



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 336 154**

(51) Int. Cl.:

**C09D 5/08** (2006.01)

**C23F 11/16** (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07776995 .8**

(96) Fecha de presentación : **10.05.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2027216**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2009**

(54) Título: **Artículo con recubrimiento de conversión orgánico, sin cromo hexavalente e inhibidor de corrosión y su preparación.**

(30) Prioridad: **10.05.2006 US 382499**

(73) Titular/es: **The Boeing Company  
100 North Riverside Plaza  
Chicago, Illinois 60666-2016, US**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.04.2010**

(72) Inventor/es: **Kendig, Martin, W.;  
Hon, Melitta y  
Warren, Leslie, F.**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.04.2010**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Artículo con recubrimiento de conversión orgánico, sin cromo hexavalente e inhibidor de corrosión y su preparación.

5 El invento presente se refiere a la protección de un artículo contra la corrosión y, más particularmente, a la protección que se consigue con un revestimiento de conversión orgánica inhibidora de la corrosión, libre de cromo hexavalente, aplicado a la superficie del artículo.

### 10 Antecedentes del invento

Los metales pueden ser atacados por corrosivos que están presentes en los ambientes en los que operan los metales. Por ejemplo, artículos de aluminio en contacto con un ambiente que contenga sal pueden ser atacados en sus superficies ya sea generalmente en una gran superficie o localmente en superficies limitadas, por ejemplo, en las uniones de 15 soldaduras, en los agujeros para pernos, o en pequeñas inclusiones o marcas de la superficie. El daño por corrosión aumenta con el tiempo y con la exposición continuada, finalmente, es posible que pueda producir una corrosión tan severa que cause una iniciación prematura de fallo del artículo antes de lo que sería el caso en ausencia de daño por corrosión. Se gastan grandes cantidades de dinero en protección contra la corrosión, sin embargo, el daño por corrosión y el fallo prematuro inducido por corrosión siguen extendidos todavía.

20 Se emplean ampliamente revestimientos para proteger superficies contra daños por corrosión. Algunos de los revestimientos más efectivos emplean cromo hexavalente que tiene iones de cromo en el estado de oxidación +6 ( $\text{Cr}^{+6}$ ), usualmente en la forma de iones de cromato  $\text{CrO}_4^{-2}$ , formando parte de los recubrimientos para impartir resistencia a la corrosión en las superficies. Los recubrimientos de conversión de cromato se unen químicamente con fuerza a las 25 superficies de los artículos cuando están expuestos a la temperatura de la sala, y posteriormente inhiben la corrosión en las superficies.

Se desea reducir la cantidad de cromato usada en los recubrimientos y en otras aplicaciones, en gran parte debido a que los iones de cromo hexavalente pueden tener efectos medioambientales adversos y efectos adversos para la salud. 30 Se esperan futuras legislaciones que impongan grandes reducciones en la cantidad de cromato hexavalente que pueda ser usada en la mayoría de las aplicaciones, incluyendo recubrimientos para reducir la corrosión de los artículos.

En el momento actual, no hay sustitutos efectivos para los recubrimientos que contienen cromato. Hay disponibles 35 algunos recubrimientos sin cromato para mejorar la adhesión de imprimadores de pintura y pinturas para las superficies, pero los recubrimientos sin cromato en sí tienen pocas o ninguna propiedades de resistencia a la corrosión. Si se añaden inhibidores de la corrosión a los recubrimientos sin cromato para impartir resistencia a la corrosión se requiere típicamente una temperatura de curado elevada. El uso de curado a temperatura elevada es impráctico y antieconómico en muchas aplicaciones. Otros recubrimientos de cromato sólo sirven como barreras entre un medio corrosivo 40 y una superficie del metal subyacente, sin que sirvan como inhibidores de la corrosión activos. Si la barrera de estos recubrimientos es rota, como, por ejemplo, por un agujero o rasguño que se extienda a través del recubrimiento de la barrera, no hay inhibición química de la corrosión potencial resultante.

Existe una necesidad de un enfoque mejorado para los recubrimientos para proteger artículos contra el ataque 45 corrosivo, usando a la vez poco o ningún cromo hexavalente. Aquí se describe un enfoque que satisface esta necesidad, y proporciona además ventajas afines.

### Sumario del invento

El enfoque presente proporciona un artículo de metal protegido por un recubrimiento de conversión que está libre 50 de cromo hexavalente y de iones de cromato, y un método para aplicar y proteger un artículo así usando el recubrimiento de conversión libre de cromo hexavalente. Esta técnica evita el uso de iones de cromato en el recubrimiento, mientras que consigue una protección excelente del artículo contra la corrosión. El enfoque presente contempla una solución fórmica reactiva de una forma de polímero oxidado, recubriendo reactivamente un artículo de metal. El recubrimiento resultante tiende a reaccionar con un anión para fijar un polímero con enlace sulfuro inhibidor de corrosión 55 que se despolimeriza en la presencia de condiciones corrosivas para generar un inhibidor de corrosión que actúa como un inhibidor de reacción de reducción-oxidación (ORR). El recubrimiento de conversión presente proporciona también una base de adherente a la que pueden ser aplicados imprimadores y pinturas y que por tanto se adhieren a la superficie del artículo de metal.

60 De acuerdo con el invento, un método para proteger una superficie de un artículo metálico comprende los pasos de proporcionar una solución reactiva de una forma de un polímero oxidado conductor de la electricidad (de preferencia una polianilina) y un ácido, aplicando seguidamente la solución reactiva a la superficie del artículo para formar un recubrimiento de conversión adherente en la superficie, oxidando seguidamente el recubrimiento de conversión adherente para formar un recubrimiento oxidado y poniendo en contacto seguidamente un inhibidor oxidable reversible, 65 sin cromato, (de preferencia una sal de un ditiocarbamato o una sal de un dimercaptotiadiazol) con el recubrimiento oxidado para causar una reacción de fijación que forme un recubrimiento de conversión fijado a la superficie del artículo. El recubrimiento de conversión fijado libera el inhibidor, cuando se daña, mediante una inversión de la reacción de fijación.

