



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 260**

51 Int. Cl.:
B05D 7/00 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07765209 .7**
96 Fecha de presentación : **17.07.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1901856**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **Capa de protección anticorrosiva con propiedades mejoradas.**

30 Prioridad: **31.07.2006 DE 10 2006 035 660**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.04.2011

73 Titular/es: **VOESTALPINE STAHL GmbH**
Voestalpine-Strasse 3
4020 Linz, AT

72 Inventor/es: **Tomandl, Alexander y**
Gerdenitsch, Johann

74 Agente: **Sanz-Bermell Martínez, Alejandro**

ES 2 357 260 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

La invención concierne a una capa de protección anticorrosiva con propiedades mejoradas.

5 De la EP 0 566 121 B 1 se conoce un procedimiento para la producción de chapas de acero galvanizadas con una aleación de cinc y cromo con una excelente fuerza de adherencia. En este procedimiento, la superficie de la chapa de acero se galvaniza aplicando un baño ácido de galvanización que contiene iones de cinc e iones de cromo en una relación de concentración molar concreta, que incluye al menos un aditivo orgánico no iónico con al
10 menos un enlace triple.

Del "Journal of Applied Electrochemistry", 30, páginas 870 a 822, "Role of polyethylen glycol in electrodeposition of zinc-chromium alloys", se conoce el polietilenglicol (PEG) como aditivo en la electrodeposición de aleaciones de cinc y cromo.

15 De "Corrosion resistance of ZN-CR Alloy electrocoated Steel Sheets", de Kanamura, T., Suzuki, S. y Arai, K., se conoce la mejora de la protección anticorrosiva, especialmente para chapas de automóviles, mediante diversos tipos de revestimientos a base de cinc, si bien aquí se señala que con un aumento del espesor de capa, aunque aumenta la resistencia a la
20 corrosión, disminuye al mismo tiempo la conformabilidad y la soldabilidad. Se indica que la solución de este problema estaría en crear un fleje de acero solo ligeramente revestido, con una buena resistencia a la corrosión. Para ello se investigaron aleaciones de cinc y cromo, con una proporción de cromo del 5 al 20 % en el revestimiento, llegando a la conclusión de que el cinc-cromo es un material que posee una excelente resistencia a la corrosión, incluso
25 con revestimientos más finos, afirmando que un revestimiento de 20 g/m² sería ya muy bueno. Además se indica que los revestimientos de cinc y cromo aportan una protección catódica suficiente y eficaz para evitar la corrosión de cantos. Adicionalmente se describe la insuficiente capacidad de fosfatación de los recubrimientos de Zn-Cr.

30 De la EP-A-573015 se conoce una chapa compuesta de aluminio revestida, que consta de una superficie revestida por una o dos caras de cinc o de una aleación de cinc, provista de una película de cromato y de un recubrimiento orgánico situado encima con una espesor de capa de entre 0,1 y 5 µm. El revestimiento orgánico está constituido por una composición
35 primaria, formada por un disolvente orgánico, una resina epoxi con un peso molecular de entre 500 y 10.000, una poliamida aromática y un compuesto de fenol o de cresol como acelerador. El recubrimiento orgánico se aplica con un espesor de capa de película seca de entre 0,6 y 1,6 µm, ya que las capas inferiores a 0,1 µm son demasiado finas para ofrecer una protección anticorrosiva. El revestimiento orgánico, con este revestimiento total, posee con ello un componente sustancial de protección anticorrosiva. Se indica que los espesores
40 de capa superiores a 5 µm influyen en la soldabilidad.

La DE-A-36406662 concierne a una chapa de acero de superficie tratada que consta de una chapa de acero revestida de cinc o de una aleación de cinc, una película de cromato formada en la superficie de la chapa de acero y una capa de un compuesto de resina formada sobre la
45 película de cromato. Este compuesto de resina estaría constituido por una resina básica creada mediante la transformación de una resina epoxi con aminas, así como por un

compuesto de poliisocianato. También esta película conocida se debe aplicar solo en espesores de película seca inferiores a aproximadamente 3,5 μm , ya que los espesores de capa superiores disminuyen fuertemente la aptitud para la soldadura.

- 5 De la DE-C-3412234 se conoce una imprimación de protección anticorrosiva con capacidad de deslizamiento y soldable para chapa de acero galvanizada electrolíticamente de capa fina, fosfatada o cromada y conformada, constanding dicha imprimación de protección anticorrosiva de una mezcla de más del 60 % de cinc, aluminio, grafito y/o sulfuro de molibdeno, así como de otro pigmento de protección anticorrosiva, de 33 a 35 % de un aglutinante orgánico y de
 10 aproximadamente el 2 % de un agente dispersante o catalizador. Como aglutinantes orgánicos se proponen resinas de poliéster y/o resinas de epoxi así como sus derivados. La empresa BASF vende en el mercado una imprimación de protección anticorrosiva de este tipo con el nombre de "Bonazinc 2000". Sin embargo, un revestimiento de este tipo no es
 15 suficientemente soldable por puntos y la temperatura de cocción es demasiado elevada, por lo que muchos aceros modernos ya no se pueden emplear para esto. Además, la adherencia de la pintura no siempre es suficiente.

- De la EP 1 030 894 B1 se conoce un compuesto de protección anticorrosiva conductor y soldable para revestir superficies de metal así como un procedimiento para revestir
 20 superficies metálicas con recubrimientos orgánicos eléctricamente conductores. El cometido de dicha publicación es poner a disposición una composición de revestimiento que satisfaga los requisitos de la industria automovilística, siendo el compuesto teóricamente apto para el procedimiento de *coil coating*, así como para poder alcanzar una temperatura de cocción baja y una reducción más marcada de la herrumbre blanca en la chapa de acero galvanizada,
 25 mejorando la adherencia del revestimiento orgánico sobre un sustrato metálico y también alcanzando una protección anticorrosiva suficiente con una capa de cromo delgada en caso de cromatización y preferentemente en el caso de procedimientos de pretratamiento sin cromo. Además, en teoría existiría una aptitud para la soldadura por puntos, y el uso de otros productos de protección anticorrosiva, tales como para el sellado de huecos, serían
 30 innecesarios. El revestimiento debe contener para ello en teoría entre el 10 y 40 % en peso de un aglutinante orgánico, entre el 0 y 15 % en peso de un pigmento de protección anticorrosiva a base de silicato, entre el 40 y 70 % en peso de cinc, aluminio, grafito y/o sulfuro de molibdeno en polvo, así como entre el 0 y 30 % en peso de un disolvente, siendo el aglutinante orgánico al menos una resina epoxi, y contener al menos un endurecedor
 35 seleccionado de guanidina, guanidinas sustituidas, ureas sustituidas, aminas terciarias cíclicas y sus mezclas, así como al menos una resina de poliuretano bloqueada.

- De la DE 102 56 286 A1 se conoce una imprimación de protección anticorrosiva en teoría apta para la conformación de bajo desgaste de, por ejemplo, chapas de acero como las que
 40 se elaboran en la industria del automóvil, en fabricación en serie. Según esta publicación, dicho revestimiento, a pesar del recubrimiento de cinc o de una aleación con contenido de cinc de una cara o incluso de ambas caras, con una capa fina de pretratamiento que representa una protección anticorrosiva así como una base de adherencia para la imprimación subsiguiente y con un revestimiento de base de soldadura de entre 0,5 y 10
 45 μm , posee suficiente conductividad eléctrica como para poderse soldar bien. En el caso del cinc o las aleaciones con contenido de cinc aquí mencionadas, podría tratarse de las

aleaciones habituales en la fabricación de automóviles: capa de cinc electrolítica, capa galvanizada por inmersión en caliente (0,2 % de contenido de aluminio), Galfan (5 % de contenido de aluminio), Galvanealed y Galvalume (partes aproximadamente iguales de cinc y aluminio). Este cometido se resolvería con una mezcla tipo barniz que contendría resina y partículas inorgánicas para aplicar una capa protectora polímera resistente a la corrosión, conformable con bajo desgaste, con conductividad eléctrica y eléctricamente soldable.

De la EP 0 607 452 A1 se conoce un revestimiento de cinc y cromo para chapas de automóvil, en la que se indica que las capas de cinc y cromo presentan frente a las capas convencionales de aleaciones a base de cinc sobre aceros la ventaja de que en su estado original la resistencia a la corrosión es más elevada que la de otros revestimientos. Sin embargo, también se indica que, aunque los revestimientos de aleaciones de cinc y cromo presentan una mayor resistencia a la corrosión, esto solo es aplicable al mero material de chapa y que (debido a los procesos de conformación) la resistencia contra la corrosión es débil en la superficie exterior de la carrocería de un vehículo. Esto se debe a la escasa conformabilidad de los revestimientos de cinc y cromo. Además, también se indica que la resistencia a la corrosión de todo revestimiento mejora cuando aumenta el peso del revestimiento, aunque precisamente en los revestimientos de cinc y cromo el caso es justo el contrario, ya que la conformabilidad disminuye en respuesta a un aumento del espesor de capa o del peso del revestimiento. También se señala que las capas de cinc y cromo son especialmente susceptibles al descascarillado. Por otro lado se declara que la resistencia a la corrosión de una capa de cinc y cromo aumenta con el contenido de cromo, lo cual, no obstante, es una desventaja, ya que la adherencia del revestimiento al metal de base disminuye con el aumento del contenido de cromo. La solución a los problemas antes mencionados que se propone es seleccionar una composición de fase especial en capas de cinc y cromo, alcanzando una estructura hexagonal y presentando las constantes de red una magnitud determinada.

