peso, de forma muy especialmente preferente en cantidades de 1 a 5% en peso.

Preparación de un revestimiento rico en aglutinante con partículas revestidas de manera conductora y propiedades de este revestimiento:

Preferiblemente, la composición según la invención que contiene un sistema de aglutinante contiene, en lo esencial, un sistema rico en aglutinante (= sistema de aglutinante) basado en polímero orgánico, opcionalmente además de las partículas que contienen polímero conductor y además de agua o/y al menos otro disolvente.

La composición química del sistema de aglutinante que se utiliza para preparar la composición rica en aglutinante se puede variar dentro de amplios límites. Los aglutinantes utilizables pueden tener, en principio, una composición muy diversa. Además, la idoneidad del sistema de aglutinante para el uso especial del revestimiento según la invención también puede ser muy diversa, de forma que, en particular, son posibles imprimaciones, barnices, composiciones orgánicas similares a barnices, y mezclas adhesivas. Los sistemas aglutinantes pueden ser, en principio, sistemas reticulables o no reticulables. En este caso se pueden utilizar, individualmente o en combinación o/y repetidamente, los más diversos tipos de reticulación, aunque también se puede trabajar sin reticulación.

Los revestimientos obtenidos de este modo presentan también un sistema de aglutinante que es correspondientemente similar al sistema de aglutinante de la composición de partida, aunque a menudo tiene, en comparación con la composición de partida, una composición más fuertemente reticulada. Tras la aplicación a la superficie metálica, los revestimientos orgánicos pueden prepararse de manera homogénea mediante formación de película o/y curado químico, curado químico o/y químico-térmico o/y polimerizarse mediante reticulación radicalica.

En muchas variantes de realización se elige como sistema de aglutinante uno que está, o llega a estar, estabilizado aniónicamente o catiónicamente, o bien está, o llega a estar, estabilizado con, en cada caso, al menos un emulsionante o/y coloide protector, y que opcionalmente también puede formar película. Se prefiere particularmente elegir como sistema de aglutinante uno en el cual el al menos un polímero orgánico que está contenido en la composición forma película durante el secado de la composición. En algunas variantes de realización se elige como sistema de aglutinante uno que pueda, o llegue a, reticularse química, quimicotérmica o/y radicalicamente, a través de al menos un reticulante térmico o/y a través de al menos un fotoiniciador.

Para algunas aplicaciones, puede ser importante que los polímeros conductores que se forman sean compatibles con los componentes de, por ejemplo, un sistema rico en aglutinante (= sistema de aglutinante), tal como, por ejemplo, un sistema de barniz, y no se vean afectados adversamente, por ejemplo, por el valor de pH del sistema de aglutinante cuando se incorporan las partículas a un sistema de aglutinante. En algunas variantes de realización puede ser ventajoso elegir las condiciones químicas de un sistema tampón, que puede ayudar a prevenir una sobreoxidación del polímero conductor.

Los sistemas aglutinantes estabilizados catiónicamente tienen con frecuencia un valor de pH en el intervalo de 1 a 7, a menudo en el intervalo de 2 a 6 y en muchos casos en el intervalo de 3,5 a 4,5. Los sistemas aglutinantes estabilizados aniónicamente tienen con frecuencia un valor de pH en el intervalo de 6 a 11, a menudo en el intervalo de 7 a 11 y en muchos casos en el intervalo de 7,5 a 8,5. Además, hay un número de sistemas aglutinantes que están estabilizados estéricamente (no iónicamente) y en consecuencia a menudo se pueden utilizar tanto en el intervalo ácido como en el alcalino, en muchos casos en el intervalo de valores de pH de 1 a 11, aunque a menudo también contener al menos un emulsionante o/y al menos un coloide protector.

En algunas variantes de realización parece ventajoso emplear un sistema de aglutinante estabilizado aniónicamente que no esté completamente neutralizado, por ejemplo, por una adición insuficiente de agentes neutralizantes. De esta manera se puede reducir o evitar, en muchos casos, un fuerte hinchamiento de los polímeros orgánicos y un mayor aumento de la viscosidad de la composición. De esta manera también se puede lograr a menudo una distribución mejor y más fina de los componentes en el revestimiento resultante. Además, en algunos casos también es posible utilizar así la composición según la invención en concentraciones más elevadas que en el caso de otros tipos de formación de película.

Preferiblemente, el sistema de aglutinante se compone principalmente, de manera sustancial o por completo, de agentes aglutinantes que son resinas sintéticas. Junto a las resinas sintéticas, el sistema de aglutinante también puede contener opcionalmente cantidades menores de monómeros, plastificantes como, por ejemplo, los basados en ácido adípico, citrato o ftalato, agentes de curado químico o quimicotérmico o/y fotoiniciadores. El contenido de agentes aglutinantes (= sistema de aglutinante), que en particular se componen, de manera predominante o en su totalidad, de resinas sintéticas, incluidos monómeros, agentes de curado químico o quimicotérmico, fotoiniciadores o/y plastificantes, que no se derivan de las partículas orgánicas revestidas o que no pertenecen a las mismas, opcionalmente también añadidos al revestimiento rico en aglutinante se sitúa preferiblemente en el intervalo de 40 a 99% en peso o de 50 a 98% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 55 a 92% en peso, de manera muy particularmente preferible en el intervalo de 60 a 90% en peso. La expresión "resinas sintéticas" incluye en este caso monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros, copolímeros de bloque, copolímeros de injerto y sus mezclas, añadiéndose monómeros, por regla general, solamente a los sistemas aglutinantes que se reticulan química o quimicotérmica o/y radicalmente. En muchos casos, a la composición que contiene un sistema de aglutinante esencialmente solo se añaden como aglutinante oligómeros orgánicos, polímeros orgánicos o/y copolímeros orgánicos.

El sistema de aglutinante contiene preferiblemente al menos una resina sintética, tal como al menos un oligómero orgánico, al menos un polímero orgánico, al menos un copolímero orgánico o/y sus mezclas, en particular al menos una resina sintética a base de acrilato, etileno, ionómero, poliéster, poliuretano, poliéster de silicona, epóxido, fenol, estireno, melamina-formaldehído, urea-formaldehído o/y vinilo. Preferiblemente, el sistema de aglutinante puede ser esencialmente una mezcla de resina sintética a base de al menos un polímero o/y al menos un copolímero, que en cada caso contiene, de manera independiente entre sí, un contenido de resinas sintéticas a base de acrilato, epóxido, etileno, urea-formaldehído, ionómero, fenol, poliéster, poliuretano, estireno, estireno/butadieno o/y vinilo. En este caso, entre otras cosas también se puede tratar, en cada caso, de al menos una resina sintética catiónica, aniónica o/y estéricamente estabilizada, o una dispersión o/y incluso disolución o emulsión de la misma. En el contexto de la presente solicitud, el término "acrilato" incluye ésteres de ácido acrílico, poli(ácido acrílico), ésteres de ácido metacrílico, metacrilato y sus derivados adicionales. Opcionalmente, algunos o todos los aglutinantes pueden contener también al menos un grupo sililo o/y, si se añade silano/siloxano/polisiloxano a la composición, también pueden estar siliados.

Preferiblemente, el sistema de aglutinante puede contener en cada caso al menos un componente basado en

copolímero de acrilato-poliéster-poliuretano,

copolímero de acrilato-poliéster-poliuretano-estireno,

ésteres de ácido acrílico,

ésteres de ácido acrílico-ésteres de ácido metacrílico, opcionalmente con ácidos libres o/y acrilonitrilo,

mezcla de etileno-acrilato,

copolímero de etileno-acrilato,

copolímero de etileno-acrilato-poliéster,

- copolímero de etileno-acrilo-poliuretano,
- copolímero de etileno-acrilo-poliéster-poliuretano,
- copolímero de etileno-acrilo-poliéster-poliuretano-estireno,
- copolímero de etileno-acrilo-estireno,
- 5 resinas de poliéster con grupos carboxilo libres combinadas con resinas de melamina-formaldehído,
- una mezcla de resina sintética o/y copolímero basado en acrilato y estireno,
- una mezcla de resina sintética o/y copolímero basado en estireno-butadieno,
- una mezcla de resina sintética o/y copolímero de acrilato y epóxido, basado en un poliéster que contiene grupos carboxilo, modificado con acrilo, junto con melamina-formaldehído y copolímero de etileno-acrilo,
- 10 policarbonato-poliuretano,
- poliéster-poliuretano,
- estireno,
- estireno-acetato de vinilo,
- acetato de vinilo,
- 15 éster vinílico o/y
- éter vinílico.

Sin embargo, el sistema de aglutinante puede contener también preferiblemente como resina o resinas sintéticas un contenido de polímero orgánico, copolímero orgánico o/y sus mezclas a base de carbodiimina, polietilenimina, poli(alcohol vinílico), polivinilfenol, polivinilpirrolidona o/y poli(ácido aspártico), en particular también sus copolímeros con un compuesto vinílico que contiene fósforo.

También es muy particularmente preferido un contenido de resina sintética a base de acrilato, metacrilato, ionómero o/y etileno-ácido acrílico, en particular con un punto de fusión en el intervalo de 60 a 95°C o con un punto de fusión en el intervalo de 20 a 160°C, sobre todo en el intervalo de 60 a 120°C.

Preferiblemente, al menos 30% en peso del sistema de aglutinante añadido puede consistir en resinas sintéticas termoplásticas que pueden formar película, de manera particularmente preferible al menos 50% en peso, de manera muy particularmente preferible al menos 70% en peso, sobre todo al menos 90% en peso o al menos 95% en peso. Además, la composición puede contener también contenidos, dependiendo de las circunstancias contenidos residuales, de en cada caso al menos un monómero, oligómero, emulsionante, otros tipos de aditivos, en particular para estabilizar la dispersión del sistema de aglutinante o/y de las partículas que contienen polímero conductor, endurecedores, fotoiniciadores o/y sustancias catiónicamente polimerizables. El contenido de monómero, oligómero, emulsionante y otros aditivos para dispersiones - excluidos agentes auxiliares de formación de película - asciende en la mayoría de los casos a menos de 8% en peso o menos de 5% en peso, con frecuencia menos de 2% en peso, opcionalmente menos de 1% en peso. La composición de endurecedores y, en consecuencia, en este caso, opcionalmente también de sustancias reticulables añadidas, así como las correspondientes medidas para ello, son en principio conocidas.

Preferiblemente, los pesos moleculares de las resinas sintéticas añadidas pueden situarse en el intervalo de al menos 1.000 unidades, de manera particularmente preferible de al menos 5.000 unidades y de manera muy particularmente preferible de 20.000 a 200.000 unidades. Preferiblemente, los componentes termoplásticos individuales del sistema de aglutinante que se agregan a la composición o están contenidos en la misma tienen pesos moleculares en el intervalo de 20.000 a 200.000 unidades, en particular en el intervalo de 50.000 a 150.000 unidades.

