

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 981**

51 Int. Cl.:

C25D 11/06 (2006.01)

C25D 11/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2002 E 02782101 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 1432849**

54 Título: **Anodización de metal ligero**

30 Prioridad:

02.10.2001 US 968023

19.10.2001 US 33554

05.06.2002 US 162965

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

23.09.2016

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

HENKELSTRASSE 67

40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:

DOLAN, SHAWN, E.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 583 981 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

Anodización de metal ligero

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la anodización de metales ligeros tales como magnesio y aluminio para proporcionar revestimientos resistentes a la corrosión, el calor y la abrasión. La invención es especialmente útil para la formación de revestimientos anodizados blancos sobre sustratos de aluminio.

10

Antecedentes de la invención

Magnesio, aluminio y sus aleaciones han encontrado una diversidad de aplicaciones industriales. No obstante, debido a la reactividad de dichos metales ligeros, y su tendencia a la corrosión y degradación ambiental, es necesario dotar a las superficies expuestas de estos metales de un revestimiento protector apropiado y resistente a la corrosión. Además, dichos revestimientos deberían resistir la abrasión de forma que los revestimientos permanezcan intactos durante el uso, de modo que el metal pueda someterse a contacto repetido con otras superficies, materia particulada y similares. Cuando el aspecto de los artículos fabricados a partir de metales ligeros se considera importante, el revestimiento protector aplicado debería adicionalmente ser uniforme y decorativo. La resistencia térmica es también una característica muy deseable de un revestimiento protector de metal ligero.

Con el fin de proporcionar un revestimiento protector permanente y eficaz sobre metales ligeros, dichos metales se han anodizado en una diversidad de soluciones de electrolito. Aunque la anodización de aluminio, magnesio y sus aleaciones es capaz de formar un revestimiento más eficaz que la pintura o el esmaltado, los metales revestidos resultantes todavía no han sido completamente satisfactorios para sus usos deseados. Los revestimientos con frecuencia carecen del grado deseado de dureza, suavidad, durabilidad, adherencia, resistencia térmica, resistencia a la corrosión y/o impermeabilidad necesarias para cumplir las necesidades de la industria más demandadas. Adicionalmente, muchos de los procesos de anodización de metal ligeros desarrollados hasta la fecha han presentado inconvenientes serios ya que impiden su puesta en práctica a escala industrial. Algunos procesos, por ejemplo, requieren el uso de tensiones elevadas, tiempos de anodización largos y/o sustancias volátiles y peligrosas.

Además, con frecuencia resulta deseable proporcionar un revestimiento anodizado sobre un artículo de metal ligero que no solo proteja la superficie metálica frente a la corrosión, sino que también proporcione un acabado blanco decorativo para que sea posible evitar la aplicación de un revestimiento adicional de pintura blanca o similar. Se conocen pocos métodos de anodizado en la técnica que sean capaces de formar un acabado decorativo de color blanco con elevado poder de cubrimiento sobre artículos de aluminio, por ejemplo.

El documento EP 1002644 divulga un método electrolítico para la formación de un soporte para una placa de impresión litográfica en el que se aplica una tensión constante o una corriente constante, preferentemente anódica con respecto a la placa de impresión y, de este modo, el material basado en aluminio. Entre otras rutinas, la corriente constante o la tensión constante se pueden aplicar a través de una corriente continua por pulsos que tiene una tensión de 0,1 a 1000 V, preferentemente de 1 a 100 V.

El documento RU 2112087 divulga un método que produce revestimientos sobre aluminio que tienen una elevada microdureza y resistencia térmica. Dicho método está basado en oxidación de micro-arco en condiciones potencioestáticas en electrolitos acuosos incluyendo una sal que contiene flúor de un metal alcalino.

El documento US 4.668.347 divulga un método para la formación de revestimientos resistentes a la corrosión sobre superficies metálicas seleccionado entre metales de rectificación, por ejemplo, magnesio, aluminio, berilio, tántalo y telurio. Los revestimientos se forman tras hacer pasar una corriente anódica a través de dichos metales de rectificación en un electrolito alcalino que está formado por un fluoruro soluble en agua o una sal de hierro soluble en agua, mientras que el fluoruro está seleccionado entre fluoroboratos, fluoroaluminatos, fluorosilicatos y sus mezclas. La corriente anódica se tiene que escoger de modo que provoque una descarga de chispa visible.