Sin embargo, se ha podido constatar que incluso manteniendo dichas constantes de red, dichas capas de cinc y cromo presentan las desventajas habituales, lo que hace que su aplicación en la industria automovilística no parezca posible.

De la EP 0 777 763 se conoce un compuesto para el tratamiento de metales y un procedimiento para la aplicación del tratamiento. En esta publicación se propone un revestimiento intermedio para lograr una mejor capacidad de barnizado, si bien se deberían evitar las cromatizaciones que suelen ser habituales para las chapas de automóvil.

Se conoce una cromatización de este tipo de la EP 0 630 993 A1 como pretratamiento previo al barnizado, siendo las cromatizaciones de ese tipo aún habituales hoy en día y no habiéndose impuesto con éxito los métodos alternativos como el de la EP 0 777 763.

De la EP 0 285 931 A1 se conoce una chapa de acero revestida sobre la que está depositada un revestimiento de cinc y cromo. Aquí se afirma que, antes del barnizado, la capa de cinc y cromo primaria se cubre preferentemente con una capa adicional de cinc o de cinc y hierro, preferentemente con un revestimiento que contenga más del 60 % en peso de hierro, a fin de mejorar las propiedades de unión con un revestimiento convencional de fosfatación. También se afirma aquí que los revestimientos de cinc y cromo prácticamente no se pueden fosfatar.

De la publicación japonesa HEI 9-276789 se conoce una placa de acero soldable con plaqueado orgánico compuesto, en la que se detalla un substrato de acero con una aleación de cinc y níquel, una aleación de cinc y hierro o una aleación de cinc y cromo, aplicándose a esta aleación un tratamiento de cromato y presentando un revestimiento orgánico, conteniendo sin embargo el revestimiento orgánico en teoría cromato de estroncio, cromato de calcio, cromato de cinc, cromato de bario o cromato de amonio, así como bicromato de amonio.

De la publicación japonesa HEI 9-277438 se conoce asimismo una placa de acero soldable con plaqueado orgánico compuesto, en la que se aplica en ambos lados de la placa de acero revestida un tratamiento químico, cuyo componente principal es un compuesto de ácido fosfórico, para mejorar la protección anticorrosiva del revestimiento así como la adhesividad entre la placa de acero y una capa de pintura. En particular, el tratamiento con ácido fosfórico se realizaría en la placa de acero plaqueada, es decir, revestida con cinc y hierro, cinc y níquel o cinc y cromo, depositándose en la superficie cristales del compuesto de ácido fosfórico.

De la JP 07292480 se conoce una placa de acero revestida que se recubre con un polímero hidrosoluble para posibilitar una posterior fosfatación.

En principio, las chapas de acero galvanizadas a las que se ha dotado de una imprimación de protección anticorrosiva antes del barnizado y que posteriormente se han fosfatao y/o cromado han dado buenos resultados. Estas capas, sin embargo, tienen la desventaja de que la soldabilidad se resiente con la capa orgánica adicional en forma de imprimación de protección anticorrosiva. La imprimación de protección anticorrosiva es necesaria en las capas de cinc para garantizar en general una protección suficiente contra la corrosión en la zona de las bridas.

Además se ha intentado usar revestimientos de cinc y cromo en chapas de acero, presentando estos la propiedad positiva de una resistencia relativamente elevada a la corrosión en estado no revestido y siendo el efecto protector catódico similar al del cinc. La resistencia a la corrosión es tan elevada que incluso en la zona de brida no pintada se puede renunciar a una imprimación adicional de protección anticorrosiva.

Adicionalmente, en las capas de cinc y cromo se debe realizar forzosamente una cromatización de la capa o al menos otro pretratamiento. Pero la cromatización resulta muy problemática debido a la presencia de iones de cromo (VI) altamente tóxicos. Los otros

pretratamientos constituyen un paso intermedio complejo y costoso, tales como se conocen de la EP 0 285 931 A1 o de la EP 0 777 763.

5 Sin embargo, las capas de cinc y cromo no han conseguido implantarse para el revestimiento de chapas, en particular en la industria automovilística, ya que no poseen fosfatabilidad. Esto se debe a que, al realizar la fosfatación, en las capas de cinc y cromo se forman capas de fosfato heterogéneas. En la superficie se encuentran tanto zonas con elevadas capas de fosfato como zonas no fosfatadas.

10 Esta distribución irregular disminuye la adherencia de la pintura en comparación con el cinc puro, pero incluso también en comparación con las capas de cinc y cromo que no se han sometido a la fosfatación. Aunque la supresión del tratamiento de fosfatación aumenta la adherencia de la pintura, para la aplicación en el sector automovilístico se debe garantizar, sin embargo, que la superficie pueda pasar por un baño de fosfatado sin efectos negativos,
15 ya que este proceso se realiza siempre forzosamente en toda la carrocería.

Una desventaja esencial es, además, la elevada abrasión que se produce en la conformación de las chapas y que aumenta con el contenido de cromo y el espesor del revestimiento de cinc y cromo. El grado de abrasión durante la conformación es en parte tan alto que alcanza
20 el material de base, sobre todo en las zonas muy conformadas, de modo que ya no se tienen las propiedades positivas de protección anticorrosiva.

Sin embargo, el hecho de que las capas de cinc y cromo no necesiten ninguna imprimación de protección anticorrosiva sí se podría considerar positivo, ya que, a diferencia del cinc,
25 siempre está garantizada una protección anticorrosiva suficiente en la zona de bridas y de rebordeado.

Como ya se ha mencionado, a las capas de cinc se les aplica antes de la fosfatación una imprimación de protección anticorrosiva (IPAC) que sirve para mejorar la
30 protección anticorrosiva en las zonas en las que la pintura no puede penetrar al realizarse el subsiguiente barnizado, en particular en las zonas de bridas, rebordes, etc. Por lo tanto, una imprimación de protección anticorrosiva sobre una capa de cinc mejora únicamente la protección anticorrosiva de las bridas. No se observa una mejora del comportamiento de infiltración en la pintura ni en la corrosión de cantos.

35 El cometido de la invención es crear una capa de protección anticorrosiva que, al pasar por una línea de pintura convencional con un proceso de barnizado convencional en el que a una fosfatación le sigue la aplicación de la pintura, dé como resultado una buena adherencia de la pintura, mejore además la protección anticorrosiva de cantos comparado con las capas de
40 cinc o de cinc y cromo y que actúe contra la infiltración bajo la pintura. Además, el objetivo es también obtener una capa mejorada en cuanto a los aspectos medioambientales.

El cometido se resuelve con una capa de protección anticorrosiva con las características de la reivindicación 1.

45

Se detallan otros perfeccionamientos ventajosos en las reivindicaciones dependientes.

Otro cometido es establecer un procedimiento para crear una capa de protección anticorrosiva con una mejor adherencia de la pintura.

5

El cometido se resuelve con un procedimiento con las características de la reivindicación 17.

Otros perfeccionamientos ventajosos están detallados en las reivindicaciones dependientes.

10 Conforme a la invención, se aplica por electrólisis una capa de cinc y cromo sobre una chapa de acero y, a continuación, se aplica una capa fina orgánica sin cromato. No se efectúa un pretratamiento ni, en particular, una cromatización de la capa, por lo que no se produce la aplicación de iones de cromo (VI).

15 Como resultado se obtiene una capa de protección anticorrosiva con una excelente adherencia de la pintura y unas propiedades mecánicas muy buenas, en particular en cuanto a la conformación.

20 La capa de cinc y cromo se constituye aquí en particular más fina de lo que en principio sería necesario para obtener resistencia a la corrosión. La capa de cinc y cromo se puede hacer tan fina junto con la imprimación de protección anticorrosiva que no se producen problemas de abrasión y, a pesar de ello, queda garantizada una protección anticorrosiva suficiente.

25 Asimismo, la capa orgánica, que consta en particular de una imprimación de protección anticorrosiva convencional, también es más fina de lo que sería necesario para conseguir el efecto inhibidor de la corrosión de esta imprimación de protección anticorrosiva sobre una capa de cinc. Conforme a la invención, la capa orgánica está exenta de cromato.

30 La superación de la idea preconcebida sobre la aplicación de la imprimación de protección anticorrosiva – que en realidad no hace falta en capas de cinc y cromo – por un lado y además, por otro lado, el uso de capas que realmente son más finas de lo que parece necesario para ser efectivas dan como resultado unos efectos sinérgicos sorprendentes.

35 Se conoce, por ejemplo, la resistencia al impacto de piedras y en particular la adherencia de la pintura de una capa de cinc convencional, siendo la resistencia al impacto de piedras y la adherencia de la pintura en una capa de cinc y cromo peores que las de una capa de cinc.