Preferiblemente, el sistema de aglutinante puede componerse en al menos 40% en peso de polímeros de alto peso molecular, de manera particularmente preferiblemente al menos 55% en peso, de manera muy particularmente preferible al menos 70% en peso, sobre todo al menos 85% en peso, en particular al menos 95% en peso, referido al contenido de sólidos. En particular, si al menos 85% en peso del sistema de aglutinante se compone de polímeros de alto peso molecular, a menudo no es necesario añadir endurecedores tales como isocianatos, o fotoiniciadores tales como benzofenonas para la reticulación química, quimicotérmica o radicalica, ni resinas sintéticas correspondientemente reticulables, para que el revestimiento según la invención consiga buenas propiedades. En este caso a menudo se logra constituir, mediante la formación de película, una película cerrada, resistente y de alta calidad sin tener que realizar una reticulación.

El sistema de aglutinante contiene preferiblemente al menos una proporción de al menos un polímero o/y al menos un copolímero con un índice de ácido en el intervalo de 2 a 200, a menudo en el intervalo de 3 a 120 y en algunos casos en el intervalo de 4 a 60.

5 El sistema de aglutinante contiene preferiblemente al menos una proporción de al menos un polímero o/y al menos un copolímero con una temperatura mínima de formación de película (MFT, por sus siglas en inglés) en el intervalo de -10° a +99°C, de manera particularmente preferible en el intervalo de 0° a 90°C, en particular por encima de 5°C; es muy particularmente ventajoso que el agente formador de película orgánico contenga al menos dos polímeros o/y copolímeros, en particular termoplásticos, por lo menos en el estadio inicial - y así los componentes termoplásticos pueden perder o disminuir al menos en parte sus propiedades termoplásticas en el tratamiento y reacción posteriores - que, en tanto se pueda indicar una temperatura mínima de formación de película, tengan una temperatura mínima de formación de película en el intervalo de 5 a 95°C, en particular de al menos 10°C, teniendo al menos uno de estos polímeros o/y copolímeros, en comparación con al menos un segundo de estos polímeros o/y copolímeros, A) una temperatura mínima de formación de película que difiere en al menos 20°C de la del otro componente, B) una temperatura de transición vítrea que difiere en al menos 20°C de la del otro componente, o/y C) un punto de fusión que difiere en al menos 20°C del punto de fusión del otro componente. Preferiblemente, uno de estos al menos dos componentes tiene una temperatura de formación de película en el intervalo de 10 a 40°C, y el otro tiene una temperatura de formación de película en el intervalo de 45 a 85°C. La adición de alcoholes de cadena larga y sus derivados como agentes formadores de película puede ayudar a reducir temporalmente la temperatura mínima de formación de película y, opcionalmente, también en cierta medida a igualar entre sí las temperaturas. 10 Tras la aplicación de la composición sobre la superficie metálica, y especialmente durante el secado, los agentes auxiliares para la formación de película pueden escapar y dejar así un revestimiento que tiene una temperatura de formación de película mayor de lo que era inicialmente durante el secado. Preferiblemente, la temperatura de formación de película de los agentes formadores de película orgánicos, desde la adición del agente o los agentes auxiliares para formación de película hasta el secado, se sitúa en el intervalo de 0 a 40°C, a menudo en el intervalo de 5 a 25°C. Sólo si se supera la temperatura de formación de película durante el secado y la formación de película se originan películas homogéneas. Así, estos revestimientos secos no son demasiado blandos ni demasiado pegajosos, ya que la temperatura mínima de formación de película de las resinas sintéticas presentes con posterioridad es de nuevo similarmente tan alta como al principio, sin la adición de sustancias auxiliares de formación de película. A menudo, las temperaturas de transición vítrea y los puntos de fusión de estos aglutinantes se sitúan aproximadamente en el intervalo de la temperatura de formación de película, es decir, sobre todo en el intervalo de 0 a 110°C. 15 20 25 30

En otra forma de realización preferida se puede emplear una mezcla de aglutinantes orgánicos, en la que al menos una parte de los agentes aglutinantes tienen una temperatura de transición vítrea T_g que es sustancialmente igual o/y similar. Se prefiere particularmente en este caso que al menos una parte de los agentes aglutinantes tenga una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 10 a 70°C, de manera muy particularmente preferible en el intervalo de 15 a 65°C y especialmente en el intervalo de 20 a 60°C. Por tanto, el sistema de aglutinante contiene preferiblemente al menos una proporción de al menos un polímero o/y al menos un copolímero con una temperatura mínima de formación de película (MFT) en el intervalo de -10 a + 99°C, de manera particularmente preferible en el intervalo de 0° a 90°C, especialmente por encima de 5°C o por encima de 10°C. En este caso se prefiere particularmente que al menos dos componentes, por no decir todos, del sistema de aglutinante tengan una temperatura mínima de formación de película en uno de estos intervalos de temperatura, en tanto se pueda indicar una temperatura mínima de formación de película. 35 40

Resulta particularmente ventajoso que el sistema de aglutinante forme película durante el secado. Se prefiere particularmente añadir a la composición agentes aglutinantes que en al menos 80% en peso, en particular en al menos 90% en peso, presenten propiedades termoplásticas. 45

Los contenidos de sistema de aglutinante o/y resinas sintéticas, referidos al contenido de sólidos de la composición que contiene un sistema de aglutinante, se sitúan frecuentemente en el intervalo de 10 a 95% en peso o de 20 a 92% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 30 a 90% en peso, en particular aproximadamente en 35, 40, 45, 50, 55, 60, 63, 66, 69, 72, 75, 78, 81, 84 o 87% en peso.

50 Pueden estar contenidos en la composición, además, en particular contenidos de aditivos tales como, por ejemplo, biocidas, quelatos, antiespumantes, agentes auxiliares para formación de película tales como, por ejemplo, alcoholes de cadena larga, emulsionantes, lubricantes, inductores de la adhesión, por ejemplo a base de silanos o polisiloxanos, formadores de complejo, inhibidores inorgánicos o/y orgánicos de la corrosión, agentes humectantes tales como, por ejemplo, tensioactivos, pigmentos tales como, por ejemplo, pigmentos anticorrosivos, captadores de ácido, coloides protectores, compuestos de metal pesado en calidad de agentes reticulantes básicos, silanos/siloxanos/polisiloxanos, por ejemplo para sililar los compuestos orgánicos, estabilizantes, por ejemplo para las resinas sintéticas, para los componentes del sistema de aglutinante o/y para las partículas que contienen polímero conductor, o/y ceras tales como, por ejemplo, ceras de polietileno, compuestos basados en Al, Ce, La, Mn, Se, Mo, Ti, W, Y, Zn y Zr - preferiblemente los que tienen propiedades anticorrosivas, plastificantes, así como disolventes y productos de reacción correspondientes. En particular, se añade a la composición según la invención, al menos un aditivo seleccionado del grupo consistente en biocidas, quelatos, emulsionantes, antiespumantes, agentes auxiliares de formación de película, lubricantes, inductores de la adhesión, formadores de complejo, 55 60

- 5 inhibidores inorgánicos o/y orgánicos de la corrosión, agentes humectantes, pigmentos, captadores de ácido, coloides protectores, silanos/siloxanos/polisiloxanos, estabilizantes, tensioactivos, agentes reticulantes, plastificantes, compuestos de aluminio, compuestos de cerio, compuestos de lantano, compuestos de manganeso, compuestos de tierra rara, compuestos de molibdeno, compuestos de titanio, compuestos de wolframio, compuestos de itrio, compuestos de zinc y compuestos de circonio. La suma de todos los aditivos añadidos a la composición, con exclusión de los agentes auxiliares para formación de película, asciende a menudo esencialmente a 0% en peso o de 0,05 a 10% en peso, con frecuencia de 0,1 a 6% en peso, a veces de 0,15 a 4% en peso, algunas veces de 0,2 a 2% en peso.
- 10 Si fuera necesario, el coloide protector puede ser en este caso un poli(alcohol vinílico), el captador de ácido puede ser amoníaco o un acetato, y el agente formador de complejo puede ser amoníaco, ácido cítrico, EDTA o ácido láctico; el estabilizante se puede seleccionar entre polímeros solubles en agua a base de poli(alcohol vinílico, poli(vinilalquiléter), poli(sulfonato de estireno), poli(óxido de etileno), poli(sulfonato de alquilo), poli(sulfonato de arilo), tensioactivos aniónicos o/y catiónicos, sales de amonio cuaternario y aminas terciarias.
- 15 Preferiblemente, se añaden a la composición partículas que contienen polímero conductor, en particular en una mezcla de partículas o también por separado, en donde se utilizan al menos dos tipos de partículas que tienen distribuciones de tamaños de partícula claramente distintas o/y en donde se emplean al menos dos tipos de partículas fabricados de manera distinta. Los tipos de partículas pueden ser partículas claramente distintas de solamente uno de los seis tipos de tales partículas, o bien se pueden elegir de al menos dos de los tipos 1.) a 6.).
- 20 Antes de la adición de las partículas que contienen polímero conductor, en particular las partículas inorgánicas revestidas, en algunas realizaciones se deben redispersar estas mediante movimiento, por ejemplo agitación prolongada o/y cizalladura como, por ejemplo en la molienda, antes añadirlas a un líquido o una composición, con el fin de distribuirlas homogéneamente o de mantenerlas homogéneamente distribuidas. En este caso, se deben humectar con el líquido estas y opcionalmente también otras partículas, y si es necesario también convertirlas sustancialmente en sus partículas individuales (partículas primarias) y distribuirlas homogéneamente.
- 25 Polímeros conductores: En la composición rica en aglutinante según la invención, la concentración de las partículas que contienen polímero conductor puede hacerse variar dentro de amplios márgenes, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 40% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 0,5 a 30% en peso, en particular en el intervalo de 1 a 20%, de 2 a 15% o de 3 a 10% en peso.
- 30 Sin embargo, en algunas variantes de realización el contenido de polímeros conductores en el revestimiento para la protección de superficies metálicas se sitúa en valores de, por ejemplo, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 7 o 8% en peso. En particular, el contenido de polímeros conductores en este revestimiento conductor se sitúa con frecuencia en el intervalo de 0,3 a 10% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 0,6 a 8% en peso, de manera muy particularmente preferible en el intervalo 0,9 a 6% en peso, sobre todo en el intervalo de 1,2 a 4% en peso.
- 35 Preferiblemente, el contenido de partículas que contienen polímero conductor, excluyendo el contenido de polímero conductor o/e incluyendo el contenido de polímero conductor en el revestimiento rico en aglutinante, se sitúa en valores de, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36 o 38% en peso. En particular, el contenido de partículas, incluyendo sus contenidos de polímero conductor o sólo de los núcleos de partículas en el revestimiento de la superficie metálica, se sitúa en el intervalo de 0,8 a 40% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 1,4 a 33% en peso, de manera muy particularmente preferible en el intervalo de 2 a 25% en peso, sobre todo en el intervalo de 2,5 a 18% en peso.
- 40 En muchas variantes de realización, las partículas que contienen polímero conductor se pueden mezclar de manera simple en la composición. Preferiblemente, se cuida de asegurar que en la dispersión formada no se produzcan ninguna o prácticamente ninguna aglomeración y coagulación. Esto puede ocurrir, en particular, con elevadas concentraciones y con componentes iónicos más fuertes.
- 45 A menudo hay que adaptar los sistemas químicos en correspondencia al valor de pH. En el caso de sistemas de aglutinante ácidos, en algunos casos se emplean más bien polímeros conductores basados en polipirrol, mientras que en el caso de sistemas alcalinos en algunos casos se emplean más bien los basados en poliofenol.
- 50 Si la o las sustancias de depósito no son compatibles con agentes aglutinantes, en particular a un valor de pH que es demasiado alto para la o las sustancias de depósito, esto puede resultar en una desactivación ("sobreoxidación") de la o las sustancias de depósito. En la desactivación, el polímero conductor pierde, por ejemplo, su conductividad eléctrica, con el resultado de que los aniones integrados ya no pueden ser liberados. Por tanto, se debe cuidar de ajustar un valor de pH que sea tolerable para todos los componentes del revestimiento, y seleccionar los componentes de la composición en consecuencia.
- 55 El umbral de percolación es el valor límite a partir del cual se establece una vía conductora de la electricidad. El establecimiento de una vía de conducción puede ocasionar la puesta en contacto comunicativo de un gran número de partículas conductoras o/y revestidas de manera conductora. En particular, en el caso de una envoltura de polímero conductor comparativamente delgada sobre las partículas, pero también de forma más general, puede ser