## ES 2 336 154 T3

En el enfoque preferido, la polianinila es preferentemente emeraldina base. La solución de polianilina reactiva comprende preferentemente un ácido orgánico, tal como ácido fórmico, y más preferentemente es una mezcla de ácido fórmico y ácido dicloroacético. La solución reactiva puede ser aplicada con cualquier técnica operable, tal como una aplicación de pulverización, cepillado o centrifugado. De preferencia, se realiza la oxidación exponiendo el 5 recubrimiento de conversión adherente al aire a la temperatura de la sala. La sal de ditiocarbamato o la sal del dimercaptotiadiázol es de cualquier tipo operable, y los ejemplos incluyen la sal de amonio ó 1-pirrolidinditiocarbamato, la sal dipotásica ó 2,5 dimercapto1, 3,4 tiadiazol, la sal sódica de dietilditiocarbamato, y la sal sódica de dimetilditiocarbamato. La selección del compuesto orgánico inhibidor de corrosión libre de cromo hexavalente puede depender del 10 tipo específico de agente corrosivo para el que se requiere la protección.

10 En una aplicación típica, el artículo con el recubrimiento de conversión fijado en él está expuesto a un ambiente corrosivo, tal como un ambiente que contiene sal. Se prefiere que el artículo no sea calentado intencionadamente a una temperatura mayor que la temperatura de la sala (esto es, unos 25°C) como parte del tratamiento durante o después del paso de aplicación y antes del paso de exposición. Esto es, no es necesario calentar para conseguir el éxito del 15 enfoque del tratamiento. Es aceptable un calentamiento involuntario a temperaturas por encima de la temperatura de la sala, por ejemplo, a consecuencia de un aumento de la temperatura ambiente en un día caluroso o en que el artículo sea calentado por el sol.

20 Así, en una realización preferida, un método para proteger una superficie de un artículo comprende los pasos de proporcionar una solución reactiva de emeraldina base y un ácido que comprenda ácido fórmico, aplicando posteriormente la solución reactiva a una superficie del artículo que comprenda aluminio para formar un recubrimiento de conversión adherente en la superficie, oxidando seguidamente el recubrimiento de conversión adherente para formar un recubrimiento oxidado mediante exposición al aire del recubrimiento de conversión adherente, y seguidamente poniendo en contacto una sal de un ditiocarbamato o una sal de un dimercaptotiadiázol con el recubrimiento oxidado para 25 formar un recubrimiento de conversión fijado a la superficie del artículo. Pueden usarse otros pasos del tratamiento operables mostrados aquí junto con esta realización.

30 Un artículo cuya superficie está protegida comprende el artículo y un recubrimiento de conversión fijado adherido a una superficie del artículo. El recubrimiento de conversión fijado comprende una mezcla de una sal de polianilina reducida químicamente y un compuesto orgánico inhibidor de la corrosión, oxidable reversiblemente, libre de cromo hexavalente (por ejemplo, libre de cromato), fijado, tal como un ditiocarbamato con enlace disulfuro o un polímero o dímero de dimercaptotiadiázol. Cualquier material o componente operable mencionado aquí puede ser usado en esta 35 realización.

35 En el enfoque presente, la solución reactiva de la polianilina y el ácido es preparada o proporcionada de otra manera y aplicada a la superficie del artículo. Esta solución reactiva reacciona con la superficie del artículo para formar una sal de polianilina reducida y un óxido unido a la superficie. La sal reducida de la polianilina es oxidada, más fácilmente mediante la exposición al aire para formar el recubrimiento oxidado. La sal de ditiocarbamato o de dimercaptotiadiázol reacciona reversiblemente con el recubrimiento oxidado para formar el recubrimiento de conversión fijado a la superficie del artículo. El recubrimiento de conversión incluye ditiocarbamato o dimercaptotiadiázol insoluble polimerizado o dimerizado mezclado con la polianilina. El ditiocarbamato o dimercaptotiadiázol es polimerizado o dimerizado de 40 manera oxidable con un enlace disulfuro.

45 Cuando la superficie del artículo de metal con el recubrimiento de conversión en ella es posteriormente expuesta al ambiente corrosivo que causa corrosión mediante una reacción electroquímica en un lugar de corrosión potencial, tal como el daño causado por una brecha en el recubrimiento de óxido que ocurre naturalmente en la superficie del artículo de metal, el recubrimiento de conversión polimerizado se despolimeriza electroquímicamente y libera en la superficie el compuesto orgánico inhibidor de corrosión libre de cromato (por ejemplo, sin cromo hexavalente), tal como el inhibidor de reacción de reducción-oxidación (ORR) del ditiocarbamato o el dimercaptotiadiázol. El inhibidor ORR 50 de ditiocarbamato o de dimercaptotiadiázol hace que queden inactivas las fases intermetálicas en la superficie del metal en la mitad de reducción-oxidación de la reacción de corrosión, inhibiendo por tanto la mitad de la reacción de reducción de oxígeno e inhibiendo por tanto el proceso de corrosión global.

55 El enfoque presente consigue por tanto la inhibición de los procesos de corrosión electroquímica en un recubrimiento de conversión sin la presencia de ningún cromo hexavalente y/o cromato. Se usa con facilidad, no requiere exposición a atmósferas especiales durante el tratamiento, y no requiere calentamiento para fijar, polimerizar o hacer que reaccionen los componentes de cualquier otra manera. El tratamiento es benigno para el medioambiente, y no implica ningún componente tóxico o nocivo. El enfoque presente puede ser empleado en una operación de fabricación inicial para proteger la superficie del artículo. El enfoque presente puede ser usado también en reparaciones o restauraciones de campo del recubrimiento de conversión fijado protector; ya que no requiere calentamiento u otro paso que 60 use equipo especializado que puede no estar disponible en un entorno de campo.

65 Otras características y ventajas del invento presente se harán evidentes con la descripción más detallada que sigue de la realización preferida, tomada junto con los dibujos que se acompañan, que muestran, a modo de ejemplo, los principios del invento. El ámbito del invento no está, sin embargo, limitado a esta realización preferida.

**Descripción breve de los dibujos**

La Figura 1 es un diagrama de bloques de un tratamiento para aplicar y usar la protección superficial del enfoque presente;

5 las Figuras 2A - 2E son un conjunto de dibujos esquemáticos que muestran las estructuras durante los pasos del tratamiento de protección superficial como se muestra en la Figura 1;

10 la Figura 3 es un diagrama esquemático de la reacción de dimerización electroquímica reversible de dialquiiditio-carbamato;

15 la Figura 4 es un diagrama esquemático de la reacción de dimerización electroquímica reversible de 1-pirrolidin-ditiocarbamato;

la Figura 5 es un diagrama esquemático de la reacción de dimerización electroquímica reversible de 2,5 dimercap-totiadiazol;

20 la Figura 6 es un dibujo esquemático en alzado lateral que muestra el mecanismo de protección del enfoque presente; y

25 la Figura 7 es un gráfico que ilustra la efectividad del inhibidor fijado reducido en la inhibición de la reacción de reducción-oxidación en un cátodo bien definido.