40 También la conformabilidad y la abrasión que en una capa de cinc normal corresponden a una cierta magnitud, son normalmente peores en una capa de cinc y cromo equivalente.

Según el estado actual de la técnica, mediante la aplicación de una imprimación de protección anticorrosiva en una capa de cinc no se mejora su resistencia contra el impacto de piedras ni su capacidad de adherencia de la pintura, sino que permanecen básicamente igual.

La conformabilidad de una capa de este tipo mejora comparado con una mera capa de cinc debido a propiedades tribológicas modificadas.

5 Sin embargo, es sorprendente que la resistencia al impacto de piedras y la adherencia de la pintura de una configuración de capas según la invención, que consiste en una capa fina de cinc y cromo y una capa orgánica a base de resina sintética y, en particular, una imprimación de protección anticorrosiva, son considerablemente mejores que la resistencia al impacto de piedras y la adherencia de la pintura de una mera capa de cinc o de una capa de cinc junto con una imprimación de protección anticorrosiva.

10

Mientras que la conformabilidad de una mera capa de cinc y cromo es mala, la conformabilidad de la capa de cinc y cromo con revestimiento orgánico conforme a la invención es al menos tan buena como la de una capa de cinc más una imprimación de protección anticorrosiva.

15

No obstante, no solo se produce un efecto sinérgico en los valores característicos tribológicos antes expresados sino también en los valores químicos característicos, en particular en cuanto a corrosión en la zona de bridas, en cantos y en fisuras.

20 Comparado con una capa de cinc convencional, una capa de cinc y cromo aporta, como ya se ha descrito en la introducción, una mejora en cuanto a la resistencia a la corrosión de los tres tipos de corrosión mencionados (bridas, cantos, fisuras), que es la razón por la que conforme al estado de la técnica no se aplican revestimientos orgánicos a capas de cinc y cromo. Si a una capa de cinc se le aplica una imprimación de protección anticorrosiva, aunque la protección anticorrosiva de las bridas mejora algo, la resistencia a la corrosión en cantos y zonas de fisuras se mantiene igual que comparado con una mera capa de cinc. Esto se debe a que las ventajas de la imprimación de protección anticorrosiva únicamente se pueden percibir en las zonas en las que no penetra pintura al realizar un subsiguiente barnizado. Este es el caso de la zona de bridas.

30

Sorprendentemente, se ha podido comprobar que la combinación de una capa de cinc y cromo, constituida particularmente fina, y una imprimación de protección anticorrosiva aumenta considerablemente la resistencia a la corrosión comparado con una mera capa de cinc y que, en comparación con una mera capa de cinc o con una capa de cinc con imprimación de protección anticorrosiva, aumenta en un grado tan considerable que no se puede atribuir únicamente a la mera combinación de las buenas propiedades de la capa de cinc y cromo por un lado y las de la imprimación de protección anticorrosiva por el otro.

35

40 La capa de cinc y cromo puede presentar un espesor de entre 1 y 10 μm , preferentemente entre 2,0 y 6 μm , siendo el contenido de cromo de entre el 1 y el 25 %, preferentemente entre el 3 y 10 %. La película fina orgánica aplicada sobre la capa de cinc y cromo, por ejemplo del estilo de una imprimación de protección anticorrosiva o empleando una imprimación de protección anticorrosiva convencional en sí, presenta espesores de entre 0,5
45 y 10 μm , en particular entre 1 y 8 μm , por ejemplo entre 2 y 6 μm . Pero incluso con un

espesor de capa de únicamente 0,5 μm se obtienen los efectos sinérgicos que se producen con la invención.

5 Por lo tanto, son posibles los espesores de capa de 4 a 6 μm . Con una capa de protección anticorrosiva de este tipo por sí sola, de un espesor de 4 a 6 μm , se consigue una mejora de la resistencia a la corrosión y de las propiedades tribológicas comparado con una capa de cinc de 7 o 7,5 μm de espesor. Incluso una capa de cinc de 7,5 μm que presenta un revestimiento de imprimación de protección anticorrosiva convencional de entre 2 y 6 μm adicionales no puede alcanzar las excelentes propiedades de la capa de protección anticorrosiva conforme a la invención.

10 Cuando se efectúa el revestimiento de capas de cinc convencionales con una imprimación de protección anticorrosiva se realiza un pretratamiento con productos químicos especiales, generalmente cromatos, y a continuación se aplica la imprimación de protección anticorrosiva. Sin este pretratamiento químico, la protección anticorrosiva y la adherencia de la pintura son deficientes. Sorprendentemente, en las capas de cinc y cromo se puede eliminar un pretratamiento químico de este tipo, en particular la cromatización, o un pretratamiento sin cromo, en particular una fosfatación.

15 La invención se explica a continuación sobre la base de un dibujo que contiene varias figuras, así como de varios ejemplos. Las figuras exponen lo siguiente:

Figura 1: un diagrama de barras que muestra la resistencia al impacto de piedras de diversos sistemas de capas.

Figura 2: una tabla que muestra la composición de 17 ejemplos comparativos.

Figura 3: una configuración aproximada de muestras para realizar los ensayos.

Figura 4: el desarrollo de un proceso para una prueba de clima alternante.

Figura 5: una tabla que expone ocho muestras comparativas en la prueba de abrasión.

Figura 6: un diagrama de barras que muestra la abrasión según la tabla de la figura 5.

Figura 7: una tabla que muestra la superficie gravillonada en ensayos de impacto de piedras en ocho ejemplos comparativos distintos.

Figura 8: un diagrama de barras para comparar los resultados de la tabla de la figura 7.

Figura 9: una tabla que muestra los resultados de un ensayo que expone la infiltración de la corrosión en fisuras.

- Figura 10: un diagrama de barras que muestra los resultados de la tabla de la figura 9.
- Figura 11: una tabla que muestra los resultados de un ensayo de corrosión de brida.
- Figura 12: un diagrama de barras que muestra los resultados conforme a la figura 10 [sic].
- Figura 13: una tabla que muestra la infiltración en canto en otros ejemplos de pruebas.
- Figura 14: un diagrama de barras que muestra los resultados de la tabla de la figura 13.
- Figura 15: un resumen de los resultados en forma de tablas.
- Figura 16: un resumen de los resultados en forma de tabla.

Las muestras comparativas se realizaron de la siguiente forma:

5 I. Deposición de la capa de Zn-Cr

Las muestras se revisten en una cabina de recubrimiento de laboratorio con velocidad de flujo regulable. Se revisten láminas de acero dulce (espesor: 0,8 mm) y un tamaño de 150 x 100 mm. Para generar el electrolito se emplean los siguientes productos químicos:

10

sulfato de cinc heptahidratado: $ZnSO_4 \times 7H_2O$

sulfato de cromo y potasio dodecahidratado: $KCr(SO_4)_2 \times 12H_2O$

ácido sulfúrico: H_2SO_4 (98%).

15 Las concentraciones exactas para la deposición de las muestras de ejemplo están especificadas en la figura 2. El valor pH del electrolito es 2, la deposición se realiza a una temperatura de 40° C.

20 La aplicación de la película fina orgánica se efectúa mediante rasqueta. A continuación se fragua durante 30 segundos en un horno a una temperatura de objeto de 250° C.

25 En la deposición se añadió como aditivo polietilenglicol 6000 (PEG). La película fina orgánica (imprimación de protección anticorrosiva, IPAC) estaba compuesta del producto comercial "Granocoat ZE" de la empresa Henkel KGaA, realizándose un pretratamiento de la superficie con el producto comercial "Granodine 1456", también de la empresa Henkel KGaA. Este último pretratamiento no es un pretratamiento en el

sentido de una cromatización o fosfatación, ya que no se depositan cristales; se trata de una capa amorfa de conversión.

Conforme a la invención, este pretratamiento también se puede suprimir.

5

II. Descripción general de los revestimientos orgánicos de película fina

A escala industrial, los revestimientos de película fina se aplican a acero galvanizado en línea en una instalación de revestimiento continuo de flejes. Se caracterizan por su soldabilidad, conformabilidad y efecto de protección anticorrosiva.

10

Dicho tipo de revestimientos de película fina contienen preferentemente al menos un 5 % en peso de partículas eléctricamente conductoras (p. ej., Zn, Fe, FeP o similares). Los revestimientos son tipo barniz y puede estar formulados a base de resina (poliuretano, epoxi y similares). Otros componentes habituales son el poliéster, derivados de guanidina, ureas, resinas de melamina, aminas (cíclicas y aromáticas) y alcoholes (etilenglicol, propilenglicol, butanediol y hexanediol). Conforme a la invención, solo se utilizaron revestimientos de película fina sin cromato.

15

Antes de aplicar la película fina orgánica, las chapas se tratan con una solución, que crea una capa de conversión sobre la superficie, para una mejor adherencia de la película fina. Estos sistemas se basan habitualmente en hexafluorotitanatos, circonatos, fosfatos y sales de manganeso. Esta capa anticorrosiva se aplica mediante el denominado proceso *no-rinse*. En este caso, la solución de tratamiento se aplica a la superficie, se escurre por presión y se seca. A diferencia de una fosfatación, no se forman cristales de fosfato sino capas finas amorfas de fosfatos.