Existe una necesidad considerable de desarrollar procesos de anodización alternativos para metales ligeros que no tienen ningún inconveniente de los anteriormente mencionados y todavía proporcionan revestimientos protectores resistentes a la corrosión, calor y abrasión de elevada calidad y aspecto agradable.

60 Sumario de la invención

Los artículos que contienen metales ligeros se pueden anodizar de forma rápida para formar revestimientos protectores que son resistentes a la corrosión y abrasión usando soluciones de anodización que contienen fluoruros complejos y/o oxifluoruros complejos. El uso del término "solución" en la presente memoria no significa que implique que todo componente presente está necesariamente disuelto y/o dispersado. La solución de anodización es acuosa y comprende uno o más componentes seleccionados entre fluoruros complejos solubles en agua o dispersables en agua y oxifluoruros de elementos seleccionados del grupo que consiste en Ti y/o Zr.

65

El método de la invención comprende proporcionar un cátodo en contacto con la solución de anodización, colocando un artículo que contiene metal ligero, en el que al menos una parte del artículo está fabricado a partir de un metal que contiene no menos de un 50 % en peso de aluminio, como ánodo en la solución de anodización, y hacer pasar una corriente continua por pulsos a través de la solución de anodización durante un tiempo eficaz para formar el revestimiento protector sobre la superficie del artículo que contiene metal ligero, en el que la corriente continua por pulsos tiene una tensión pico de no más de 500 V y en el que durante ese tiempo se genera una descarga que emite luz visible sobre dicha superficie del artículo que contiene metal ligero. Preferentemente, la tensión media es de no más de 250 voltios, más preferentemente, no más de 200 voltios, o, del modo más preferido, no más de 175 voltios, dependiendo de la composición de la solución de anodización seleccionada. Preferentemente, la tensión pico es de no más de 350 voltios, más preferentemente no más de 250 voltios.

Descripción detallada de la invención

Excepto en las reivindicaciones y los ejemplos de operación, o donde se indique expresamente lo contrario, todas las cantidades numéricas de la presente descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso se entiende que están modificadas por el término "aproximadamente" que describe el alcance de la invención. Generalmente, no obstante, se prefiere la práctica dentro de los límites numéricos afirmados. De igual forma, a lo largo de toda la descripción, a menos que se afirme expresamente lo contrario: porcentaje, "parte de" y valores de relación son en peso o masa; la descripción de un grupo o clase de materiales como apropiada o preferida con un fin concreto en conexión con la invención implica que las mezclas de cualesquiera dos o más de los miembros del grupo o clase resultan igualmente apropiadas o preferidas; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción o de generación *in situ* dentro de la composición mediante reacción(es) química(s) entre uno o más de los constituyentes recién añadidos y uno o más constituyentes ya presentes en la composición cuando se añaden los otros constituyentes; la especificación de los constituyentes en forma iónica adicionalmente implica la presencia de contraiones suficientes para producir neutralidad eléctrica para la composición como un todo y para cualquier sustancia añadida a la composición; cualesquiera contraiones implícitamente especificados de este modo preferentemente están seleccionados entre otros constituyentes explícitamente especificados en forma iónica, en la medida de lo posible; de lo contrario, dichos contraiones se pueden seleccionar libremente, excepto para evitar los contraiones que puedan actuar de manera negativa para un objeto de la invención; el término "mol" significa "mol en gramos" y la propia palabra y todas sus variaciones gramaticales se pueden usar para cualesquiera especies químicas definidas por todos los tipos y números de átomos presentes en la misma, independientemente de si la especie es iónica, neutra, inestable, hipotética o, de hecho, una sustancia neutra estable con moléculas bien definidas; y los términos "solución", "homogénea" y similares se entiende que incluyen no solo soluciones u homogeneidad en equilibrio verdadero sino también dispersiones que no muestran tendencia visualmente detectable hacia la separación de fases con un tiempo de observación de al menos 100, o preferentemente al menos 1000, horas durante el cual el material no se ve modificado químicamente y la temperatura del material se mantiene en temperaturas ambientales (de 18 a 25 °C).

