

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 225**

51 Int. Cl.:

**C23C 18/12** (2006.01)

**C09D 5/16** (2006.01)

**C09D 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2015** **E 15188934 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019** **EP 3006599**

54 Título: **Procedimiento de revestimiento de la superficie de un sustrato metálico**

30 Prioridad:

**10.10.2014 FR 1459762**

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

**14.11.2019**

73 Titular/es:

**SAFRAN LANDING SYSTEMS (50.0%)**  
**7, rue Général Valérie André, Inovel Parc Sud**  
**78140 Vélizy-Villacoublay, FR y**  
**RBNANO (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ESTEBAN, JULIEN;**  
**ROLAND MAFOUANA, RODRIGUE y**  
**REHSPRINGER, JEAN-LUC**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 731 225 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 de revestimiento de la superficie de un sustrato metálico

### Antecedentes de la invención

La invención se refiere a procedimientos de revestimiento de la superficie de sustratos metálicos.

- 5 Se sabe cómo realizar pre-tratamientos químicos o mecánicos antes de ciertos tratamientos de la superficie de sustratos metálicos. Estos pre-tratamientos pueden permitir garantizar una buena cohesión entre el sustrato y el depósito del material formado durante el tratamiento de la superficie, estando constituido el depósito del material, por ejemplo, por una capa de pintura, barniz o una capa formada mediante sol-gel. Los pre-tratamientos pueden incluso conferir una buena reactividad a los elementos presentes en la superficie del sustrato durante la realización de los
- 10 tratamientos químicos o electroquímicos (por ejemplo, conversión química, oxidación anódica o depósito químico estático).

La figura 1 ilustra ejemplos de pre-tratamientos conocidos en el estado de la técnica. Sin embargo, estos pre-tratamientos pueden ser relativamente largos de realizar y pueden hacer relativamente complejos los procesos de revestimiento de sustratos metálicos conocidos.

- 15 Se conoce el documento US 6.605.365 que describe tratamientos de la superficie de sustratos metálicos.

Existe, por consiguiente, la necesidad de obtener procedimientos de revestimiento de sustratos metálicos sencillos y poco costosos de realizar mientras permiten asegurar una muy buena adhesión del revestimiento formado en el sustrato metálico subyacente.

### Objeto y resumen de la invención

- 20 La invención propone, en un primer aspecto, un procedimiento según la reivindicación 1.

La patente describe además un procedimiento de revestimiento de la superficie de un sustrato metálico que comprende las siguientes etapas:

- 25 a) aplicación sobre la superficie de un sustrato metálico de una primera composición que comprende en un medio líquido precursores sol-gel de tipo metalo-orgánicos, siendo dichos precursores sol-gel aptos para unirse con el sustrato metálico,
- 30 b) sometimiento de la primera composición a un primer tratamiento térmico de modo que se forme una capa de anclaje sobre el sustrato metálico en la que los precursores sol-gel están unidos al sustrato metálico, imponiéndose una primera temperatura durante el primer tratamiento térmico que sea suficiente para eliminar todo o parte del medio líquido y favorecer la unión de los precursores sol-gel al sustrato metálico, configurándose el primer tratamiento térmico para evitar una condensación completa de los precursores sol-gel entre sí,
- c) aplicación sobre la capa de anclaje de una segunda composición que comprende compuestos de revestimiento de manera que se obtenga un revestimiento sobre la capa de anclaje por formación de enlaces entre los precursores sol-gel y los compuestos de revestimiento.

- 35 Los precursores sol-gel aplicados durante la etapa a) pueden tener la misma naturaleza química. Como alternativa, pueden tener naturalezas químicas diferentes (es decir, se puede aplicar una mezcla de precursores sol-gel diferentes).

- 40 Los compuestos de revestimiento aplicados durante la etapa c) pueden tener la misma naturaleza química. Como alternativa, pueden tener naturalezas químicas diferentes (es decir, se puede aplicar una mezcla de compuestos de revestimiento diferentes).

En un ejemplo de realización, el sustrato metálico comprende aluminio.

- 45 El sustrato tratado durante la etapa a) puede presentar o no una capa de oxidación en su superficie. Así, en un ejemplo de realización, los precursores sol-gel pueden, durante la etapa a), ser aplicados sobre esta capa de oxidación del sustrato. Como alternativa, el sustrato metálico no está oxidado en la superficie y los precursores sol-gel se aplican durante la etapa a) sobre el sustrato metálico en estado no oxidado.

- 50 El primer tratamiento térmico realizado durante la etapa b) permite evaporar todo o parte del medio líquido, lo que puede permitir mejorar incluso la unión de los precursores sol-gel al sustrato metálico con el fin de mejorar la adhesión de la capa de anclaje a dicho sustrato. Los enlaces entre los precursores sol-gel presentes en la capa de anclaje y el sustrato metálico pueden ser de cualquier clase, por ejemplo, ser enlaces covalentes, enlaces de hidrógeno o enlaces iónicos. Además, evitando la condensación completa de los precursores sol-gel, la etapa b)

permite a los precursores sol-gel conservar grupos -OH (por ejemplo, grupos alcohol o ácido carboxílico, eventualmente en forma de alcoholato o carboxilato) y/o -O-Alk, siendo Alk un alquilo, unidos a un átomo de silicio o de metal. Estos grupos son, como se explica más adelante, útiles para asegurar la unión de los precursores sol-gel a los compuestos de revestimiento.

- 5 Los compuestos de revestimiento comprenden una o más funciones químicas (llamadas funciones de fijación) capaces de formar un enlace con los grupos -OH y/o -O-Alk residuales de los precursores sol-gel. Estas funciones de fijación se pueden elegir, por ejemplo, entre los grupos -OH y/o -O-Alk', siendo Alk' un alquilo diferente o idéntico al grupo Alk, por ejemplo, unidos a un átomo de silicio o de metal o a una cadena de carbono que puede comprender una o varias funciones polimerizables, tales como funciones epoxi o acrilato, o entre los grupos haluros de alquilo, por ejemplo cloruros de alquilo.

10 La etapa c) permite obtener una interacción entre los grupos -OH y/o -O-Alk residuales de los precursores sol-gel anclados al sustrato metálico y las funciones de fijación, por ejemplo, los grupos -OH y/o -O-Alk', de los compuestos de revestimiento y así obtener una buena adhesión del revestimiento a la capa de anclaje y, en consecuencia, al sustrato metálico. En particular, esta interacción puede dar como resultado ventajosamente la formación de enlaces covalentes entre los compuestos de revestimiento y los precursores sol-gel. La interacción entre los grupos -OH y/o -O-Alk de los precursores sol-gel y las funciones de fijación de los compuestos de revestimiento puede dar como resultado la formación de otros tipos de enlaces como, por ejemplo, enlaces de hidrógeno y/o enlaces iónicos.

