

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/058209 A1

(43) Fecha de publicación internacional
19 de mayo de 2011 (19.05.2011)

PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C23C 22/06 (2006.01) C09D 5/08 (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01) C03C 4/20 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2010/070726
- (22) Fecha de presentación internacional:
10 de noviembre de 2010 (10.11.2010)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P 200930982
11 de noviembre de 2009 (11.11.2009) ES
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **ROSENAVARRO, Carolina** [CO/ES]; Instituto De Cerámica Y Vidrio (ICV), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **CASTRO MARTÍN, Yolanda** [ES/ES]; Instituto De Cerámica Y Vidrio (ICV), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **APARICIO AMBRÓS, Mario** [ES/ES]; Instituto De Cerámica Y Vidrio (ICV), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **DURÁN CARRERA, Alicia** [ES/ES]; Instituto De Cerámica Y Vidrio (ICV), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).
- (74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: VITREOUS COATINGS MADE USING THE SOL-GEL PROCESS FOR PROTECTING METALS AGAINST CORROSION

(54) Título : RECUBRIMIENTOS VÍTREOS REALIZADOS POR SOL-GEL PARA LA PROTECCIÓN DE METALES FRENTE A LA CORROSIÓN

(57) Abstract: The present invention relates to the composition and methods for obtaining vitreous coatings, obtained by means of a sol-gel process, which are stable at temperatures of up to 250°C, adhere perfectly to various metal surfaces and primers, are uniform, and have amorphous structures that are free of crystallisation and/or precipitates. The invention also relates to a method for protecting a metal surface against corrosion. The procedure involves stabilising Ce³⁺ ions in the vitreous structure in order to facilitate the distribution or migration thereof to damaged regions when the metal has pits.

(57) Resumen: En la presente invención se ha descrito la composición y los procedimientos para obtener revestimientos de tipo vítreo, obtenidos a partir de una composición sol-gel, estables a temperaturas de hasta 250°C, perfectamente adherentes a diferentes superficies metálicas e imprimaciones, homogéneos y con estructuras amorfas libres de cristalizaciones y/o precipitados. Así como el procedimiento de protección de una superficie metálica frente a la corrosión. El procedimiento conlleva la estabilización de iones Ce³⁺ en la estructura de tipo vítreo, como forma de facilitar su difusión o migración a regiones dañadas en el caso de picaduras.



WO 2011/058209 A1

RECUBRIMIENTOS VÍTREOS REALIZADOS POR SOL-GEL PARA LA PROTECCIÓN DE METALES FRENTE A LA CORROSIÓN

La presente invención se refiere a una composición de una solución preparada
5 por la técnica sol-gel para su uso en la producción de recubrimientos vítreos
resistentes a la corrosión. Además, la invención se refiere a un procedimiento
para conseguir recubrimientos vítreos, y al uso de este sistema de
recubrimiento sobre sustratos metálicos, que otorgan a los mismos una elevada
resistencia a la corrosión. La protección que brindan los recubrimientos
10 descritos en la presente invención corresponde a un comportamiento activo
frente a la corrosión con características auto-cicatrizantes (*self-healing*).

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

La exposición de diversos sustratos metálicos tales como aluminio, magnesio,
acero y sus aleaciones, a ambientes agresivos, provoca la degradación y
15 corrosión de los mismos, limitando sus aplicaciones en diferentes campos. En
la construcción de aeronaves militares y civiles se usan especialmente
aleaciones de aluminio, debido a sus interesantes propiedades mecánicas y a
una elevada relación resistencia/peso específico. Sin embargo, estas
aleaciones son muy susceptibles a la corrosión por picadura cuando se
20 exponen a medios agresivos, y a menudo presentan problemas de adherencia
con las pinturas y sistemas de acabado. Por otro lado, las aleaciones de
magnesio son en la actualidad clave en muchas aplicaciones industriales, tanto
en automovilística como en aeronáutica, debido a su extremadamente bajo
peso específico, abundancia y bajo coste. Sin embargo, su alta sensibilidad a la
25 corrosión impide su aplicación en muchos sectores.

Una de las mejores estrategias para mejorar la resistencia a la corrosión de
estas aleaciones es el uso de capas de conversión, por lo general obtenidas a
partir de baños que contienen elementos inhibidores de corrosión. Estos
recubrimientos ofrecen una protección "autocicatrizante", definida como la

capacidad de un material para recuperar/reparar daños automáticamente sin intervención externa, aumentando la resistencia a la corrosión.

Tradicionalmente, los sistemas más empleados para la protección anticorrosiva de metales y aleaciones han sido los recubrimientos basados en cromato. Su elevada relación eficacia/coste y su capacidad como inhibidores de corrosión los convierten en los recubrimientos de referencia para la protección de metales. Existen dos tipos básicos de recubrimientos basados en cromatos: las capas de conversión de cromo (*Chromate Conversion Coatings* - CCC), con espesores del orden de 300-500 nm, y las capas de anodizado de cromato ácido (*Chromate Acid Anodised* - CAA) con espesores de varias micras.

Los sistemas de protección incluyen normalmente un pretratamiento químico o electroquímico, seguido por la deposición de imprimaciones epoxi y acabados poliméricos. Los pretratamientos se basan en el uso de compuestos que contienen cromo hexavalente y/o fluoruros anodizados más un tratamiento con ácidos crómicos, o disoluciones ácidas de cromato o cromato/fosfato. Por otra parte, la capa de imprimación suele también contener cromatos para reforzar la resistencia a la corrosión.

El mecanismo más generalmente aceptado para justificar la acción autocicatrizante (*self-healing*) de los recubrimientos de conversión de cromato es el de una reacción redox entre iones de cromato en solución y el aluminio, que da como resultado la formación de un gel de óxido de cromo hidratado sobre la superficie de la aleación. Por otra parte, los recubrimientos CCC o CAA se usan junto con pinturas y tratamientos de acabado que proporcionan una barrera adicional contra la corrosión.

Sin embargo, y a pesar de su excelente comportamiento de protección frente a la corrosión, los cromatos son compuestos con un alto potencial cancerígeno, especialmente pulmonar, son responsables de daños en el ADN, alergias de piel, reacciones asmáticas, y ulceraciones, lo que los convierte en perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. Ésta fue la razón principal por la que, en julio de 2007, la Unión Europea prohibió de forma definitiva el uso de

estos recubrimientos en todos los sectores industriales, a excepción del aeronáutico. De aquí el gran interés suscitado en los últimos años por producir recubrimientos medioambientalmente aceptables que puedan sustituir a los recubrimientos basados en cromo y que actúen como sistemas eficientes de protección frente a la corrosión. En particular, el cerio y otros elementos de tierras raras pueden actuar como inhibidores de la corrosión, y parecen cumplir las condiciones básicas para producir recubrimientos libres de cromo VI, aunque los mecanismos mediante los cuales protegen no están suficientemente claros.

10

Una posible alternativa para sustituir los recubrimientos CCC es el desarrollo de recubrimientos sol-gel, inorgánicos o híbridos orgánico-inorgánico. Los recubrimientos sol-gel inorgánicos puros han demostrado ser excelentes barreras frente a la corrosión cuando se aplican sobre aceros inoxidable; sin embargo, no se pueden aplicar en aleaciones de baja temperatura como el aluminio, el magnesio y la mayor parte de los aceros. En estos casos, se han desarrollado recubrimientos híbridos que se pueden densificar a bajas temperaturas sin afectar a la microestructura y propiedades mecánicas de los metales y sus aleaciones. En todo caso el tratamiento térmico de los recubrimientos aplicados sobre aleaciones de aluminio y aceros no puede exceder los 200 °C; en particular, el AA2024, extensamente utilizado en la industria aeronáutica, no puede tratarse a temperaturas superiores 120 °C. Este hecho restringe fuertemente la aplicación de la mayoría de los sistemas inorgánicos o híbridos desarrollados como capas barrera en aceros de alta temperatura. (N. C. Rosero-Navarro, Sergio Pellice, Alicia Durán, Silvia Ceré, Mario Aparicio, J. Sol-Gel Sci. Technol. **52**, 2009, 31-40; N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, A. Durán, M. Aparicio, Corr. Sci. **50** (2008) 1283–1291; A. Pepe, M. Aparicio, A. Durán and S. Ceré, J. Sol-Gel Sci. Technol. **39** (2006), 131-138; H. Wang, R. Akid, Corr. Sci. **49** (2007) 4491-4503; M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, Electrochimica Acta **51** (2005) 208–217, M. Grundwurmer, O. Nuyken, M.

30

Meyer, J. Wehr, N. Schupp, *Wear* **263** (2007) 318–329; H. Wang, R. Akid, *Corr. Sci.* **19** (2007) 4491-4503).