20

25

III. Tratamiento de las muestras de ensayo (pretratamiento antes de la IPAC)

El tratamiento se realizó mediante inmersión en la solución correspondiente, a continuación se escurrieron las muestras por presión y se secaron a 70° C durante 5 segundos a fin de formar la capa de anticorrosiva amorfa antes de aplicar la película fina orgánica de la manera ya descrita.

30

IV. Barnizado

35

Para los estudios relativos a la resistencia al impacto de piedras, la infiltración en fisuras y bordes y la corrosión de bridas, las muestras se tratan de una forma habitual en la fabricación de automóviles:

40

a) Limpieza:

En primer lugar se efectúa una limpieza con un limpiador moderadamente alcalino (pH 11). En este caso, la limpieza se realiza con el producto comercial "Ridoline 1556" de la empresa Henkel KGaA durante 5 minutos a 55° C. A continuación se enjuagan las muestras.

45

b) Activación:

5 Para generar la capa de conversión o la activación, las muestras se activan con una solución coloidal (5 g/l) de fosfato de titanilo de sodio con el nombre comercial "Fixodine 50 CF" de la empresa Henkel KGaA.

c) Fosfatación:

10 A continuación, las muestras se fosfatan mediante fosfatación tricatómica acelerada con nitrato, realizando el tratamiento durante 4 minutos a 50° C (nombre del producto: Granodine 958).

d) Barnizado:

15 Finalmente, las muestras se barnizan con un barniz electroforético por inmersión, "Enviroprime" de PPG, hasta un espesor de 25 µm.

V. Realización de los ensayos20 **V.1 Abrasión**

25 Se embute una copa en muestras circulares no barnizadas de 66 mm de diámetro. La relación de embutido es 2, es decir, el resultado son copas de 33 mm de diámetro, siendo la velocidad de embutición de 100 mm/s. La diferencia de peso antes y después del proceso de embutición profunda se expresa en relación al espesor de la capa en la superficie lateral de la copa y como porcentaje de abrasión. Este ensayo simula la abrasión durante la conformación y está representado en las figs. 5 y 6.

V.2 Pruebas de corrosión

30

V.2.1 Confección de bridas

35 Para simular la corrosión en una zona de brida, a muestras de 10 x 10 cm se les adhiere hasta la mitad una placa de vidrio del mismo tamaño. La distancia entre la muestra y la placa de vidrio es de 120 µm. Las dimensiones de la muestra se pueden ver en la figura 3, si bien la medida horizontal también puede ser de 105 mm, a fin de estudiar la infiltración en los cantos de los laterales (p. ej., en la figura 3, rebaba hacia arriba a la izquierda o hacia abajo a la derecha).

40 **V.2.2 Prueba de clima alternante**

45 Las muestras se someten durante 10 semanas a una prueba de clima alternante según la norma VDA 621-415, realizándose en particular 10 ciclos (cada ciclo de 7 días), representando esta prueba de clima alternante una combinación de prueba de pulverización salina según la norma DIN 50021 SS, una prueba KFW (ensayo de corrosividad por

atmósfera de humedad saturada) según la DIN 50017 y una fase de secado conforme a la DIN 50014.

V.2.3. Impacto de piedras

5

Las muestras pintadas preparadas conforme al apartado IV, se someten a gravillonado según la DIN 55996-1 antes y después de la prueba de corrosión. La superficie de pintura desconchada se determina mediante análisis de imagen.

V.2.4 Infiltración en fisura

10

Antes de la prueba de corrosión, a las muestras pintadas se les practica una incisión hasta el acero del material de base. Tras la prueba de corrosión se retira la pintura infiltrada y se mide el ancho de la fisura infiltrada.

V.2.5 Infiltración en canto

Tras la prueba de corrosión se elimina la pintura infiltrada del canto de la muestra y se determina la anchura de la zona infiltrada desde el canto hasta la pintura intacta.

V.2.6 Corrosión de bridas

20

Las bridas de vidrio montadas se someten a la prueba de corrosión y se comprueban semanalmente. Se determina la duración en semanas hasta la aparición de los primeros productos de corrosión de acero (herrumbre roja) bajo la placa de vidrio.

25

VI. Resultados

En el ensayo de abrasión (figuras 5 y 6) se compararon ocho muestras distintas. Las muestras 1 y 5 son muestras de acero con galvanizado electrolítico de 7,5 μm que no contienen nada de cromo, si bien la muestra 1 no comprende ningún revestimiento orgánico y la muestra 5 contiene un revestimiento orgánico de 3 μm . Se puede apreciar que la abrasión de la muestra con revestimiento orgánico es 8 veces superior a la de la muestra de acero meramente galvanizada. En cambio, las muestras 2 y 6 se prepararon con una proporción entre cinc y cromo de 94:6, las muestras 3 y 7 con una proporción entre cinc y cromo de 90:10 y las muestras 4 y 8 con una proporción cinc y cromo de 86:14. El espesor de las capas de cinc y cromo era en cada caso de 2,5 μm , no habiéndose aplicado ningún revestimiento orgánico en las muestras 2, 3 y 4 y habiéndose aplicado un revestimiento orgánico de 3 μm de espesor en las muestras 6, 7 y 8. Cuando se habla aquí de revestimientos orgánicos, el término se refiere en particular a imprimaciones de protección anticorrosiva. Mientras que, como era de esperar, la abrasión aumenta fuertemente con el contenido creciente de cromo en las muestras 2, 3 y 4, la abrasión se mantiene prácticamente igual con un contenido creciente de cromo y un revestimiento orgánico de 3 μm .

45 Por lo tanto, mientras que al aplicar un revestimiento orgánico en una capa de cinc convencional (muestra 5) la abrasión aumenta (dramáticamente), el comportamiento de

abrasión en una capa de cinc y cromo – evidentemente con independencia del contenido de cromo – es, de forma completamente sorprendente, exactamente el opuesto, es decir: las pérdidas por abrasión disminuyen dramáticamente. Un comportamiento como este no era en absoluto de esperar, ya que la abrasión en revestimientos de cinc y cromo que no disponen de un revestimiento orgánico, como se ha sabido hasta ahora, aumenta fuertemente con el aumento del contenido de cromo y además, como también se sabe, la abrasión también aumenta fuertemente en meras capas de cinc electrolíticas tratadas con una imprimación de protección anticorrosiva. La abrasión se determina en adelante mediante la abrasión de la capa orgánica y es independiente de la abrasión de la capa de cinc y cromo.

Por lo tanto, la invención lleva a un resultado en cuanto a la abrasión opuesto a las previsiones de los expertos en la materia.

VI.2 Impacto de piedras

Nuevamente se usaron ocho muestras que, en cuanto a su preparación, se correspondían con las ocho muestras de V.1 (ver fig. 7). En la prueba de impacto de piedras, las muestras 1 y 5, que disponen de una mera galvanización, muestran el mismo comportamiento de descascarillado, independientemente del hecho de presentar un revestimiento orgánico (IPAC) (muestra 5) o no (muestra 1). Las muestras 2, 3 y 4, que presentan capas de cinc y cromo con un contenido creciente de cromo, muestran el comportamiento al impacto de piedras conocido en capas de cinc y cromo, ya que con el aumento del contenido de cromo aumenta efectivamente la fragilidad. Como se esperaba, se comprobó que con el aumento de contenido de cromo aumentó la superficie descascarillada. En una proporción entre cinc y cromo de 86:14, la superficie descascarillada es más de 4 veces superior que en una mera capa de cinc electrolítica.

Mientras que un revestimiento IPAC no produce ninguna diferencia en cuanto a comportamiento al impacto de piedras en una mera capa de cinc electrolítica, el revestimiento IPAC en capas de cinc y cromo produce, de forma totalmente sorprendente, una reducción de la superficie descascarillada independientemente del contenido de cromo, siendo el tamaño de la superficie descascarillada únicamente la mitad que en una mera capa de cinc electrolítica de 7,5 µm. El efecto sorprendente que tiene la capa orgánica en un revestimiento de cinc y cromo queda especialmente claro con una proporción entre cinc y cromo de 86:14 y el revestimiento orgánico.

En comparación con una capa de cinc y cromo sin revestimiento orgánico de la misma composición, la superficie descascarillada presenta alrededor de 1/8 de su tamaño.

Tampoco era de esperar este fuerte efecto teniendo en cuenta el comportamiento de las capas de cinc electrolíticas con estas imprimaciones de protección anticorrosivas que ya suelen usarse en ellas. Las capas de cinc y cromo sin imprimación de protección anticorrosiva que se someten a una fosfatación muestran una peor adherencia de la pintura en la prueba de impacto de piedras.

VI.3 Infiltración en fisura (ver figs. 9 y 10)

Las muestras 1 y 5 de un total de ocho muestras presentan a su vez meras capas de cinc aplicadas por electrólisis de 7,5 μm de espesor. Una posee revestimiento orgánico (muestra 5) y otra no (muestra 1). El revestimiento orgánico no muestra aquí ningún tipo de influencia en la infiltración en fisura, lo cual es un hecho conocido en el caso de las imprimaciones de protección anticorrosiva utilizadas normalmente en capas de cinc aplicadas por electrólisis.