No existe limitación específica alguna para que el artículo de metal ligero se someta a anodización de acuerdo con la presente invención diferente de que al menos una parte del artículo esté fabricada a partir de un metal que contenga no menos de un 50 % en peso de aluminio. Preferentemente, al menos una parte del artículo está fabricado a partir de un metal que contiene no menos de un 70 % en peso de aluminio.

Para llevar a cabo la anodización del artículo de metal ligero, se emplea una solución de anodización que preferentemente se mantiene a una temperatura entre aproximadamente 5 °C y aproximadamente 90 °C.

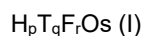
El proceso de anodización comprende sumergir al menos una parte del artículo de metal ligero en la solución de anodización, que preferentemente está presente en un baño, tanque u otro recipiente similar. El artículo de metal ligero funciona como el ánodo. También se coloca un segundo artículo metálico que es catódico con respecto al artículo de metal ligero en la solución de anodización. Alternativamente, la solución de anodización se coloca en un recipiente que es, por sí mismo, catódico con respecto al artículo de metal ligero (ánodo). Preferentemente, el potencial de tensión media no es superior a 250 voltios, más preferentemente no superior a 200 voltios, del modo más preferido no superior a 175 voltios, y se aplica después a través de los electrodos hasta que se forma un revestimiento de espesor deseado sobre la superficie del artículo de metal ligero en contacto con la solución de anodización. Cuando se usan determinadas composiciones de solución de anodización, se pueden obtener buenos resultados incluso a tensiones medias no superiores a 125 voltios. Se ha observado que la formación de un revestimiento protector resistente a la corrosión, calor y abrasión con frecuencia está asociada a condiciones de anodización que son eficaces para provocar una descarga de emisión de luz visible (en ocasiones denominada en la presente memoria "plasma", aunque el uso de este término no significa que se genere un plasma verdadero (ya sea en base periódica, continua o intermitente) sobre la superficie del artículo de metal ligero.

Se piensa que la frecuencia de la corriente no es crítica, pero normalmente puede variar de 10 a 1000 Hertzio. El tiempo "de interrupción" entre cada pulso de tensión consecutivo preferentemente dura entre aproximadamente un 10 % del pulso de tensión y aproximadamente un 1000 % del pulso de tensión. Durante el período "de interrupción", no es necesario que la tensión vuelva a cero (es decir, la tensión puede ser cíclica entre una tensión de línea base

relativamente bajo y una tensión máxima relativamente elevada). De este modo, la tensión de línea base se puede ajustar a una tensión que es de un 0 % a un 99,9 % de la tensión pico máxima aplicada. Las tensiones de línea base bajas (por ejemplo, menores de un 30 % de la tensión pico máxima) tienden a favorecer la generación de descargas de emisión de luz visible intermitentes o periódicas, aunque las tensiones de línea base elevadas (por ejemplo, más de un 60 % de la tensión pico máxima) tienden a dar como resultado anodización de plasma continua (con respecto a la tasa de renovación del marco para el ojo humano de 0,1-0,2 segundos). La corriente puede ser por pulsos, con interrupciones mecánicas o electrónicas activadas por un generador de frecuencia. Normalmente, la densidad de corriente es de 100 a 300 amperios/m². También se pueden emplear más formas de onda complejas, tal como, por ejemplo una señal CC que tiene un componente de CA.

Sin pretender quedar avalado por teoría alguna, se piensa que la anodización de metales ligeros en presencia de una especie de oxifluoruro o fluoruro complejo, que se describe con más detalle a continuación, conduce a la formación de películas superficiales formadas por materiales cerámicos de óxido de metaloide/metal (incluyendo los vidrios parcialmente hidrolizados que contienen ligandos O, OH y/o F) o compuestos de no metal/metal ligero. Se piensa que el plasma o la chispa que con frecuencia suceden durante la anodización de acuerdo con la presente invención desestabilizan las especies aniónicas, provocando que determinados ligandos o sustituyentes sobre dichas especies se hidrolicen o se vean desplazados por enlaces O y/o OH o de metal orgánico a sustituir por enlaces de metal-O o metal-OH. Dichas reacciones de hidrólisis o desplazamiento dan lugar a especies menos solubles en agua o dispersables en agua, provocando de este modo la formación del revestimiento superficial.