El control de los parámetros de síntesis, así como la incorporación de
5 diferentes monómeros orgánicos y nanopartículas inorgánicas permiten obtener
materiales con las propiedades deseadas, tanto en densidad como en su
carácter hidrófilo. Las capas barrera frente a la corrosión se pueden preparar
usando alquilalcóxidos y alcóxidos funcionalizados con grupos metacrilato o
epoxi. También se han añadido diferentes inhibidores de corrosión con el
10 objetivo de obtener no sólo una barrera frente a la corrosión sino también un
efecto autocicatrizante. Sin embargo, estos recubrimientos no se pueden usar
sin la protección adicional de capas de imprimación y/o pintura.

Se han propuesto diferentes procedimientos para la obtención de las
15 denominadas "capas de conversión de no cromato" (NCCC); las siguientes
patentes describen soluciones alternativas a los problemas antes descritos.

a) Las patentes JP2002332575, US6451443, WO8806639, WO03083171,
describen recubrimientos obtenidos a partir de disoluciones acuosas de sales
de cerio (cloruros, sulfatos, nitratos, haluros...), con o sin otros metales de
20 tierras raras y de transición; con o sin la presencia de un agente oxidante,
como peróxido de hidrógeno, sales de peroxonio, hidroperóxido u ozono y/o
aditivos auto-limpiantes, que aceleran la precipitación (y por tanto la
cristalización del óxido de cerio). La composición final de estos recubrimientos
está basada en CeO₂ cristalino.

25 b) Las patentes US6162508, EP0995816 describen recubrimientos de
conversión de fosfato, obtenidos sumergiendo el metal en un baño con ácido
fosfórico y/o sal de molibdeno, estabilizado con fluoruro de cerio y/o ácido
hidroxicarboxílico.

c) La patente WO2008/094193 describe la deposición de recubrimientos
30 poliméricos conductores que incorporan ácido inorgánico.

Por otro lado, existe una importante serie de publicaciones que abordan el desarrollo de recubrimientos de conversión a partir de la inmersión en disoluciones acuosas calientes de tierras raras. El artículo de Hinton y col. (B. R. W. Hinton, D. R. Arnott, N. E. Ryan, *Materials Forum* **9**(3) (1986) 162-173) es uno de los primeros en los que se proponen compuestos de cerio como inhibidores de corrosión, concluyendo que los recubrimientos basados en Ce constituyen una alternativa potencial a los recubrimientos de cromato. Como principal desventaja, estos recubrimientos necesitan largos tiempos de inmersión (100 h) para conseguir una protección significativa contra la corrosión. En este tipo de recubrimientos la precipitación de óxido de cerio, hidróxidos de cerio, o hidratos de cerio en los puntos catódicos mejora la resistencia a la corrosión.

Muchos investigadores se han centrado en tratamientos con disoluciones acuosas usando principalmente sales de cerio, en las que el peróxido de hidrógeno se incorpora como agente activador para reducir el tiempo de inmersión en el baño. De gran interés es el efecto que producen los aditivos para acelerar el crecimiento de los recubrimientos de cerio. Como aceleradores se usan ácido sulfúrico, permanganato de potasio y sales de amonio, que pueden aumentar la compactación y el contenido en Ce del recubrimiento (C. Dong-chu, L. Wen-fang, G. Wei-hui, W. Gui-xiang, W. Jian-feng, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19** (2009) 592-600).

Algunos artículos informan sobre los denominados recubrimientos de CeO₂ hechos por sol-gel, pero se refieren a recubrimientos de conversión basados en suspensiones de nanopartículas de óxidos o hidróxidos de Ce obtenidos mediante precipitación (H. Hasannejad, M. Aliofkhazraei, A. Shanaghi, T. Shahrabi, A. R. Sabour, *Thin Solid Films* **517** (2009) 4792-4799, A. S. Hamdy, *Materials Letters* **60** (2006) 2633-2637).

Otros procedimientos alternativos son los tratamientos con compuestos de fluorotitanato o fluorocirconato, sales de cobalto y de fosfato permanganato. (S. H. Wang, C. S. Liu, F. J. Shang, *Acta Metal.* **21** (2008) 269-274; S. V. Oleinik,

Yu. I. Kuznetsov, *Protection of Metals* **43** (2007) 391–397; S. Wang, C. Liu, F. Shang, *Acta Metal.* **22** (2009) 161-166; US5885373; US5885373).

La mayor parte de estas capas de conversión se depositan mediante procedimientos convencionales de inmersión del sustrato metálico en una solución que contiene compuestos, sales o iones, de tierras raras, que se pueden depositar sobre su superficie, formando una capa continua, con espesores y propiedades que varían según el tiempo de inmersión y las condiciones del baño.

Por otra parte, algunas patentes reivindican diversos procesos de modificación superficial de las aleaciones, antes de la deposición del recubrimiento.

a) Las patentes US5635084, US5582654 y US5194138 describen procedimientos que buscan la eliminación del cobre de la superficie metálica. Estos tratamientos se aplican en aleaciones de aluminio con un elevado contenido en cobre, como las de las series 2000 y 7000, muy usadas en la industria aeronáutica. El cobre intermetálico se elimina mediante tratamiento ácido y/o aplicando un potencial eléctrico.

Se han publicado también otros tratamientos basados en la activación de la superficie usando limpiadores ácidos o alcalinos que incrementan la velocidad de deposición de las capas de conversión (W. Pinc, S. Geng, M. O'Keefe, W. Fahrenholtz, T. O'Keefe, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) 4061-4065).

b) Las patentes EP1801262 (A1), documento EP1801262 (B1), presentan pretratamientos de carboxilación de la superficie metálica, realizados en condiciones oxidantes usando baños en fase acuosa con compuestos orgánico/hidro-orgánico que contienen una mezcla de ácidos orgánicos (ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos).

Aunque algunos de estos tratamientos y capas de conversión se están utilizando tras la prohibición por la UE de los baños de cromato, no proporcionan suficiente protección frente a la corrosión para los sustratos

metálicos, siendo mucho menos eficaces que los tradicionales tratamientos con cromato.

También aparecen algunas patentes en el campo del sol-gel. Recubrimientos sol-gel de sílice, sílice-itria o sílice-circona, unidos por enlace covalente (puentes de oxígeno) a la superficie metálica, pueden actuar como capa barrera con o sin inhibidores de corrosión. Estos recubrimientos pueden aumentar la resistencia a la corrosión, formando una barrera, y además mejoran la adherencia entre el metal y el recubrimiento orgánico (acabado o imprimación) (US5939197, US6506499).

10 La mayor parte de estas patentes se basan en la deposición de polímeros, silanos, alcoxisilanos y alcoxisilanos modificados orgánicamente, y pueden incluir poli-electrolitos, inhibidores de corrosión inorgánicos u orgánicos, nanopartículas, nanocontenedores, etc. En todos los casos, los inhibidores están insertados en una matriz, y su concentración es por lo general bastante
15 baja (siempre inferior al 20%).

También se han publicado numerosos artículos sobre recubrimientos protectores producidos por sol-gel, en los que se plantea el uso de los mismos precursores para producir recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos, a los que se incorporan óxidos de cerio, vanadio, molibdeno y lantánidos, así como
20 inhibidores orgánicos.

Las principales características que diferencian a los recubrimientos sol-gel de las capas de conversión son su enlace covalente, que implica una fuerte adherencia con el recubrimiento, así como su papel como barrera, que limita el transporte de agua hasta la superficie de la aleación. (S. A. Pellice, R. J. J. Williams, I. Sobrados, J. Sanz, Y. Castro, M. Aparicio and A. Durán, J. Mat. Chem. **19** (2006) 3318-25; N. C. Rosero-Navarro, S. A. Pellice, A. Durán, M. Aparicio. Corr. Sci. **50** (2008) 1283–1291; N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, Y. Castro, M. Aparicio, A. Durán, Surface & Coatings Technology **203** (2009) 1897–1903).

30

Algunos artículos desarrollan recubrimientos de óxido de cerio puro preparados a partir de suspensiones acuosas sol-gel depositadas mediante inmersión. El medio acuoso implica la presencia de nanopartículas de CeO₂ en la suspensión y, en consecuencia, los recubrimientos presentan una estructura cristalina de tamaño nanométrico tras ser sinterizados a temperaturas bastante elevadas (T = 300-800 °C). Este intervalo de temperaturas limita fuertemente la aleación a recubrir. Por ejemplo, ninguna aleación de aluminio puede tratarse en este intervalo de temperaturas sin perder sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión (R.G.Biswas, R. D. Sanders, J. Mater. Eng. Performance, 7 (1998) 727-732; H. Hasannejad, M. Aliofkhazraei, A. Shanaghi, T. Shahrabi, A. R. Sabour, Thin Solid Films 517 (2009) 4792-4799, V.A.C. Haanappel, T. Fransen, B. Geerdink, P. J. Gellings, M. F. Stroosnijder, Oxid. Metals 35 (1991) 405-414; F.Czerwinski, J. A. Szpunar, J. Sol-Gel Sci. Techn. 9 (1997) 103-114; R. Haugsrud, Corr. Sci. 44 (2002) 1569-1582). Otro método basado en la técnica sol-gel es el uso de sales de cerio incluidas en una matriz de celoidina que se elimina parcialmente a 300 °C, dando lugar a una película cristalina no-homogénea (X. Zhong, Q. Li, J. Hu, Y. Lu, Corr. Sci. 50 (2008) 2304-2309).