**Descripción detallada del invento**

La Figura 1 muestra los pasos de un tratamiento para proteger una superficie de un artículo, y las figuras 2A-2E muestran las estructuras y estados químicos en varias etapas del tratamiento. (Las Figuras 2A-2E y 6 no han sido dibujadas a escala). El método incluye proporcionar primero el artículo 40 que tiene la superficie 42, paso 20 de la Figura 1 y de la Figura 2A. El artículo 40 puede ser de cualquier tipo o material operable. Un material preferido es un artículo de aluminio 40. Como se emplea aquí el término "aluminio", cuando se utiliza para describir el artículo, puede referirse a aluminio puro, aleaciones que contienen aluminio, y aleaciones de aluminio de base. Una aleación de aluminio de base incluye más aluminio que cualquier otro elemento.

El artículo puede ser de cualquier forma física que tenga la superficie 42. El artículo 40 no necesita ser preparado especialmente antes del tratamiento descrito aquí, aparte de asegurar que la superficie 42 no esté sucia o cubierta total o parcialmente por una barrera física de materia orgánica como aceite o grasa. Si tiene polvo o una barrera, es retirada en el paso 20 mediante limpieza física.

Se proporciona una solución reactiva en el paso 22. La solución reactiva incluye una forma de emeraldina de polianilina (PANI) u otro polímero conductor de la electricidad soluble en ácido orgánico en su forma oxidada, y un ácido. La forma preferida de polianilina es emeraldina base, que es relativamente estable en comparación con otras formas de polianilina, puede ser convertida a una forma de sal conductora de la electricidad, y tiene los estados fuertemente oxidados y reducidos necesarios. El ácido puede ser de cualquier tipo operable que forme una solución con la forma seleccionada de polianilina, pero comprende preferentemente un ácido orgánico tal como ácido fórmico. 45 Más preferentemente, el ácido es una mezcla de ácido fórmico y otro ácido, tal como ácido dicloroacético, tal como en la relación de 80 partes por volumen de ácido fórmico y 20 partes por volumen de ácido dicloroacético. Puede usarse cualquier relación operable de la polianilina y del ácido. En una realización preferida, la relación de emeraldina base oxidada con un 80:20 de ácido fórmico anhídrido:ácido dicloroacético en una solución reactiva es de un 4 por ciento en peso. La cantidad de agua presente puede ser ajustada para controlar la viscosidad de la solución reactiva para que sea adecuada al enfoque de la aplicación seleccionada. La reacción química dentro de la solución reactiva produce una sal de polianilina conductora de la electricidad, en este caso, una sal de emeraldina conductora de la electricidad.

La solución reactiva es aplicada seguidamente a la superficie 42 del artículo 40 y secada a la temperatura de la sala para formar un recubrimiento de conversión adherente 44 en la superficie 42, paso 24. El paso de aplicación 24 puede ser realizado mediante cualquier enfoque operable, siendo algunos ejemplos una aplicación de pulverización, de cepillado o de centrifugación. El espesor del recubrimiento de conversión adherente 44 depende de la reactividad y viscosidad de la solución reactiva y de la técnica de aplicación. Típicamente, sin embargo, después de secar la capa de conversión y el recubrimiento de conversión adherente 44, varía desde un 0,25 a 1 micrómetro de espesor, y típicamente es de un 0,4 micrómetros de espesor. La Figura 2B muestra el recubrimiento de conversión adherente 44 en la superficie 42 del artículo 40. Se retiene la misma apariencia física general a lo largo del tratamiento, aunque puede variar el espesor relativo, la apariencia física del recubrimiento, y el color del recubrimiento en etapas diferentes del tratamiento.

En el paso 24 de la aplicación, la sal de polianilina reacciona con el metal del artículo 40 para reducir la sal y formar una capa de óxido metálico 46 en la superficie 42 del artículo 40. La Figura 2B no está dibujada a escala y, en realidad, la capa de óxido metálico 56 es muy delgada, bien por debajo de 1 micrómetro de espesor, para que no sea fácilmente visible con relación a su espesor. Sin embargo, la capa de óxido metálico 46 puede ser visible debido a su color y a un cambio de color que ocurre durante el tratamiento.

## ES 2 336 154 T3

Inicialmente, la solución de polianilina varía de color verde-oscuro hasta casi negro. Cuando se aplica a la superficie de aluminio 42, la solución de polianilina se vuelve en primer lugar de un color verde-claro y luego de un color amarillo pálido según reacciona químicamente con la superficie 42 para formar la delgada capa de óxido de aluminio 46. El cambio de color pone de manifiesto la reducción de la polianilina y la oxidación del aluminio 42 para formar el óxido

- 5 46 en la superficie del artículo metálico 40. La capa así formada es una capa de conversión que incorpora la polianilina reducida y una capa fina de aluminio metálico es convertida a óxido de aluminio. En sí, el recubrimiento proporciona una fuerte adhesión a la superficie.

El recubrimiento de conversión 44 es posteriormente oxidado, paso 26, para formar un recubrimiento oxidado, 10 indicado también por el número 44, como preparación del siguiente paso del tratamiento. La Figura 2C muestra el recubrimiento de conversión adherente oxidado 44. La oxidación 26 puede ser realizada por cualquier técnica operable, pero de preferencia es realizada exponiendo sencillamente el recubrimiento de conversión adherente 44 al aire, con el oxígeno del aire a la temperatura de la sala. El efecto químico de esta oxidación 26 es que la sal de polianilina reducida producida en el paso 24 de la aplicación es oxidada para producir una sal de polianilina. Prueba de esta reoxidación 15 es que el recubrimiento se vuelve de nuevo de color oscuro cuando se le expone al aire después del recubrimiento. En la realización preferida, la sal de emeraldina reducida del paso 24 de la aplicación es oxidada para producir una sal de emeraldina. El recubrimiento oxidado 44 de la sal de polianilina oxidada (por ejemplo, emeraldina) permanece unida de manera adhesiva a la superficie 42.

20 El recubrimiento oxidado 44 que contiene la sal de polianilina, de preferencia sal de emeraldina, es posteriormente puesto en contacto, paso 28, con una compuesto inhibidor de corrosión, libre de cromo hexavalente, operable, tal como la sal preferida de ditiocarbamato o la sal de dimercaptotiadiázol, para formar un recubrimiento de conversión fijado, indicado también por el número 44, en la superficie 42 del artículo 40. (El que el compuesto inhibidor de corrosión esté libre de cromo hexavalente significa que también está necesariamente libre de iones de cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Ejemplos de 25 compuestos inhibidores de corrosión, libres de cromo hexavalente, operables incluyen la sal amónica de 1-pirrolidin-ditiocarbamato (número CAS 5108-96-3, número Belstein 3730472), sal dipotásica de 2,5 dimercapto 1,3,4 tiadiazol (número CAS 4628-94-8, número Belstein 4917786), la sal sódica de ditiocarbamato dietílico (número CAS 207233-95-2, número Belstein 3569024), y la sal sódica de ditiocarbamato dimetílico (número CAS 20624-25-3, número Belstein 3920507). La sal preferida de ditiocarbamato o sal de dimercaptotiadiázol está de preferencia en solución 30 acuosa cuando hace contacto con la superficie 42 del artículo 40, como se indica esquemáticamente en la Figura 2D.