En las tres muestras que presentan revestimientos de cinc y cromo con contenidos crecientes de cromo y un espesor de capa de 2,5 μm se puede observar con el aumento del contenido de cromo un incremento significativo de la infiltración. Aunque en dos muestras la infiltración sigue siendo aún en total más reducida que en la mera capa de cinc en total 3 veces más gruesa, esto demuestra el notable efecto de protección anticorrosiva de la capa relativamente fina de cinc y cromo. Sin embargo, la tercera muestra con un contenido de cromo del 14 % sí produce unos resultados algo peores en cuanto a infiltración en fisura que una mera capa de cinc.

Sorprendentemente, el revestimiento orgánico en combinación con la capa de cinc y cromo muestra de forma sorprendente un comportamiento completamente opuesto en cuanto a la infiltración en fisura. Con el aumento de contenido de cromo y con el revestimiento orgánico de un espesor de 3 μm mejora incluso el comportamiento en cuanto a la infiltración en fisura con el aumento de cromo o bien permanece igual con contenidos elevados de cromo. Esto es completamente opuesto a las expectativas de los expertos, de modo que es evidente que aquí se observa un efecto sinérgico entre la relativamente fina capa de cinc y cromo y el revestimiento orgánico, en particular con altos contenidos de cromo.

VI.4 Corrosión (hasta herrumbre roja) en brida (ver figs. 11 y 12)

También para el ensayo de corrosión en brida se emplearon nuevamente ocho muestras, siendo las muestras 1 y 5 meras galvanizaciones electrolíticas sobre chapa de acero con un espesor de 7,5 μm , una con revestimiento orgánico (5) y otra sin (1). En la corrosión en brida se evidenció el hecho conocido de que la corrosión de brida se puede reducir eficazmente con una imprimación de protección anticorrosiva. Conforme al actual estado de la técnica, este es también el motivo por el que se emplea la imprimación de protección anticorrosiva en meras capas de cinc.

Pero el ensayo también deja claro el motivo por el que no se han empleado o tenido en cuenta hasta ahora las capas de imprimación de protección anticorrosiva o los revestimientos orgánicos en revestimientos de cinc y cromo. Ya con una proporción convencional entre cinc y cromo de 90:10, la capa de cinc y cromo es tan superior a la mera capa de cinc con imprimación de protección anticorrosiva que no haría falta emplear la imprimación de protección anticorrosiva en una capa de cinc y cromo para mejorar la protección anticorrosiva de bridas.

No obstante, las muestras 6, 7 y 8 indican que la imprimación de protección anticorrosiva también mejora el efecto de protección anticorrosiva en capas de cinc y cromo. En este caso,

es evidente que las capas de cinc y cromo con una capa de imprimación de protección anticorrosiva son muy superiores a las capas de cinc convencionales (figuras 11 y 12), y todo ello con espesores considerablemente inferiores.

5 VI. 5 Infiltración en canto (ver figs. 13 y 14)

Para el análisis de la infiltración de la corrosión en cantos se compararon dos muestras con una capa de cinc electrolítica y un espesor de revestimiento de 7,5 μm , siendo objeto de examen una muestra (5) con un revestimiento orgánico de 3 μm y una muestra sin revestimiento orgánico (8). Estas muestras se compararon con cuatro muestras con capas de cinc y cromo, siendo la proporción entre cinc y cromo en un caso de 95:5 y en otro de 90:10 y siendo el espesor de capa en cada una de estas proporciones de respectivamente 2,5 μm y 5 μm . Estas muestras se utilizaron respectivamente con un revestimiento orgánico (muestras 14 a 17) y sin revestimiento orgánico (muestras 9 a 12).

En primer lugar se puede comprobar que la imprimación de protección anticorrosiva en una mera capa de cinc no influye en modo alguno en el comportamiento de infiltración. La infiltración con revestimiento orgánico fue exactamente igual que sin revestimiento orgánico. En cambio, una capa de cinc y cromo con un contenido del 5% de cromo y un espesor de capa de 2,5 μm , es decir, 1/3 del espesor de la capa de cinc, ya era claramente superior a la capa de cinc en cuanto a comportamiento de infiltración. Con un espesor de capa de 5 μm , el comportamiento de infiltración pudo mejorarse el doble de forma prácticamente lineal.

Con un contenido de cromo del 10 %, el comportamiento de infiltración con un espesor de capa de 2,5 μm mejoró aún más en comparación con la capa algo más delgada; con un espesor de capa de 5 μm , la capa de cinc y cromo con un 5 % de cromo era prácticamente de la misma calidad que la capa de cinc y cromo con un 10 % de cromo.

A diferencia de estos comportamientos de las capas de cinc y cromo, que dependen, por un lado, del espesor y, por otro lado, del contenido de cromo, en estas mismas proporciones se consiguen nuevamente unos efectos que no podían esperarse de este modo cuando se aplica un revestimiento orgánico (como, p. ej., IPAC).

Con una capa con un contenido de cromo del 5 %, el comportamiento de la infiltración en el canto mejora claramente mediante el revestimiento orgánico, de modo que el avance de la infiltración se puede reducir casi a la mitad. En los espesores de capa mayores, con un contenido de cromo del 5 % no se puede obtener una mejora mediante la imprimación de protección anticorrosiva o el revestimiento orgánico. Sin embargo, con un contenido de cromo superior, del 10 %, y con el revestimiento orgánico se puede conseguir curiosamente una mejora adicional, de modo que en comparación con una capa de cinc y cromo sin revestimiento con un contenido de cromo del 10 % se puede volver a partir por dos la infiltración en el canto mediante el revestimiento orgánico o la imprimación de protección anticorrosiva.

Por lo tanto, cabe suponer que en particular entre el contenido de cromo de una capa de cinc y cromo y el uso de revestimientos orgánicos o imprimaciones de protección anticorrosiva se

da un efecto sinérgico hasta ahora no observado. No se ha podido determinar con seguridad hasta la fecha en qué se basa exactamente este efecto sinérgico.

5 Cuando se revisten capas de cinc convencionales con una imprimación de protección anticorrosiva se realiza un pretratamiento con productos químicos especiales y, a continuación, se aplica la imprimación de protección anticorrosiva. Sin este pretratamiento químico, la protección anticorrosiva y la adherencia de la pintura son deficientes. Sorprendentemente se puede prescindir de un pretratamiento químico de este tipo en las capas de cinc y cromo.

10

VII Resumen

15 En resumen, se ha podido comprobar sobre la base de los ensayos que entre un revestimiento de cinc y cromo, por un lado, y un revestimiento orgánico a base de resina sintética aplicado sobre el primero, en particular un revestimiento de imprimación de protección anticorrosiva, por el otro, existe una interacción evidente que va claramente más allá del efecto de adición de ambos sistemas.

20 Esto se puede apreciar de forma especialmente clara en la infiltración en cantos, en la que, en particular con contenidos altos de cromo, el efecto de interacción entre la imprimación de protección anticorrosiva y el revestimiento de cinc y cromo se ve de forma especialmente clara.

25 No obstante, esto también se ve claramente en los ensayos de abrasión, en los que la abrasión aumenta con el sistema convencional de capa de cinc electrolítica + imprimación de protección anticorrosiva, la abrasión aumenta en los revestimientos conocidos de cinc y cromo con el contenido de cromo (lo cual también se sabía), pero la abrasión disminuye con un revestimiento de cinc y cromo y una imprimación de protección anticorrosiva. Conforme al estado actual de la técnica y los ensayos realizados hasta ahora, no se conocía dicho comportamiento ni se podía esperar de ningún modo.

30 La invención es ventajosa porque se crea un sistema de protección anticorrosiva en forma de una capa de protección anticorrosiva que supera ampliamente en todos los parámetros importantes a una mera capa de cinc electrolítica, a una capa de cinc electrolítica o galvanizada por inmersión en caliente junto con una imprimación de protección anticorrosiva y a una capa de cinc y cromo, y sobre todo proporciona una excelente adherencia de la pintura.

35 Además, hay que añadir que esta capa posee un espesor total que es claramente inferior, en particular de tan solo la mitad, que el de una capa de cinc electrolítica conocida y presenta únicamente un cuarto del espesor de una capa galvanizada por inmersión en caliente, respectivamente con imprimación de protección anticorrosiva.

40 La capa de protección anticorrosiva conforme a la invención se puede aplicar con mayor rapidez debido a su menor espesor de capa y permite, gracias a su resistencia considerablemente más elevada a las cargas mecánicas y químicas, embuticiones más

profundas y velocidades de embutición más elevadas y con ello también la fabricación de componentes más complejos sin perder protección anticorrosiva.