20

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA INVENCION

La presente invención presenta un conjunto de soluciones preparadas por sol-gel, su procedimiento de obtención, y su uso para la protección de diversos sustratos metálicos (aceros al carbón, aluminio, magnesio, y sus aleaciones, cobre, etc.) frente a la corrosión. Asimismo, la presente invención proporciona un procedimiento de protección de metales con recubrimientos vítreos ambientalmente aceptables, así como los propios recubrimientos vítreos protectores, productos que se obtienen mediante dicho procedimiento.

30

Los recubrimientos presentan las siguientes propiedades: estructura vítrea sin presencia de precipitaciones ni cristalizaciones, buena adherencia a los metales, buena adherencia a las capas de imprimación y a las pinturas y acabados, transparencia (con o sin coloración), y un comportamiento de protección activa frente a la corrosión (superando los requerimientos de las diferentes normas ASTM B-117, ISO 9227, MIL-C-5541-E, DIN EN 3212, ISO 2409, ISO 4628-1 e ISO 4628-2). Los recubrimientos presentan especies en estado iónico que pueden migrar o difundirse, precipitando sobre la zona dañada y proporcionando un sistema protector con capacidad autocicatrizante. Esta protección activa reduce la velocidad de corrosión cuando la barrera se rompe y las especies corrosivas entran en contacto con el sustrato.

En otra realización, la invención describe el desarrollo de sistemas de protección activos frente a la corrosión de sustratos metálicos usando un sol preparado por sol-gel a partir de sales de uno o más elementos de tierras raras y/o elementos de transición, uno o más agentes complejantes y uno o más disolventes. Según esta realización, los agentes complejantes pueden ser uno o más (ácido acético glacial, acetil acetona, ácido cítrico, dietanolamina, glicidilmetacrilato, etc), los disolventes pueden ser etanol, metanol, glicol, butanol, propanol, etilenglicol, butanodiol, etc.

Una propiedad importante de estos soles es su estabilidad reológica a largo plazo, con tiempos típicos de almacenamiento superiores a un mes.

En otra realización, la invención presenta recubrimientos vítreos preparados por sol-gel, ambientalmente aceptables y protectores frente a la corrosión. El sol precursor se puede depositar mediante diferentes técnicas (inmersión, pulverización manual y automática, centrifugado, flotación, bajado, etc.) y requiere un tratamiento térmico con temperaturas máximas entre 100–250 °C, dependiendo del sustrato metálico, para consolidar la película. El tratamiento térmico debe mantener las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión propia de los sustratos, evitando cualquier cambio estructural, tales

como la formación de precipitados o la solución de partículas intermetálicas, que degraden las propiedades del metal.

La invención se centra en el desarrollo de un nuevo tipo de sistema de protección basado en un recubrimiento vítreo producido por sol-gel ambientalmente aceptable y cubierto por una capa de imprimación. El sistema puede tener, adicionalmente, una capa de acabado, generalmente una pintura.

En otra realización, la preparación de los recubrimientos vítreos sol-gel puede incluir un pretratamiento previo a la deposición del recubrimiento, como tratamientos de limpieza, pulido, tratamientos ácidos o básicos, etc.

La invención reivindica el procedimiento de obtención de recubrimientos vítreos sol-gel ambientalmente aceptable, procedente de soles reológicamente estables y sinterizados a temperaturas máximas de 250 °C, con excelente adherencia a diferentes sustratos metálicos y capas de imprimación, homogéneos y con estructura amorfa libre de cristalizaciones y/o precipitado. Este procedimiento implica la estabilización de iones Ce^{3+} en la estructura vítrea, para facilitar su difusión o migración a las regiones dañadas en caso de picadura. Este comportamiento proporciona protección activa frente a la corrosión con capacidad de autosellado o autocicatrizado de los sustratos metálicos.

25

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30 La invención se refiere a un nuevo procedimiento para proteger sustratos metálicos, basado en recubrimientos vítreos anticorrosivos y ambientalmente aceptables preparados por sol-gel. La composición de la solución precursora

del recubrimiento comprende un disolvente alcohólico, uno o más elementos de tierras raras y/o de elementos de transición, y uno o más agentes complejantes. La consolidación de la capa se obtiene mediante un tratamiento térmico final con una temperatura máxima de 250 °C.

5

El tratamiento térmico para consolidar la película es un parámetro esencial. Por un lado, la temperatura debe ser lo suficientemente elevada para asegurar la formación del enlace cerámico entre la película y el sustrato, y la densificación de la capa, resultado de la consolidación de la red y eliminación de la porosidad. Por otro, la mayoría de los metales y aleaciones presentan cambios estructurales con la temperatura, con precipitación o solución de partículas intermetálicas que degradan sus propiedades mecánicas y la resistencia intrínseca a la corrosión. Por tanto, la temperatura máxima de tratamiento debe tener en cuenta las propiedades del sustrato, respetando los límites que aseguren la integridad del metal y sus propiedades, sin originar ningún tipo de degradación.

10
15

La presente invención describe los procedimientos de preparación y deposición de recubrimientos vítreos ambientalmente aceptables con comportamiento protector activo frente a la corrosión. Una ventaja adicional de estos recubrimientos vítreos es su capacidad para ser utilizados junto con sistemas de imprimación, pinturas y/o acabados que proporcionan resistencia añadida contra la corrosión mediante un efecto barrera.

20

25 Es necesario definir los siguientes términos:

El término "sol-gel" describe un procedimiento basado en la hidrólisis y condensación de soluciones alcohólicas de alcóxidos y/o sales a baja temperatura.

30

El término "recubrimiento vítreo" significa que los recubrimientos no presentan cristalizaciones ni precipitados de óxidos o hidróxidos.

Los términos "auto-cicatrización" y "auto-sellado" se refieren a la capacidad de un material para recuperar/ reparar daños automáticamente sin intervención externa.

- 5 El término "elemento de tierras raras" denota un elemento de la tabla periódica en la línea de los lantánidos, del 58 al 71.

El término "elemento de transición" denota un elemento incluido entre los elementos químicos situados del 21 al 30, 39 al 48 y 72 al 80 de la tabla
10 periódica.

La expresión "capa de imprimación" se refiere a un recubrimiento, usualmente orgánico, depositado directamente sobre el sustrato metálico o sobre una capa de conversión creada sobre dicho sustrato, y que asegura la adherencia entre
15 el sustrato y la capa final de pintura. Existen casos en que esta capa de imprimación puede usarse como tratamiento final.

La presente invención describe los procedimientos de preparación de soluciones por el método sol-gel y su deposición sobre sustratos metálicos, con
20 el fin de obtener recubrimientos vítreos ambientalmente aceptables, con elevada resistencia a la corrosión. La composición de las soluciones comprende una o más sales de elementos de tierras raras y/o de transición, y uno o más agentes complejantes disueltos en uno o más disolventes alcohólicos.

25

Según la presente invención, la composición de la solución incluye una o más sales de elementos de tierras raras, tales como lantánidos (cerio, praseodimio, neodimio, samario, etc.), pudiendo contener uno o más elementos de transición, tales como cobalto, molibdeno, níquel, cobre, cinc, etc. Las sales se
30 mezclan con los disolventes y agentes complejantes en las proporciones adecuadas. Las sales adecuadas comprenden los cloruros, sulfatos, nitratos, y haluros, o sus mezclas. Es preferible, pero no necesario, que al menos un

elemento de tierras raras sea una sal de cerio (III). En una realización preferida la sal de cerio es un nitrato.

Las soluciones de partida contienen uno o más agentes complejantes que mejoran su estabilidad y permiten controlar el pH final. Los agentes complejantes adecuados incluyen la acetil acetona, ácido acético glacial, ácido cítrico, dietanol-amina, y otros compuestos con grupos carboxílicos.

Según la presente invención, la solución contiene uno o más disolventes orgánicos, para proporcionar la adherencia requerida al sustrato y disolver adecuadamente las sales y agentes complejantes. Los disolventes adecuados incluyen etanol, metanol, propanol, butanol, glicol, etilenglicol, butanodiol, etc. El pH final de la solución es un parámetro clave para evitar la degradación de los sustratos y la consiguiente pérdida de propiedades químicas y mecánicas, así como la pérdida de resistencia a la corrosión. El pH debe mantenerse dentro del intervalo de 1,5 a 7, variando la basicidad y acidez de los precursores y agentes complejantes.