La reacción entre la sal de polianilina, de preferencia sal de emeraldina, y el ditiocarbamato del paso 28 produce un recubrimiento de conversión 44 fijado que incluye una polianilina reducida y un polímero o dímero de ditiocarbamato insoluble en el agua y con enlace de sulfuro fijado, unido adhesivamente a la superficie 42, como se muestra en la 35 Figura 2E. El ditiocarbamato es fijado en el recubrimiento de conversión 44 como un polímero o dímero de ditiocarbamato con enlace disulfuro insoluble del ditiocarbamato en la superficie 42 y dentro del recubrimiento de conversión 44.

40 El recubrimiento de conversión fijado comprende una mezcla de una sal de polianilina reducida químicamente y un polímero o dímero de ditiocarbamato con enlace disulfuro fijado, tal como se produce en las reacciones electroquímicas reversibles mostradas en las Figuras 3-5. Esas reacciones muestran las oxidaciones de di-alquilditiocarbamatos (Figura 3), ácido carbólico 1-pirrolidin (Figura 4), y dimercaptotiadiázol (Figura 5). En cada caso, el reactante es convertible electroquímicamente entre una forma soluble en agua que actúa como un inhibidor de reacción de reducción-oxidación (ORR) mientras que los productos están en solución (el lado izquierdo de la reacción de cada una de las Figuras 3-5) y en una forma insoluble que está mezclada con el recubrimiento de conversión adherente 44 (el lado derecho de la reacción de cada una de las Figuras 3-5). El tiadiazol forma un polímero insoluble mientras los otros compuestos forman dímeros insolubles. De esta manera, el recubrimiento de conversión adherente 44 almacena el inhibidor en una forma insoluble hasta su liberación en la forma inhibidora de ORR soluble, según requieran condiciones corrosivas ambientales y las condiciones del recubrimiento.

50 45 55 60 65 El artículo protegido 40 con el recubrimiento de conversión fijado 44 en él es posteriormente expuesto a un ambiente corrosivo, un ejemplo es un ambiente que contenga sal, tal como un pulverizado de agua salada, paso 30. El recubrimiento de conversión 44 y la capa de óxido metálico subyacente 46 proporciona protección contra la corrosión del tipo de barrera sobre toda la amplitud de la superficie 42. Sin embargo, la protección de tipo de barrera proporcionada por el recubrimiento de conversión 44 y la capa de óxido metálico 46 puede ser dañada y por tanto rota, como, por ejemplo, por un agujero 60 que penetre en el recubrimiento de conversión 44 y la capa de óxido metálico 46 hasta el metal del artículo 40, véase la Figura 6. El mecanismo de protección de barrera ya no es efectivo en esta zona. El enfoque presente proporciona protección contra la corrosión en la zona dañada mediante el mecanismo siguiente. Átomos de metal del artículo 40 (iones  $\text{Al}^{3+}$  de la Figura 6) se disuelven donde se encuentra la brecha, produciendo electrones que migran a través del metal dentro del recubrimiento de conversión 44. Los electrones reaccionan con el polimerizado o dimerizado e insoluble polímero o dímero de ditiocarbamato o dimercaptotiadiázol con enlace disulfuro (en la realización preferida), forzando las reacciones mostradas en las Figuras 3-5 a la izquierda. El polímero o dímero de ditiocarbamato con enlace disulfuro insoluble se despolimeriza y es liberado en la solución para producir monómeros de ditiocarbamato o dimercaptodiázol solubles de acuerdo con la reacción electroquímica reversible. Los monómeros de ditiocarbamato sirven como inhibidores solubles en agua para la reacción de reducción-oxidación asociada al ataque corrosivo de la superficie 42 del artículo metálico 40, inhibiendo por tanto un ataque corrosivo adicional en el lugar de la brecha. Solamente se libera esta protección contra corrosión cuando es necesaria, y en el lugar donde es necesaria; en el caso mostrado, cerca del agujero 60.

# ES 2 336 154 T3

Una característica importante del enfoque presente es que el artículo y sus recubrimientos no necesitan ser calentados intencionadamente por encima de la temperatura de la sala (esto es, unos 25°C) durante el tratamiento de recubrimiento y protección descrito aquí, durante o después del paso de aplicación y antes de la exposición a una atmósfera corrosiva. O sea, no es necesario el calentamiento para el éxito del enfoque del tratamiento. Es aceptable un

5 calentamiento involuntario a temperaturas por encima de la temperatura de la sala, por ejemplo, como consecuencia de un aumento de la temperatura ambiente en un día caluroso o en el que el artículo sea calentado por el sol. El recubrimiento de conversión fijado es estable a temperaturas ligeramente elevadas, tales como hasta unos 100°C, de manera que el artículo protegido puede ser almacenado o usado bajo esas temperaturas ligeramente elevadas en servicio, sin degradación del recubrimiento de conversión fijado.

10 El enfoque presente ha sido llevado a la práctica usando la realización preferida del enfoque mostrado en la Figura 1. Se utilizó una pieza de aleación de aluminio Al 2024-T3 como el artículo 40. La solución reactiva era una mezcla acuosa al 80:20 (en volumen) de ácido fórmico:ácido cloroacético, con emeraldina, como se ha descrito anteriormente. El recubrimiento de conversión adherente de esta solución reactiva fue aplicado mediante recubrimiento por pulverizadora 15 a la superficie de la pieza de aleación de aluminio y se dejó que se seca. El recubrimiento de conversión adherente fue expuesto al aire a la temperatura de la sala durante 2 horas para oxidarlo. El recubrimiento oxidado fue puesto en contacto con una solución acuosa 0,5 molar de 1-pirrolidinditiocarbamato a la temperatura de la sala durante 24 horas para formar el recubrimiento de conversión fijado, completando la preparación del artículo de metal protegido.