necesaria o provechosa una proporción en volumen del volumen del revestimiento resultante o respectivamente una proporción en peso de los sólidos de la composición o del revestimiento, en cada caso preferiblemente en el intervalo de 10 a 90% o de 15 a 85%, con el fin de establecer o disponer un número suficiente de vías de conducción. Se prefiere particularmente un valor de porcentaje en el intervalo de 20 a 78% o de 25 a 70%, de manera muy preferida en el intervalo de 30 a 60%. Sin embargo, estos intervalos particularmente preferidos también pueden desplazarse de manera significativa si se utilizan partículas sustancialmente más pequeñas o más grandes.

Se prefiere particularmente el empleo de partículas que contienen polímero conductor, con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 50 a 1.500 nm, de manera muy particularmente preferible en el intervalo de 100 a 1.000 nm. Gracias al uso de polímeros conductores como material de envoltura sobre las partículas se puede conseguir una distribución mejor y más uniforme del polímero conductor en la composición y en el revestimiento. El tipo de distribución se puede controlar, en particular, mediante la distribución de tamaños de partícula y la distribución de espesores de las envolturas. Por regla general no se utiliza un tratamiento electroquímico, por ejemplo una pasivación previa con oxalato. Preferiblemente, la al menos una capa que debe o puede servir para el pretratamiento o pasivación de la superficie metálica no se pasiva con los mismos aniones que también se introducen en el polímero conductor.

De manera particularmente preferible, los polímeros conductores contienen aniones anticorrosivos móviles, que para una superficie metálica a proteger que se reviste con un revestimiento orgánico en el que se presentan distribuidas, por ejemplo en forma de polvo, partículas que contienen polímero conductor, permiten además, sobre dicha superficie metálica, un efecto inhibitor de la exfoliación o/e inductor de la adhesión.

Al introducir partículas que contienen polímero conductor, aparece como particularmente interesante el utilizar las ventajas de la formación de película de partículas orgánicas, puesto que así se producen durante el secado, a menudo, películas más homogéneas y prácticamente o completamente compactadas y, por consiguiente, a menudo películas mejor selladas que sin formación de película. Se prefiere particularmente utilizar en este revestimiento rico en aglutinante partículas orgánicas revestidas de manera conductora de forma que también los núcleos de las partículas revestidas orgánicas formen, al menos en parte, película. Para optimizar la formación de película se debe cuidar que en la medida de lo posible muchos o todos los componentes poliméricos orgánicos del revestimiento rico en aglutinante, incluidos los núcleos orgánicos, tengan una temperatura de transición vítrea T_g o/y temperatura mínima de formación de película (MFT) similar o mutuamente adaptada o bien deliberadamente escalonada, con el fin de permitir una formación de película lo más completa y homogénea posible. Si la temperatura de transición vítrea T_g o/y la temperatura mínima de formación de película (MFT) de los diversos componentes orgánicos que pueden formar película no están en este caso suficientemente cercanas entre sí o/y deben reducirse aún más, entonces preferiblemente se añade al menos un agente auxiliar para formación de película tal como, por ejemplo, un alcohol de cadena larga o/y sus derivados, en particular los alcoholes o/y sus derivados con 4 a 20 átomos de C, por ejemplo un butanodiol, un éter de etilenglicol tal como monobutiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monometiléter de etilenglicol, propiléter de etilenglicol, hexiléter de etilenglicol, metiléter de dietilenglicol, etiléter de dietilenglicol, butiléter de dietilenglicol, hexiléter de dietilenglicol o un éter de polipropilenglicol, tal como monometiléter de propilenglicol, monometiléter de dipropilenglicol, monometiléter de tripropilenglicol, monobutiléter de propilenglicol, monobutiléter de dipropilenglicol, monobutiléter de tripropilenglicol, monopropiléter de propilenglicol, monopropiléter de dipropilenglicol, monopropiléter de tripropilenglicol, feniléter de propilenglicol, diisobutirato de trimetilpentanodiol o/y un politetrahidrofurano.

Con la adición de al menos un agente auxiliar para formación de película se puede reducir la temperatura mínima de formación de película (MFT). Es posible así una reducción temporal de estas propiedades, en particular por un corto período de tiempo durante el secado. Ello es necesario para una formación óptima de película durante la formación de película. Finalmente, las sustancias auxiliares formadoras de película pueden evaporarse, en particular durante el secado de la película húmeda o bien de la película seca originada de la misma. Después de ello, la superficie del revestimiento ya no es pegajosa, lo que de otro modo ocurriría de manera duradera en el caso de revestimientos con baja temperatura de transición vítrea T_g y temperatura mínima de formación de película (MFT) sin el uso de agentes auxiliares para formación de película, ya que la temperatura mínima de formación de película (MFT) se eleva de nuevo durante o/y después de la formación de película, a causa de la evaporación del agente auxiliar de formación de película y entonces se restablece una dureza y una flexibilidad de las resinas sintéticas similares, tras el secado y tras la formación de película, a las que existían originalmente en estas resinas sintéticas.

En la formación de película, los núcleos (partículas) orgánicos también pierden su estructura particulada si sus temperaturas de transición vítrea T_g y temperatura mínima de formación de película (MFT) se sitúan suficientemente cercanas entre sí y si se alcanzan o/y se exceden las temperaturas correspondientes. En este caso, se ha encontrado ahora que las películas orgánicas conformadas en película están compactadas de manera particularmente homogénea y en ellas los componentes del polímero conductor pueden distribuirse de una manera microdispersa y particularmente fina y homogénea. Los diversos tipos de partículas que contienen polímero conductor, en particular las partículas de núcleo-corteza típicas, las partículas finas que consisten esencialmente en polímero conductor o/y las denominadas "partículas de inductor de adhesión", que opcionalmente se encuentran en una mezcla de partículas, por ejemplo si están presentes en forma de micelas o se pueden convertir en las mismas, pueden repartirse o bien, en particular durante la disolución de estas micelas en el revestimiento que forma película o la ha formado, distribuirse de una manera microdispersa y con frecuencia homogénea. Las partículas

microdispersas de los polímeros conductores, que luego se forman, por ejemplo, a partir de las envolturas de partículas durante la formación de película, presentan a menudo un tamaño en el intervalo de 5 a 100 nm. Sin embargo, si la temperatura de transición vítrea T_g o la temperatura mínima de formación de película (MFT) de las partículas orgánicas era significativamente más alta que la temperatura de transición vítrea T_g o la temperatura mínima de formación de película (MFT) de los aglutinantes orgánicos en los que se presentan distribuidas las partículas orgánicas, entonces las partículas orgánicas pueden permanecer sustancialmente inalteradas y sus envolturas de polímero conductor permanecen asimismo sustancialmente inalteradas.

Para el procedimiento según la invención para producir un revestimiento rico en aglutinante, que contiene polímero conductor, se prefieren particularmente revestimientos que forman o han formado película en gran parte o por completo durante el secado o/y (opcionalmente después) curados química o/y quimicotérmicamente o/y reticulados radicalmente. En el contexto de la presente solicitud, se entiende por formación de película la formación, en particular sobre la superficie metálica, de una película homogénea a base de la composición rica en aglutinante y las partículas orgánicas revestidas contenidas en la misma, bajo la influencia de energía térmica. En este caso, a partir de las partículas de aglutinante preferiblemente elásticas y blandas se forma una película homogénea coherente. El inicio del proceso de formación de película depende de la temperatura de transición vítrea de las partículas de polímeros orgánicos o/y de los aglutinantes que se utilizan. Preferiblemente, la temperatura de transición vítrea de las partículas de polímeros orgánicos o/y de los aglutinantes están próximas entre sí, de forma que ambos puedan formar película de manera homogénea, a la misma temperatura. En este caso, debe cuidarse que la aptitud para formar película de una composición que puede formar película no resulte perjudicada por las partículas incorporadas.

Los contenidos de agentes auxiliares para formación de película, referidos al contenido de sólidos de la composición que contiene un sistema de aglutinante, se sitúan a menudo en el intervalo de 0,01 a 50% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, con frecuencia en el intervalo de 0,1 a 10% en peso, de 0,1 a 5% en peso o de 0,1 a 2% en peso, en particular aproximadamente en 0,15, 0,21, 0,27, 0,33, 0,39, 0,45, 0,51, 0,57, 0,63, 0,70, 0,76, 0,82, 0,88, 0,94, 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2, 2,2, 2,4 o 2,7% en peso. Cuanto más blanda y más elástica sean las resinas sintéticas utilizadas, más bajo se puede mantener el contenido de agentes auxiliares para formación de película; y a la inversa, cuanto más duras y más rígidas sean las resinas sintéticas utilizadas, mayor se elige, a menudo, el contenido de sustancias auxiliares para formación de película.

La composición que contiene polímero acuoso orgánico se puede utilizar, en particular, con un valor de pH en el intervalo de 0,5 a 12. Cuando se utiliza un sistema de aglutinante de polímeros catiónicamente estabilizados se prefiere particularmente un valor de pH en el intervalo de 1 a 7, en particular en el intervalo de 2 a 6 o de 3,5 a 4,5, y cuando se utiliza un sistema de aglutinante de polímeros aniónicamente estabilizados, un valor de pH en el intervalo de 6 a 11, en particular en el intervalo de 7 a 10 o de 7,5 a 8,5, o bien, cuando se utiliza un sistema de aglutinante no estabilizado iónicamente, un valor de pH en el intervalo de 1 a 11.

Preferiblemente, la composición según la invención se aplica mediante aplicación con rodillo, aplicación por inundación, aplicación con cuchilla, aspersión, nebulización, aplicación con brocha o/e inmersión, y opcionalmente mediante posterior escurrimiento con un rodillo.