Preferentemente, los sustratos metálicos utilizados son productos comerciales, como aleaciones de aluminio (series de Al 1000-8000), aleaciones de magnesio con distintos aleantes (A: Aluminio, E: Tierras raras, H: Torio, K: Circonio, L: Litio, M: Manganeso, Q: Plata, S: Silicio, Z: Zinc) y diferentes aceros.

La presente invención presenta un procedimiento para obtener recubrimientos protectores vítreos ambientalmente aceptables sobre sustratos metálicos. El procedimiento comprende la preparación de una solución precursora, que contiene al menos una sal de elementos de tierras raras y/o elementos de transición, que se disuelve en uno o más disolventes orgánicos en presencia de uno o más agentes complejantes.

Los sustratos metálicos se someten a un proceso de tratamiento superficial y/o un procedimiento de limpieza, previos a la aplicación del recubrimiento sol-gel. Estos tratamientos superficiales y/o de limpieza pueden ser pretratamientos ácido/base, ácido/dismutación, lavado ácido/básico, etc. Otros tratamientos superficiales adecuados son el arenado, pulido, decapado o limpieza con 5 detergentes y disoluciones alcohólicas. Tras el pre-tratamiento se realiza la deposición del recubrimiento al menos sobre una parte del sustrato metálico. Los procedimientos de deposición posibles son la inmersión, pulverización manual y automática, centrifugado, deposición electroforética, etc.

10

Tras la deposición del recubrimiento sobre la superficie metálica preferentemente se realiza una etapa de secado, normalmente a temperatura ambiente.

15 Preferentemente, los recubrimientos vítreos ambientalmente aceptables producidos por sol-gel de la presente invención requieren un tratamiento térmico en el intervalo de temperaturas 100-250 °C para obtener un recubrimiento adherente. El tratamiento puede incluir diferentes atmósferas, incluyendo aire, oxígeno, nitrógeno, argón, o mezclas de gases.

20

La presente invención reivindica recubrimientos vítreos producidos por sol-gel, ambientalmente aceptables, que son transparentes, y pueden ser coloreados o 25 incoloros. El espesor final del recubrimiento depende de los requisitos de la aplicación y del sustrato, y está normalmente comprendido entre los 100 y los 1000 nm.

25

En otra realización, la presente invención presenta un sistema protector depositado sobre sustratos metálicos, basado en un recubrimiento vítreo sol-gel ambientalmente aceptable, más una capa de imprimación. Los 30 recubrimientos vítreos sol-gel ambientalmente aceptables descritos en la presente invención son compatibles con las capas de imprimación más utilizadas en la industria, así como con las pinturas y acabados de alto

30

rendimiento usados actualmente. La capa de imprimación no debe contener cromatos; preferiblemente, aunque no sea necesario, deben basarse en soluciones acuosas con monómeros tipo epoxi o poliéster. El sistema protector final puede contener, adicionalmente, una pintura y/o tratamiento de acabado.

- 5 La pintura es por lo general una mezcla de uno o más ligantes con un polímero orgánico o inorgánico, o una mezcla de polímeros, que típicamente contienen al menos un pigmento. Las pinturas comúnmente utilizadas incluyen grupos epoxi, poliéster, metacrilato, estireno, etc. La capa de imprimación y la pintura o acabado deben aplicarse sobre el recubrimiento vítreo ambientalmente
10 aceptable tras el tratamiento de curado.

Para analizar el comportamiento de las aleaciones metálicas frente a la corrosión se usan técnicas electroquímicas. Usualmente se emplean Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIC) y medidas de polarización y
15 voltametría cíclica (DC), junto con otras técnicas como SVET, GDOES, Kelvin Probe, etc., para evaluar la evolución de los recubrimientos durante la inmersión en un electrolito de NaCl al 3,5 %, medidos en aire a temperatura ambiente durante tiempos de hasta 3000 horas.

- 20 También se usan los ensayos normalizados de corrosión exigidos por las industrias aeronáutica, automovilística, y otras industrias metalúrgicas para confirmar la idoneidad de los recubrimientos para las diferentes aplicaciones. En particular, se utiliza el ensayo de niebla salina (normas ISO 9227, ASTM B117 y MIL-C-5541-E); el ensayo de corrosión filiforme (norma EN ISO 3665
25 con grieta en U); el ensayo de inmersión y emersión alternas (norma DIN EN 3212). Los ensayos de adherencia en seco y en húmedo se llevan a cabo tras el ensayo de corte cruzado, y después de 14 días de inmersión en agua (normas ISO 2409, ISO 4628-1 e ISO 4628-2). Otros ensayos adicionales son adherencia tras repujado, adherencia tras flexión en T, agrietado tras flexión en
30 T, etc.

La principal ventaja de estos recubrimientos vítreos, como se ha resaltado a lo largo de la descripción de la presente invención, es su capacidad de protección anticorrosiva de distintos sustratos metálicos con comportamiento autocicatrizante, que evita la propagación de la corrosión a partir de una zona dañada; por otro lado, al no contener compuestos de cromo, los recubrimientos son ambientalmente aceptables, y gracias a su composición mejorada y a su gran estabilidad protegen al sustrato metálico y mantienen a su vez las propiedades mecánicas del mismo.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Morfología superficial del recubrimiento de Ce sobre (a) AZ-31 pulido y (b) AZ-31 no pulido.

Figura 2. Diagrama de Bode del *Recubrimiento vítreo de Ce de pH neutro* sobre AZ-31 pulido.

Figura 3. Perfiles GDOES cualitativos de un *Recubrimiento vítreo de Ce de pH neutro*, en función del tiempo de inmersión, a) Cerio b) Magnesio y c) Oxígeno.

Figura 4. Fotografía del *sistema protector libre de Cr*, depositado sobre AA2024 tras 1000 horas de ensayo en niebla salina según la norma ASTM B-117.

Figura 5. Fotografía del *sistema protector libre de Cr* depositado sobre AA2024 tras 960 h de ensayo de corrosión filiforme.

Figura 6. Fotografía (grieta de 1 mm anchura) del *sistema ambientalmente aceptable libre de Cr*, depositado sobre AA2024 tras 500 h de ensayo de inmersión y emersión alterna.

Figura 7. Fotografía tras el ensayo de Adherencia con repujado del *sistema ambientalmente aceptable libre de Cr* depositado sobre AA3105.

Figura 8. Fotografía tras el ensayo de Adherencia con flexión en T, y Agrietado con flexión en T del *sistema protector libre de Cr* depositado sobre AA3105.

Figura 9. Fotografía del *sistema protector libre de Cr* depositado sobre AA3105 tras 1.000 horas en el ensayo de niebla salina según la norma ASTM B-117.

10

EJEMPLOS

15 La invención se describirá por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes, que se ofrecen para ilustrar con mayor claridad varias aplicaciones de la presente invención. Debe entenderse, sin embargo, que se pueden introducir diferentes variaciones y modificaciones sin salirse del alcance de la presente invención.

20

Los siguientes ejemplos muestran el procedimiento general para la preparación de recubrimientos vítreos con la propiedad y ventaja de ser ambientalmente aceptables para la protección contra la corrosión de diferentes sustratos. Se muestran distintos aspectos: composición del recubrimiento, preparación y pre-
25 tratamiento del sustrato metálico, procedimientos de deposición y ensayos normalizados de corrosión y electroquímicos. Sin embargo, se pueden usar otras formulaciones y modificaciones de los siguientes procedimientos según la presente invención, como entenderán los expertos en la técnica con referencia a esta memoria descriptiva.

30

EJEMPLO 1

Sustrato de Mg-AZ-31 protegido con un *recubrimiento vítreo de Ce ambientalmente aceptable con pH neutro*

Preparación de la solución precursora

5

La solución precursora del *recubrimiento vítreo de Ce ambientalmente aceptable con pH neutro* se preparó empleando nitrato de cerio $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Se disolvieron 39,1 g de nitrato de cerio en 142 g de etanol; a continuación, se agregan 13,8 g de ácido acético glacial a la disolución de nitrato de cerio; y seguidamente se añaden 2,85 g de dietanolamina. Tras disolución completa se agregaron 3 g de glicidil-metacrilato unos 10 minutos antes de la deposición sobre el sustrato metálico. El pH de la solución es aproximadamente 6, y el sol puede almacenarse a temperatura ambiente.

10

15 Preparación del sustrato metálico

El sustrato metálico, MgAZ-31, se sometió a un pulido mecánico. Las muestras se lijaron con papel esmeril de hasta nº 2000. El procedimiento de limpieza se llevó a cabo con muestras pulidas y sin pulir usando ácido nítrico (0,01 N) durante un máximo de 30 segundos. A continuación, las muestras se aclararon con agua desionizada y se secaron al aire antes de ponerlas en contacto con la solución sol-gel.