20 Al artículo de metal protegido completado se le hicieron desde ensayos de resistencia hasta ensayos de corrosión por niebla de sal de acuerdo con la norma de ensayos ASTM B117 durante 168 horas. La probeta AA2024-T3 recubierta de polianilina sin sellar estaba completamente cubierta por un producto de corrosión blanco después de 72 horas de exposición. Ésta es la misma apariencia que tiene un panel de partida después de 24 horas de exposición. El 25 panel sellado con el recubrimiento de conversión de 1-pirrolidinditiocarbamato fijado no mostró virtualmente ninguna corrosión después de 168 horas de exposición.

La Figura 7 es un gráfico que muestra los resultados de una evaluación de disco giratorio de la efectividad de la 30 sal de amonio de 1-pirrolidinditiocarbamato para inhibir la ORR. La Figura 7 presenta un gráfico de la corriente ORR en un cátodo de disco giratorio polarizado a -0,7 voltios en función de la velocidad de giro. El cátodo de cobre sirve como un modelo para las fases intermetálicas catalíticas de la aleación. A una elevada velocidad de giro, fluye una gran corriente, si no está obstruida la ORR. En presencia del inhibidor de la ORR, no fluye virtualmente corriente a ninguna velocidad de giro.

35 Aunque para mayor claridad se ha descrito en detalle una realización particular del invento, pueden hacerse varias modificaciones y mejoras sin apartarse del espíritu y ámbito del invento. De acuerdo con esto, el invento no deber ser limitado, excepto por las reivindicaciones que se adjuntan.

40

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para proteger una superficie de un artículo metálico, que comprende los pasos de proporcionar una  
5 solución reactiva de una forma oxidadada de un polímero conductor de la electricidad y un ácido; seguidamente  
se aplica la solución reactiva a la superficie del artículo para formar un recubrimiento de conversión adherente en  
la superficie; seguidamente  
10 se oxida el recubrimiento de conversión adherente para formar un recubrimiento oxidado; y, seguidamente  
se oxida el recubrimiento de conversión adherente para formar un recubrimiento oxidado; y, seguidamente  
15 se pone en contacto un inhibidor oxidable reversiblemente, sin cromato, con el recubrimiento oxidado para causar  
una reacción de fijación que forma un recubrimiento de conversión fijado en la superficie del artículo tal que el  
recubrimiento de conversión fijado, cuando se daña, libera el inhibidor mediante una inversión de la reacción de  
fijación.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la solución reactiva del paso de provisión comprende una forma  
20 de polianilina o emeraldina base como el polímero conductor de electricidad. Comprendiendo además la solución  
reactiva ácido fórmico como un componente del ácido, comprendiendo dicho ácido una mezcla de ácido fórmico y  
ácido dicloroacético.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el paso de entrar en contacto incluye el paso de poner en contacto  
25 una sal de un ditiocarbamato o una sal de un dimercaptotiadiazol con el recubrimiento oxidado.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el paso de entrar en contacto incluye el paso de poner en contacto el  
1-pirrolidinditiocarbamato con el recubrimiento oxidado.
- 30 5. El método de la reivindicación 1, incluyendo un paso adicional, después del paso de entrar en contacto, de  
exponer el artículo con el recubrimiento de conversión fijado en él a un ambiente corrosivo.
- 35 6. El método de la reivindicación 1, incluyendo un paso adicional, después del paso de entrar en contacto; de  
exponer el artículo con el recubrimiento de conversión fijado en él a un ambiente corrosivo; y  
en el que el artículo no es intencionadamente calentado a una temperatura superior a unos 25°C durante o después  
40 del paso de aplicación y antes del paso de exposición.
7. Un método para proteger una superficie de un artículo, que comprende los pasos de proporcionar una solución  
reactiva de una forma de emeraldina base de polianilina y un ácido que comprende ácido fórmico; seguidamente  
45 se aplica la solución reactiva a la superficie del artículo que comprende aluminio para formar un recubrimiento de  
conversión adherente en la superficie; seguidamente  
se oxida el recubrimiento de conversión adherente para formar un recubrimiento oxidado exponiendo el recubri-  
miento de conversión adherente al aire; y, seguidamente  
50 se pone en contacto una sal de un ditiocarbamato o una sal de dimercaptotiadiazol con el recubrimiento oxidado  
para formar un recubrimiento de conversión fijado en la superficie del artículo.
8. El método de la reivindicación 7, en el que el paso de provisión incluye el paso de proporcionar la solución  
reactiva que tiene el ácido que comprende una mezcla de ácido fórmico y ácido dicloroacético.
- 55 9. El método de la reivindicación 7, incluyendo un paso adicional, después del paso de entrar en contacto, de  
exponer el artículo con el recubrimiento de conversión fijado en él a un ambiente corrosivo.
- 60 10. El método de la reivindicación 7, incluyendo un paso adicional, después del paso de entrar en contacto, de  
exponer el artículo con el recubrimiento de conversión fijado en él a un ambiente corrosivo, y  
65 en el que el artículo no es intencionadamente calentado a una temperatura superior a unos 25°C durante o después  
del paso de aplicación y antes del paso de exposición.

# ES 2 336 154 T3

11. Un artículo cuya superficie está protegida, por el método de la reivindicación 1, que comprende:

el artículo; y

5 un recubrimiento de conversión fijado adherido a la superficie del artículo, en el que el recubrimiento de conversión fijado comprende una mezcla de

una sal de polianilina reducida, y

10 un compuesto orgánico inhibidor de la corrosión, oxidable reversiblemente, sin cromato.

12. El artículo de la reivindicación 11, en el que el recubrimiento de conversión fijado tiene un espesor que varía desde unos 0,25 micrómetros hasta 1 micrómetro.