Preferiblemente, se aplica la composición acuosa a una temperatura en el intervalo de 5 a 50°C sobre la superficie metálica, si se mantiene dicha superficie metálica durante la aplicación del revestimiento a temperaturas en el intervalo de 5 a 120°C o/y si se seca la superficie metálica revestida, a una temperatura en el intervalo de 20 a 400°C de temperatura pico de metal (PMT, por sus siglas en inglés).

En algunas variaciones de realización se revisten flejes con una composición según la invención y se enrollan para formar una bobina, opcionalmente después de enfriar a una temperatura, en particular, en el intervalo de 20 a 70°C.

Preferiblemente, antes del revestimiento con al menos una composición según la reivindicación 1 o 2, se limpia la superficie metálica a revestir, se decapa, se enjuaga, se le dota de una capa de pasivación, capa de tratamiento, capa de pretratamiento, capa de aceite o/y de un revestimiento delgado o muy delgado que contiene predominantemente polímero conductor y está sellado sólo de manera limitada o por completo, y opcionalmente se libera con posterioridad, al menos parcialmente, de esta capa.

Preferiblemente, después del revestimiento con una composición según la reivindicación 1 o 2, a la superficie metálica revestida se le dota de al menos un revestimiento adicional basado en una solución de aclarado, en polímero orgánico, barniz, barniz coloreador, adhesivo, soporte de adhesivo o/y aceite. Las disoluciones de aclarado posterior tienen a menudo la finalidad de sellar, pasivar o/y modificar un revestimiento ya aplicado.

Preferiblemente, se conforman las piezas metálicas, flejes, secciones de fleje, alambres o perfiles revestidos, se barnizan, se revisten con polímeros tales como, por ejemplo, PVC, se prensan, se pegan, se sueldan en caliente, se sueldan o/y se unen entre sí o a otros elementos por remachado u otras técnicas de montaje.

El revestimiento seco, y opcionalmente también endurecido, para protección de una superficie metálica tiene en muchos casos una dureza al péndulo en el intervalo de 30 a 190 segundos, medida con un medidor de dureza al péndulo según König conforme a la norma DIN 53157. En muchos casos, este revestimiento presenta una

flexibilidad tal que, cuando se dobla sobre un mandril cónico en un ensayo de flexión sobre mandril en gran medida conforme a la norma DIN ISO 6860 para un mandril de 3,2 mm a 38 mm de diámetro, pero sin desgarrar la superficie, no se forma ninguna grieta de longitud mayor de 2 mm, que puede ser detectada en la humectación posterior con sulfato de cobre por el cambio de color como resultado de la deposición de cobre sobre la superficie metálica agrietada.

El grosor de capa del revestimiento rico en aglutinante, conformado en película o/y también endurecido, que se prepara con la composición rica en aglutinante según la invención, se puede ajustar en principio en el intervalo de 0,2 a 120 μm . Sin embargo, dependiendo de la aplicación aparecen puntos críticos en el grosor de capa de este revestimiento por ejemplo en el intervalo de 0,1 a 3 μm , de 0,3 a 5 μm , de 0,5 a 10 μm , de 2 a 20 μm o de 5 a 50 μm . Opcionalmente, este revestimiento puede estar compuesto también de varias capas individuales, aplicadas sucesivamente. Por tanto, un sistema de capas constituido, por ejemplo, por 2, 3, 4 o 5 capas puede tener a menudo un espesor total en el intervalo de 10 a 200 μm , en muchos casos en el intervalo de 20 a 150 μm .

La conductividad eléctrica de los revestimientos que contienen polímeros conductores según la invención sobre superficies metálicas puede situarse, en particular, en el intervalo de 10^{-8} a 0,1 S/cm, en particular en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-1} S/cm, a menudo en el intervalo de 10^{-5} a 10^{-1} S/cm y opcionalmente en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-2} S/cm.

Si se incorpora polvo de polímero conductor en una composición orgánica, por ejemplo en un barniz o un revestimiento similar a barniz, predominante o totalmente orgánico, el color de las partículas de polvo sin núcleo claro es sustancialmente más intenso y, como aditivo para una composición orgánica para revestimiento, puede conferir al revestimiento formado a partir de la misma un efecto indeseable de color o/y una apariencia moteada o una irisación. La conductividad eléctrica de los revestimientos así producidos puede no ser uniforme, y por lo tanto pueden ofrecer, dependiendo de las circunstancias, una protección contra la corrosión incompleta, en concreto localmente buena o mala de forma variable: el umbral de percolación, por encima del cual existe una vía de conductividad, es en este caso superior.

En experimentos preliminares, han demostrado actuar de manera particularmente anticorrosiva en un revestimiento para superficies metálicas, las partículas a base de nanopartículas de dióxido de silicio que han sido revestidas con composiciones a base de salicilato, fluoruro complejo de titanio o/y zirconio con Fe^{3+} , H_2O_2 , molibdato o/y fosfomolibdato como agente oxidante, así como polímero conductor basado en polipirrol, e incorporadas junto con estas partículas en una matriz a base de polímero ácido que contiene acrilato de estireno. En este caso, se logró sobre chapas de acero galvanizado por inmersión en caliente casi el mismo nivel de protección contra la corrosión que revestimientos de cromato comerciales.

Tales sistemas químicos con polímero conductor tienen particular interés para el revestimiento plano de sustratos metálicos, por ejemplo como componentes de una composición que puede servir en particular como pasivación, como un pretratamiento, como imprimación de pretratamiento (= imprimación que, contrariamente a lo que prácticamente ha sido siempre habitual, se aplica sobre la superficie metálica sin ninguna capa de pretratamiento) o como imprimación sobre al menos una capa de pretratamiento.

Se entiende por pasivación, en el contexto de la presente solicitud, por una parte un revestimiento que está aplicado o se aplica sobre un revestimiento metálico y que durante un tiempo relativamente largo no se reviste, o bien nunca se reviste, con al menos un revestimiento posterior, por ejemplo orgánico, tal como, por ejemplo, una imprimación, un barniz o un sistema de barniz, y por lo tanto debería a menudo presentar una elevada resistencia a la corrosión, y por otra parte, en el contexto de la descripción, se entienden por pasivación los efectos químicos de la acción protectora contra la corrosión. Se entiende por pretratamiento, en el contexto de la presente solicitud, un revestimiento que está aplicado o se aplica sobre una superficie metálica, sobre el cual se aplica a continuación al menos un revestimiento orgánico, por ejemplo un sistema de barniz. Se entiende por imprimación de pretratamiento, en el contexto de la presente solicitud, un revestimiento que está aplicado o se aplica sobre un revestimiento metálico y presenta, en un único revestimiento, al mismo tiempo las funciones de un pretratamiento y de una imprimación. En este caso, se entiende por imprimación un primer revestimiento orgánico, tal como, por ejemplo, un primer barniz.

Uso de las partículas revestidas de manera conductora o de los revestimientos orgánicos:

Las partículas que contienen polímero conductor se pueden utilizar para revestir superficies de flejes, alambres, perfiles y piezas metálicas con el propósito de protegerlas contra la corrosión, para revestir superficies con el fin de evitar la carga con electricidad estática o/y el ensuciamiento por la misma, como un material de electrodo en sensores, en baterías, como material de electrodo con propiedades catalíticas, como aditivo dieléctrico para revestimientos y masillas conductoras, como material de relleno en la tecnología de aislamiento eléctrico, como colorante, o para capas de alisamiento conductoras.

El artículo revestido por el procedimiento según la invención, por ejemplo un fleje, un alambre, un perfil o una pieza, se puede utilizar como ovillo de alambre, malla de alambre, fleje de acero, chapa, forro, blindaje, carrocería o parte de una carrocería, parte de un vehículo, remolque, vivienda móvil o aeronave, cubierta, carcasa, lámpara, luminaria, elemento de semáforo, mueble o elemento de mobiliario, elemento de un aparato doméstico, bastidor, perfil, pieza

moldeada de geometría complicada, elemento de barandilla, de radiador o de valla, parachoques, pieza de o con al menos un tubo o/y un perfil, marco de ventana, de puerta o de bicicleta, o una pieza pequeña, por ejemplo un tornillo, tuerca, brida, resorte o montura de gafas.

Ventajas y efectos sorprendentes de las partículas y sistemas:

- 5 Los procedimientos según la invención para preparar un revestimiento conductor son particularmente bien adecuados para el uso técnico, ya que incluso con cantidades muy pequeñas de los eductos comparativamente caros se pueden revestir grandes cantidades de partículas en pasos de procedimiento muy simples en comparación con otros procedimientos de revestimiento, y con menos gasto en aparatos y equipos. Sin embargo, en los procedimientos del estado de la técnica que conducen a revestimientos similares, la adición de un inductor de adhesión tal como, por ejemplo, un silano, la integración de un denominado espaciador (separador) como, por ejemplo, una cadena alquílica, en el educto, la adición de estabilizantes a base de polímeros hidrosolubles tales como, por ejemplo, hidroximetilcelulosa, o/y la adición de tensioactivo o tensioactivos a la composición antes de la oxidación son ventajosos, al contrario que en los procedimientos según la invención, para producir una mejor adhesión del revestimiento sobre la superficie metálica. La entrada de un inductor de adhesión en una mezcla resulta muchas veces problemática según el estado la técnica, ya que se tiene que desarrollar para cada tipo de partícula un inductor de adhesión especial: sin embargo, en el procedimiento según la invención normalmente no es necesaria una adición de, por ejemplo, tensioactivo o tensioactivos a la composición antes de la oxidación.

20 Sorprendentemente, se ha conseguido detectar la liberación y migración de los aniones del polímero conductor a la zona en proceso de corrosión, y el efecto anticorrosivo esperado de los revestimientos según la invención, no sólo en ensayos muy específicos, por ejemplo con una sonda de exploración Kelvin (SKP), sino también la acumulación de los aniones anticorrosivos liberados en la zona en proceso de corrosión, y un aumento significativo en la protección anticorrosiva de sustratos metálicos con un revestimiento orgánico que contiene polímero conductor, también en el ámbito macroscópico con muestras y ensayos de carácter práctico como, por ejemplo, el ensayo de niebla salina.

25 Sorprendentemente, se ha podido diseñar e implementar de forma sencilla y eficaz el procedimiento para revestir superficies metálicas con un revestimiento, que contiene partículas que contienen polímero conductor o un sistema de aglutinante. De este modo, con cantidades relativamente pequeñas de polímeros conductores se ha logrado revestir superficies relativamente grandes de sustratos metálicos.

30 Sorprendentemente, con la ayuda de las partículas que contienen polímero conductor se ha podido distribuir el polímero conductor en una composición rica en aglutinante, de manera particularmente simple, estable y uniforme, en particular en la formación de película.

Sorprendentemente, la elección de los aniones integrables en la polimerización química de los polímeros conductores ha estado prácticamente libre de restricciones.

35 Sorprendentemente, las partículas revestidas con polímero conductor han sido estables durante el almacenamiento en medio líquido dentro de amplios intervalos de pH, y también más estables de lo esperado en estos intervalos, con el resultado de que no se ha observado desactivación del polímero conductor.