20

Procedimiento de deposición y tratamiento de los recubrimientos

25

La solución precursora del *recubrimiento vítreo de Ce ambientalmente aceptable con pH neutro*, preparada como se ha descrito anteriormente, se aplicó al sustrato metálico usando el procedimiento de inmersión con velocidades constantes de extracción entre 30 y 55 cm/min. Los *recubrimientos vítreos de Ce ambientalmente aceptable con pH neutro* se secaron a temperatura ambiente y se densificaron durante 10 min a 250 °C en atmósfera de aire. El espesor de los recubrimientos es de aproximadamente 600 nm.

30

Los recubrimientos sobre las muestras pulidas son muy homogéneos, aunque aparecen agrietados. La morfología del recubrimiento se ve afectada por la estructura metalográfica subyacente. Cuando el recubrimiento se aplica sobre muestras sin pulir se observan diferencias significativas. En concreto, coexisten zonas homogéneamente recubiertas con otras en las que el recubrimiento no es homogéneo y está muy agrietado (Figura 1).

Caracterización electroquímica del *recubrimiento vítreo de Ce ambientalmente aceptable de pH neutro*

10

Los ensayos de EIC realizados sobre el recubrimiento vítreo de Ce ambientalmente aceptable de pH neutro sobre sustratos de AZ-31, en electrolito de NaCl 0,35 g l⁻¹ en función del tiempo de inmersión, muestran una disminución inicial del módulo de impedancia, probablemente asociada a una absorción inicial de agua. Tras 48 h de inmersión, el módulo de impedancia comienza a aumentar hasta alcanzar valores de $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ tras 264 h de inmersión, una clara indicación del comportamiento de protección activa contra la corrosión (Figura 2). El ángulo de fase confirma este comportamiento activo.

20 Por otra parte, el *recubrimiento vítreo de Ce de pH neutro* depositado sobre sustratos de AZ 31 muestra cambios en los perfiles GDOES en función del tiempo de inmersión. Estos cambios revelan un desplazamiento de la señal del cerio hasta la región de la interfase entre el recubrimiento y el sustrato, en comparación con la señal del cerio en los perfiles registrados antes de la inmersión (Figura 3). Este comportamiento se asocia con la precipitación de compuestos de cerio, como óxidos o hidróxidos, en la interfase entre el recubrimiento y la aleación.

30

EJEMPLO 2

Sustrato AA2024 protegido con un sistema protector completo libre de Cr

Preparación de la solución precursora

La solución precursora del *Recubrimiento vítreo de Ce ambientalmente aceptable con pH=2* se preparó usando nitrato de cerio $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.
5 Inicialmente se disolvieron 21,7 g de nitrato de cerio en 78,9 g de etanol; se agregaron 12,75 g de ácido acético glacial a la solución de nitrato de cerio seguido por la adición de 8,5 g de ácido cítrico. Tras disolución completa, se añadieron 6,5 g de butanodiol, 30 min antes de la aplicación al sustrato metálico. El pH final de la solución es aproximadamente 2, y el sol se debe
10 almacenar a 5 °C.

Preparación del sustrato metálico

El sustrato metálico, una aleación de aluminio AA2024, se sometió a un
15 procedimiento de limpieza en tres etapas con un tratamiento superficial que incluía un limpiador alcalino (Metaclean T2001 – Chemie Vertrieb Hannover GmbH & Co KG), un decapado alcalino (Turco Liquid Aluminetch Nr.2 – Turco Chemie GmbH), y una etapa posterior de decapado ácido (Turco Liquid Smutgo NC – Turco Chemie GmbH). A continuación, la muestra se aclaró con
20 agua desionizada antes de ponerla en contacto con la solución sol-gel. Este procedimiento permite eliminar la capa de óxido y las partículas intermetálicas de la superficie metálica.

Procedimientos de deposición y tratamiento de los recubrimientos

25 La solución precursora del *recubrimiento vítreo de Ce ambientalmente aceptable con pH=2*, preparada como se ha indicado anteriormente, se aplicó al sustrato metálico usando pulverización automática, a una velocidad de 500 mm/s. Los *recubrimientos vítreos de Ce ambientalmente aceptables con pH=2*
30 se secaron a temperatura ambiente y se densificaron durante 12 horas a 120 °C en atmósfera de aire. Tras el curado del *recubrimiento vítreo de Ce ambientalmente aceptable con pH=2* se aplicó una capa de imprimación de 15-

25 μm , seguida de una pintura epoxi de 20-30 μm mediante pulverizado automático para obtener un sistema de protección completo ambientalmente aceptable.

5 Ensayos de corrosión normalizados sobre el sistema protector completo libre de Cr

Se llevó a cabo el ensayo de adherencia con corte cruzado tras la realización del corte y después de 14 días de inmersión en agua según las normas ISO 10 2409, ISO 4628-1 e ISO 4628-2. El ensayo de corte cruzado siguió el modelo 430 P-1 de Erichsen: una vez hechos los cortes, la huella en forma de cruz se cepilló con un cepillo suave, tras lo cual se colocó cinta adhesiva "Tesa 4651" en paralelo a uno de los cortes. La cinta se arrancó tras 1 segundo con un ángulo de 60°. El ensayo después de 14 días de inmersión en agua se realizó 15 los 30 minutos de la extracción del agua. El proceso de inmersión se realizó con agua desionizada a temperatura ambiente. El *recubrimiento vítreo de Ce ambientalmente aceptable con pH=2* mostró buenas propiedades de adherencia al sustrato y a la capa de imprimación tanto en condiciones secas como húmedas.

20

El *sistema protector completo libre de Cr* se rayó con un punzón para realizar el ensayo de niebla salina según la norma ASTM B-117 y se expuso hasta 1000 horas. Se fueron retirando muestras a tiempos intermedios de 48, 168 y 500 horas para evaluar el comportamiento del sustrato metálico subyacente. La 25 observación visual mostró que la región expuesta por la marca del punzón aparecía protegida, manteniendo la protección hasta tiempos de hasta 1000 horas. Este comportamiento es un claro indicador de la capacidad de pasivación y protección activa del sistema protector (Figura 4).

30 El *sistema protector completo libre de Cr* también se evaluó mediante el ensayo de corrosión filiforme (EN ISO 3665). Para ello se realizó una raya en U y se realizaron inspecciones a 168, 500 y 960 horas. La observación visual

demonstró una excelente protección frente a la corrosión filiforme, sin presentar problemas incluso en las zonas soldadas ni en las pestañas tras 960 h (Figura 5).

- 5 El sistema protector completo libre de Cr también se sometió al ensayo de inmersión y emersión alterna, según la norma DIN EN 3212 tras rayar las muestras con punzón. Se realizaron inspecciones visuales a 500 y 1000 horas, que mostraron una protección eficaz del metal en el área rayada, lo cual confirma el mecanismo de protección activo (Figura 6). El color amarillento es
10 una señal de la precipitación de compuestos de Ce^{4+} .

EJEMPLO 3

- Sustrato de AA3105 protegido con un sistema protector completo libre de**
15 **Cr ambientalmente aceptable**

Preparación de la solución precursora

- La solución precursora del *recubrimiento vítreo de Ce ambientalmente aceptable con $pH=2$* , se preparó a partir de nitrato de cerio $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,
20 poniendo en solución 21,7 g de nitrato de cerio en 78,9 g de etanol, con la adición suplementaria de 12,75 g de ácido acético. A continuación, se añadieron 0,5 g de ácido tridecanoico y 5 g de ácido cítrico, completando la solución con 0,5 g de butanodiol, aproximadamente 30 minutos antes de la aplicación al sustrato metálico. El pH final de la solución es aproximadamente
25 de 2 y se puede almacenar a 5 °C.

Preparación del sustrato metálico (Muestra)

- El sustrato metálico, una aleación de aluminio AA3105, se sometió a un procedimiento de limpieza en dos etapas usando un decapado básico
30 (Gardoclean S 5080 – Chemetall) y una dismutación ácida (Gardoclean 450 – Chemetall) a 45 °C. A continuación, la muestra se aclaró con agua desionizada antes de entrar en contacto con la solución sol-gel.

Procedimientos de deposición y tratamiento de los recubrimientos

La solución precursora del *recubrimiento vítreo de Ce ambientalmente aceptable con pH=2* preparada según las indicaciones previas, se depositó sobre el sustrato metálico mediante pulverización automática, con una
5 velocidad de 500 mm/s. Los *recubrimientos vítreos de Ce ambientalmente aceptables* se secaron a temperatura ambiente y se densificaron durante 12 horas a 120 °C en atmósfera de aire. Sobre estos recubrimientos se aplicó una pintura con base poliéster en medio acuoso, compuesta por una capa de imprimación (CP22-0422 White Basf), y una capa TOP-COAT (CI24-0095 P S
10 White) mediante el procedimiento de recubrimiento continuo en bobina (*coil-coating*).