15

20

25

30

35

40

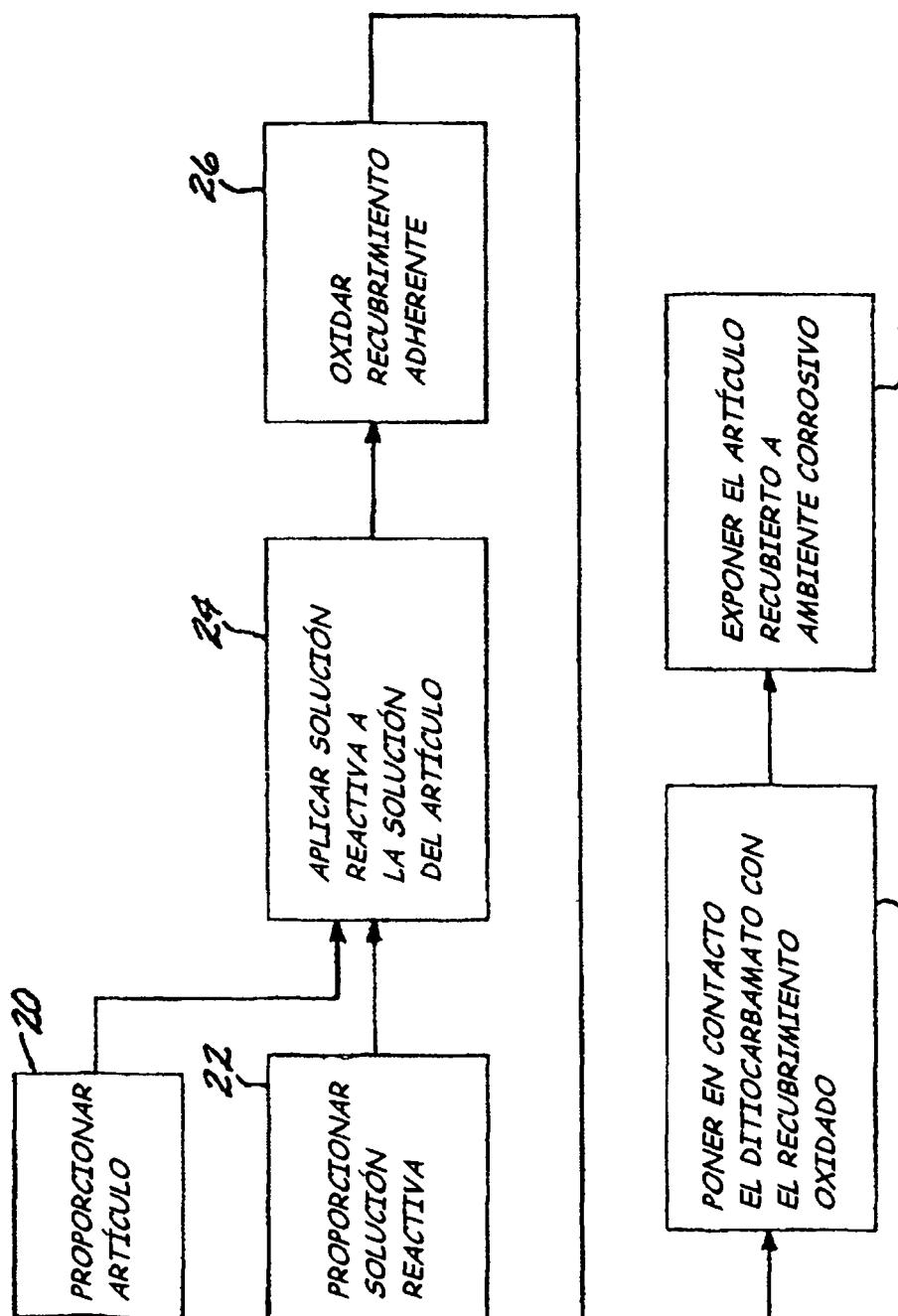
45

50

55

60

65



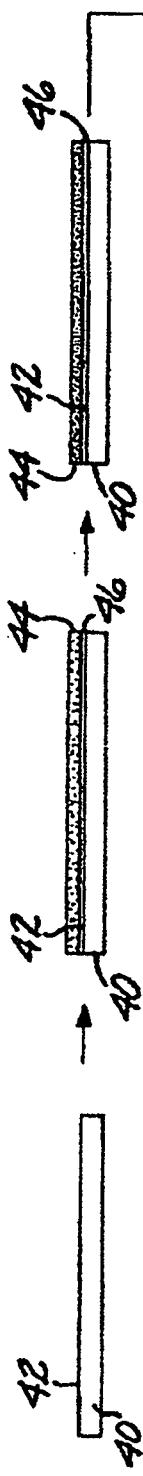
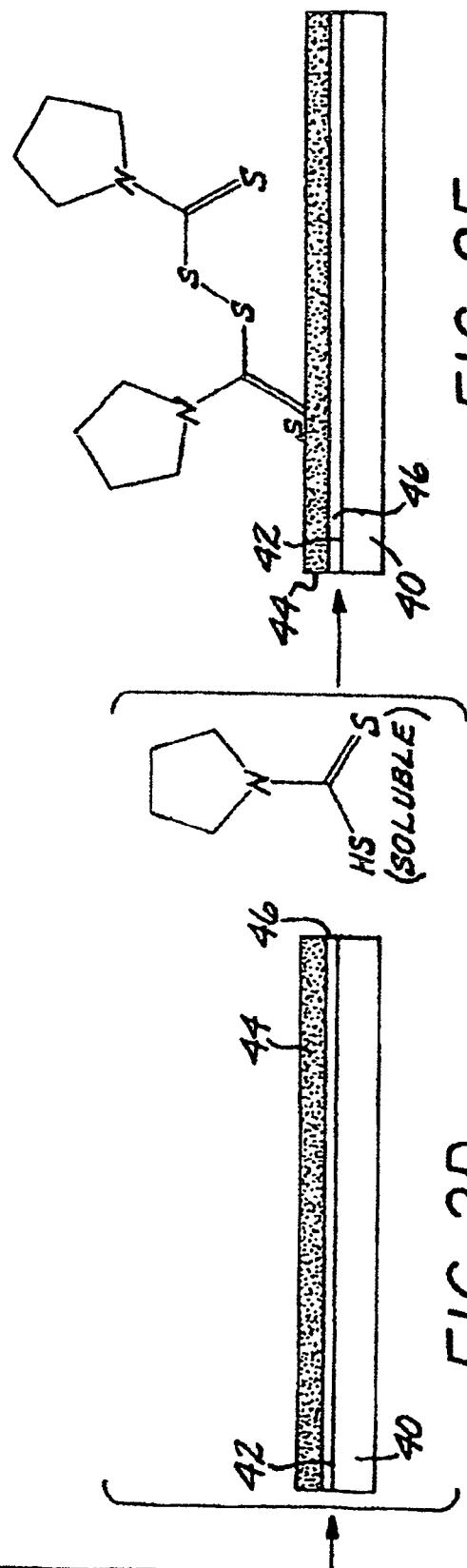
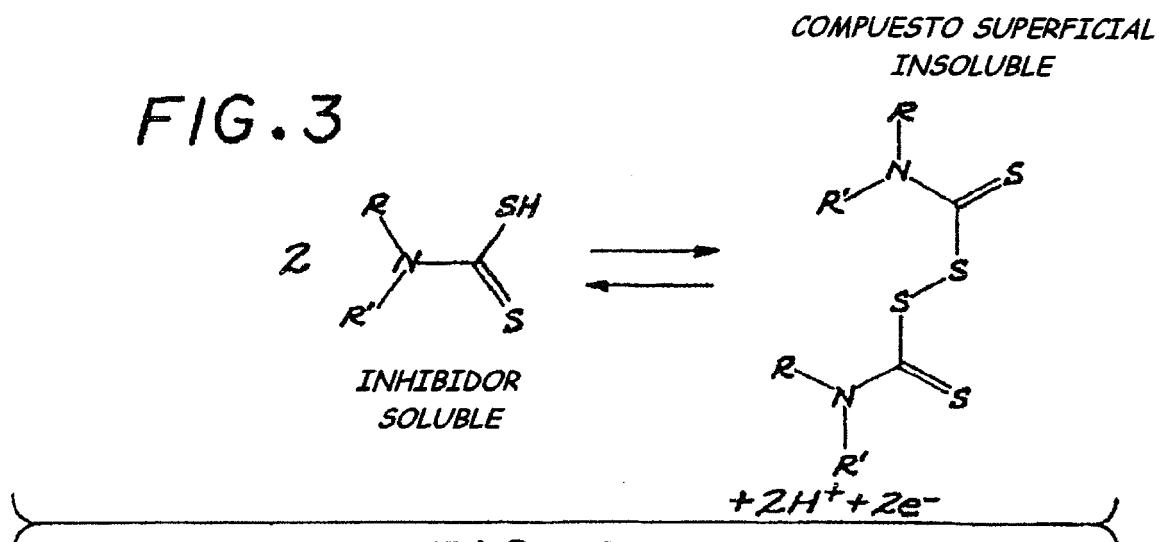


