

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 188**

21 Número de solicitud: 201130481

51 Int. Cl.:

C09D 5/08 (2006.01)

C23C 26/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **29.03.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **24.10.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
24.10.2012

71 Solicitante/s:
ROVALMA, S.A. (100.0%)
C/ Apol.lo, 51 Pol. Ind. Can Parellada
08228 Terrassa, Barcelona, ES

72 Inventor/es:
VALLS ANGLÉS, Isaac

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

54 Título: **PROTECCIÓN CATÓDICA MEDIANTE RECUBRIMIENTO PARA CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN U OTROS AGUJEROS O CANALES.**

57 Resumen:

En la presente invención se desarrollan matrices, moldes, herramientas, piezas y estructuras con protección activa contra la corrosión (protección catódica) en circuitos interiores a menudo de refrigeración, independientemente de la complejidad de éstos. Además la protección puede ser renovada si se estima oportuno. La protección se consigue mediante una capa fina de recubrimiento que contiene elementos metálicos más electronegativos que el sustrato a proteger.

ES 2 389 188 A1

DESCRIPCIÓN

Protección catódica mediante recubrimiento para circuitos de refrigeración u otros agujeros o canales.

CAMPO DE LA INVENCION

5 El objetivo de la invención es obtener un recubrimiento electronegativo respecto al material que se está recubriendo que ofrezca protección catódica (protección activa contra la corrosión) para agujeros de geometrías complejas de cualquier tipo de pieza, parte o herramienta, especialmente en canales de refrigeración en herramientas que están en contacto con medios agresivos, cualquier líquido refrigerante, en particular con agua. La presente invención incluye tanto el proceso novedoso para recubrir agujeros como el producto resultante.

DESCRIPCIÓN

10 Generalmente, los moldes utilizados para algunos procesos de conformado donde sea conveniente evacuar calor de la herramienta, como puede ser en inyección, ya sea de aleaciones ligeras o de plástico, son de acero de trabajo en caliente provistos de un sistema de refrigeración interno, con canales por donde circula un líquido refrigerante. Esta refrigeración interna es de vital importancia para el molde, ya que le permite extraer calor más eficientemente y evitar su calentamiento excesivo durante las diferentes etapas del proceso de conformado.

15 Existen muchas otras aplicaciones técnicas donde se requieren compromisos de propiedades mecánicas y/o físicas tales que recomiendan el empleo de materiales metálicos con limitada resistencia a la corrosión en algunos medios agresivos. A menudo en estos procesos se requiere un control térmico o la evacuación de calor mediante un circuito que actúa de intercambiador de calor. A menudo el refrigerante empleado puede convertirse en un medio agresivo para el material metálico empleado. En otras ocasiones el material metálico debe estar en contacto con medios de proceso agresivos (conducción de líquidos de proceso agresivos, cierre de gases agresivos, inmersión en medios agresivos....). En algunos de estos casos se pueden emplear materiales metálicos que simultáneamente a las propiedades mecánicas requeridas presentan también resistencia al medio. Pero existen muchas aplicaciones donde el mejor compromiso de propiedades mecánicas y/o físicas requeridas puede ser mejorado si no se requiere resistencia contra el medio agresivo, en otros casos esta resistencia al medio si se hace de manera integral incrementa mucho el coste. En todos estos casos sería muy conveniente la utilización de soluciones tipo FGM (Functionally Graded Materials) - Materiales con funcionalidad distribuida en más de una capa. Así pues sería muy conveniente proveer la resistencia al medio mediante una capa protectora.

30 Para la mayoría de estas aplicaciones es además deseable que la capa protectora ofrezca protección catódica al material base, pues así si se produce un defecto en la capa protectora el material base sigue estando protegido a expensas del consumo de la capa protectora. Si la capa protectora se puede rehacer periódicamente para compensar su eventual consumo la solución es mucho más completa.

Existen multitud de aplicaciones donde se realiza este tipo de gradación de la funcionalidad de protección contra el medio: chapas galvanizadas, alambres galvanizados, pinturas anti-óxido....

35 Algunas de estas soluciones ofrecen protección catódica al material base como en el galvanizado donde mediante un recubrimiento por inmersión en el metal protector líquido o recubrimiento galvánico se aporta una capa de metal más electronegativo que el metal base para que actúe de ánodo de sacrificio. El problema es que estos métodos han sido desarrollados y se emplean solo para la protección de superficies abiertas, y no para la protección de circuitos de refrigeración o conducción, especialmente cuando los circuitos cerrados son de sección pequeña y gran longitud.

