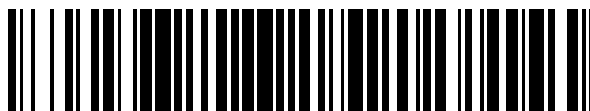


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 282**

51 Int. Cl.:
C09D 5/24 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C23C 22/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05806359 .5**
96 Fecha de presentación: **10.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1846515**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.10.2007**

54 Título: **Procedimiento para el recubrimiento de chapas metálicas, en particular, chapas de zinc**

30 Prioridad:
08.02.2005 DE 102005005858

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.11.2012

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:
KUNZ, ANDREAS;
WILKE, EVA;
LORENZ, WOLFGANG y
CLODT, HANS

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 391 282 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para el recubrimiento de chapas metálicas, en particular, chapas de zinc

5 La presente invención se refiere a un procedimiento por el cual los metales escogidos entre el aluminio y sus aleaciones, el acero galvanizado con zinc o el acero galvanizado con una aleación de zinc, y en particular el zinc o las aleaciones de zinc, pueden proveerse con una capa de protección para resistir la intemperie. En cambio, para el recubrimiento con un barniz debe mantenerse intacto en su mayor parte, según sea posible, el aspecto metálico del
10 substrato de metal. El procedimiento es apropiado para los metales y aleaciones metálicas citados anteriormente. Se ha previsto en particular recubrir las chapas o las piezas conformadas a partir de dichas chapas, de zinc o de aleaciones de zinc. La posición y la solución del problema según la invención, así como las ventajas de la solución según la invención, se aclararán a continuación en el ejemplo del zinc y de las aleaciones de zinc.

15 Las piezas recubiertas de zinc o de aleaciones de zinc están pensadas en particular para los fines de aplicación a los que van destinadas, las cuales están expuestas a la influencia de las inclemencias del tiempo como la luz solar y la lluvia. Mediante la aplicación de la capa de protección, la separación del zinc de la superficie metálica por la influencia de las inclemencias del tiempo y con ello la introducción del zinc en el ambiente (agua y/o suelo), en comparación con el zinc sin recubrir, debe disminuir claramente.

20 Las grandes bandas o paneles de zinc (en los cuales de aquí en adelante, con el término "zinc" se comprenden también las aleaciones de zinc, que por lo menos constan de un 50% en peso de zinc), pueden fabricarse por ejemplo por procedimientos de laminado o laminado de la colada. Se emplean principalmente en el campo de la arquitectura, en donde según la finalidad del empleo, son necesarios distintos procesos de moldeo y de unión. El proceso de unión más frecuente para las piezas de construcción de zinc es la soldadura. Este tipo de chapas de zinc
25 y piezas de zinc obtenidas se emplean por ejemplo en la construcción de fachadas, como cubiertas o portales o como canalones de lluvia y bajantes de lluvia. Principalmente se emplean en aquellos lugares en los que están expuestos a la luz solar y a la lluvia. Para ello se aplica por una parte el zinc superficialmente de manera que se forman compuestos de zinc en el agua y en el suelo, parcialmente, aunque se forma también una pátina superficial de compuestos de zinc difícilmente solubles, los cuales protegen la superficie, en parte, aunque no suficientemente,
30 de la corrosión atmosférica. Según la resistencia del material resulta, juntamente con la formación de una pátina natural, una duración de muchas decenas de años. Sin embargo persiste el problema en particular, de la protección del medio ambiente a causa de la separación del zinc del substrato, y de ralentizar la penetración de compuestos de zinc en el medio ambiente.

35 Puesto que la pátina natural prolonga por una parte la vida del substrato de zinc y por otra parte puede conducir a una deseada impresión óptica - estética, puede ocurrir que la formación de la pátina natural sea de interés. Según la situación climática general (clima) y la exposición a la intemperie del objeto de zinc, la completa formación de la pátina natural puede terminar solamente después de algunos años. A este respecto, pueden aparecer estados intermedios que se manifiestan en forma de capas moteadas que cubren irregularmente las capas formadas. Esto
40 produce una sensación óptica desagradable. Para conseguir la formación de un recubrimiento similar a una pátina, ya en la fabricación, las bandas, las chapas o piezas de zinc de nueva fabricación son sometidas, según se desee, a un proceso de decapado. Este proceso se llama también "pretratamiento de intemperie". Mediante dicho procedimiento se anticipa la coloración homogénea del envejecimiento natural. La capa resultante del pretratamiento a la intemperie, consiste esencialmente en sulfato, carbonato y óxidos de zinc.

45 Esta etapa de pretratamiento a la intemperie puede preceder al procedimiento aquí descrito según la invención, de formación de un recubrimiento. El procedimiento según la invención está configurado de preferencia de tal manera que la capa de protección que aparece, por una parte se adhiere sobre la capa de pretratamiento a la intemperie, y por otra parte sin embargo la impresión óptica es de que cubre lo menos posible esta capa de pretratamiento a la
50 intemperie. Independientemente de si se ha efectuado este pretratamiento a la intemperie, la capa de protección aplicada con el procedimiento según la invención no debe dificultar la ejecución de los procesos de conformado y de unión, por ejemplo la estampación y la soldadura. En los procesos de conformado no debe desprenderse.