FIG. 2B

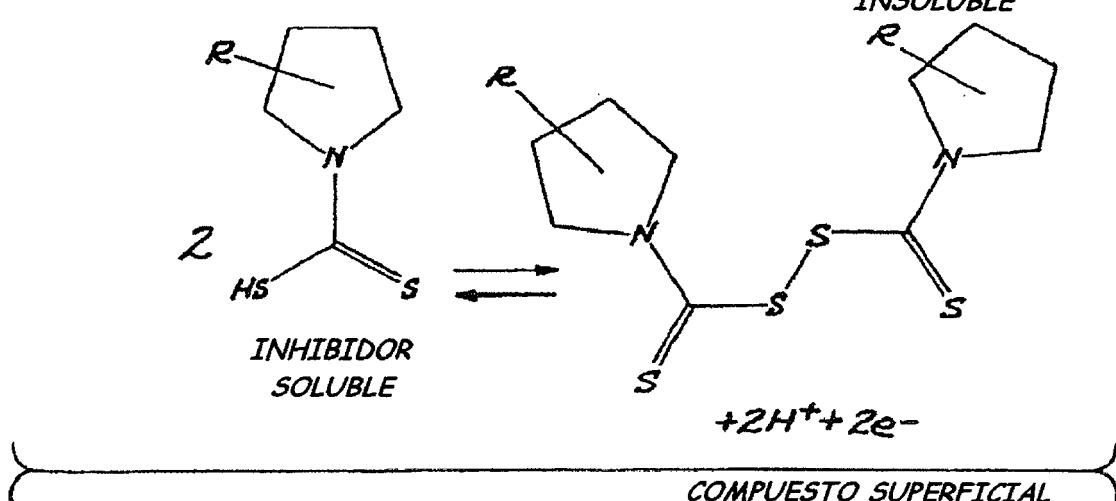
FIG. 2C



*FIG. 3*



*FIG. 4*



*FIG. 5*

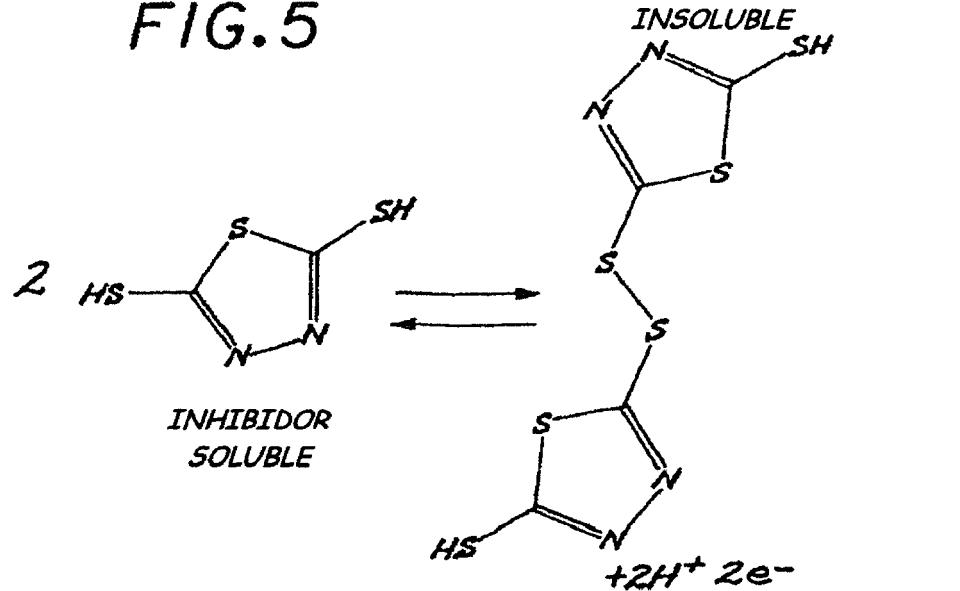
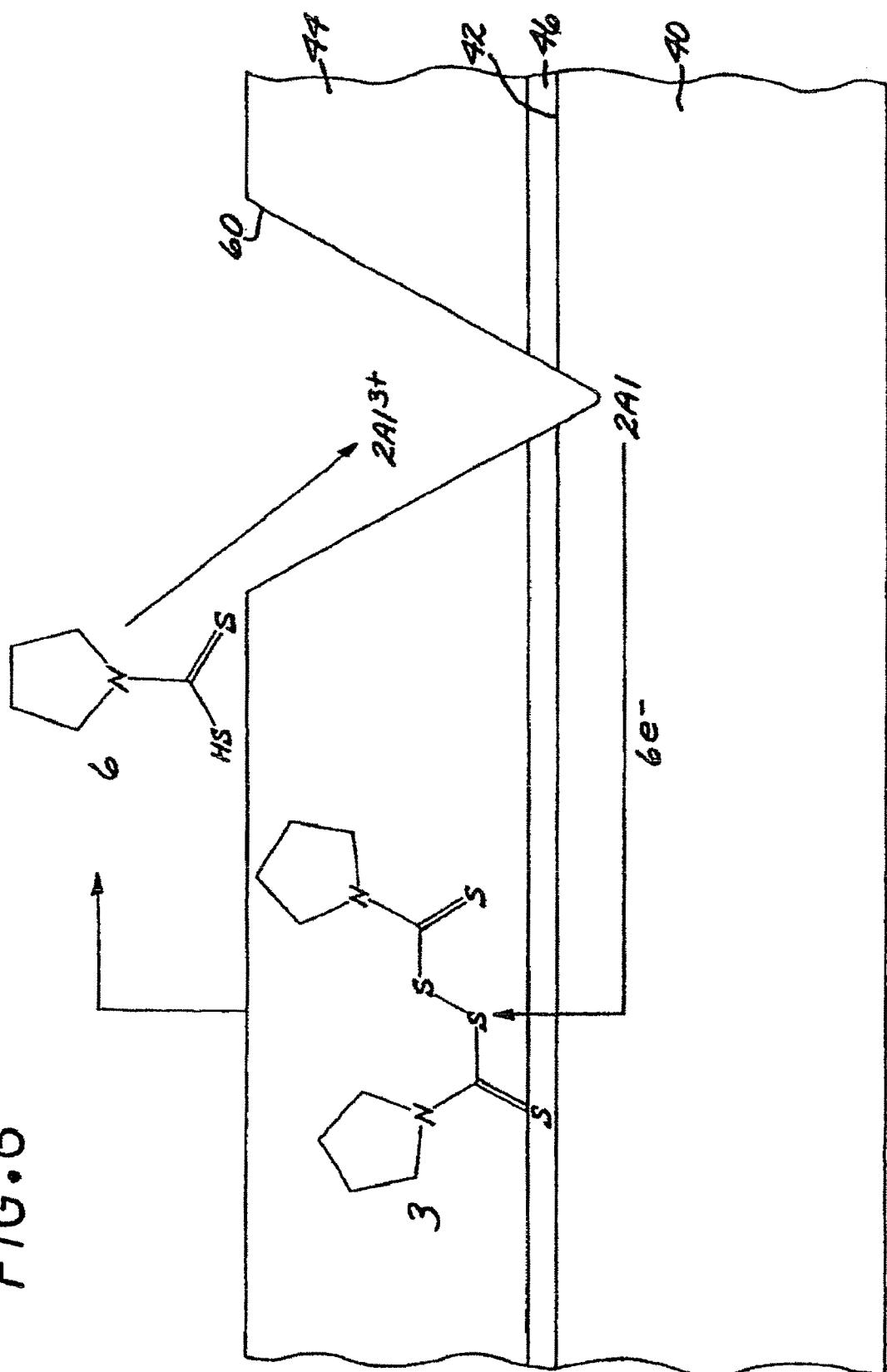