La solución de anodización usada comprende agua y al menos un fluoruro complejo u oxifluoruro de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti y/o Zr. El oxifluoruro o fluoruro complejo debería ser soluble en agua o dispersable en agua y preferentemente comprende un anión que comprende al menos un átomo de flúor y al menos un átomo de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti y/o Zr. Los oxifluoruros y fluoruros complejos (en ocasiones denominados por los trabajadores del campo como "fluorometalatos") preferentemente son sustancias con moléculas que tienen la siguiente fórmula empírica general (I):



en la que: cada p, q, r y s representa un número entero no negativo; T representa un símbolo atómico químico seleccionado del grupo que consiste en Ti y Zr; r es al menos 1; q es al menos 1; y, a menos que T represente B, (r+s) es al menos 6. Uno o más de los átomos de H se pueden sustituir por cationes apropiados tales como cationes de amonio, metal, metal alcalino térreo o metal alcalino (por ejemplo, el fluoruro complejo puede estar en forma de una sal, con la condición de que dicha sal sea soluble en agua o dispersable en agua).

Los ejemplos ilustrativos de fluoruros complejos apropiados incluyen, pero no de forma limitativa, H₂TiF₆, H₂ZrF₆ y sus sales (total y parcialmente neutralizadas) y mezclas.

La concentración total de fluoruro complejo y oxifluoruro complejo en la solución de anodización preferentemente es al menos aproximadamente 0,005 M. En términos generales, no existe límite de concentración superior preferido, excepto por supuesto para cualesquiera restricciones de solubilidad.

Para mejorar la solubilidad del oxifluoruro o fluoruro complejo, especialmente a pH elevado, puede resultar deseable incluir un ácido inorgánico (o una de sus sales) que contenga flúor pero no contenga ninguno de los elementos Ti o Zr en la composición de electrolito. Preferentemente, se usa ácido fluorhídrico o una sal de ácido fluorhídrico, tal como bifluoruro de amonio, como ácido inorgánico. Se piensa que el ácido inorgánico evita o impide la polimerización prematura o condensación del oxifluoruro o fluoruro complejo, que de lo contrario (en particular en el caso de los fluoruros complejos que tienen una relación atómica de flúor con respecto a T de 6) puede ser susceptible de ralentizar la descomposición espontánea para formar un óxido insoluble en agua. Determinadas fuentes comerciales de ácido hexafluorotitanico y hexafluorocirconico se proporcionan con un ácido inorgánico o una de sus sales, pero puede resultar deseable en determinadas realizaciones de la invención añadir más ácido inorgánico o sal inorgánica. También se puede incluir un agente quelante, especialmente un agente quelante que contenga dos o más grupos de ácido carboxílico por molécula tal como ácido nitriloacético, ácido etilen diamino tetracético, ácido N-hidroxi-etil-etilendiamino triacético o ácido dietilen-triamino pentacético o sus sales, en la solución de anodización.

Se pueden preparar oxifluoruros complejos apropiados mediante combinación de al menos un fluoruro complejo con al menos un compuesto que sea un óxido, hidróxido, carbonato, carboxilato o alcóxido de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Si, Hf, Sn, B, Al o Ge. También se pueden usar las sales de dichos compuestos (por ejemplo, titanatos, circonatos, silicatos). Los ejemplos de compuestos apropiados de este tipo que se pueden usar para preparar las soluciones de anodización de la presente invención incluyen, de forma no limitativa, sílice, carbonato básico de circonio, acetato de circonio e hidróxido de circonio. La preparación de oxifluoruros complejos apropiados para el uso en la presente invención se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5.281.282, incorporada en su totalidad por referencia en la presente memoria.

La concentración de este compuesto usado para preparar la solución de anodización es preferentemente al menos, en preferencia creciente en el orden dado, 0,0001, 0,001 o 0,005 moles/kg (calculado en base a los moles del(de los) elemento(s) Ti y/o Zr presente(s) en el compuesto usado). Independientemente, la relación de concentración de moles/kg de fluoruro complejo con respecto a concentración en moles/kg de compuesto de óxido, hidróxido, carbonato o alcóxido preferentemente es de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0,05:1, 0,1:1 o 1:1.

En general, se prefiere mantener el pH de la solución de anodización en esta realización de la invención dentro del intervalo de suavemente ácido a suavemente básico (por ejemplo, un pH de aproximadamente 5 a aproximadamente 11). Se puede usar una base tal como amoníaco, amina o un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, para ajustar el pH de la solución de anodización hasta un valor deseado. Generalmente, se observa una formación de revestimiento rápida a tensiones medias de 125 voltios o menos (preferentemente de 100 o menos), usando CC por pulsos.