40 Sorprendentemente, las partículas que contienen polímero conductor son mecánicamente muy estables, y sus envolturas se adhieren muy bien a las partículas, de manera que no se ha detectado daño alguno incluso con tratamientos por ultrasonido, y no se ha observado ningún daño, o ningún daño sustancial, incluso durante la deposición prolongada de los polímeros conductores sobre partículas de la mezcla bajo la acción de ultrasonidos.

45 También ha sido sorprendente que las partículas revestidas que, durante un prolongado tiempo de almacenamiento, habían precipitado o gelificado en el fondo del recipiente de la dispersión inicialmente estable se han podido redispersar de nuevo e incorporar después sin ningún inconveniente en una dispersión esencialmente orgánica de una composición similar a barniz, y posteriormente se han podido integrar en un revestimiento esencialmente orgánico.

Ejemplos y ejemplos comparativos:

Los Ejemplos descritos en lo que sigue deben explicar ilustrativamente con más detalle el objeto de la invención.

1. Proceso de preparación de los polímeros conductores y revestimiento de partículas inorgánicas con variación de la composición de la mezcla:

50 La preparación de los polímeros conductores y al mismo tiempo el revestimiento de las partículas inorgánicas se llevaron a cabo en un procedimiento en un solo recipiente a una temperatura mantenida constante durante las reacciones, en cada caso en el intervalo de 50 a 60°C.

La mezcla de eductos se preparó añadiendo a 100 ml de agua destilada, mientras se agitaba, en primer lugar isopropanol y en cada caso de 10 a 15 g de un polvo seleccionado de Al_2O_3 , $BaSO_4$, $CaCO_3$, CuO , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2

en forma de anatasa o rutilo, ZnO, mica biotita groseramente cristalina, montmorillonita preparada, arena de mar rica en cuarzo, arcilla de alfarero y, además, también celulosa en polvo pretratada, adecuados para la cromatografía en columna. A continuación, se añadieron de 0,1 a 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado, para ajustar el pH a valores en el intervalo de 4 a 6, sirviendo al mismo tiempo este ácido como inductor de la disolución para el ácido molibídico y el monómero/oligómero. Esto fue seguido por la adición de 0,3 ml del monómero/oligómero disueltos en 20 a 50 ml de isopropanol a temperatura ambiente. Como educto se utilizó en cada caso uno seleccionado de pirrol, N-metilpirrol y etilendioxitiofeno. Después un tiempo de agitación de 15 a 20 minutos, se añadió una disolución acuosa de ácido molibídico (H_2MoO_4) de 1,5 a 3 g/l, precalentada a la temperatura de la mezcla, con un contenido de aproximadamente 20% de isopropanol. Durante todo el tiempo de reacción se agitó la mezcla. Al cabo de un tiempo de agitación adicional en el intervalo de 30 a 150 minutos, se separaron por filtración las partículas inorgánicas revestidas y las partículas de polímero conductor formadas en la dispersión, de la mezcla de disolventes y agente oxidante en exceso. A continuación se secaron las partículas durante 20 a 30 minutos en una estufa de secado a 60 hasta 80°C, con lo que se originó una torta de filtro seca. Se machacó en un mortero la torta del filtro y se trituró homogéneamente en la mayor medida posible durante 10 a 15 minutos. En algunos casos se utilizó, como alternativa, un molino de bolas. El producto molido contenía partículas inorgánicas total y parcialmente revestidas, restos aislados de la envoltura de revestimiento, partículas de polímero conductor y partículas inorgánicas sin revestir (mezcla de partículas). Mediante microscopía óptica se estimó que en cada caso de aproximadamente 85 a 95% de las partículas visibles eran partículas revestidas de manera conductora. En principio, se pudieron utilizar en este caso partículas inorgánicas con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 5 nm a 5 μm . Durante la molienda, las partículas inorgánicas, en función de su estado, no fueron molidas a fondo o solamente se molieron de forma somera. En el caso de partículas de mayor tamaño, de aproximadamente 100 a 200 nm, las distribuciones de partículas de las partículas inorgánicas se presentaban con una mayor amplitud de la distribución de partículas, y por debajo de estos valores eran casi monodispersas. Sólo las partículas aproximadamente por debajo de 100 nm eran sustancialmente esféricas. El revestimiento de las partículas tenía un grosor de capa en el intervalo de 2 a 10 nm, observado con un microscopio electrónico de transmisión. Los contenidos de polímero conductor se determinaron por termogravimetría, y estaban en el intervalo de 3 a 10% en peso de la mezcla seca de partículas. En cada ensayo se alcanzó una conductividad eléctrica, y por lo tanto un nivel de dopaje, mayores. El revestimiento de los polímeros conductores sobre las partículas (partículas de núcleo-corteza) se adhirió bien, de forma que el revestimiento tampoco se desprendía o se arrancaba rápidamente por fricción o trituración, ni tampoco en un baño de ultrasonidos. Se llevaron a cabo un gran número de ensayos, una pequeña parte de los cuales se reproducen en la Tabla 1 junto con sus detalles.

Además, en pruebas complementarias se añadió la mezcla de partículas a una solución etanólica completamente exenta de agua o a una solución de acetato de etilo y se dispersó en un baño de ultrasonidos, después de lo cual se suspendieron en esta dispersión dos chapas y se depositaron las partículas revestidas de manera conductora sobre la chapa de cátodo por cataforesis, como en el caso de un electro-revestimiento por inmersión catódica, bajo una tensión en el intervalo de 10 a 100 V, con una intensidad de corriente en el intervalo de 2 a 20 mA y durante un tiempo de 1 a 5 minutos. La cataforesis no representaba ningún riesgo de corrosión debida a la cataforesis para los cuerpos metálicos a revestir, contrariamente al caso de la anaforesis o la electropolarización. De este modo se obtuvo un revestimiento completo de las chapas metálicas con la mezcla de partículas muy uniforme, delgado, fuertemente adherente y en parte por las dos caras. Después de ello, se secaron las láminas de metal revestidas. Se estimó que los grosores de capa estaban dentro del intervalo de 2 a 15 μm . Este revestimiento sobre las chapas era significativamente mejor que cuando se había aplicado con pincel la mezcla de partículas, por ejemplo en forma de dispersión. La estructura del revestimiento sobre las chapas se determinó básicamente a través de la morfología de las partículas revestidas integradas. En este caso, resultó sorprendente que en todos los estadios del tratamiento, que fue en parte algo drástico, el polímero conductor no sufrió ningún deterioro de sus propiedades, en particular su conductividad eléctrica, su estabilidad química y térmica y sus propiedades anticorrosivas.

Tabla 1: Composiciones de las mezclas con partículas inorgánicas y propiedades de los revestimientos

Contenidos en µl, ml o g	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	VB 9	VB 10	VB 11
Pirrol en µl	300	300	300	300	300	300	300	300			
Etilendioxitofeno en g									300	300	300
Benzoato en g	6										
Nitrosalicilato en g		6						3			
Hexafluorotitanato en g			6								
Salicilato en g				6		6					
Tartrato en g					6		6				
Molibdato* en g				3	3			2	3	3	3
Volframato* en g						3	3				
Sulfato de Ce ⁴⁺ en g	3										
Nitrato de Fe ³⁺ en g		3									
Sulfato de Fe ³⁺ en g			3								
Al ₂ O ₃ C, Degussa, 12 nm, en g	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Isopropanol en ml	100	100	100	100	100	100	100	100	100		100
Agua destilada en ml	150	150	150	150	150	150	150	150	150	250	200
Valor de pH	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6
Temperatura en °C	40-60	40-60	40-60	40 -60	40 -60	40-60	40-60	40-60	40-60	40-60	40-60
Conductividad eléctrica en S/cm	no medida	10 ⁻²	no medida	no medida	no medida	no medido	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida
Color	azul	azul	gris	gris	gris azulado	gris	gris azulado	gris azulado	gris azulado	gris azulado	gris azulado

*Aniones con acción de agente oxidante

2. Proceso de preparación y revestimiento de partículas orgánicas con variación de la composición de la mezcla:

5 Para preparar el polímero conductor se dispuso primeramente, a temperatura ambiente, una mezcla acuosa de eductos con todos los componentes, incluidas las partículas orgánicas y, opcionalmente, una sal que no presentaba propiedades oxidantes pero cuyo anión tenía propiedades anticorrosivas, opcionalmente también con adición de 1 a 10% en peso de etanol, a excepción del agente oxidante. Las composiciones respectivas se indican en la Tabla 2. En caso de que la sal presentase propiedades oxidantes y el anión de la sal presentase propiedades anticorrosivas, se añadió la sal sólo después de la homogeneización. En caso de utilizar molibdato o volframato como agente oxidante se calentó la mezcla de eductos a una temperatura de 50°C antes de la adición del molibdato o volframato, si el valor pH estaba por encima de 3. El valor pH se ajustó con ácido fosfórico. Se agitó la mezcla de eductos durante unos 20 minutos a esta temperatura, para permitir la mezclado a fondo de los componentes, ya que de lo contrario podría producirse una separación de fases. Cuando se añadiese el agente oxidante ya tenía que existir una buena homogeneidad de la disolución (mezcla de eductos).

15 En calidad de partículas orgánicas se emplearon poliestireno, poliestireno-acrilato de butilo o poli(acrilato de butilo) con composiciones y temperaturas de transición vítrea T_g definidas, que se añadieron en forma de dispersiones acuosas. Las partículas orgánicas tenían distribuciones de tamaños de partícula casi monodispersas y eran en gran parte esféricas. La distribución media de tamaños de partícula se pudo elegir entre 150 y 500 nm, con lo que para cada una de estas distribuciones se hicieron variar tanto la temperatura de transición vítrea T_g como la composición química.

20 Durante la agitación adicional a la temperatura elegida se añadió agente oxidante en claro exceso, con lo cual se inició la polimerización del educto, por ejemplo basado en pirrol. La dispersión, originalmente blanca, cambió después de un corto período de tiempo a un color gris y más tarde negro. Cuando se eligieron adecuadamente las concentraciones, no se produjeron floculaciones y no se formaron aglomerados. La mezcla de reacción se agitó así durante al menos 4 horas, para permitir una reacción lo más completa posible. El anión anticorrosivo móvil del agente oxidante o de la sal estaba se integró así como ion dopante en el polímero conductor formado a partir de monómero/oligómero. Las partículas revestidas se pudieron separar fácilmente, por ejemplo por centrifugación, de la solución o dispersión restante. Con ello también se separó el exceso de agente oxidante y de moléculas de pirrol sin reaccionar ya que estas sustancias podrían haber interferido de otro modo, por ejemplo por separación de sal, durante el secado. Como alternativa se eligió una ultracentrifugación (diálisis), en donde el proceso se llevaba a cabo frente a agua destilada. La ultracentrifugación es más eficaz que la centrifugación. La diálisis se realizó durante 30 48 horas con una membrana de celulosa (MWCO 10.000). Después de esto se pudieron secar las partículas revestidas, en caso necesario, con el fin de obtener un polvo, por ejemplo para investigaciones analíticas, o con el fin de eliminar disolventes orgánicos tales como alcohol. Contrariamente al caso de las partículas inorgánicas revestidas, no fue necesaria una redispersión en agua. Dado que era previsible una posterior mezcla con polímeros de base, no fue necesario un secado. Se encontró que la dispersión acabada (mezcla de productos) producida era estable incluso durante un año.