Ensayos de corrosión normalizados sobre el sistema protector completo libre de Cr ambientalmente aceptable.

15 El *recubrimiento de Ce de tipo vítreo ambientalmente aceptable* mostró excelentes propiedades de adherencia al sustrato y a la capa de imprimación, medidas en condiciones secas. El sistema completo, incluyendo la capa vítrea de Ce más las capas de imprimación y de acabado presenta excelentes
20 propiedades de adherencia en los ensayos de adherencia tras repujado, adherencia tras flexión en T, y agrietado con flexión en T (Figuras 7 y 8).

El *sistema protector completo libre de Ce ambientalmente aceptable* se rayó con punzón y se expuso hasta 1000 horas en el ensayo de niebla salina, según
25 la norma ASTM B-117. La región expuesta en la zona de raya apareció protegida durante todo el ensayo mostrando una mínima corrosión. Este comportamiento indica que el sistema protector presenta capacidad de pasivación y un mecanismo de protección activa contra la corrosión.

30 El *recubrimiento vítreo de Ce ambientalmente aceptable* protegido con una doble capa de imprimación y acabado demostró una excelente protección

activa contra la corrosión, con una mínima formación de ampollas y deslaminación a lo largo de la zona rayada.

REIVINDICACIONES

1. Composición de una solución preparada por método sol-gel que comprende:
 - 5 a) al menos un disolvente orgánico,
 - b) al menos una sal de elementos de tierras raras, y
 - c) al menos un agente complejante,caracterizada porque posee un pH entre 1,5 y 7.
2. Composición de una solución según la reivindicación 1 que además
10 contiene al menos una sal de un elemento de transición.
3. Composición de una solución según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el disolvente orgánico se selecciona entre etanol, metanol, propanol, butanol, etilenglicol o butanodiol.
4. Composición de una solución según cualquiera de las reivindicaciones 1 a
15 3, donde las sales de los elementos de tierras raras y de transición se seleccionan entre cloruros, sulfatos, nitratos, fluoruros y otros haluros.
5. Composición de una solución según la reivindicación 4, donde la sal es un nitrato.
6. Composición de una solución según cualquiera de las reivindicaciones 1 a
20 5, donde el elemento de tierras raras es un lantánido.
7. Composición de una solución según la reivindicación 6, donde el elemento de tierras raras es cerio.
8. Composición de una solución según cualquiera de las reivindicaciones 1 a
25 7, donde el agente complejante se selecciona entre acetil acetona, dietanol amina o compuestos con grupos carboxílicos.

9. Composición de una solución según la reivindicación 8 donde el compuesto con grupo carboxílico se selecciona entre ácido acético, ácido cítrico o mezclas de ambos.
10. Procedimiento de preparación de una solución según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende la puesta en solución de al menos un disolvente orgánico, al menos una sal de elementos de tierras raras y al menos un agente complejante, ajustando la solución en un intervalo de pH entre 1,5 y 7.
11. Uso de las composiciones preparadas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para obtener recubrimientos vítreos protectores sobre sustratos metálicos
12. Uso según la reivindicación 11 donde los sustratos metálicos son de aluminio, magnesio, cobre, cinc, y cualquiera de sus aleaciones, así como de aceros.
13. Procedimiento de protección de una superficie metálica mediante un recubrimiento vítreo preparado por sol-gel, que comprende las siguientes etapas:
- tratamiento de la superficie metálica,
 - deposición de la solución obtenida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,
 - secado de la solución depositada sobre la superficie metálica en el paso (b),
 - tratamiento térmico del recubrimiento obtenido en los pasos (b) y (c), a una temperatura de hasta 250 °C.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde la deposición de la etapa (b) se lleva a cabo mediante un proceso que se selecciona de una lista que

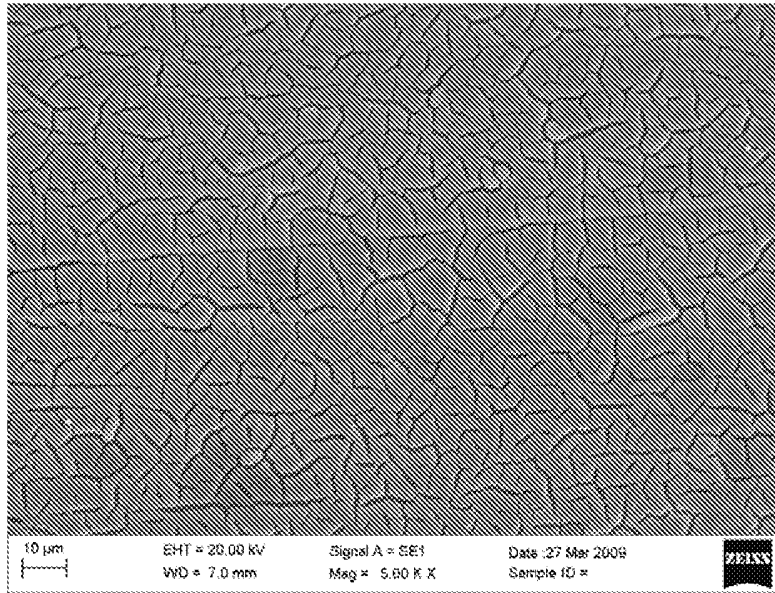
comprende: deposición por inmersión, pulverización manual o automática, centrifugado, flotado y bajado.

- 5 15. Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, donde además se introduce una capa de imprimación libre de cromato sobre la capa obtenida tras el paso (d).
16. Procedimiento según la reivindicación 15, donde capa de imprimación libre de cromato es un compuesto basado en grupos epoxi o poliéster.
- 10 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, donde además se deposita sobre la superficie metálica recubierta una capa final de acabado.
18. Procedimiento según la reivindicación 17, donde el acabado consiste en una mezcla de un ligante con un polímero orgánico o inorgánico, o en una mezcla de polímeros.
- 15 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17 ó 18, donde la capa de acabado contiene además al menos un pigmento.
- 20 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, donde la capa de acabado contiene además un compuesto epoxi o poliéster.
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20, donde el tratamiento de la superficie metálica del paso (a) consiste en un procedimiento de modificación superficial, un procedimiento de limpieza o ambos.
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 21, donde el secado del paso (c) se realiza a temperatura ambiente.
- 25 23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 22, donde el tratamiento térmico de la etapa (d) se realiza en un intervalo de temperaturas que varía entre 100 y 250°C.

24. Sistema de recubrimiento vítreo obtenible según el procedimiento descrito en reivindicaciones 13 a 23.

Fig. 1.

(a)



(b)

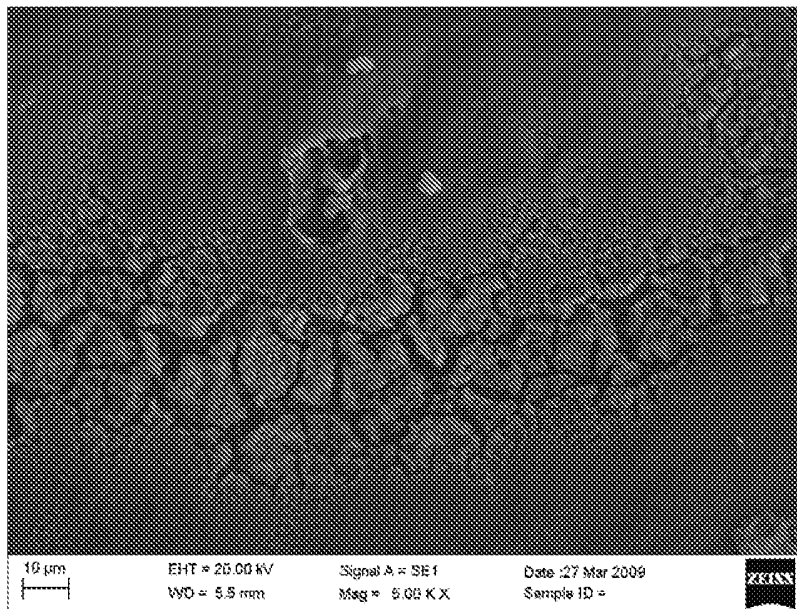


Fig. 2.