15 La invención permite ventajosamente funcionalizar de manera sencilla, rápida y poco costosa la superficie de un sustrato metálico por medio de la capa de anclaje y obtener un revestimiento depositado sobre dicha capa de anclaje que presenta una muy buena adherencia al sustrato metálico. La invención permite evitar ventajosamente las etapas ilustradas en la figura 1 realizadas entre el pre-desengrasado y el tratamiento con el objeto de conferir al sustrato sus propiedades finales. La invención permite así disponer de un procedimiento en el que la etapa de pre-tratamiento del sustrato metálico (formación de la capa de anclaje) es particularmente fácil de realizar. En particular, el procedimiento puede ser ventajosamente tal que no se realice ninguna etapa de decapado de la superficie del sustrato metálico antes de la etapa a).

20 Puede ser ventajoso emplear además tipos de precursores sol-gel (alcoxilano o metalo-orgánico) según la composición del sustrato metálico tratado. Especialmente en el caso en el que el metal del sustrato metálico no esté revestido de una capa de oxidación, se prefiere el uso de precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico.

30 A menos que se indique lo contrario, las expresiones «precursores sol-gel de tipo alcoxilano» y «precursor sol-gel de tipo metalo-orgánico» designan las formas no hidrolizadas o al menos parcialmente hidrolizadas de estos precursores. Por tanto, como se detallará más adelante, la invención abarca a la vez los casos en los que los precursores sol-gel se aplican durante la etapa a) sobre el sustrato metálico en forma no hidrolizada, en forma parcialmente hidrolizada y en forma completamente hidrolizada.

La patente describe además que los precursores sol-gel pueden comprender precursores sol-gel de tipo alcoxilano.

35 Los precursores sol-gel de tipo alcoxilano, cuando están en estado no hidrolizado y en estado monómero, presentan la siguiente fórmula general:  $A_mSi(OR)_nX_{4-n-m}$  en donde:

- R es un grupo alquilo, y cuando hay varios grupos R, cada grupo R es un grupo alquilo y los grupos R pueden ser idénticos o diferentes,
- 40 - A es una función orgánica ligante capaz de formar un enlace con el sustrato metálico, pudiendo comprender preferiblemente la función orgánica ligante un grupo ligando A' elegido entre grupos alcoxilo, amina, acriloxi, metacriloxi, dimetilfosfato, dietilfosfato, epoxi o vinilo y, cuando hay varias funciones A, cada grupo A' puede ser tal como se ha definido anteriormente y los grupos A' pueden ser idénticos o diferentes, pudiendo el (los) grupo(s) ligando(s) A' estar eventualmente unido(s) al silicio por medio de un grupo alquilo R',
- 45 - X es un grupo unido al silicio, pudiendo ser X de cualquier tipo, por ejemplo, un átomo de hidrógeno, una cadena hidrocarbonada que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, saturada o insaturada, interrumpida o no por uno o más heteroátomos, no sustituida o sustituida, o un átomo de halógeno y, cuando hay varios grupos X, los grupos X pueden ser iguales o diferentes, y
- n es un número entero comprendido entre 1 y 3,
- 50 - m es un número entero comprendido entre 1 y 3.

Cuando los precursores de tipo alcoxilano están en forma al menos parcialmente hidrolizada, debe entenderse que todos o parte de los grupos alcoxilo unidos al silicio (grupos -OR anteriores) de dichos precursores se hidrolizan para formar grupos silanol (Si-OH). Cuando los precursores de tipo alcoxilano están en forma completamente

hidrolizada, debe entenderse que la totalidad de los grupos alcoxilo unidos al silicio de dichos precursores se hidrolizan para formar grupos silanol.

5 La patente describe incluso que los precursores sol-gel del tipo alcoxisilano pueden, durante la etapa a), estar en estado monómero u oligómero. El estado oligómero corresponde a un estado en el que los átomos de silicio están unidos por al menos un puente oxo- (-Si-O-Si-) obtenido como resultado de una reacción de condensación. En este caso, los precursores presentan restos -Si-O-Si-. Cuando estos precursores están en estado oligómero, la condensación está suficientemente limitada para que los precursores no precipiten y conserven, siempre después de la etapa b), grupos -OH y/o -O-Alk residuales, como se ha explicado anteriormente.

10 La función orgánica ligante de los precursores de tipo alcoxisilano interactúa con el sustrato metálico con el fin de garantizar un buen anclaje de la capa de anclaje al sustrato metálico.

La patente describe incluso que los precursores sol-gel de tipo alcoxisilano pueden tener cada uno al menos una función orgánica ligante capaz de unirse al sustrato metálico, pudiendo comprender la función orgánica ligante uno al menos de los siguientes grupos ligandos: alcoxilo, amina, acriloxi, metacriloxi, dimetilfosfato, dietilfosfato, epoxi y vinilo, preferiblemente amina, acriloxi y metacriloxi.

15 La elección de los precursores sol-gel de tipo alcoxisilano que comprende cada uno un grupo ligando de tipo amina, acriloxi o metacriloxi puede ser particularmente ventajosa cuando el sustrato metálico comprende aluminio.

20 La patente describe incluso que los precursores sol-gel aplicados durante la etapa a) se puedan elegir entre los compuestos siguientes: (metacriloximetil)metildimetoxisilano (CAS 121177-93-3), (metacriloximetil)metildietoxisilano (CAS 3978-58-3), (metacriloximetil)dimetilmetoxisilano (CAS 130771-16-3), dietilfosfatoetilmetildietoxisilano (CAS 18048-06-1), 3-aminopropiltriethoxisilano (CAS 919-30-2), metacriloxipropiltriisopropoxisilano (CAS 80750-05-6), m-aminofeniltrimetoxisilano (CAS 70411-42-6), metacriloxipropiltriethoxisilano (CAS 21142-29-0), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (CAS 2530-85-0), acetoxipropiltrimetoxisilano (CAS 59004-18-1), p-aminofeniltrimetoxisilano (CAS 33976-43-1), 3-(acriloxipropil)trimetoxisilano (CAS 4369-14-6), dietilfosfatoetiltriethoxisilano (CAS 757-44-8), 3-mercaptopropiltriethoxisilano (CAS 14814-09-6), 3-aminopropilmetildietoxisilano (CAS 3179-76-8), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (CAS 4420-74-0), carboxietilsilanotriol en forma de sal de sodio (CAS 18191-40-7), 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano (CAS 31001-77-1), 4-aminobutiltriethoxisilano (CAS 3069-30-5) y sus mezclas.

La patente describe incluso que los precursores sol-gel de tipo alcoxisilano pueden comprender metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS) y/o (3-aminopropil)-triethoxisilano (APTES).

30 La patente describe incluso que todos los precursores sol-gel aplicados pueden ser MAPTMS. La patente describe incluso que todos los precursores sol-gel aplicados pueden ser APTES.

Los precursores sol-gel comprenden precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico, tales como los definidos en la reivindicación 1.

35 La patente describe incluso que los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico, cuando están en estado no hidrolizado y en estado monómero, pueden presentar la siguiente fórmula general:  $Me(OOCR^n)_n$ , donde:

- M es hierro,
- R<sup>n</sup> es un grupo alquilo, y cuando hay varios grupos R<sup>n</sup>, cada grupo R<sup>n</sup> es un grupo alquilo y los grupos R<sup>n</sup> pueden ser idénticos o diferentes, CR<sup>n</sup> puede ser una cadena carbonada que comprende entre 1 y 5 átomos de carbono y que comprende preferiblemente al menos 3 átomos de carbono,

40 - n' es un número entero y es igual a la valencia del hierro.