40 El método más comúnmente utilizado para proteger estas cavidades de la corrosión, es tratar químicamente el refrigerante usado para que no resulte agresivo para el material con el que permanece en contacto. Este tratamiento tienen las desventajas de ser caro y necesitar un mantenimiento continuado.

45 Alternativamente, y para evitar el riesgo a la corrosión de zonas que, una vez dañadas pueden provocar situaciones peligrosas durante el proceso de conformado y/o daños irreparables en el molde, se utilizan aceros inoxidables, aunque este material no es el idóneo para trabajos de conformado en caliente, ya que presenta peores propiedades que el acero para herramientas de trabajo en caliente. Incluso el cloro usado para el tratamiento del agua de refrigeración de las matrices fabricadas con acero inoxidable puede llegar a atacar el material, especialmente al trabajar a altas temperaturas.

50 Otra alternativa actual es la protección de los canales de refrigeración mediante un recubrimiento de Ni químico, que protege las paredes del canal al no presentar corrosión en contacto con el líquido refrigerante. Este método deja de funcionar en el momento en que existe un defecto en el recubrimiento, ya sea del propio método para aplicar la capa de Ni o provocado a partir del funcionamiento de la matriz, como la aparición y propagación de fisuras. Al desaparecer la capa de Ni, el acero queda expuesto al líquido refrigerante y la corrosión del acero resulta incluso más intensa, ya que el Ni actúa como cátodo de gran extensión respecto al acero, y este es el material que se consume y de forma muy inten-

sa por ser la superficie anódica mucho menor. Así pues el material que se pretendía proteger puede acabar atacado de forma muy localizada y agresiva.

5 La presente invención utiliza el proceso sol-gel para poder aplicar la técnica de protección catódica en las paredes interiores de cavidades de una pieza, aleación de Fe o circuito de refrigeración. Esta técnica es utilizada para controlar la corrosión de una superficie de metal convirtiéndola en el cátodo de una celda electroquímica, como podría ser el caso por ejemplo, para las paredes interiores de los canales de un circuito de refrigeración de un acero para herramientas de trabajo en caliente.

10 La manera de aplicar la protección catódica es mediante la conexión del metal a proteger con otro metal más fácilmente corrosible, al actuar como ánodo de sacrificio de una celda electroquímica, compuesta por dos metales en contacto común con un medio húmedo, como puede ser el agua de refrigeración.

Al aplicar un recubrimiento electronegativo respecto al material a proteger, en caso de defecto o daño en el recubrimiento que deja al material en contacto con el electrolito, el material que se corroe es el recubrimiento, es decir, se consume el recubrimiento protegiendo la integridad de la pieza.

15 El Mg, Al y Zn son tres elementos electronegativos respecto al acero empleados en el proceso de preparación de una solución líquida, laca sol-gel, conteniendo partículas de dichos elementos en combinación, que, posteriormente a su curado, pasa a una fase sólida permitiendo la formación de una capa metálica de los citados elementos que recubre toda la superficie interna de las cavidades a proteger.

20 El proceso se inicia rellenando los agujeros con laca sol-gel aplicando presión para forzar su adhesión con la pared del orificio. Posteriormente se realiza el curado con la aplicación de temperatura, presión u otro método de activación, como puede ser la utilización de un catalizador o la aplicación de ondas sonoras. Durante esta etapa se da una significativa contracción y densificación de la parte metálica del recubrimiento. La microestructura final de la capa de recubrimiento, más o menos densa, depende en gran parte del proceso de curado.

25 La principal ventaja de este método de deposición es la facilidad con que se puede moldear al tratarse de una solución que gradualmente se transforma en un sistema difásico de consistencia gelatinosa. Este proceso presenta también la ventaja de ser económico y permite un control muy preciso de la composición química final del producto conseguido.

30 Otro método también utilizado para la obtención de protección frente a la corrosión es la aplicación de un recubrimiento típico galvánico. Utilizando los mismos elementos de partida que con el proceso de aplicación de una laca sol-gel, Zn, Al y Mg, se obtiene un recubrimiento electronegativo respecto al Fe. Posteriormente se puede aplicar el recubrimiento metálico con los métodos ya conocidos de tratamientos galvánicos tradicionales, como pueden ser la galvanización en caliente o en frío, el zincado electrolítico...