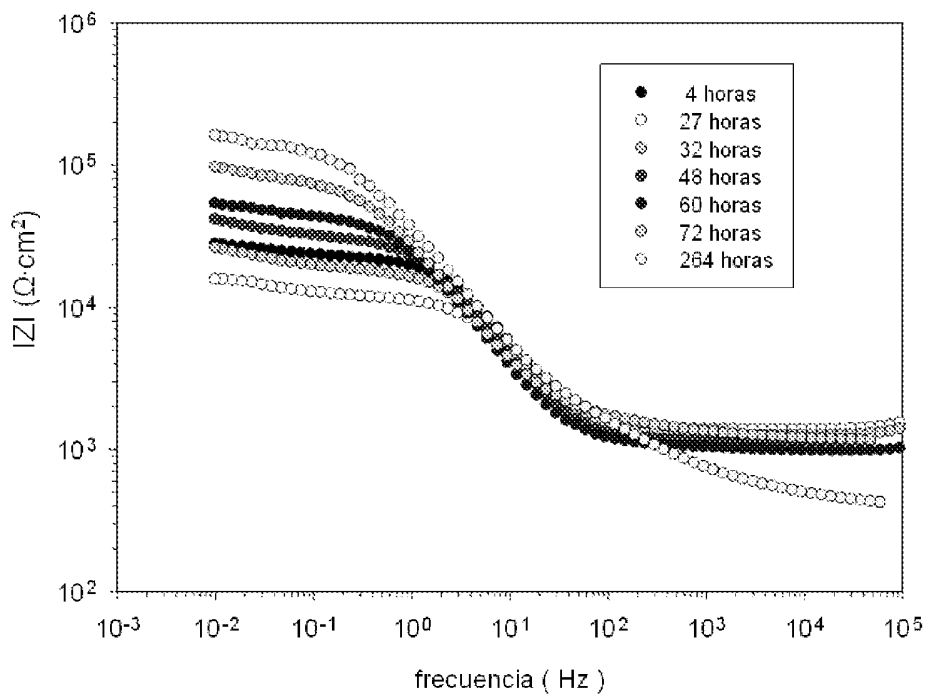
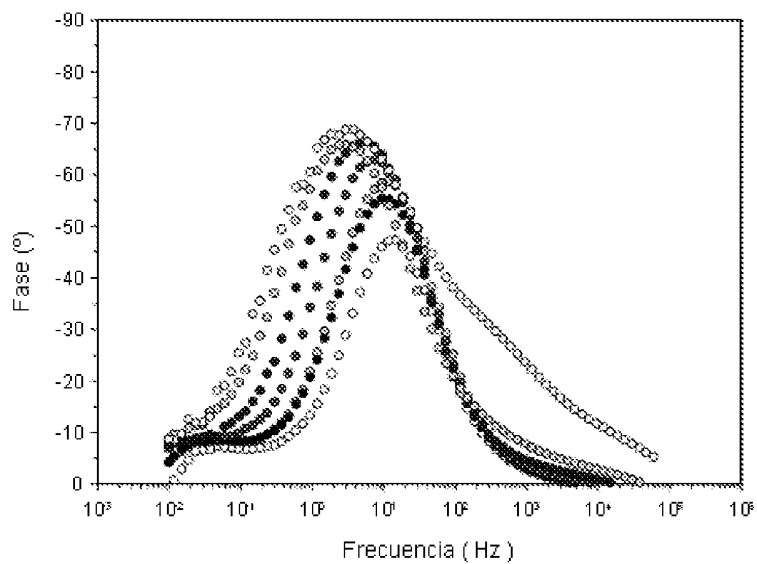


Fig. 3.

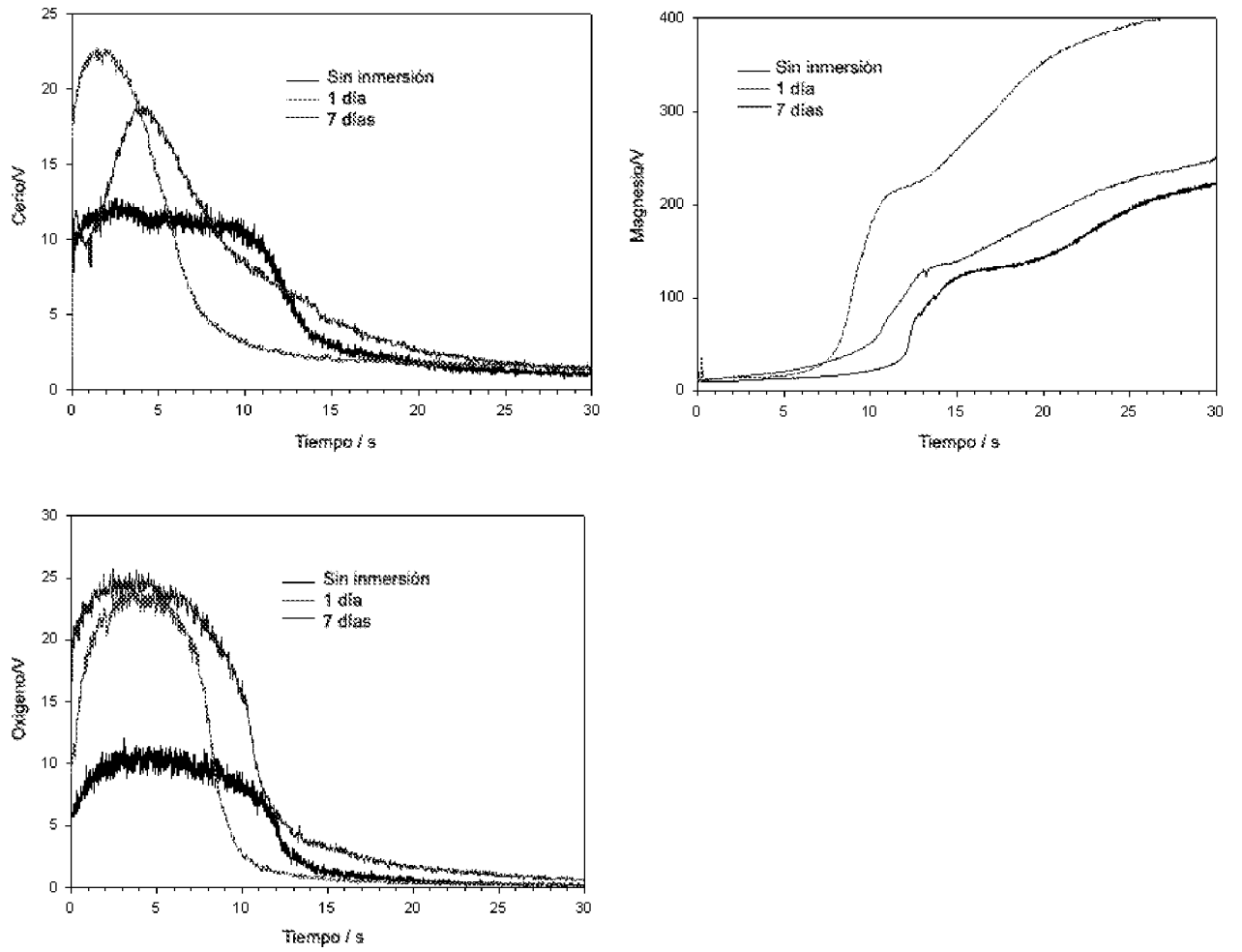


Fig.4.

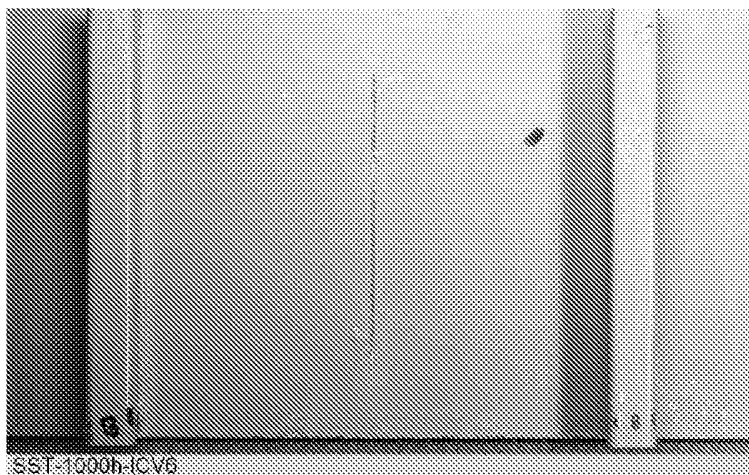


Fig. 5.

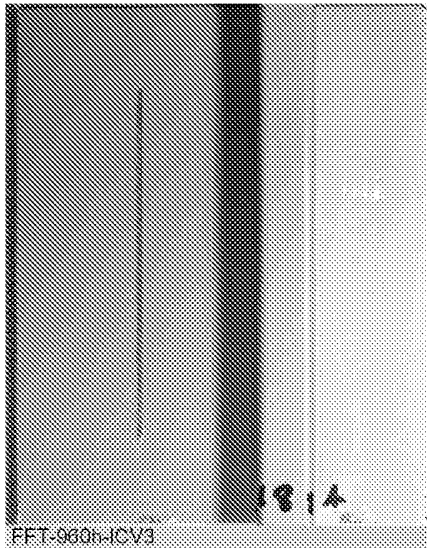


Fig. 6.