45 Cuando los precursores del tipo metalo-orgánico están en forma al menos parcialmente hidrolizada, debe entenderse que todos o parte de los grupos -OOCR<sup>n</sup> unidos al metal de dichos precursores están reemplazados por grupos -OH unidos al metal. Cuando los precursores de tipo metalo-orgánico están en forma completamente hidrolizada, debe entenderse que la totalidad de los grupos -OOCR<sup>n</sup> unidos al metal de dichos precursores están reemplazados por grupos -OH unidos al metal.

50 Además, los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico pueden, durante la etapa a), estar en estado monómero, es decir, estar en un estado no polimerizado. En este caso, no presentan el resto -Me-O-Me-. Es posible que los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico aplicados se reagrupen en nódulos, este puede ser el caso si dichos precursores presentan cadenas carbonadas largas que pueden reagruparse por razones de afinidad lipófila con el fin de formar nódulos de algunas moléculas de precursores.

Los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico comprenden hierro. Preferiblemente, los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico comprenden propionato de hierro. La patente describe incluso que los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico pueden comprender otros metales, como cromo, níquel, cobalto, cobre o zinc.

En un ejemplo de realización, todos los precursores sol-gel aplicados pueden ser propionato de hierro.

- 5 En un ejemplo de realización, los precursores sol-gel aplicados durante la etapa a) pueden estar en forma al menos parcialmente hidrolizada. Como alternativa, los precursores sol-gel se pueden aplicar en una forma no hidrolizada durante la etapa a).

10 Puede ser ventajoso aplicar los precursores sol-gel en una forma al menos parcialmente hidrolizada durante la etapa a) en la medida en la que los grupos -OH unidos al silicio o al metal de dichos precursores puedan muy fácilmente (sin aporte térmico o con un aporte térmico limitado) interactuar con las funciones de fijación de los compuestos de revestimiento y puedan permitir muy fácilmente la formación de enlaces entre los compuestos de revestimiento y los precursores sol-gel.

Preferiblemente, los compuestos de revestimiento y/o los precursores sol-gel pueden comprender, antes de la etapa c), grupos -OH.

- 15 Dicha configuración conduce ventajosamente a una interacción facilitada entre los compuestos de revestimiento y los precursores sol-gel.

En un ejemplo de realización, los compuestos de revestimiento se puedan elegir entre los compuestos siguientes: (metacriloximetil)metildimetoxisilano (CAS 121177-93-3), (metacriloximetil)metildietoxisilano (CAS 3978-58-3), (metacriloximetil)dimetilmtoxosilano (CAS 130771-16-3), dietilfosfatoetilmetildietoxisilano (CAS 18048-06-1), 3-aminopropiltriethoxisilano (CAS 919-30-2), metacriloxipropiltriisopropoxisilano (CAS 80750-05-6), m-aminofeniltrimetoxisilano (CAS 70411-42-6), 3-(acriloxipropil)tris(trimetilsiloxi)silano (CAS 17096-12-7), metacriloxipropiltriethoxisilano (CAS 21142-29-0), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 2-(acriloxietoxi)trimetilsilano (CAS 18269-99-3), 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (CAS 2530-85-0), acetoxipropiltrimetoxisilano (CAS 59004-18-1), p-aminofeniltrimetoxisilano (CAS 33976-43-1), 3-(acriloxipropil)trimetoxisilano (CAS 4369-14-6), dietilfosfatoetiltriethoxisilano (CAS 757-44-8), 3-(acriloxipropil)triclorsilano (CAS 38595-89-0), 3-mercaptopropiltriethoxisilano (CAS 14814-09-6), 3-(acriloxipropil)metildiclorosilano (CAS 71550-63-5), 3-aminopropilmetildietoxisilano (CAS 3179-76-8), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (CAS 4420-74-0), carboxietilsilanotriol en forma de sal de sodio (CAS 18191-40-7), 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano (CAS 31001-77-1), 4-aminobutiltriethoxisilano (CAS 3069-30-5), metacriloxietoxitrimetilsilano (CAS 17407-09-9) y sus mezclas.

20  
25  
30

Los compuestos de revestimiento pueden, cuando se aplica sobre la capa de anclaje, estar formulados en un medio líquido seleccionado entre 1-propanol, n-propanol, 2-butanol, n-butanol, alcoholes amílicos, ésteres de estos alcoholes, y sus mezclas.

- 35 En un ejemplo de realización, se puede realizar un segundo tratamiento térmico después de la aplicación de la segunda composición sobre la capa de anclaje.

El segundo tratamiento térmico se puede realizar a una temperatura suficiente para favorecer la formación de enlaces entre los precursores sol-gel y los compuestos de revestimiento. Por tanto, la realización de dicho segundo tratamiento térmico es ventajosa principalmente cuando los compuestos de revestimiento y/o los precursores sol-gel comprenden los grupos -O-Alk o O-Alk' con el fin de favorecer la formación de enlaces covalentes entre los compuestos de revestimiento y los precursores sol-gel de la capa de anclaje. Sin embargo, cuando los compuestos de revestimiento y los precursores sol-gel comprenden numerosas funciones -OH, es posible obtener una buena adhesión del revestimiento a la capa de anclaje a temperatura ambiente sin realizar este segundo tratamiento térmico. Por tanto, no es necesario realizar este segundo tratamiento térmico. En efecto, puede ser suficiente para obtener una buena adhesión entre el revestimiento y la capa de anclaje dejar tiempo suficiente a los compuestos de revestimiento y a los precursores sol-gel para que formen enlaces entre ellos a una temperatura ambiente (20°C).

40  
45

Como alternativa o en combinación, la realización del segundo tratamiento térmico puede permitir ventajosamente mejorar la dureza de la capa de anclaje y/o del revestimiento. En este caso, el segundo tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura suficiente para condensar los precursores sol-gel de la capa de anclaje entre sí y/o los compuestos de revestimiento entre sí. En este caso, los compuestos de revestimiento pueden ser precursores sol-gel a base, por ejemplo, de epoxi-silanos al menos parcialmente hidrolizados y el segundo tratamiento térmico puede permitir condensar estos compuestos de revestimiento entre sí.

50

Así, en un ejemplo de realización, los precursores sol-gel de la capa de anclaje y los compuestos de revestimiento pueden formar entre sí enlaces a temperatura ambiente y luego se puede realizar el segundo tratamiento térmico con el fin de condensar los precursores sol-gel entre sí y/o los compuestos de revestimiento entre sí en la hipótesis de que comprendan incluso grupos condensables (-OH y/o -O-Alk y/o -O-Alk') con el fin de formar restos -Me-O-Me-.

55

Como alternativa, el segundo tratamiento térmico se puede realizar después de la aplicación de la segunda composición sobre la capa de anclaje con el fin de promover la formación de enlaces entre los precursores sol-gel y los compuestos de revestimiento y de condensar los precursores sol-gel entre sí y/o los compuestos de revestimiento entre sí.