35 Se añadió el polímero de base a las partículas orgánicas revestidas enriquecidas. Después se agitó durante 10 minutos esta composición, hasta que se consiguió una mezcla completa. Esta composición se podía utilizar inmediatamente como mezcla orgánica para revestimiento, en particular en calidad de imprimación exenta de corno, y se podía aplicar sobre superficies metálicas y luego someterse a la formación de película, en correspondencia a 40 las condiciones de aplicación de los polímeros de base.

Tabla 2: Composiciones de las mezclas con partículas orgánicas y propiedades de los revestimientos

Contenidos en ml o g	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	B 26	B 27	B 28	B 29	B 30	B 31	B 32	B 33	B 34
Agua destilada en ml	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Etanol en ml	1	3	5	10					5	5	5	5	5	5
Isopropanol en ml					1	3	5	10						
Pirrol en g	0,1	0,5	1,5	5	0,1	0,5	1,5	5						
N-Metilpirrol en g									1,5					
3-Metoxipirrol en g										1,5				
3-Metilpirrol en g											1,5			
3-Etilpirrol en g												1,5		
3-Fenilpirrol en g													1,5	
Etilendioxitofeno en g														1,5
Benzoato en g	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
NH ₄ S ₂ O ₈ en g	0,1	0,5	1,5	5	0,1	0,5	1,5	5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Poliestireno en g	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Tamaño medio de partícula en nm	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Temp. de transic. vítrea T _g de la partícula °C	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Valor de pH	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Temperatura en °C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Tamaño de las partículas orgánicas revestidas, en nm	305	310	315	320	305	310	315	320	315	315	315	315	315	315
Conductividad eléctrica en S/cm	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida
Grado de dopaje aprox. en %	30	30	30	30	30	30	30	30	no medido	no medido	no medido	no medido	no medido	no medido

Contenidos en ml o g	B 35	VB 36	VB 37	VB 38	VB 39	VB 40	VB 41	VB 42	VB 43	VB 44	VB 45	VB 46	VB 47	VB 48	VB 49
Agua destilada en ml	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Etanol en ml	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Isopropanol en ml															
Pirrol en g	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5				1,5
N-Metilpirrol en g												1,9	1,9	1,9	
Molibdato* en g		1,65	3,30	10,2	13,6	20,3	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	13,6	20,3	10,2
Volframato* en g	3,3														
Poliestireno en g	10	10	10	10	10	10									
Poliestireno-acrilato de butilo en g							10	10	10	10	10	10	10	10	
Poli(acrilato de butilo) en g															10
Proporción estireno :acrilato de butilo							9 : 1	5 : 1	2 : 5	3 : 5	4 : 5	3 : 5	3 : 5	3 : 5	
Tamaño medio de partícula en nm	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Temp. transic. vífrea T _g de la partícula °C	100	100	100	100	100	100	80	60	40	20	-10	20	20	20	-40
Valor de pH	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temperatura en °C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Tamaño de las partículas orgánicas revestidas, en nm	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315
Conductividad eléctrica en S/cm	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida
Grado de dopaje aprox. en %	17	15	19	23	27	30	23	23	23	23	23	18	21	24	23

Contenidos en ml o g	VB 50	VB 51	VB 52	VB 53	B 54	B 55	B 56	B 57
Agua destilada en ml	100	100	100	100	100	100	100	100
Etanol en ml	5	5	5	5	5	5	5	5
Pirrol en g	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Molibdato* en g	3,41	3,41	3,41	3,41				
Volframato* en g					3,30	3,30	3,30	3,30
Poliestireno-acrilato de butilo en g	10	10	10	10	10	10	10	10
Proporción estireno : acrilato de butilo	3 : 5	3 : 5	3 : 5	3 : 5	3 : 5	3 : 5	3 : 5	3 : 5
Tamaño medio de partícula en nm	300	300	300	300	300	300	300	300
Temp. de transic. vítrea T _g de la partícula °C	20	20	20	20	20	20	20	20
Valor de pH	1	3	4	5	1	3	4	5
Temperatura en °C	25	25	50	50	25	25	50	50
Tamaño de las partículas orgánicas revestidas, en nm	315	315	315	315	315	315	315	315
Conductividad eléctrica en S/cm	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida	no medida
Grado de dopaje aprox. en %	28	28	28	28	28	28	28	28

*Aniones con acción de agente oxidante

El tamaño medio de partícula de las partículas orgánicas sin revestir y revestidas se determinó con un microscopio electrónico de barrido. La conductividad eléctrica se midió en las estructuras interdigitales (electrodos de tipo peine) por medio del método de dos puntos sobre muestras prensadas de polvo conductor dopado. Todas las partículas orgánicas revestidas de manera conductora eran de color negro.

- 5 De las disoluciones de educto, las que contenían pirrol y N-metilpirrol habían demostrado ser particularmente adecuadas, habiendo sido aplicadas estas, de manera particularmente preferible, sobre partículas orgánicas a base de poliestireno-acrilato de butilo en una proporción de 50 a 90% en peso de fracción de estireno. En particular, el molibdato o el volframato se habían comportado ventajosamente como agentes oxidantes y al mismo tiempo como aniones. En el caso del molibdato y el volframato se había revelado, como hecho importante, que es posible y
10 ventajoso un dopaje casi máximo del polímero conductor de hasta aproximadamente 28%, referido a la unidad de polímero.

En los Ejemplos B 21 a B 28, al aumentar el contenido de pirrol aumentó también el grosor de capa del revestimiento de polímero conductor, por ejemplo de 5 nm a 10 nm. En el Ejemplo B 34 se utilizó un tiofeno en lugar de pirrol. En el Ejemplo B 35, en contraste con B 23, se añadió volframato. En los Ejemplos B 36 a B 40, en contraste con B 23 y B 35, se utilizó molibdato. La concentración de los aniones anticorrosivos móviles es en este caso más alta y, con ello, el efecto de depósito es mejor. En los Ejemplos B 41 a B 48, a causa de la variación de la composición de las partículas orgánicas, se modificó la conformabilidad de las partículas: la aptitud para formar película es mejor en B 43 y B 44, mientras que con temperaturas de transición vítrea T_g inferiores a 20°C ya no se podía controlar tan adecuadamente la aptitud para formar película, cuando no se trabajaba a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. En los Ejemplos B 50 a B 57 se hicieron variar el valor de pH y el agente oxidante, obteniéndose mejores resultados a valores de pH de 4 y 5 para molibdato y a un valor de pH de 5 para volframato. Con respecto a la movilidad de los aniones anticorrosivos móviles, los Ejemplos B 52, B 53 y B 57 deberían mostrar la mejor movilidad de los aniones, ya que estos aniones son particularmente pequeños y a valores de pH más altos es menor la tendencia a formar polianiones de gran tamaño.

- 25 3. Proceso de preparación y revestimiento de partículas orgánicas con variación del agente oxidante:

En estos Ejemplos se trabajó esencialmente como en el segundo proceso de preparación.

En las etapas iniciales de trabajo se preparó la disolución de educto añadiendo, a 50 ml de agua destilada, en primer lugar un total de 50 g de una dispersión acuosa de poliestireno o/y poli(acrilato de butilo) con un contenido de 20% en peso de tales partículas orgánicas con un tamaño medio de aproximadamente 350 nm, y 1,4 g de pirrol recién
30 destilado. En otros ensayos, se reemplazó el pirrol por N-metilpirrol. Se agitó la disolución durante 20 minutos a temperatura ambiente, con el fin de homogeneizar la mezcla.

Se preparó a continuación una disolución de agente oxidante disolviendo en 50 ml de agua de 0,1 a 1 mol de agente oxidante tal como a) fosfomolibdato o b) H_2O_2 con cloruro de $Fe^{3+} \leq 10^{-4}$ molar con H_2O_2 en exceso. Luego se añadió gota a gota esta disolución, tras homogeneizar la disolución de educto. Después se agitó durante 4 a 6
35 horas, a temperatura ambiente, la mezcla resultante. De esta manera se formaron en la dispersión, sobre las partículas orgánicas, revestimientos de polipirrol de aproximadamente 10 nm de espesor. Además, antes de la adición del agente oxidante, en a) el anión del agente oxidante se introdujo como ion dopante en el polipirrol o bien en un derivado correspondiente, mientras que en b) se añadió además a la mezcla de eductos antes de la adición del agente oxidante en cada caso un anión anticorrosivo móvil cualquiera (molibdato, hexafluorotitanato, hexafluorocirconato, volframato).
40

A continuación se dializó la mezcla de reacción, durante 48 horas, a través de una membrana de celulosa con MWCO 10.000 frente a agua bidestilada, a fin de separar eductos sin reaccionar por completo, agentes oxidantes y aniones. Se dotó a las partículas de revestimientos con grosores en el intervalo de 5 a 20 nm. Las dispersiones así obtenidas fueron estables y utilizables después de transcurrido medio año.

- 45 4. Proceso de preparación para preparar "partículas de inductor de la adhesión" basadas en polímeros conductores:

Se preparó, a temperatura ambiente, una mezcla acuosa de eductos que contenía 5% de etanol acuoso basado en monómero/oligómero sustituido con grupos adherentes, con monómero/oligómero que se había constituido a partir del mismo monómero/oligómero, es decir, pirrol, en la disolución acuosa. Como grupo adherente se utilizó un ácido alquilsulfónico no ramificado con 10 o 12 átomos de C. Además, se añadió a la disolución una sal del anión anticorrosivo móvil, molibdato de amonio. El molibdato sirvió al mismo tiempo como agente oxidante. Durante todo el tiempo se agitó la mezcla. Se trabajó a valores de pH en el intervalo de 2,5 a 4, ajustándose el valor pH por medio del contenido del ácido alquilsulfónico. El valor de pK_s de los grupos inductores de la adhesión determina el valor de pH de la mezcla de eductos y permite una formación de micelas del monómero/oligómero sustituido con grupos adherentes en la mezcla. La polimerización en emulsión se llevó a cabo durante 10 a 24 horas, con agitación. La purificación de la dispersión se realizó por diálisis, para obtener una dispersión acuosa que contenía alcohol de las
50 "partículas inductoras de la adhesión" ampliamente libre de aniones en exceso y completamente libre de agente oxidante y monómero/oligómero sin reaccionar por completo. La dispersión contenía "partículas inductoras de adhesión" esencialmente esféricas, cuya distribución de tamaños de partícula era casi monodispersa y cuyo tamaño
55

medio de partícula se podría ajustar de forma arbitraria en el intervalo de 50 a 400 nm.