Una solución de anodización particularmente preferida para su uso en la formación de un revestimiento blanco protector sobre un sustrato de aluminio o aleación de aluminio se puede preparar usando los siguientes componentes:

Carbonato básico de circonio	De 0,01 a 1 % en peso
H ₂ ZrF ₆	De 0,1 a 5 % en peso
Agua	Resto hasta 100 %

pH ajustado al intervalo de 3 a 5 usando amoníaco, amina u otra base.

Se piensa que el carbonato básico de circonio y el ácido hexafluorocircónico se combinan al menos en cierto modo para formar una o más especies de oxifluoruro complejo. La solución de anodización resultante permite una anodización rápida de artículos que contienen metal ligero usando una corriente continua por pulsos que tiene una tensión media de no más de 100 voltios. En esta realización particular de la invención, generalmente los mejores revestimientos se obtienen cuando la solución de anodización se mantiene a una temperatura relativamente elevada durante la anodización (por ejemplo, de 50 grados C a 80 grados C). La solución tiene la ventaja adicional de formar revestimientos protectores que son de color blanco, eliminando de este modo la necesidad de pintar la superficie anodizada si se desea una terminación decorativa blanca. Los revestimientos anodizados producidos de acuerdo con esta realización de la invención normalmente tienen valores de L elevados, elevado poder de cubrición a espesores de revestimiento de 4 a 8 micrómetros, y excelente resistencia frente a la corrosión. Desde el mejor conocimiento del inventor, hasta la fecha no existen tecnologías de anodización que se lleven comercialmente a la práctica capaces de producir revestimientos que tengan una combinación deseable de propiedades.

Antes de someter a tratamiento anódico de acuerdo con la invención, el artículo de metal ligero preferentemente se somete a limpieza y/o una etapa de desengrasado. Por ejemplo, el artículo puede desengrasarse químicamente mediante exposición a un agente limpiador alcalino tal como, por ejemplo, una solución diluida de PARCO Cleaner 305 (un producto de la división Henkel Surface Technologies de Henkel Corporation, Madison Heights, Michigan). Tras la limpieza, el artículo preferentemente se enjuaga con agua. La limpieza pueden estar seguida, si se desea, por un ataque químico con un ácido, tal como, por ejemplo, una solución acuosa diluida de un ácido tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido fluorhídrico, seguido de un enjuague adicional antes de la anodización. Dichos tratamientos de pre-anodización se conocen bien en la técnica.

Los revestimientos protectores producidos sobre la superficie del artículo de metal ligero pueden, tras la anodización, someterse a tratamientos adicionales tales como pintura, sellado y similares. Por ejemplo, un revestimiento seco in situ tal como silicona o una dispersión acuosa de PVDF se puede aplicar a la superficie anodizada, normalmente con una estructura de película (espesor) de aproximadamente 3 a aproximadamente 30 micrómetros.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó una solución de anodización usando los siguientes componentes:

	Parte en peso
Carbonato básico de circonio	5,24
Ácido fluorocircónico (solución al 20 %)	80,24
Agua desionizada	914,5

Se ajustó el pH a 3,9 usando amoníaco. Se sometió un artículo que contenía aluminio a anodización durante 120 segundos en la solución de anodización usando una corriente continua por pulsos que tenía una tensión tope de pico de 450 voltios (tensión media aproximada = 75 voltios). El tiempo "en funcionamiento" fue de 10 milisegundos,

el tiempo "fuera de funcionamiento" fue de 30 milisegundos (siendo la tensión de línea base o "fuera de funcionamiento" de un 0 % de la tensión tope de pico). Se formó un revestimiento blanco de 6,3 micrómetros de espesor sobre la superficie del artículo que contenía aluminio. Se generó un plasma periódico hasta continuo (vaporización instantánea rápida justo apreciable a simple vista por el ojo humano) durante la anodización.

5

Ejemplo 2

Se sella una superficie de aluminio que tiene un revestimiento anodizado sobre su superficie (formado usando corriente continua por pulsos y una solución de anodización que contiene un oxifluoruro complejo de circonio) usando silicona de General Electric SHC5020 como revestimiento seco in situ. En una estructura de película de 5 a 8 micrómetros, no se observa cambio alguno en el aspecto del revestimiento anodizado. No tiene lugar la corrosión durante un ensayo de niebla con sal de 3000 horas.