- 5 En un ejemplo de realización, el procedimiento puede comprender además, antes de la etapa a), una etapa a') de tratamiento de la superficie del sustrato metálico, tal como tratamiento con plasma aire u oxígeno. Esta etapa permite perfectamente desengrasar la superficie metálica, eliminar los residuos orgánicos que proceden de una ampolla protectora o eliminar los residuos de grasa de protección o de lubricante incrustados en las ranuras que proceden de los pasos de las herramientas de corte o conformación.
- 10 En un ejemplo de realización, el revestimiento obtenido puede constituir una capa de pintura. En un ejemplo de realización, el revestimiento se puede obtener por un procedimiento sol-gel, cuando los compuestos de revestimiento constituyen precursores sol-gel.

#### Breve descripción de los dibujos

- 15 - La figura 1 representa una sucesión de etapas conocida que permite tratar la superficie de un sustrato metálico,
- la figura 2 representa un diagrama de bloques que muestra la sucesión de etapas de un ejemplo de procedimiento según la invención,
- las figuras 3A a 3D representan, de manera muy esquemática y parcial, la evolución obtenida después de la realización de diferentes etapas de un procedimiento según la invención, y
- 20 - la figura 4 (que no es de la invención) representa el enlace de precursores sol-gel de la capa de anclaje al sustrato metálico subyacente.

#### Descripción detallada de los modos de realización

En la figura 2 se representa un diagrama de bloques que ilustra una sucesión de etapas que se pueden realizar dentro del marco de la presente invención. Las etapas enmarcadas con líneas discontinuas son opcionales.

- 25 En un primer momento, una primera composición líquida se aplica sobre la superficie de un sustrato que comprende, por ejemplo, aluminio (etapa 10). El sustrato tratado puede comprender, por ejemplo, una aleación de aluminio, por ejemplo, una aleación de aluminio y cobre (aleación de aluminio de la serie 2000) o una aleación de aluminio y zinc (aleación de aluminio de la serie 7000). Como alternativa, el sustrato comprende un acero.

- 30 En un ejemplo de realización, el sustrato tratado puede ser una aleación de aluminio anodizado, por ejemplo destinado a ser utilizado en una aplicación de frenado en el campo aeronáutico. Por tanto, el sustrato puede estar destinado a constituir una rueda o un medio de aplicación de la fuerza de presión, tal como una corona hidráulica. Más generalmente, el sustrato tratado puede estar destinado a constituir un cárter o una pieza primaria de fuselaje de avión.

- 35 Como se ha mencionado anteriormente, la primera composición comprende precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico. La primera composición puede comprender ventajosamente un único tipo de precursor sol-gel metalo-orgánico destinado a no estar completamente condensado después de la etapa b).

La patente describe incluso el caso en el que la primera composición comprende precursores sol-gel de tipo alcoxilano, en cuyo caso el disolvente puede ser, por ejemplo, un alcohol. En particular, cuando se usa APTES, el disolvente puede comprender etanol y, cuando se usa MAPTMS, el disolvente puede comprender isopropanol.

- 40 Más generalmente, los precursores sol-gel de tipo alcoxilano se pueden disolver en un disolvente ligero, tal como etanol, isopropanol, n-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-2-propanol, ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, acetato de etilo, acetato de propilo y sus mezclas. Los precursores sol-gel de tipo alcoxilano se pueden disolver en un disolvente polar diferente del agua y que presente una presión de vapor elevada superior o igual a 4 milibares a 20°C, por ejemplo comprendida entre 4 milibares y 30 milibares a 20°C. Como se ha explicado
- 45 anteriormente, los precursores sol-gel de tipo alcoxilano pueden, en el momento de su aplicación sobre la superficie del sustrato metálico, estar en forma al menos parcialmente hidrolizada, por ejemplo después de la adición de agua ácida.

- Los precursores sol-gel de tipo alcoxilano pueden estar presentes en la primera composición en un contenido en masa superior o igual a 4 g/L, por ejemplo superior o igual a 20 g/L. Los precursores sol-gel de tipo alcoxilano
- 50 pueden estar presentes, por ejemplo, en la primera composición en un contenido en masa, por ejemplo, comprendido entre 4 g/L y 40 g/L.

- Los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico se pueden disolver en un disolvente ligero, tal como etanol, isopropanol, n-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-2-propanol, ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, acetato de etilo, acetato de propilo y sus mezclas. En general, los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico se pueden disolver en un disolvente polar diferente del agua y que presenten una presión de vapor elevada superior o igual a 4 milibares a 20°C, por ejemplo, comprendida entre 4 milibares y 30 milibares a 20°C.
- Los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico pueden estar presentes en la primera composición en un contenido en masa superior o igual a 3 g/L, por ejemplo superior o igual a 14 g/L. Los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico pueden estar presentes, por ejemplo, en la primera composición en un contenido en masa, por ejemplo, comprendido entre 3 g/L y 30 g/L.
- La primera composición puede aplicarse, durante la etapa a), por cualquier medio conocido, por ejemplo, por pulverización, sumergiendo el sustrato metálico en un baño que comprenda la primera composición o utilizando un aplicador como una toallita, un pincel o un cepillo. En un ejemplo de realización, la superficie del sustrato metálico no ha experimentado ninguna etapa de decapado antes de la aplicación de la primera composición. Independientemente de la naturaleza de los precursores sol-gel utilizados, se puede aplicar, durante la etapa a), una masa de precursores sol-gel por unidad de superficie del sustrato metálico comprendida entre 0,4 g/m<sup>2</sup> y 4 g/m<sup>2</sup>, por ejemplo entre 0,4 g/m<sup>2</sup> y 2 g/m<sup>2</sup>.
- Una vez depositada la primera composición sobre el sustrato metálico, se realiza un primer tratamiento térmico de manera que se forme una capa de anclaje sobre el sustrato metálico (etapa 20). Durante el primer tratamiento térmico, se impone una primera temperatura suficiente para eliminar todo o parte del medio líquido de la primera composición y favorecer la unión de los precursores sol-gel al sustrato metálico. La primera temperatura y la duración de la aplicación de esta se eligen con el fin de evitar una condensación completa de los precursores sol-gel entre sí.
- Independientemente de la naturaleza de los precursores sol-gel utilizados, la primera temperatura impuesta durante la etapa b) puede ser, por ejemplo, superior o igual a 80°C, por ejemplo superior o igual a 100°C. La primera temperatura impuesta durante la etapa b) puede ser, por ejemplo, inferior o igual a 180°C. La primera temperatura impuesta durante la etapa b) puede estar comprendida, por ejemplo, entre 80°C y 180°C, por ejemplo entre 100°C y 180°C.
- La duración de la aplicación de la primera temperatura durante la etapa b) puede ser, a su vez, inferior o igual a 30 minutos. Más exactamente, para los precursores sol-gel de tipo alcoxisilano, la duración de aplicación de la primera temperatura durante la etapa b) puede estar comprendida, por ejemplo, entre 2 minutos y 10 minutos. Para los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico, la duración de aplicación de la primera temperatura durante la etapa b) puede estar comprendida, por ejemplo, entre 10 minutos y 30 minutos.
- Después de la etapa b) y antes de la etapa c), la capa de anclaje formada se puede enfriar volviéndola a llevar, por ejemplo, a la temperatura ambiente (20°C).
- Después de la realización de la etapa 20, se aplica sobre la capa de anclaje una segunda composición (etapa 30). La segunda composición comprende compuestos de revestimiento que permiten obtener un revestimiento sobre la capa de anclaje por formación de enlaces entre los precursores sol-gel y los compuestos de revestimiento, como se ha explicado anteriormente. En un ejemplo de realización, los compuestos de revestimiento pueden ser precursores sol-gel, estando destinado el revestimiento a ser obtenido mediante sol-gel.
- Los compuestos de revestimiento pueden estar presentes en la segunda composición en un contenido superior o igual a 0,1 mol/L, por ejemplo comprendido entre 0,1 mol/L y 1 mol/L.
- Una vez aplicados los compuestos de revestimiento, se puede realizar un segundo tratamiento térmico a una temperatura suficiente, por ejemplo, para favorecer la formación de enlaces entre los precursores sol-gel y los compuestos de revestimiento (etapa 40). La segunda temperatura impuesta durante el segundo tratamiento térmico puede ser, por ejemplo, superior o igual a 80°C, por ejemplo, superior o igual a 100°C. La segunda temperatura puede estar comprendida, por ejemplo, entre 80°C y 180°C, por ejemplo entre 100°C y 180°C. La segunda temperatura se puede imponer durante al menos 15 minutos, por ejemplo, al menos una hora.
- El segundo tratamiento térmico puede permitir, como alternativa o en combinación, condensar los precursores sol-gel entre sí y/o condensar los compuestos de revestimiento entre sí, como se ha explicado anteriormente.
- Una vez realizada(s) la etapa 30, y eventualmente la etapa 40, se obtiene un revestimiento sobre la capa de anclaje por formación de enlaces entre los precursores sol-gel y los compuestos de revestimiento (etapa 50).
- La etapa c) se puede realizar directamente después de la etapa b) (es decir, sin que se efectúe ningún otro tratamiento entre las etapas b) y c)).