5 Conforme a la invención, actúan conjuntamente dos sistemas de protección anticorrosiva, los cuales hasta ahora no se habían combinado antes entre sí debido a los prejuicios de los expertos en la materia, haciendo que a causa de las desventajas conocidas de una mera capa de cinc y cromo nunca se hayan aplicado a escala industrial. Con la combinación de ambos sistemas de protección anticorrosiva - la capa de cinc y cromo por un lado y la imprimación de protección anticorrosiva o revestimiento orgánico por otro lado - se producen

10 además unos efectos que no se limitan a una mera mejora de la protección anticorrosiva, lo cual posiblemente hubiese sido de esperar, sino que más bien aumentan también las propiedades mecánicas en tal grado que esto no se podía esperar de ningún modo sobre la base de los ensayos realizados previamente en otras capas de protección anticorrosiva con revestimientos orgánicos.

15

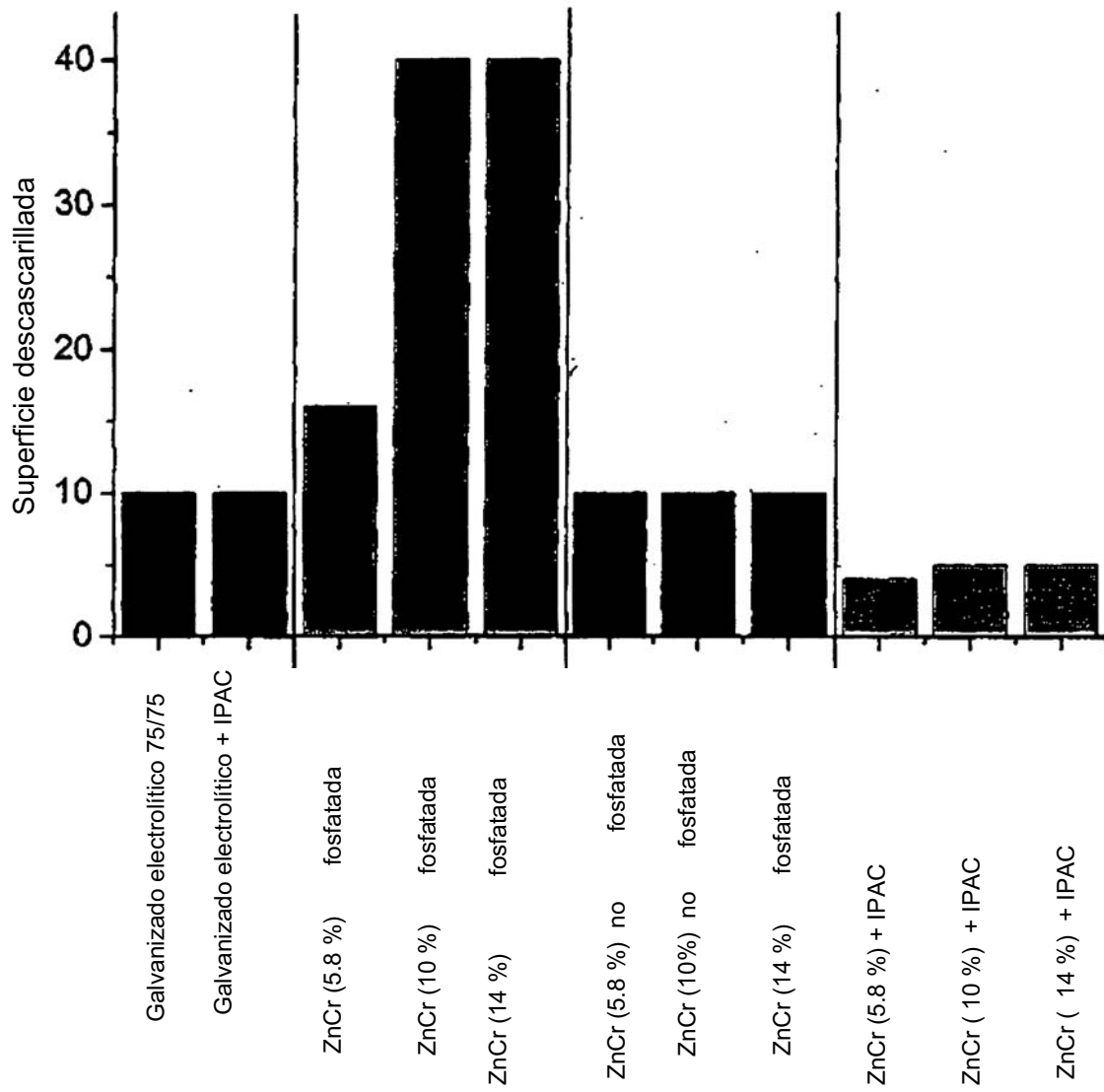
REIVINDICACIONES

- 5 1. Capa de protección anticorrosiva para la protección de sustratos de acero contra la corrosión, que presenta una capa de cinc y cromo dispuesta sobre el sustrato de acero aplicada mediante deposición electrolítica conjunta de iones de cinc y de cromo y una capa fina orgánica sin cromato aplicada sobre ella que contiene esencialmente resinas sintéticas.
- 10 2. Capa de protección anticorrosiva según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la capa de cinc y cromo contiene entre un 1 y 25 % de cromo, siendo el resto principalmente cinc y, dado el caso, elementos accidentales, así como las impurezas habituales.
- 15 3. Capa de protección anticorrosiva según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** el contenido de cromo es de entre el 3 y 10 %, siendo el resto cinc y, dado el caso, elementos accidentales y las impurezas habituales.
- 20 4. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la capa de cinc y cromo posee un espesor de entre 1 y 10 μm .
5. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el espesor de la capa de cinc y cromo es de entre 2 y 6 μm .
- 25 6. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el espesor de la capa de cinc y cromo es de entre 2,5 y 5 μm .
- 30 7. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el espesor de la capa de cinc y cromo depende del contenido de cromo de la capa, siendo el espesor de la capa en caso de bajo contenido de cromo de entre 5 y 10 μm y en caso de alto contenido de cromo de entre 1 y 5 μm .
- 35 8. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la capa orgánica contiene partículas eléctricamente conductoras, estando constituida la capa tipo barniz a base de resina sintética.
9. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la capa orgánica contiene partículas metálicas a modo de partículas eléctricamente conductoras.
- 40 10. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la capa orgánica a base de resina sintética contiene poliuretano y/o resina epoxi y/o resina fenólica y/o resina de melamina.
- 45 11. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la capa orgánica contiene además poliéster y/o derivados de guanidina y/o ureas y/o aminas cíclicas y/o aromáticas y/o alcoholes.

12. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la capa orgánica es un revestimiento de película fina.
- 5 13. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la capa orgánica está constituida por una imprimación de protección anticorrosiva convencional.
- 10 14. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el espesor de la película fina orgánica sobre la capa de cinc y cromo es de entre 0,5 y 10 μm .
- 15 15. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el espesor de la película fina orgánica es de entre 1,5 y 6 μm .
- 16 16. Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el espesor de la película fina orgánica es de 3 μm .
- 20 17. Procedimiento para la creación de una capa de protección anticorrosiva con adherencia de la pintura mejorada a base de una capa de protección anticorrosiva de cinc y cromo sobre sustratos de acero, **caracterizado por que** sobre la capa de cinc y cromo depositada electrolíticamente se aplica una película fina orgánica sin cromato que contiene resinas sintéticas.
- 25 18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado por que** la deposición de la capa de cinc y cromo se efectúa a partir de un electrolito de sulfato ácido con cinc bivalente y cromo trivalente.
- 30 19. Procedimiento según la reivindicación 17 o 18, **caracterizado por que** para la codeposición de cromo en la capa se emplea polietilenglicol como aditivo.
- 35 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 17 a la 19, **caracterizado por que** la película fina orgánica se aplica sin pretratamiento sobre la capa de cinc y cromo depositada electrolíticamente.
- 40 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 17 a la 19, **caracterizado por que** antes de aplicar la película fina orgánica se realiza un tratamiento químico de conversión para mejorar la adherencia, aplicándose una solución que contiene fosfatos y/o fluorotitanatos y/o fluorocirconatos, además de un polímero orgánico como un silano, mediante un procedimiento *no-rinse*, formándose así una capa amorfa.
- 45 22. Procedimiento según la reivindicación 17 o 21, **caracterizado por que** el revestimiento de película fina se aplica mediante un procedimiento *coil coating*.
23. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 17 a la 22, **caracterizado por que** el revestimiento de película fina se aplica con un espesor de entre 0,5 y 10 μm .

- 5 **24.** Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 17 a la 23, **caracterizado por que** se emplea una capa orgánica que contiene partículas eléctricamente conductoras, presentando la base de resina sintética poliuretano y/o resina epoxi y/o resina fenólica y/o resina de melamina.
- 10 **25.** Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 17 a la 24, **caracterizado por que** como revestimiento orgánico de película fina se utiliza una imprimación de protección anticorrosiva comercial para el revestimiento de sustratos de acero galvanizados electrolíticamente o por inmersión en caliente.
- 15 **26.** Uso de capas finas orgánicas sin cromato que contienen esencialmente resinas sintéticas sobre capas de cinc y cromo sobre sustratos de acero.
- 15 **27.** Uso de imprimaciones de protección anticorrosiva sin cromato sobre capas de cinc y cromo sobre sustratos de acero.