35 En la presente invención, y para poder recubrir la parte interior de agujeros con esta capa de protección catódica, se debe hacer circular el electrolito con carga anódica por todo el circuito aplicando suficiente presión como para que la adhesión de los iones del ánodo resulte efectiva y homogénea a lo largo de todo el recorrido a recubrir. Esta técnica presenta limitaciones en cuanto a la longitud de la cavidad a recubrir y el grosor deseado de la capa. Cuanto más largo es el circuito a recubrir, la penetración del recubrimiento es menor. Esta técnica es planteable sólo para circuitos de geometría sencilla y de longitud limitada.

ESTADO DEL ARTE

40 Hasta el momento, los diferentes métodos de recubrimiento galvánico para cuerpos huecos o cóncavos referenciados en, por ejemplo DE 10308731 A1 o CN 101302636 A, hacen referencia a la aplicación de una capa protectora o bien sumergiendo la pieza entera, y por consiguiente aplicando el recubrimiento en la totalidad de la pieza, o bien protegiendo con algún tipo de membrana anti-galvánica las partes que no se desean recubrir. Otras patentes presentadas, como por ejemplo CN 1542168 A o JP 2008156685 A, sólo se ocupan del recubrimiento parcial de cuerpos o piezas cilíndricas. En ningún caso se aborda la problemática de recubrir agujeros o cavidades de piezas con tratamientos galvánicos.

45 Se conocen también diversos métodos para aplicar recubrimientos de, por ejemplo, Zn o una aleación de Zn con otros metales como pueden ser Ni o Mg, por medio de bonificación por inmersión en la colada o por separación electrolítica en chapas con el fin de protegerlas contra la corrosión, como se describe en DE 19527515 D1. El método descrito en dicha invención sólo es aplicable al recubrimiento de superficies exteriores o interiores de fácil acceso por medio de la inmersión de toda la pieza en el baño electrolítico.

50 Existen también varias invenciones, por ejemplo en DE 19829768 C1 o en US 2004140220 A1, que describen la composición de un electrolito para poder ser usado como recubrimiento de aceros para incrementar su resistencia a la corrosión. En el caso concreto de DE 19829768, se detalla el proceso de disolución de Zn procedente de gránulos de

5 Zn en un electrolito de ZnNi débilmente ácido para su uso como revestimiento galvánico, que resulta ser mucho más resistentes a la corrosión que un recubrimiento formado solamente por Zn puro. O en el caso de US 2004140220 A1, donde se describe un proceso para galvanizar un metal con un electrolito compuesto por Al, Mg o combinaciones de éstos u otros elementos, con el fin de recubrir con una capa protectora contra la corrosión. Las composiciones electrolíticas de las dos últimas invenciones están también enfocadas al recubrimiento de superficies metálicas, en especial chapas de acero laminadas, mediante galvanización.

10 En US 20110017361 A1 se describe el método empleado para recubrir chapas de acero con un recubrimiento metálico que las protege de los ataques de corrosión en medios agresivos. Este método consiste en sumergir la chapa de acero, previamente decapada, en un baño de metal fundido (Zn, Al, Mg o alguna de sus combinaciones, como podrían ser Zn+Al o Zn+Mg) para proporcionar un recubrimiento que resulte electronegativo respecto del material a recubrir y, de este modo, lo proteja frente a la corrosión.

15 Aunque la finalidad del recubrimiento descrito en la patente citada es la misma que la de la presente invención, aportar protección catódica a un elemento, el método usado para su aplicación y la geometría que se pretende recubrir no tienen ningún punto en común. En US 20110017361 A1, se propone la aplicación del recubrimiento galvánico en caliente para superficies exteriores, mientras que en la presente invención se propone aportar el recubrimiento haciendo circular una solución de sales metálicas que transporta iones metálicos que se irán depositando en la superficie interna del metal a proteger.

20 En US20100175794 se describe un método para la aplicación de lacas con protección activa a la corrosión para chapas en el proceso de estampación en caliente. Productos aplicables por vía química húmeda parecidos a los del citado documento se pueden emplear en la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La protección catódica a los circuitos interiores de la pieza, matriz, molde, herramienta o estructura objeto de la presente invención se puede lograr de diversas maneras.

25 El método preferido para la aplicación de la película protectora es por vía húmeda (química de vía húmeda). Especialmente mediante lacas que contengan partículas o pigmentos de elementos o aleaciones electronegativos respecto al acero y elementos conductores que permitan que estos elementos metálicos electronegativos actúen como ánodos de sacrificio, para proteger activamente al material base. Una manera óptima es la utilización de la tecnología sol-gel.