5. Preparación de revestimientos orgánicos utilizando partículas que contienen polímero conductor:

Las concentraciones y composiciones indicadas se refieren a la disolución de tratamiento en sí y no a disoluciones de preparado de mayor concentración opcionalmente utilizadas. Todos los datos de concentración se deben entender como fracciones de sólidos, es decir, las concentraciones se refieren a las proporciones en peso de los componentes activos, con independencia de si las materias primas utilizadas estaban presentes en forma diluida o concentrada, por ejemplo como disoluciones acuosas. Además de las composiciones que se indican en lo que sigue, en la práctica comercial puede ser necesario o deseable añadir otros aditivos o bien adaptar correspondientemente las cantidades, por ejemplo, ya sea aumentando la cantidad total de aditivos o, por ejemplo, aumentando la cantidad del antiespumante o/y del agente de control de flujo, por ejemplo un polisiloxano.

Como resina sintética se utilizó un acrilato de estireno con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 15 a 25°C y con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 120 a 180 nm, un copolímero de acrílico-poliéster-poliuretano con un punto de bloque en el intervalo de 140 a 180°C y una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 20 a 60°C, un copolímero de etileno-acrílico con un punto de fusión en el intervalo de 70 a 90°C, y con un poliéster que contenía grupos carboxilo modificado con acrílico, en particular con un número de grupos OH en el intervalo de 80 a 120 y con un índice de ácido en el intervalo de 50 a 90, calculado respecto a la resina sólida, así como con un curado, por ejemplo mediante la adición de hexametoximetilmelamina con un índice de ácido inferior a 5. El copolímero de estireno-butadieno tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -20 a +20°C y un índice de ácido en el intervalo de 5 a 30; gracias al contenido de grupos carboxilo, este copolímero puede reticularse adicionalmente, por ejemplo con resinas de melamina o con polímeros que contienen isocianato. El copolímero a base de epóxido-acrilato tiene un índice de ácido en el intervalo de 10 a 18 y una temperatura de transición vítrea entre 25 y 40°C. Este copolímero para el revestimiento de, en particular, acero confiere al revestimiento de acuerdo con la invención una resistencia química superior, en particular en el rango alcalino, y mejora las propiedades de adhesión al sustrato metálico.

El ácido silícico pirógeno tiene un valor BET en el intervalo de 90 a 130 m²/g, y el dióxido de silicio coloidal un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 a 20 nm. La melamina-formaldehído sirvió como partícipe de reticulación para la resina de poliéster que contenía grupos carboxilo. El polietileno oxidado sirvió como lubricante y agente de desmoldeo (cera) y tenía un punto de fusión en el intervalo de 125 a 165°C. El polisiloxano utilizado era un dimetilpolisiloxano modificado con poliéter y sirvió como agente humectante y de control de flujo de la película húmeda durante la aplicación. El antiespumante era una mezcla de hidrocarburos, ácido silícico hidrófobo, compuestos oxalatos y emulsionantes no ionógenos. Como alcohol de cadena larga se utilizó para la formación de película un mono-n-butiléter de tripropilenglicol.

Ejemplos 61 a 71 según la invención:

Se desengrasaron primeramente, en un limpiador por rociado alcalino, chapas de acero que se habían obtenido a partir de fleje de acero laminado en frío y posteriormente galvanizado con aleación, disponibles comercialmente, por ejemplo con 55% de AlZn (Galvalume[®]), y que habían sido aceitadas para protegerlas durante el almacenamiento, se aclararon con agua, se secaron a temperatura elevada y a continuación se trataron con la composición acuosa según la invención. En este caso se aplicó por medio de una revestidora de rodillo (en inglés, rollcoater) una cantidad definida de la composición acuosa (disolución de baño), de manera que se obtuvo un grosor de película húmeda de aproximadamente 10 ml/m². A continuación, se secó la película húmeda a una temperatura en el intervalo de 80 a 100°C PMT, se formó película y se endureció. La solución de baño constaba de los componentes de la Tabla 3 en donde, aparte de las denominadas muestras cero, que tenían solamente las composiciones especificadas en la Tabla 3, se habían añadido además, en cada caso, uno de los tipos de partículas inorgánicas revestidas, partículas orgánicas revestidas o partículas inductoras de la adhesión expuestas en los Ejemplos precedentes, respectivamente en cantidades de 0,05, 0,3 y 1,5 partes en peso, respectivamente, que también se expresan por encima de 100 partes en peso.

Se mezclaron los componentes en el orden especificado, añadiéndose las partículas adicionales como penúltimo o último componente. A continuación se ajustó el valor de pH de la disolución a 8,2 con una disolución de amoniaco. Tras la aplicación, se secó la disolución en un horno de aire circulante a una PMT (temperatura pico de metal) de aproximadamente 90°C. Después se ensayaron las chapas de acero tratadas de este modo, en cuanto a su resistencia a la corrosión y sus propiedades mecánicas.

Tabla 3: Composición de los líquidos de baño de todos los Ejemplos y Ejemplos comparativos:

Contenido en partes en peso / Ejemplo	B 61	B 62	B 63	B 64	B 65	B 66	B 67	B 68	B 69	B 70	B 71
Agua	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Acrilato de estireno	6,40			1,80		4,40		1,82	1,70		
Copolímero de acrílo-poliéster-poliuretano				2,60			4,40	2,56	2,53		
Copolímero de etileno-acrílo		6,40	3,00	2,60	1,00	2,60	2,60	2,56	2,53	2,65	2,65
Poliéster que contiene grupos carboxilo			3,00	2,60	5,70						
Melamina-formaldehído					0,60						
SiO ₂ coloidal 10 - 20 nm		2,50	2,50	1,40	1,60	1,40	1,40	1,46	1,40	1,32	1,32
Acido silícico pirógeno	2,50										
Poliuretano oxidado	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Polisiloxano	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Combinación de silanos			0,40								
Antiespumante	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Alcohol de cadena larga	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Carbonato de amonio y Zr				0,40		0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Complejo TPA-amina				0,10		0,10	0,10	0,10	0,10	0,48	0,48
Copolímero de estireno-butadieno que contiene grupos carboxilo						0,10	0,10	0,10	0,10	4,25	2,15
Copolímero de epóxido-acrilato											2,10
Partícula inorgánica revestida con polímero conductor											
Partícula orgánica revestida con polímero conductor											
Bicromato de amonio									0,24		

6. Preparación de revestimientos orgánicos utilizando partículas a base de poliacrilato que contienen polímero conductor:

5 Se desengrasaron primeramente, en un limpiador por rociado alcalino, chapas de acero que se habían obtenido a partir de fleje de acero laminado en frío y posteriormente galvanizado con aleación, disponibles comercialmente, y que habían sido aceitadas para protegerlas durante el almacenamiento, se aclararon con agua, se secaron a temperatura elevada y a continuación se trataron con la composición acuosa según la invención. En este caso se aplicó por medio de una revestidora de rodillo (en inglés, rollcoater) una cantidad definida de la composición acuosa (disolución de baño), de manera que se obtuvo un grosor de película húmeda de aproximadamente 10 ml/m². A 10 continuación, se secó la película húmeda a una temperatura en el intervalo de 70 a 90°C PMT, se formó película y se endureció. La solución de baño consistía en los componentes de la Tabla 4.

15 Para las pruebas en un sistema de aglutinante ácido (de V B81 a B 91) se mezcló, mientras se agitaba vigorosamente, una dispersión basada en acrilato de estireno de pH 4,2, que contenía agua y una pequeña cantidad de alcohol, con una dispersión basada en dióxido de silicio en nanopartículas, a partir de un sol de sílice revestido con polipirrol, que contenía agua y una pequeña cantidad de isopropanol, y con aditivos. Antes del revestimiento con el polipirrol, las nanopartículas tenían tamaños de partícula principalmente en el intervalo de 10 a 30 nm, 20 presentando el revestimiento un grosor de capa aproximadamente en el intervalo de 2 a 6 nm. Tras la aplicación, se secó la disolución en un horno de aire circulante a una PMT (temperatura pico de metal) de aproximadamente 70 a 90°C. Después se ensayaron las chapas de acero tratadas de este modo, en cuanto a su resistencia a la corrosión y sus propiedades mecánicas. En el ejemplo comparativo VB 81, se revistieron las chapas metálicas sin partículas de SiO₂ y sin polímero conductor. Todos los revestimientos mostraron una muy buena adherencia sobre la superficie metálica. Los ejemplos B 82 a B 91 según la invención manifiestan una elevada protección contra la corrosión, que puede atribuirse en gran parte al efecto de liberación de los aniones anticorrosivos móviles y probablemente también a un cese de la exfoliación de las zonas en proceso de corrosión.

25 En paralelo a esto, se trabajó de una manera correspondiente en un sistema de resina sintética básico (VB 92, B 93, B 94, VB 95), ensayándose este sistema de aglutinante también con una adición de cromato.

En estas pruebas preliminares y comparativamente escasas, la resistencia a la corrosión de los revestimientos según la invención que incluyen partículas que contienen polímero conductor en lugar de cromato es muy cercana a la resistencia a la corrosión de los revestimientos típicos que contienen cromato, del estado de la técnica.

30

Tabla 4: Composición de los líquidos de baño de todos los Ejemplos y Ejemplos comparativos:

Contenido en partes en peso / Ejemplo	VB 81	B 82	B 83	B 84	B 85	B 86	B 87	B 88
Agua con proporción de disolvente	100	100	100	100	100	100	100	100
Acrilato de estireno ácido	15,52	12,82	14,04	12,82	14,04	12,82	12,82	12,82
Partícula de SiO ₂ coloidal 10 - 30 nm revestida con polímero conductor, con:	-	1,93	1,06	1,93	1,06	1,93	1,93	1,93
Contenido de aniones en TiF ₆	-	X	-	-	X	X	X	X
Contenido de aniones en ZrF ₆	-	-	-	X	-	-	-	-
Contenido de aniones en nitrosalicilato	-	-	X	-	-	-	-	-
Agente oxidante utilizado para preparar el polímero conductor	-	Fe ³⁺ / H ₂ O ₂	Fe ³⁺ / H ₂ O ₂	Fe ³⁺ / H ₂ O ₂	H ₂ MoO ₄	H ₂ MoO ₄	Fe ³⁺ / H ₂ O ₂	H ₂ MoO ₄
Agente auxiliar formador de película	0,58	0,48	0,53	0,48	0,53	0,48	0,48	0,48
Cera	1,02	0,85	0,93	0,85	0,93	0,85	0,85	0,85
Agente humectante	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Bicromato de amonio	-	-	-	-	-	-	-	-
Ensayo clima constante 600 h: % sup. corr.	-	-	-	-	-	-	20	20
Ensayo clima constante 1.008 h: % sup. corr.	10	0	0	0	0	5	-	-
Ensayo de niebla salina 24 h: % sup. corr.	80	10	5	5	3	3	40	40
Ensayo de niebla salina 120 h: % sup. corr.	100	50	50	50	15	40	80	100