Fig. 1



Ejemplo	Zn %	Cr %	Espesor ZnCr [μm]	Revestimiento orgánico	Espesor película fina org. [μm]	Densidad de corriente [A/dm^2]	Duración (s)	Flujo G [m/s]	Ambos lados	Zn [mol]	Cr [mol]	Aditivo
1	100	0	7.5	No	0	100	16	5	Si	1.0	0	Ninguno
2	94	6	2.5	No	0	90	9	5	No	0.6	0.15	1 g/l PEG
3	90	10	2.5	No	0	125	6	5	No	0.6	0.2	1 g/l PEG
4	86	14	2.5	No	0	100	7,5	5	No	0.6	0.3	1 g/l PEG
5	100	0	7.5	Si	3	100	16	5	Si	1.0	0	Ninguno
6	94	6	2.5	Si	3	90	9	5	No	0.6	0.15	1 g/l PEG
7	90	10	2.5	Si	3	125	6	5	No	0.6	0.2	1 g/l PEG
8	86	14	2.5	Si	3	100	7,5	5	No	0.6	0.3	1 g/l PEG
9	95	5	2.5	No	0	75	15	5	Si	0.6	0.3	1 g/l PEG
10	95	5	5.0	No	0	75	30	5	Si	0.6	0.3	1 g/l PEG
11	90	10	2.5	No	0	100	15	5	Si	0.6	0.3	1 g/l PEG
12	90	10	5.0	No	0	100	30	5	Si	0.6	0.3	1 g/l PEG
14	95	5	2.5	Si	3	75	15	5	Si	0.6	0.3	1 g/l PEG
15	95	5	5.0	Si	3	75	30	5	Si	0.6	0.3	1 g/l PEG
16	90	10	2.5	Si	3	100	15	5	Si	0.6	0.3	1 g/l PEG
17	90	10	5.0	Si	3	100	30	5	Si	0.6	0.3	1 g/l PEG

Fig. 2

Dimensiones de la muestra:

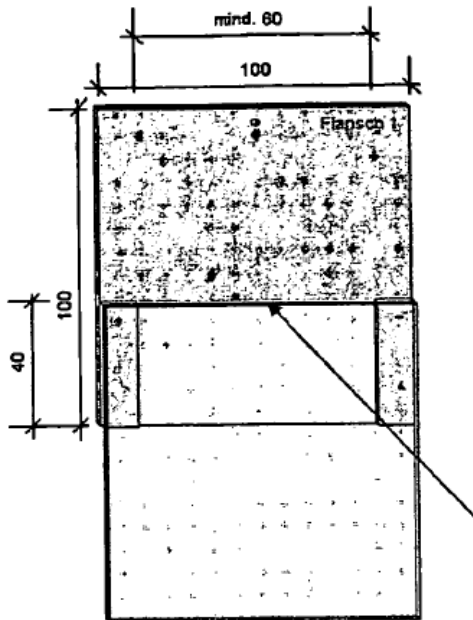
100 x 100 mm

La medida horizontal también puede ser de 105 mm para estudiar la infiltración de cantos en los laterales (p. ej., izquierda, rebaba de corte hace arriba; derecha, hacia abajo)

Dimensiones de la placa de vidrio:
100 x 100 mm

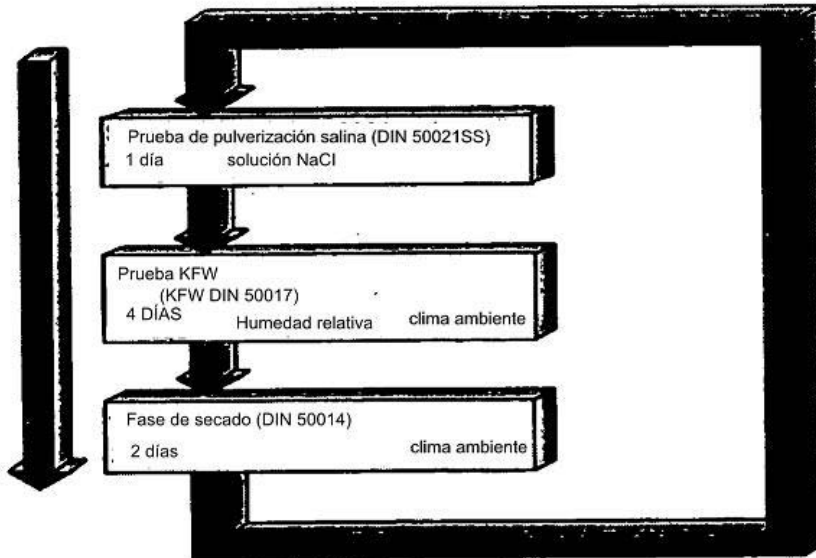
Solapadura: 40 mm

Ancho de ranura: 120 μm



mínimo

Fig. 3



Esquema: prueba VDA

Fig. 4

Ejemplo	Zn [%]	Cr[%]	Espesor [μm]	Película fina orgánica	Espesor (película fina org.) [μm]	Abrasión $\text{G}(\text{m}^2)$
1	100	0	7.5	No	0	0.1
2	94	6	2.5	No	0	0.3
3	90	10	2.5	No	0	1.8
4	86	14	2.5	No	0	3.2
5	100	0	7.5	Si	3	0.8
6	94	6	2.5	Si	3	0.7
7	90	10	2.5	Si	3	0.8
8	86	14	2.5	Si	3	0.7

Fig. 5

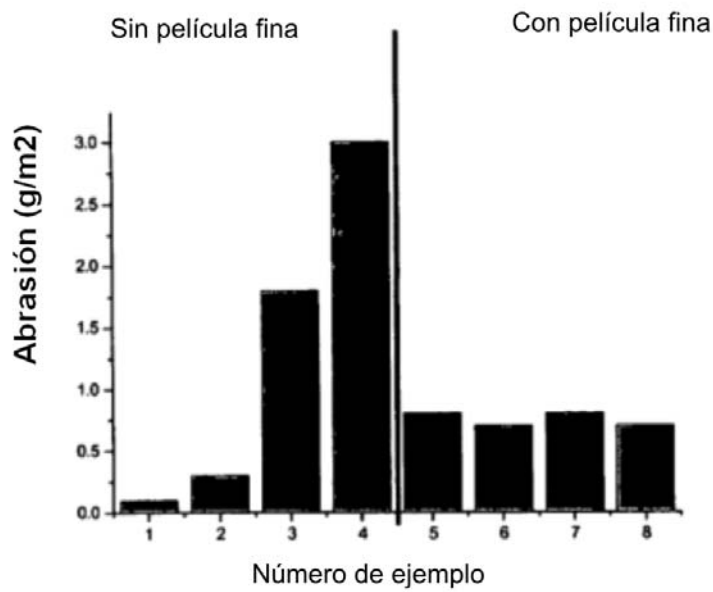


Fig. 6

Ejemplo	Zn (%)	Cr (%)	Espesor [μm]	Película fina orgánica	Espesor	Superficie descascarillada
1	100	0	7.5	No	0	10
2	94	6	2.5	No	0	14
3	90	10	2.5	No	0	42
4	86	14	2.5	No	0	44
5	100	0	7.5	Si	3	10
6	94	6	2.5	Si	3	5
7	90	10	2.5	Si	3	5
8	86	14	2.5	Si	3	5

Fig. 7

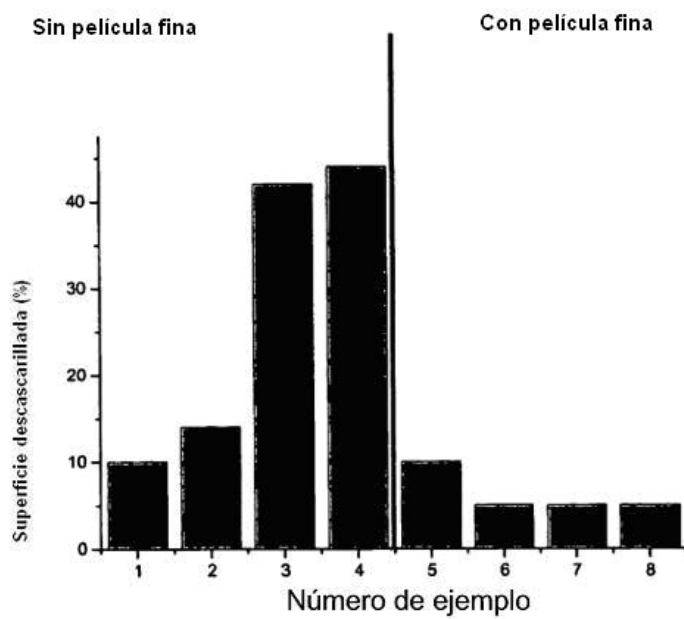


Fig. 8

Ejemplo	Zn (%)	Cr (%)	Espesor [μm]	Película fina orgánica	Espesor (película fina org.)	Infiltración fisura
1	100	0	7.5	No	0	2.5
2	94	6	2.5	No	0	1.1
3	90	10	2.5	No	0	1.8
4	86	14	2.5	No	0	3.2
5	100	0	7.5	Si	3	2.5
6	94	6	2.5	Si	3	1.5
7	90	10	2.5	Si	3	1.0
8	86	14	2.5	Si	3	1.0