El revestimiento obtenido después de la etapa c) puede constituir una capa de pintura. El revestimiento obtenido después de la etapa c) se puede obtener mediante sol-gel cuando los compuestos de revestimiento son precursores sol-gel.

5 A continuación se describen las figuras 3A a 3D que representan la evolución obtenida después de la realización de diferentes etapas según la invención. En estas figuras, las dimensiones de las diferentes capas no se han respetado por razones de claridad.

En la figura 3A se representa el resultado obtenido después de la realización de la etapa a) según la invención. Como se ilustra, una primera composición 100 en forma de una solución en la que están presentes los precursores sol-gel 101 está aplicada al sustrato metálico S. Estos precursores sol-gel 101 están presentes en un disolvente 102  
10 que puede ser como se ha descrito anteriormente. Después de la etapa b), se ha eliminado el disolvente 102 por evaporación de manera que se forma una capa de anclaje 1 en contacto con el sustrato metálico. Los precursores sol-gel 101 presentes en la capa de anclaje 1 han desarrollado un enlace 105 con el sustrato metálico S (véase la figura 3B). Como se ilustra en la figura 3B, los precursores sol-gel 101 presentes en la capa de anclaje después de la realización de la etapa b) no están condensado entre sí (no hay enlace entre los precursores sol-gel 101). No se sale del marco de la presente invención si hay, después de la etapa b), una condensación parcial de los precursores sol-gel 101 entre sí, siempre que estos precursores 101 conserven los grupos -OH y/o -O-Alk capaces de interactuar con los compuestos de revestimiento de manera que se forme un enlace con estos últimos.

En la figura 4 se representa la fijación de los precursores sol-gel 101 al sustrato metálico S. En el ejemplo ilustrado en la figura 4, que no pertenece a la invención, el sustrato metálico S es un sustrato de aluminio cuya superficie ha sido decapada (el sustrato no presenta una capa de oxidación en su superficie) y los precursores sol-gel 101 aplicados a la superficie del sustrato S son MAPTMS. Los precursores sol-gel 101 forman, como se ilustra, un enlace 105 con el sustrato S. Este enlace 105 es realizado por un grupo ligando 104, en este caso de tipo metacriloxi, que forma parte de la función orgánica ligante de los precursores sol-gel 101. El grupo ligando 104 constituye una parte hidrófoba que tenderá a orientarse hacia la superficie del sustrato S que constituye también una región hidrófoba.

25 Además, los precursores sol-gel 101 de MAPTMS han sido aplicados, en el ejemplo ilustrado, sobre el sustrato S en forma parcialmente hidrolizada. Es ventajoso aplicar los precursores sol-gel 101 en una forma al menos parcialmente hidrolizada con el fin de que estos últimos presenten una parte hidrófila que tenderá a orientarse hacia el lado opuesto a la superficie del sustrato S. Por tanto, los grupos -OH y -OCH<sub>3</sub> residuales 103 tenderán a orientarse predominantemente hacia el lado opuesto al sustrato S, lo que permite mejorar las interacciones con los compuestos de revestimiento aplicados posteriormente y, en consecuencia, la adhesión del revestimiento a la capa de anclaje.

30 Por supuesto, los precursores de MAPTMS pueden, en un caso que no pertenece a la invención, ser aplicados en forma totalmente hidrolizada. Incluso puede haber durante la etapa b) una condensación parcial de los precursores sol-gel entre sí dentro de la capa de anclaje.

En un segundo momento, se aplica una segunda composición a la capa de anclaje 1. Esta segunda composición comprende compuestos de revestimiento 201. En el ejemplo ilustrado, los compuestos de revestimiento 201 y los precursores sol-gel 101 comprenden suficientes grupos -OH para que se formen enlaces 205 a la temperatura ambiente entre los precursores sol-gel 101 y los compuestos de revestimiento 201 de manera que se asegure la adherencia del revestimiento 2 a la capa de anclaje 1 (véase la figura 3C).

40 En un ejemplo de realización, el espesor  $e$  del revestimiento 2 formado en la etapa c) puede ser superior o igual a 500 nm, preferiblemente a 1  $\mu$ m. El espesor  $e$  corresponde a la mayor dimensión del revestimiento 2 medido perpendicularmente a la superficie del sustrato S.

A continuación se puede realizar un segundo tratamiento térmico de manera que se condensen los precursores sol-gel 101 entre sí y los compuestos de revestimiento 201 entre sí. Se produce entonces la creación de enlaces 110 entre los precursores sol-gel 101 y la creación de enlaces 210 entre los compuestos de revestimiento 201 (véase la figura 3D). Dicho tratamiento permite aumentar ventajosamente la dureza del revestimiento 2 y eventualmente de la capa de anclaje 1.

### Ejemplos

*Ejemplo 1: aplicación de una primera composición que contiene precursores sol-gel de tipo alcoxisilano (que no es de la invención)*

50 En este ejemplo, se revistieron de acuerdo con la invención dos tipos de sustratos, a saber: un sustrato de acero inoxidable pulido tipo 304 y un sustrato de aluminio pulido a espejo.