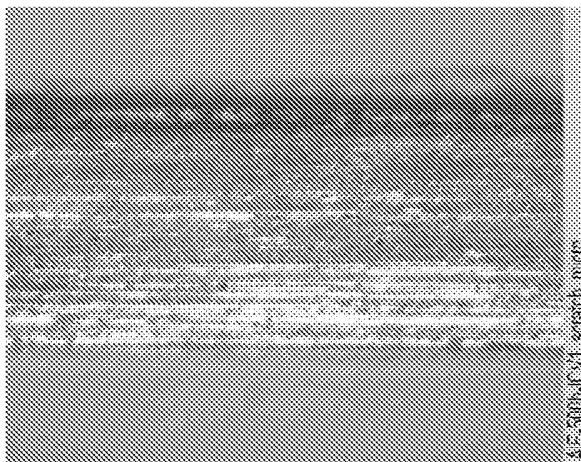


Fig. 7.

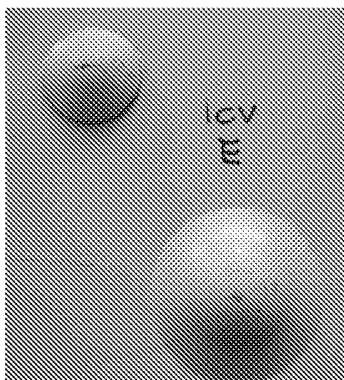


Fig. 8.

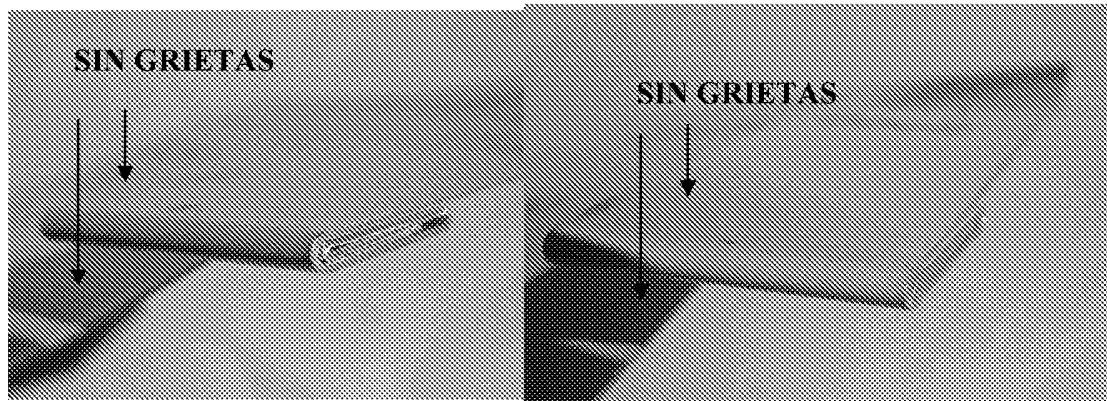
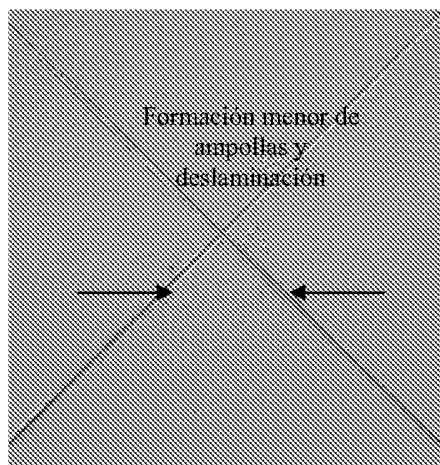


Fig. 9.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2010/070726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C, C09D, C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Hasannejad, H. et al. Investigation of heat-treatment and pre-treatment on microstructure and electrochemical properties of cerium nano-oxide films on AA7020-T6 by sol-gel methods. Applied Surface Science. 2008, Vol. 254, pages 5683-5690. See abstract and experimental.	1-24
X	Hamdy, A. S. Advanced nano-particles anti-corrosion ceria based sol gel coatings for aluminum alloys. Materials Letters. 2006, Vol. 60, pages 2633-2637. See introduction and experimental.	1-24
X	Hasannejad, H. et al. Nanostructural and electrochemical characteristics of cerium oxide thin films deposited on AA5083-H321 aluminum alloy substrates by dip immersion and sol-gel methods. Thin Solid Films. 2009 (available on line 16/03/2009), Vol. 517, pages 4792-4799. See introduction and experimental procedure.	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
18/03/2011

Date of mailing of the international search report
(23/03/2011)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. Bautista Sanz

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3498553

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2010/070726

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Chang C-C. et al. Using ToF-SIMS and EIS to evaluate green pretreatment reagent: Corrosion protection of aluminum alloy by silica/zirconium/cerium hybrid coating. Applied Surface Science. 2008, Vol. 255, pages 1531-1533. See Experimental: 2.1. Materials.	1-24
A	EP 1887105 A1 (BOEING CO) 13/02/2008, paragraphs [0022], [0040]-[0042]; claims.	1-24
A	Kozhukharov V. et al. Investigation on the corrosion protection ability of nanocomposite hybrid coatings. Bulgarian Chemical Communications 2008, Vol. 40, N° 3, pages 310-317. See page 311.	1-24
A	Fan J.M. et al. Composite cerium oxide/titanium oxide thin films for corrosion protection of AZ91D magnesium alloy via sol-gel process. Materials and Corrosion. June 2009, Vol. 60, N° 6, pages 438-443. See Experimental 2.1 y 2.2.	1-24
A	EP 1666634 A1 (DEFT INC) 07/06/2006, Example 1.	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2010/070726

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP1887105 A	13.02.2008	CA2659641 A WO2008094193 A US2010009083 A CN101802265 A	07.08.2008 07.08.2008 14.01.2010 11.08.2010
-----	-----	-----	-----
EP1666634 A,B	07.06.2006	US2006113007 A US7452427 B US2009065101 A AT472617 T ES2345501 T	01.06.2006 18.11.2008 12.03.2009 15.07.2010 24.09.2010
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2010/070726

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C22/06 (2006.01)

C23C22/73 (2006.01)

C09D5/08 (2006.01)

C03C4/20 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2010/070726

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C23C, C09D, C03C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	Hasannejad, H. et al. Investigation of heat-treatment and pre-treatment on microstructure and electrochemical properties of cerium nano-oxide films on AA7020-T6 by sol-gel methods. Applied Surface Science. 2008, Vol. 254, páginas 5683-5690. Ver resumen y experimental.	1-24
X	Hamdy, A. S. Advanced nano-particles anti-corrosion ceria based sol gel coatings for aluminum alloys. Materials Letters. 2006, Vol. 60, páginas 2633-2637. Ver introducción y experimental.	1-24
X	Hasannejad, H. et al. Nanostructural and electrochemical characteristics of cerium oxide thin films deposited on AA5083-H321 aluminum alloy substrates by dip immersion and sol-gel methods. Thin Solid Films. 2009 (disponible en línea 16/03/2009), Vol. 517, páginas 4792-4799. Ver introducción y procedimiento experimental.	1-24

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
18/03/2011

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
23 de marzo de 2011 (23/03/2011)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Bautista Sanz
Nº de teléfono 91 3498553

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2010/070726

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	Chang C-C. et al. Using ToF-SIMS and EIS to evaluate green pretreatment reagent: Corrosion protection of aluminum alloy by silica/zirconium/cerium hybrid coating. Applied Surface Science. 2008, Vol. 255, páginas 1531-1533. Ver Experimental: 2.1. Materiales.	1-24
A	EP 1887105 A1 (BOEING CO) 13/02/2008, párrafos [0022], [0040]-[0042]; reivindicaciones.	1-24
A	Kozhukharov V. et al. Investigation on the corrosion protection ability of nanocomposite hybrid coatings. Bulgarian Chemical Communications 2008, Vol. 40, N° 3, páginas 310-317. Ver página 311.	1-24
A	Fan J.M. et al. Composite cerium oxide/titanium oxide thin films for corrosion protection of AZ91D magnesium alloy via sol-gel process. Materials and Corrosion. Junio 2009, Vol. 60, N° 6, páginas 438-443.	1-24
A	EP 1666634 A1 (DEFT INC) 07/06/2006, Ejemplo 1.	1-24

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2010/070726

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
EP1887105 A	13.02.2008	CA2659641 A WO2008094193 A US2010009083 A CN101802265 A	07.08.2008 07.08.2008 14.01.2010 11.08.2010
-----	-----	-----	-----
EP1666634 A,B	07.06.2006	US2006113007 A US7452427 B US2009065101 A AT472617 T ES2345501 T	01.06.2006 18.11.2008 12.03.2009 15.07.2010 24.09.2010
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C23C22/06 (2006.01)

C23C22/73 (2006.01)

C09D5/08 (2006.01)

C03C4/20 (2006.01)