Contenido en partes en peso / Ejemplo	B 89	B 90	B 91	VB 92	B 93	B 94	VB 95
Agua, eventualm. con proporción de disolvente	100	100	100	100	100	100	100
Acrilato de estireno ácido	11,54	11,10	10,33	-	-	-	-
Mezcla polímero/copolímero alcalina basada en acrilato, poliéster, poliuretano y estireno	-	-	-	23,66	21,70	20,06	23,17
Partícula de SiO ₂ coloidal 10 - 30 nm revestida con polímero conductor, con:	0,44	0,84	1,56	-	0,91	1,69	-
Contenido de aniones en TiF ₆	X	X	X	-	-	-	-
Contenido de aniones en nitrosalicilato	-	-	-	-	X	X	-
Agente oxidante utilizado para preparar el polímero conductor	Fe ³⁺ / H ₂ O ₂	Fe ³⁺ / H ₂ O ₂	Fe ³⁺ / H ₂ O ₂	-	H ₂ MoO ₄	H ₂ MoO ₄	-
Agente auxiliar formador de película	0,44	0,42	0,39	0,25	0,23	0,21	0,24
Cera	0,76	0,73	0,68	0,70	0,64	0,59	0,68
Agente humectante	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05
Bicromato de amonio	-	-	-	-	-	-	0,39
Ensayo clima constante 360 h: % sup. corr.	0	0	0	60	0 - 10	0 - 10	0 - 5
Ensayo clima constante 1.008 h: % sup. corr.	-	-	-	100	0 - 30	0 - 30	0 - 10
Ensayo clima constante 360 h: infiltración de aristas en mm	< 1	< 1	< 1	-	-	-	-
Ensayo de niebla salina 24 h: % sup. corr.	0	0	0	100	60 - 100	60 - 100	0
Ensayo de niebla salina 120 h : % sup. corr.	10	0	0	100	100	100	0 - 10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para revestir superficies metálicas con una composición anticorrosiva que contiene polímero conductor, caracterizado por que la composición es una dispersión que comprende partículas que contienen polímero conductor 1.) en forma de partículas tipo "núcleo-corteza" (partículas revestidas) típicas que están revestidas parcial o totalmente con polímero conductor o/y 2.) en forma de partículas orgánicas que contienen parcialmente en el interior polímero conductor, así como un sistema de aglutinante, y por que el polímero conductor es al menos uno basado en polifenileno, polifurano, poliimidazol, polifenantreno, polipirrol, politiofeno o/y politiofenileno, que está cargado con aniones móviles anticorrosivos de benzoato, nitrosalicilato, salicilato, tartrato, hexafluorotitanato, hexafluorocirconato o/y volframato.
- 10 2. Procedimiento para revestir superficies metálicas con una composición anticorrosiva que contiene polímero conductor, caracterizado por que primeramente se aplica sobre la superficie metálica una primera composición que es una dispersión que contiene partículas que contienen polímero conductor 1.) en forma de partículas tipo "núcleo-corteza" (partículas revestidas) típicas que están revestidas parcial o totalmente con polímero conductor o/y 2.) en forma de partículas orgánicas que contienen parcialmente en el interior polímero conductor, y se seca, y por que se aplica después una segunda composición que contiene un sistema de aglutinante, en forma de dispersión sobre la superficie metálica prerrevestida, se seca y opcionalmente también se polimeriza, en donde el polímero conductor es al menos uno basado en polifenileno, polifurano, poliimidazol, polifenantreno, polipirrol, politiofeno o/y politiofenileno, que está cargado con aniones móviles anticorrosivos de benzoato, nitrosalicilato, salicilato, tartrato, hexafluorotitanato, hexafluorocirconato o/y volframato.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el tamaño medio de partícula de las partículas que contienen polímero conductor, incluidas sus acumulaciones tales como aglomerados y agregados, se sitúa en el intervalo de 10 nm a 20 µm o/y por que el tamaño medio de partícula de las partículas que contienen polímero conductor, sin aglomerados y sin agregados, se sitúa en el intervalo de 10 nm a 10 µm.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las partículas que contienen polímero conductor se seleccionan del grupo que consiste en un cúmulo, nanopartículas, nanotubos, estructuras fibrosas, aovilladas o/y porosas y partículas macizas.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las partículas inorgánicas que contienen polímero conductor se seleccionan del grupo de partículas que se componen de al menos una sustancia esencialmente de en cada caso al menos un boruro, carburo, carbonato, cuprato, ferrato, fluoruro, fluorosilicato, niobato, nitruro, óxido, fosfato, fosfuro, fosfosilicato, seleniuro, silicato, sulfato, sulfuro, telururo, titanato, circonato, de al menos un tipo de carbono, de al menos una aleación, de al menos un metal o/y sus cristales mixtos, de mezclas o/e intercrecimientos.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las partículas orgánicas que contienen polímero conductor son, predominantemente o en su totalidad, las seleccionadas del grupo consistente en polímeros basados en estireno, acrilato, metacrilato, policarbonato, celulosa, poliepóxido, poliimida, poliéter, poliuretano, siloxano, polisiloxano, polisilano y polisilazano.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos un anión se selecciona del grupo consistente en aniones basados en fluoruro complejo.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se añaden o/y se integran en el polímero conductor aniones que sobre la superficie metálica actúan adicionalmente de manera inhibitoria de la exfoliación o/e inductora de la adhesión.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se muelen, secan, calcinan o/y redispersan las partículas que contienen polímero conductor, antes de mezclarlas con un líquido o antes de añadirlas a la composición.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la composición contiene esencialmente, opcionalmente junto a las partículas que contienen polímero conductor y junto a agua o/y al menos otro disolvente, un sistema de aglutinante basado en polímero orgánico o/y dióxido de silicio/silicato.
- 55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se utilizan partículas que contienen polímero conductor en las que se emplean al menos dos tipos de partículas que presentan distribuciones de tamaños de partícula claramente diferentes o/y en las que se emplean al menos dos tipos de partículas preparadas de manera diferente.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se selecciona como sistema de aglutinante al menos un polímero orgánico que está estabilizado, o se estabiliza, aniónicamente o catiónicamente y que opcionalmente también puede hacerse formar película.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se selecciona como sistema de aglutinante uno en el cual al menos un polímero orgánico, que está contenido en la composición, forma película al secarse la composición.
- 5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se selecciona como sistema de aglutinante uno que se reticula químicamente o radicalmente a través de al menos un agente reticulador térmico o a través de al menos un fotoiniciador.
- 10 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que a la composición que contiene un sistema de aglutinante se le añade al menos un aditivo seleccionado del grupo consistente en biocidas, quelatos, emulsionantes, antiespumantes, agentes auxiliares para formación de película, lubricantes, inductores de la adhesión, formadores de complejo, inhibidores inorgánicos o/y orgánicos de la corrosión, agentes humectantes, pigmentos, captadores de ácido, coloides protectores, silanos/siloxanos/polisiloxanos, estabilizantes, tensioactivos, agentes reticulantes, plastificantes, compuestos de aluminio, compuestos de cerio, compuestos de lantano, compuestos de manganeso, compuestos de tierra rara, compuestos de molibdeno, compuestos de titanio, compuestos de wolframio, compuestos de itrio, compuestos de cinc y compuestos de circonio.
- 15 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se aplica la composición mediante aplicación con rodillo, aplicación por inundación, aplicación con cuchilla, aspersión, nebulización, aplicación con brocha o/e inmersión, y opcionalmente mediante posterior escurrimiento con un rodillo.
- 20 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se aplica la composición acuosa a una temperatura en el intervalo de 5 a 50°C sobre la superficie metálica, por que se mantiene la superficie metálica durante la aplicación del revestimiento a temperaturas en el intervalo de 5 a 120°C o/y por que se seca la superficie metálica revestida, a una temperatura en el intervalo de 20 a 400°C de PMT (temperatura pico de metal).
- 25 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que antes del revestimiento con al menos una composición según la reivindicación 1 o 2, se limpia la superficie metálica a revestir, se decapa, se enjuaga, se le dota de una capa de pasivación, capa de tratamiento, capa de pretratamiento, de una capa de aceite o/y de un revestimiento delgado o muy delgado que contiene predominantemente polímero conductor y está sellado sólo de manera limitada o por completo, y opcionalmente se libera con posterioridad, al menos parcialmente, de esta capa.
- 30 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se revisten flejes con una composición según una de las reivindicaciones precedentes y se enrollan en una bobina, opcionalmente después de enfriar a una temperatura en el intervalo de 20 a 70°C.
- 35 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que a la superficie metálica revestida se le dota, después del revestimiento con una composición según la reivindicación 1 o con las composiciones según la reivindicación 2, de al menos un revestimiento adicional basado en una solución de aclarado, en polímero orgánico, barniz, adhesivo, soporte de adhesivo o/y aceite.
- 40 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se conforman las piezas metálicas revestidas, flejes, secciones de fleje, alambres o perfiles, se barnizan, se revisten con polímeros tales como, por ejemplo, PVC, se prensan, se pegan, se sueldan en caliente, se sueldan o/y se unen entre sí o a otros elementos por remachado u otras técnicas de montaje.
- 45 22. Composición para revestir una superficie metálica, caracterizado por que la composición contiene:
al menos un polímero orgánico soluble en agua o dispersable en agua,
al menos un tipo de partículas que contienen polímero conductor 1.) en forma de partículas tipo "núcleo-corteza" (partículas revestidas) típicas que están revestidas parcial o totalmente con polímero conductor o/y 2.) en forma de partículas orgánicas que contienen parcialmente en el interior polímero conductor,
agua,
opcionalmente al menos un disolvente orgánico y
opcionalmente al menos un aditivo,
en donde el polímero conductor es al menos uno basado en polifenileno, polifurano, poliimidazol, polifenantreno, polipirrol, politiofeno o/y politiofenileno, que está cargado con aniones móviles anticorrosivos de benzoato, nitrosalicilato, salicilato, tartrato, hexafluorotitanato, hexafluorocirconato o/y wolframato.
- 50 23. Composición según la reivindicación 22, caracterizada por que contiene polímero conductor en el que están integrados aniones basados en titanio y/o circonio o/y por que contiene al menos un compuesto de titanio o/y circonio.

24. Artículos dotados de un revestimiento basado en sistema de aglutinante, partículas y polímero conductor, sobre una superficie metálica, en los que el revestimiento se prepara según una de las reivindicaciones 1 a 21.

5 25. Artículos revestidos con un revestimiento según la reivindicación 24, caracterizados por que el revestimiento contiene polímero conductor que presenta aniones que contienen titanio o/y circonio, o/y porque el revestimiento contiene al menos un compuesto de titanio o/y circonio.

10 26. Uso del artículo revestido según el procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 21, por ejemplo un fleje, un alambre, un perfil o una pieza, como ovillo de alambre, una malla de alambre, fleje de acero, chapa, forro, blindaje, carrocería o parte de una carrocería, parte de un vehículo, remolque, vivienda móvil o aeronave, cubierta, carcasa, lámpara, luminaria, elemento de semáforo, mueble o elemento de mobiliario, elemento de un aparato doméstico, bastidor, perfil, pieza moldeada de geometría complicada, elemento de barandilla, de radiador o de valla, parachoques, pieza de o con al menos un tubo o/y un perfil, marco de ventana, de puerta o de bicicleta, o una pieza pequeña, por ejemplo un tornillo, tuerca, brida, resorte o montura de gafas.