Antes de la aplicación de la primera composición, se limpió en primer lugar la superficie del sustrato metálico. La limpieza se puede realizar, por ejemplo, por desengrasado con acetona, enjuague con etanol y luego con agua y secado por aire comprimido o usando una solución desengrasante comercializada por la sociedad Ceetal con el

nombre Major Font NM al 5% en agua en bandeja de ultrasonidos. Incluso se puede realizar un lavado con agua desionizada seguido de un secado por chorro de aire.

5 El sustrato metálico se revistió luego con una primera composición que comprendía precursores sol-gel MAPTMS (3-metacriloxipropiltrimetoxisilano) en solución en isopropanol. El contenido de precursores sol-gel MAPTMS en la primera composición está comprendido entre 2,48 g/L y 12,4 g/L. La primera composición se pulverizó sobre el sustrato metálico.

10 Después de la aplicación de la primera composición sobre el sustrato metálico, el disolvente se evaporó colocando el sustrato revestido con la primera composición en una estufa mantenida a una temperatura de 100°C durante un período comprendido entre 2 minutos y 10 minutos. El sustrato se retiró a continuación de la estufa y se volvió a la temperatura ambiente.

Se formó entonces un revestimiento de tipo epóxido sobre la capa de anclaje obtenida.

Después de la formación del revestimiento, el sustrato revestido se introdujo en una estufa mantenida a una temperatura de 150°C durante un período de una hora con el fin de aumentar la dureza de la capa de anclaje y de la capa de revestimiento (condensación de las especies condensables presentes en estas capas).

15 Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1 siguiente.

**Tabla 1: Resultados obtenidos por aplicación de MAPTMS.**

Muestras	Ensayo de la cinta adhesiva	Dureza al lápiz	Espesor del revestimiento	Rayado por enrejado	Dureza por esclerómetro
Acero inoxidable pulido tipo 304	No arrancado	No rayado por H	10,7 µm	Clase 1 (ISO2409)	No rayado por 5N
Aluminio pulido a espejo	No arrancado	No rayado por 2H	12,3 µm	Clase 1 (ISO2409)	No rayado por 4N

20 El "ensayo de la cinta adhesiva" permite determinar la adherencia del revestimiento al sustrato metálico subyacente. Los ensayos de dureza al lápiz, rayado por enrejado y dureza por esclerómetro permiten determinar la dureza del revestimiento y de la capa de anclaje.

Los resultados proporcionados en la tabla 1 muestran que el procedimiento es particularmente sencillo y permite obtener revestimientos que presentan una excelente adherencia a un sustrato, así como una muy buena dureza.

*Ejemplo 2: aplicación de una primera composición que comprende precursores sol-gel de tipo alcoxisilano (que no es de la invención)*

25 En este ejemplo, el sustrato metálico tratado es una aleación de aluminio de la serie 2000.

Antes de la aplicación de la primera composición, la superficie del sustrato metálico se puede limpiar en primer lugar como se detalla en el ejemplo 1.

30 El sustrato metálico se revistió luego con una primera composición que comprendía precursores sol-gel APTES ((3-aminopropil)-triethoxisilano) en solución en etanol. El contenido de precursores sol-gel APTES en la primera composición es 5 g/L. La solución se aplicó por pulverización con pistola y el espesor de la película obtenida fue aproximadamente 2 µm.

35 Después de la aplicación de la primera composición sobre el sustrato metálico, el disolvente se evaporó colocando el sustrato revestido con la primera composición en una estufa mantenida a una temperatura de 120°C durante un período comprendido entre 2 minutos y 10 minutos. A continuación el sustrato se sacó de la estufa y se llevó a la temperatura ambiente. Se formó entonces un revestimiento de tipo epóxido sobre la capa de anclaje obtenida.

Después de la formación del revestimiento, el sustrato revestido se introdujo en una estufa mantenida a una temperatura de 120°C durante un período de una hora con el fin de aumentar la dureza de la capa de anclaje y del revestimiento (condensación de las especies condensables presentes en estas capas).

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 2 siguiente.

40

**Tabla 2: Resultados obtenido por aplicación de APTES**

Muestras	Ensayo de la cinta adhesiva	Dureza al lápiz	Espesor del revestimiento	Rayado por enrejado	Dureza por esclerómetro
Aluminio para aviación MB	No arrancado	No rayado por 5H	4 µm	Clase 1 (ISO2409)	No rayado por 4N

- 5 Los resultados proporcionados en la tabla 2 muestran que el procedimiento es particularmente sencillo y permite obtener revestimientos que presentan una excelente adherencia a un sustrato, así como una muy buena dureza.

*Ejemplo 3: aplicación de una primera composición que comprende precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico (perteneciente a la invención)*

- 10 En este ejemplo, se revistieron de acuerdo con la invención dos tipos de sustratos, a saber: un sustrato de acero inoxidable pulido tipo 304 y un sustrato de aluminio pulido a espejo.

Antes de la aplicación de la primera composición, la superficie del sustrato metálico se puede limpiar en primer lugar como se detalla en el ejemplo 1.

El sustrato metálico se revistió luego con una solución de acetato de hierro en ácido propiónico a una concentración de acetato de hierro de 0,05 mol.L<sup>-1</sup>. El acetato de hierro forma en esta solución propionato de hierro.

- 15 Después de la aplicación de la primera composición sobre el sustrato metálico, el disolvente se evaporó colocando el sustrato revestido con la primera composición en una estufa mantenida a una temperatura de 150°C durante un período comprendido entre 10 minutos y 30 minutos. El sustrato se sacó entonces de la estufa y se llevó a la temperatura ambiente. Se formó entonces un revestimiento de tipo epóxido sobre la capa de anclaje obtenida.

- 20 Después de la formación del revestimiento, el sustrato revestido se introdujo en una estufa mantenida a una temperatura de 150°C durante un período de una hora con el fin de aumentar la dureza de la capa de anclaje y del revestimiento (condensación de las especies condensables presentes en estas capas).

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3 siguiente:

**Tabla 3: Resultados obtenidos por aplicación de una solución de acetato de hierro en ácido propiónico**

Muestras	Ensayo de la cinta adhesiva	Dureza al lápiz	Espesor del revestimiento	Rayado por enrejado	Dureza por esclerómetro
Acero inoxidable pulido tipo 304	No arrancado	No rayado por 6H	3,2 µm	Clase 0 (ISO2409)	No rayado por 4N
Aluminio pulido a espejo	No arrancado	No rayado por F	4,3 µm	Clase 1 (ISO2409)	No rayado por 5N

- 25 La expresión “que comprende/que contiene un(a)” se debe entender como “que comprende/que contiene al menos un(a)”.