Fig. 9

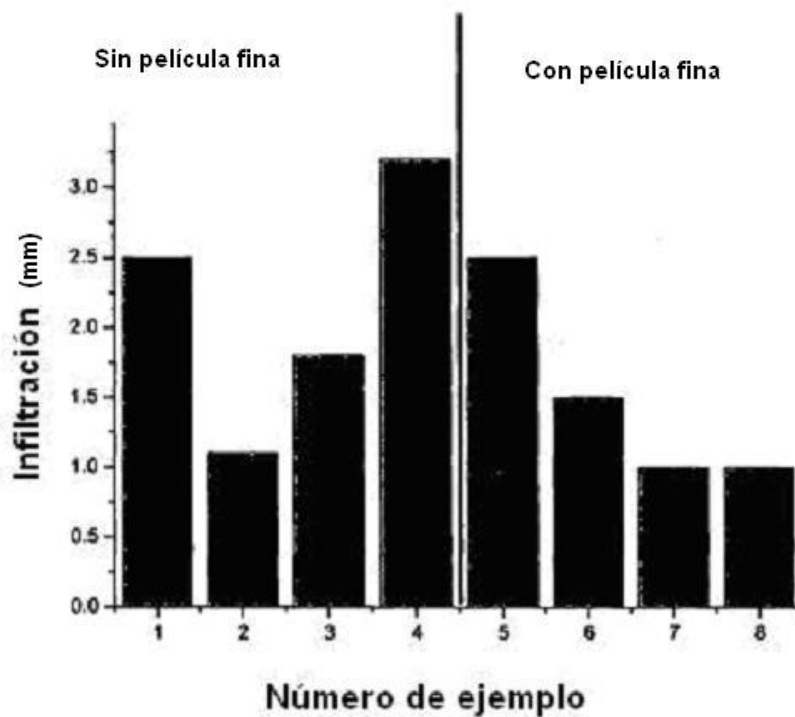


Fig.10

Ejemplo	Zn (%)	Cr (%)	Espesor [μm]	Película fina orgánica	Espesor [μm]	Semanas hasta herrumbre roja
1	100	0	7.5	No	0	3
2	94	6	2.5	No	0	7
3	90	10	2.5	No	0	14
4	86	14	2.5	No	0	18
5	100	0	7.5	Si	3	11
6	94	6	2.5	Si	3	15
7	90	10	2.5	Si	3	20
8	86	14	2.5	Si	3	25

Fig. 11

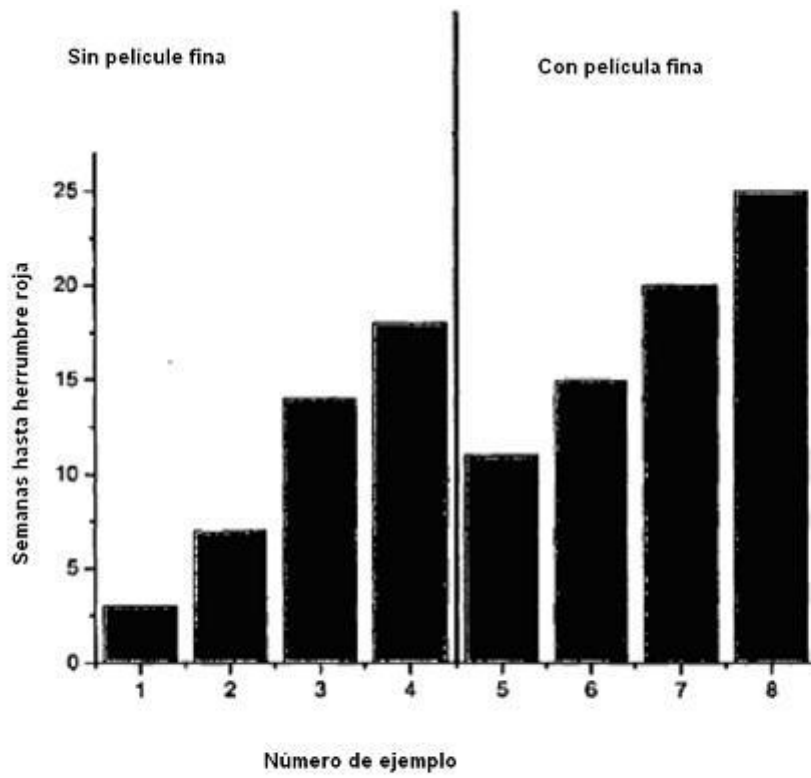


Fig. 12

Ejemplo	Zn (%)	Cr (%)	Espesor [μm]	Película fina orgánica	Espesor [μm]	Infiltración en canto
8	100	0	7.5	No	0	2.5
9	95	5	2.5	No	0	1.5
10	95	5	5.0	No	0	0.7
11	90	10	2.5	No	0	1.0
12	90	10	5.0	No	0	0.6
5	100	0	7.5	Si	3	2.5
14	95	5	2.5	Si	3	0.8
15	95	5	5.0	Si	3	0.6
16	90	10	2.5	Si	3	0.5
17	90	10	5.0	Si	3	0.3

Fig. 13

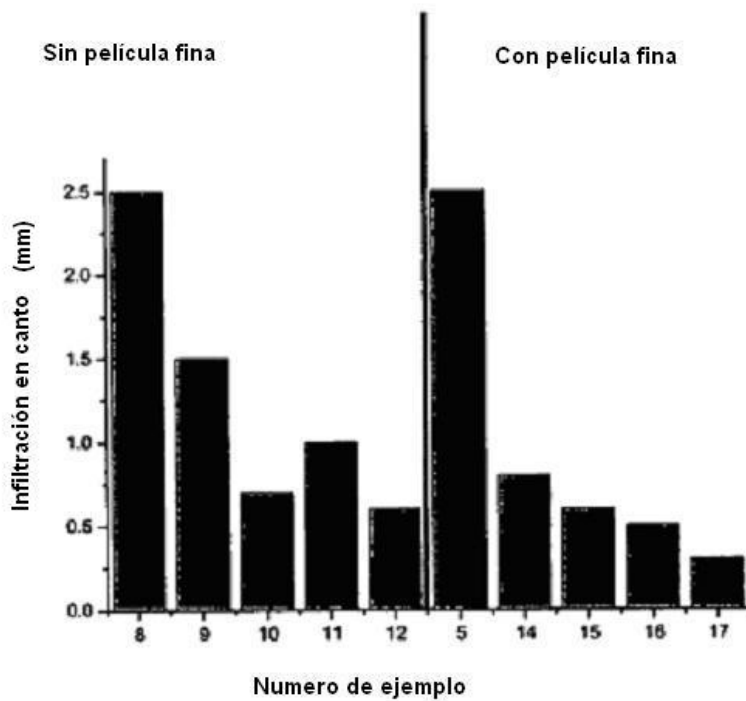


Fig. 14

Ejemplo	Zn %	Cr %	Espesor	Película fina orgánica	Espesor [µm]	Abrasión	Impacto de piedras	Infil. fisura	Infil. canto	Brida
1	100	0	7.5	No	0	☞	☐	X	X	X
2	94	6	2.5	No	0	☐	☐☐	☐		☐☐
3	90	10	2.5	No	0	X	X	☐☐		☐
4	86	14	2.5	No	0	X	X	X		☐
5	100	0	7.5	Si	3	☐	☐	X	X	☐
6	94	6	2.5	Si	3	☐	☞	☐☐		☐
7	90	10	2.5	Si	3	☐	☞	☞		☞
8	86	14	2.5	Si	3	☐	☞	☞		☞
9	95	5	2.5	No	0				☐☐	
10	95	5	5.0	No	0				☐	
11	90	10	2.5	No	0				☐	
12	90	10	5.0	No	0				☐	
14	95	5	2.5	Si	3				☞	
15	95	5	5.0	Si	3				☞	
16	90	10	2.5	Si	3				☞	
17	90	10	5.0	Si	3				☞	

Abrasión g/m ²	Símbolo
> 1.0	X
0.1 – 1.0	☐
< 0.1	☞

Impacto de piedras (%)	Símbolo
> 30%	X
15 – 30 %	☐☐
10 – 14 %	☐
< 10 %	☞

Infiltración en fisura (mm)	Símbolo
> 2.0	X
1.5 - 2	☐☐
1.1 – 1.4	☐
< 1.1	☞

Infiltración en canto (mm)	Símbolo
> 2.0	X
1.5 - 2	☐☐
1.1 – 1.4	☐
< 1.0	☞

Brida semanas	Símbolo
> 4	X
4 – 10	☐☐
11 – 17	☐
> 17	☞

Fig. 15

	Impacto de piedras adherencia de pintura	Conformabilidad	Brida	Canto	Fisura
Zn	=	=	=	=	=
ZnCr	-	-	+	+	+
Zn + IPAC	=	+	+	=	=
ZnCr + IPAC	++	+	++	++	++

Fig. 16