10

Ejemplo 3

Se sella una superficie de aluminio como se describe en el Ejemplo 7 usando una dispersión de PVDF acuosa ZEFFLE SE310 (Dakin Industries Ltd., Japón) como revestimiento seco in situ. En una estructura de película de 14 a 25 micrómetros, no se apreció cambio alguno en el aspecto del revestimiento anodizado. No tiene lugar la corrosión durante un ensayo de niebla con sal de 3000 horas.

15

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de formación de un revestimiento protector sobre una superficie de un artículo que contiene un metal ligero, en el que al menos una parte del artículo se fabrica a partir de un metal que contiene no menos de un 50 % en peso de aluminio, comprendiendo dicho método:
- 10 A) proporcionar una solución de anodización formada por agua y uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en fluoruros complejos solubles en agua y dispersables en agua y oxifluoruros de elementos seleccionados del grupo que consiste en Ti y/o Zr;
- 10 B) proporcionar un cátodo en contacto con dicha solución de anodización;
- 10 C) colocar dicho artículo que contiene metal ligero como ánodo en dicha solución de anodización; y
- 15 D) hacer pasar una corriente continua por pulsos entre el ánodo y el cátodo a través de dicha solución de anodización durante un tiempo eficaz para formar dicho revestimiento protector sobre dicha superficie, en el que la corriente continua directa tiene una tensión de pico de no más de 500 V y en el que durante ese tiempo se genera una descarga de emisión de luz visible sobre dicha superficie del artículo que contiene metal ligero.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el artículo que contiene el metal ligero comprende aluminio.
3. El método de la reivindicación 1 en el que durante la etapa (D) dicho revestimiento protector se forma a una velocidad de al menos 1 micrómetro de espesor por minuto.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en el que la solución de anodización se prepara usando un fluoruro complejo seleccionado del grupo que consiste en H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 y sus sales y sus mezclas.
- 25 5. El método de la reivindicación 1 que comprende en la etapa A) una solución de anodización formada por al menos un oxifluoruro complejo preparado mediante combinación de al menos un fluoruro complejo de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti o Zr y al menos un compuesto que es un óxido, hidróxido, carbonato o alcóxido de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Si, Hf, Sn, B, Al o Ge.
- 30 6. El método de la reivindicación 1, en el que la solución de anodización está formada adicionalmente por ácido fluorhídrico o una de sus sales.
7. El método de la reivindicación 1, en el que la solución de anodización está formada adicionalmente por un agente quelante.
- 35 8. El método de la reivindicación 1, en el que la solución de anodización se prepara usando una amina, amoníaco o sus mezclas.
9. El método de la reivindicación 1, en el que dicho artículo que contiene un metal ligero está formado por aluminio y dicho revestimiento protector es de color blanco y en el que dicho método que comprende en la etapa A) una solución de anodización que se ha preparado mediante combinación de un fluoruro complejo soluble en agua de circonio o una de sus sales y un óxido, hidróxido, carbonato o alcóxido de circonio en agua y dicha solución de anodización que tiene un pH de aproximadamente 3 a 5, y en el que en la etapa D) se hace pasar una corriente continua por pulsos que tiene una tensión media de no más de 125 voltios.
- 40 10. El método de la reivindicación 9, en el que H_2ZrF_6 o una de sus sales se usa para preparar la solución de anodización.
11. El método de la reivindicación 9, en el que el carbonato de circonio se usa para preparar la solución de anodización.
- 50 12. El método de la reivindicación 9, en el que la solución de anodización se ha preparado mediante combinación de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 por ciento en peso de carbonato básico de circonio y de aproximadamente 10 a aproximadamente 16 por ciento en peso de H_2ZrF_6 o una de sus sales en agua y adición de una base, si fuese necesario, para ajustar el pH de la solución de anodización a un valor entre aproximadamente 3 y aproximadamente 5.
- 55 13. El método de la reivindicación 1, en el que tras la anodización, se aplica un revestimiento seco *in situ* seleccionado entre silicona o una dispersión acuosa de PVDF sobre la superficie de dicho artículo que contiene metal ligero.
- 60