La expresión “comprende entre ... y ...” o “que va de ... a ...” se debe entender que incluye los extremos.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de revestimiento de la superficie de un sustrato metálico (S) que comprende las siguientes etapas:

a) aplicación sobre la superficie de un sustrato metálico (S) de una primera composición (100) en forma de solución que comprende en un medio líquido (102) precursores sol-gel (101) de tipo metalo-orgánico, pudiendo ser dichos precursores sol-gel (101) aptos para unirse con el sustrato metálico (S), presentando los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico, cuando están en estado no hidrolizado y en estado monómero, la siguiente fórmula general:  $Me(OOCR^n)_n$ , donde:

- M es hierro,

- R<sup>n</sup> es un grupo alquilo, y cuando hay varios grupos R<sup>n</sup>, cada grupo R<sup>n</sup> es un grupo alquilo y los grupos R<sup>n</sup> pueden ser idénticos o diferentes,

y

- n' es un número entero y es igual a la valencia del hierro,

b) sometimiento de la primera composición a un primer tratamiento térmico de modo que se forme una capa de anclaje (1) sobre el sustrato metálico (S) en la que los precursores sol-gel (101) están unidos al sustrato metálico (S), imponiéndose una primera temperatura superior o igual a 80°C durante el primer tratamiento térmico que sea suficiente para eliminar todo o parte del medio líquido (102) y favorecer la unión de los precursores sol-gel (101) al sustrato metálico (S), configurándose el primer tratamiento térmico para evitar una condensación completa de los precursores sol-gel (101) entre sí,

c) aplicación sobre la capa de anclaje (1) de una segunda composición que comprende compuestos de revestimiento (201) de manera que se obtenga un revestimiento (2) sobre la capa de anclaje (1) por formación de enlaces (205) entre los precursores sol-gel (101) y los compuestos de revestimiento (201).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los precursores sol-gel de tipo metalo-orgánico son propionato de hierro o butirato de hierro.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que los compuestos de revestimiento se eligen entre los siguientes compuestos: (metacriloximetil)metildimetoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano, (metacriloximetil)dimetilmtoxisilano, dietilfosfatoetilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, metacriloxipropiltriisopropoxisilano, m-aminofeniltrimetoxisilano, 3-(acriloxipropil)tris(trimetilsiloxi)silano, metacriloxipropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 2-(acriloxietoxi)trimetilsilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, acetoxipropiltrimetoxisilano, p-aminofeniltrimetoxisilano, 3-(acriloxipropil)trimetoxisilano, dietilfosfatoetiltriethoxisilano, 3-(acriloxipropil)trichlorosilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-(acriloxipropil)metildichlorosilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, carboxietilsilanotriol en forma de sal de sodio, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, 4-aminobutiltriethoxisilano, metacriloxietoxitrimetilsilano y sus mezclas.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los compuestos de revestimiento y/o los precursores sol-gel comprenden, antes de la etapa c), grupos -OH.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los precursores sol-gel aplicados durante la etapa a) están en forma al menos parcialmente hidrolizada.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se realiza un segundo tratamiento térmico después de la aplicación de la segunda composición sobre la capa de anclaje.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el sustrato metálico (S) comprende aluminio.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el revestimiento (2) obtenido constituye una capa de pintura o por que el revestimiento (2) se obtiene por un procedimiento sol-gel.