30 Para la formación de la película protectora, lo más cómodo es proceder al llenado de los agujeros o circuitos internos a proteger con la laca protectora y aplicar temperatura para su secado. Pero se puede utilizar cualquier otro método para hacer llegar la película protectora a la superficie de los circuitos a proteger, como por ejemplo la recirculación de la laca sola o diluida por el propio circuito, la aplicación directa con un tampón o similar.... También el método escogido para fijar la película protectora a la pared de los circuitos a proteger puede ser diverso: temperatura, activación superficial, presión, ultrasonidos u otras ondas, etc.

35 De hecho la aplicación de la laca se puede hacer de forma continua por recirculación de la misma mediante su incorporación al fluido de refrigeración en un circuito cerrado. En este caso se puede o no aplicar curado a elevada temperatura para el secado de la laca en las paredes a proteger.

40 La presente invención se puede utilizar también para la protección de canales de refrigeración en piezas, moldes o matrices mecanizadas por capas y cerradas después mediante juntas de goma o mediante soldadura fuerte (bra-zing). En el caso de utilizar juntas de goma la laca se acostumbra a aplicar antes del montaje. En el caso de la soldadura fuerte, es a menudo más recomendable aplicar la película después del proceso de unión.

45 La presente invención esta especialmente indicada para la protección de circuitos de refrigeración el moldes para la inyección de plásticos, moldes para la inyección de aluminio, matrices para la estampación en caliente o cualquier otro proceso de conformado que requiera extracción de calor mediante un circuito que actúa de intercambiador de calor.

Es especialmente conveniente que el material empleado para la protección catódica sea una mezcla que contiene partículas o pigmentos de Al, Zn, Mg y/o Sn embebidas. Las partículas embebidas pueden ser también aleaciones de los elementos anteriormente citados siempre que sean electronegativas respecto al sustrato a proteger para poder ofrecer protección activa contra la corrosión.

EJEMPLOS

Ejemplo-1

5 Un segmento de matriz para estampación en caliente fabricada con aceros de herramienta de elevada conduc-
tividad térmica tipo HTCS con sistema de refrigeración por agujeros paralelos de 8mm de diámetro y a 12 mm de la
superficie se recubrió por vía húmeda. Los canales se llenaron con una laca conteniendo pigmentos de Zn y Al. El seg-
mento con los canales de refrigeración rellenos se introdujo en una estufa y se mantuvo media hora a 200 °C. después
se liberaron los extremos de los agujeros tapados para que la laca que no se había endurecido en la superficie fuese
10 liberada. Una película endurecida de un espesor medio de 30 micrómetros se obtuvo uniformemente recubriendo los
canales de refrigeración. El segmento se instaló con otro segmento contiguo sin tratamiento de los canales. A los siete
meses se inspeccionó mediante cámara endoscópica los canales pudiéndose observar gran cantidad de óxido rojo y
una superficie fuertemente corroída con cavidades profundas parcialmente llenadas con residuos calcáreos. Por el con-
trario el segmento protegido presentaba una superficie limpia de óxidos y con la misma rugosidad que en el momento de
la aplicación de la película protectora.

Ejemplo-2

15 En una pieza rectangular de un acero para la inyección de plástico de resistencia a la corrosión moderada tipo
W.Nr-1.2738 de dimensiones 300 x 200 x 150 mm se le realizaron 3 taladros de longitud 300 mm. En uno de los tala-
dros se aplicó la misma metodología descrita para el ejemplo anterior. En el segundo agujero se aplicó una laca sol-gel
con pigmentos de Zn, que también se endureció con un tratamiento de secado a 180 °C durante 2 horas. El tercer agu-
jero no tubo tratamiento alguno. La pieza se introdujo en una cámara de niebla salina y los agujeros fueron analizados
20 con cámara endoscópica al cabo de 25 días de residencia en la cámara. La pieza presentaba gran cantidad de óxido de
hierro y una superficie severamente atacada en toda las superficies libres y en especial en las entradas del agujero no
tratado. También las paredes del agujero no tratado presentaban corrosión aunque en menor medida que las superficies
libres. Ninguno de los agujeros tratados presentaba corrosión alguna.