FIG. 6



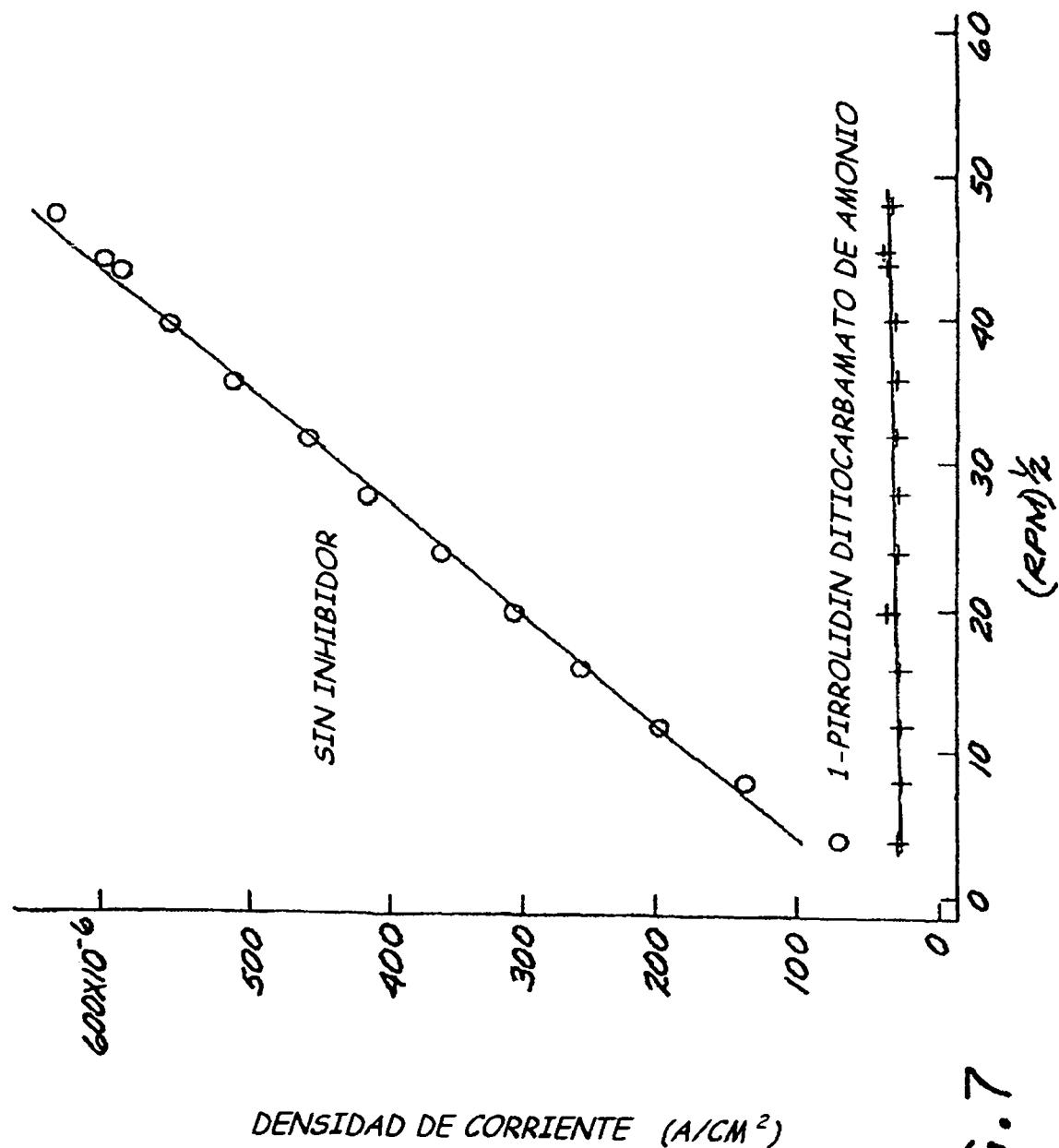


FIG. 7