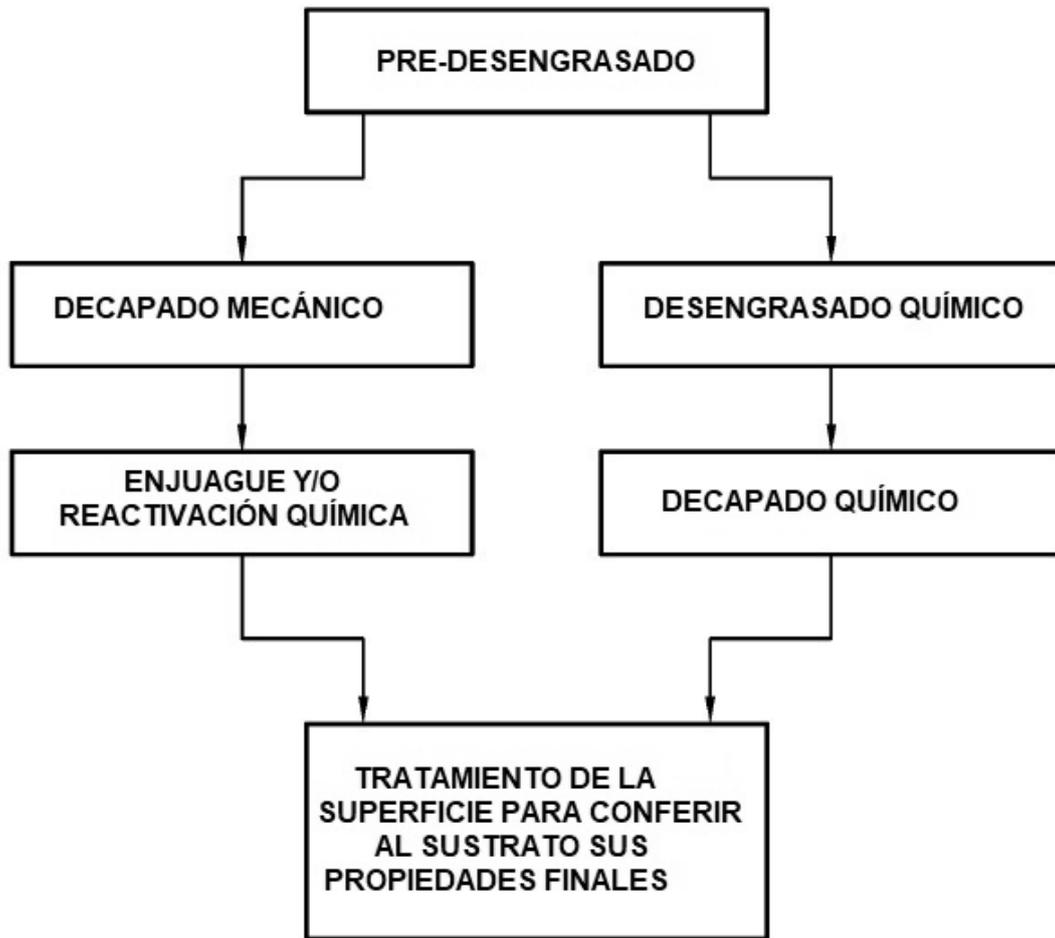


FIG.1

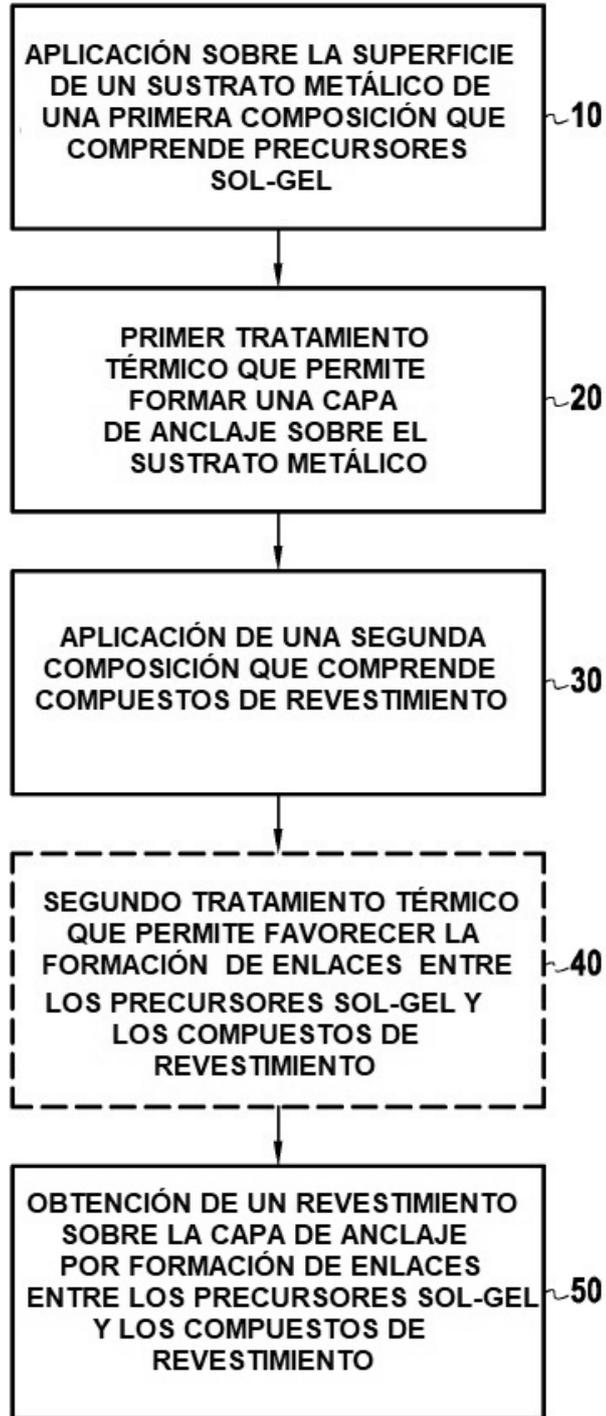


FIG.2

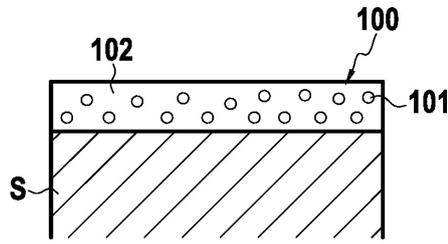


FIG. 3A

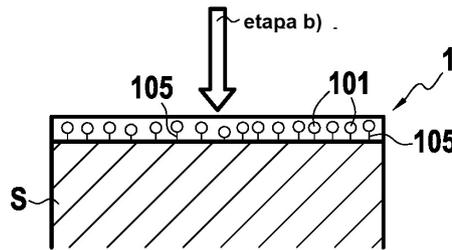


FIG. 3B

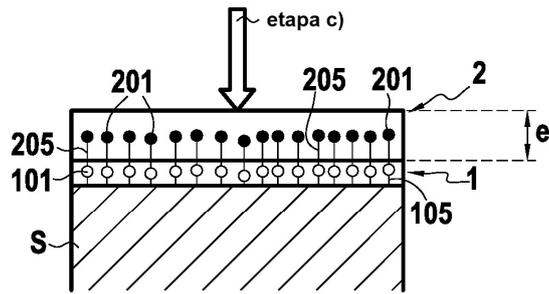


FIG. 3C

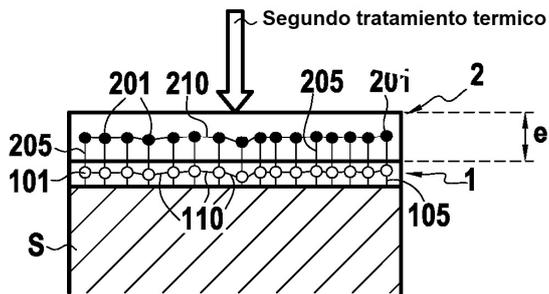


FIG. 3D

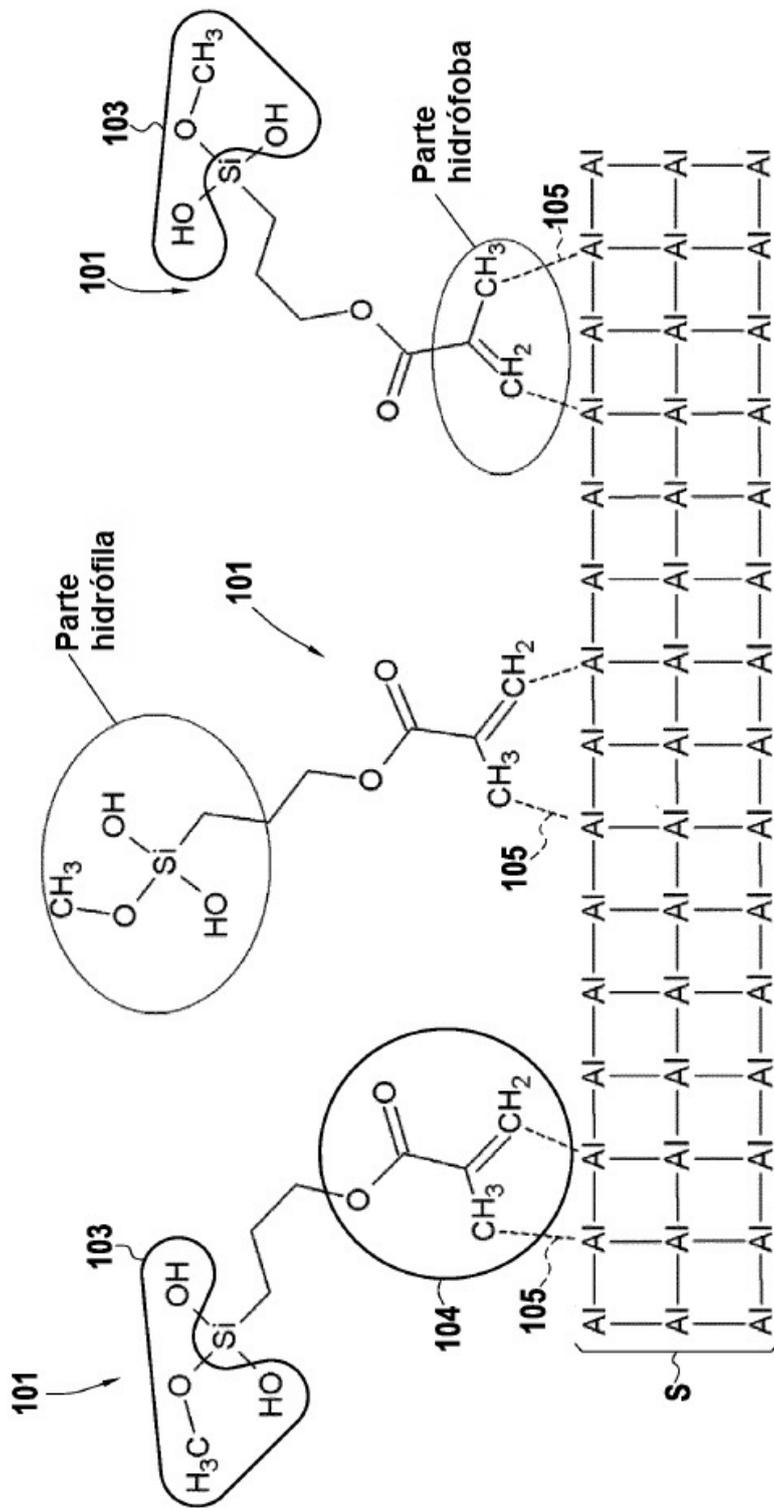


FIG.4