REIVINDICACIONES

1. Molde, matriz, herramienta, pieza o estructura donde los circuitos de refrigeración y/o agujeros han sido recubiertos al menos en parte con un material que ofrezca protección catódica al sustrato.
- 5 2. Molde, matriz, herramienta, pieza o estructura según la reivindicación 1 donde el material empleado para la protección catódica se aplica por vía química húmeda o en forma de laca.
3. Molde, matriz, herramienta, pieza o estructura según la reivindicaciones 1 y 2 donde el material empleado para la protección catódica es una mezcla que contiene partículas o pigmentos de Al, Zn, Mg y/o Sn embebidas. Las partículas embebidas pueden ser también aleaciones de los elementos anteriormente citados siempre que sean electro-negativas respecto al sustrato a proteger para poder ofrecer protección activa contra la corrosión.
- 10 4. Molde, matriz, herramienta, pieza o estructura según las reivindicaciones 1 a 3 donde el material empleado para la protección catódica es una laca sol-gel.
5. Molde, matriz, herramienta, pieza o estructura según las reivindicaciones 1 a 4 donde los agujeros se rellenan con la laca anteriormente y /o durante el secado.
- 15 6. Molde, matriz, herramienta, pieza o estructura según las reivindicaciones 1 a 6 donde la laca se recircula por los agujeros durante el secado sola o diluida.
7. Molde, matriz, herramienta, pieza o estructura según la reivindicación 6 donde no se llega a hacer secado.
8. Molde, matriz, herramienta, pieza o estructura según las reivindicaciones 1 a 7, que se emplea para la inyección de plástico.
- 20 9. Molde, matriz, herramienta, pieza o estructura según las reivindicaciones 1 a 7, que se emplea para la inyección de aluminio.
10. Molde, matriz, herramienta, pieza o estructura según las reivindicaciones 1 a 7, que se emplea para la estampación en caliente de chapa.
11. Método para el recubrimiento de circuitos de refrigeración y/o agujeros con una película que ofrezca protección catódica al material base.
- 25 12. Método para el recubrimiento de circuitos de refrigeración y/o agujeros con una película que ofrezca protección catódica al material base a base de una laca sol-gel.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201130481

22 Fecha de presentación de la solicitud: 29.03.2011

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: **C09D5/08** (2006.01)
C23C26/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2010175794 A1 (SEPEUR STEFAN et al.) 15.07.2010, párrafos [19-35]; ejemplo 3.	1-12
A	WO 2006110756 A1 (ELISHA HOLDING LLC) 19.10.2006, párrafos [33-62].	1-12
A	US 4110117 A (MCLEOD GORDON D) 29.08.1978, columna 6, línea 29 – columna 8, línea 31.	1-12
A	US 4828614 A (MILLER GEORGE T et al.) 09.05.1989, columna 2, líneas 35-62.	1-12
A	US 5286416 A (TEICHMANN ROBERT J et al.) 15.02.1994, columna 3, línea 58 – columna 7, línea 14.	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
09.10.2012

Examinador
M. García González

Página
1/4

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

C09D, C23C

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXT

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.10.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 8-9	SI
	Reivindicaciones 1-7,10-12	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-12	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2010175794 A1 (SEPEUR STEFAN et al.)	15.07.2010

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una pieza o estructura con un recubrimiento de un material que ofrece protección catódica en parte de los circuitos de refrigeración y/o agujeros. También es objeto de la invención un método para llevar a cabo dicho recubrimiento.

El documento D01 se refiere a un proceso para la protección catódica de materiales metálicos mediante un revestimiento anticorrosión, empleándose estos materiales para estampación en caliente. Los componentes empleados para la capa de protección son una mezcla de pigmentos o aleaciones de aluminio, magnesio o zinc y se aplica por vía química húmeda sobre toda la superficie del material base, incluyendo sus huecos, cavidades y juntas. Así mismo, esta capa de recubrimiento puede contener una laca obtenida mediante el proceso sol-gel (ver párrafos 19, 23, 27, 35 y ejemplo 3)

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-7 y 10-12 de la solicitud carece de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D01. (Art. 6.1 LP)

En cuanto a las reivindicaciones dependientes 8-9, referentes al empleo de las piezas o estructuras recubiertas para inyección de plástico o de aluminio, no se les puede conceder actividad inventiva pues se considera dentro del alcance del experto en la materia, una vez conocido el uso de estas piezas o estructuras para estampación en caliente, emplearlas para inyección de plástico o de aluminio.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 8-9 de la solicitud carece de actividad inventiva a la luz de lo divulgado en el documento D01. (Art. 8.1 LP)