55 En la práctica se aplica sobre el zinc un recubrimiento de base acrílica para una protección temporal contra la corrosión. Este recubrimiento no cubre sin embargo el problema de una protección permanente contra la corrosión, como debe ser creada después del procedimiento según la invención.

60 Como tratamiento previo de la superficie metálica antes de un recubrimiento a base de un polímero orgánico formador de película (resinas) se han generalizado los llamados "tratamientos de conversión". Entre los mismos se comprende un tratamiento de la superficie en el cual la superficie metálica es puesta en contacto con una "solución de conversión". Esta contiene componentes que pueden formar compuestos difícilmente solubles con los átomos metálicos de la superficie metálica a tratar. Un ejemplo de ello, es una cromatización. Para ello se ponen en contacto la superficie metálica con una solución acuosa ácida, la cual contiene compuestos de Cr(III) y/o compuestos de Cr
65 (VI). Debido a las normas de protección del trabajo y de la protección del medio ambiente, se debe tomar cada vez más distancia de estos procedimientos de cromatización. A menudo se substituyen estos procedimientos por

procedimientos de tratamiento, en los cuales se pone en contacto la superficie metálica con soluciones ácidas de tratamiento, las cuales contienen complejos de fluoruro de uno o varios de los elementos B, Si, Ti, Zr ó HF.

Así, la patente US 5.427.632 da a conocer una composición acuosa exenta de cromo para el pretratamiento para protección contra la corrosión, la cual se aplica en el llamado procedimiento "secado-in situ", sobre la superficie metálica como una película húmeda, y a continuación, se seca. La composición contiene junto a los metalatos de fluor de los elementos Zr, Ti, Hf, Si y B, también cationes metálicos de Co, Mg, Mn, Zn, Ni, Sn, Zr, Fe y Cu, así como oxoaniones de fósforo y una resina soluble o dispersable en agua.

Igualmente se describe un procedimiento "secado-in situ" para superficies de aluminio, en la patente US 5.868.872, basado en composiciones acuosas ácidas que contienen compuestos solubles en agua de zirconio y titanio, ortofosfatos, fluoruros y un formador de película orgánico a base de (meta)acrilatos.

Por ejemplo, el documento EP-B-700 452 describe un procedimiento exento de cromo para el tratamiento previo de superficies de aluminio antes de un segundo, definitivo tratamiento de conversión para la protección contra la corrosión. A este respecto se ponen en contacto las superficies con una solución de tratamiento acuosa ácida, la cual contiene fluoruros complejos de los elementos B, Si, Ti, Zr ó HF, sólo o en mezcla entre sí en concentraciones de los aniones fluor en total entre 100 y 4000 mg/litro, y tienen un pH entre 0,3 y 3,5. Como preliminar, este documento cita una serie completa de otros trabajos en los cuales se describen soluciones de conversión exentas de cromo. Para ello nos remitimos en particular a la página 3 del citado documento. Según los trabajos allí citados las soluciones de conversión pueden contener además de los fluoruros complejos, polímeros orgánicos formadores de película como por ejemplo el ácido poliácrico o sus sales o sus ésteres. Además, se desprende de los trabajos allí citados, que las soluciones de conversión pueden contener como polímeros formadores de película, compuestos de polivinilfenol, los cuales pueden obtenerse mediante reacción del poli(vinilfenol) con aldehidos y aminas orgánicas.

Otros ejemplos de soluciones de conversión con las cuales pueden ser tratadas previamente las superficies metálicas antes de la aplicación de un recubrimiento orgánico protector permanente contra la corrosión, pueden encontrarse en la patente DE-A-199 23 084 y de la literatura que se cita en la presente. Según esta patente, un agente de conversión acuoso exento de cromo, excepto los aniones de hexaflúor de Ti, Si y/o Zr, puede contener como otras substancias activas: ácido fosfórico, uno o varios compuestos de Co, Ni, V, Fe, Mn, Mo ó W, un polímero orgánico formador de película soluble o dispersable en agua, o copolímero y ácidos organofosfónicos que tengan propiedades formadoras de complejos. En la página 4 de este documento se encuentra en las líneas 17 hasta la 39 una lista detallada de polímeros orgánicos formadores de película, los cuales pueden estar contenidos en las citadas soluciones de conversión. En conexión con ello, este documento da a conocer una muy extensa lista de ácidos organofosfónicos formadores de complejo, como los más posibles componentes de las soluciones de conversión.

Igualmente, en el estado actual de la técnica, son reconocidos procedimientos de pretratamiento en los cuales se aplica en una etapa, una mezcla inorgánica-orgánica de un recubrimiento con una gruesa capa del orden de algunos micrómetros, sobre superficies metálicas, de preferencia sobre una banda metálica, la cual además puede servir como barniz de imprimación.

La patente US 20040054044 describe un procedimiento en el cual la superficie metálica con una composición acuosa que contiene un formador de película orgánico, cationes y/o hexafluormetalatos de los elementos Ti, Zr, Hf, Si, Al y B, así como compuestos inorgánicos en nanopartículas. Los formadores de película orgánicos pueden escogerse entre otros, de los poliuretanos.

Además, es conocida, eventualmente en el sentido de un tratamiento de conversión, la aplicación de recubrimientos orgánicos sobre superficies metálicas previamente tratadas, los cuales como componentes formadores de película contienen entre otros una resina de poliuretano o respectivamente un prepolímero. Para ello deben citarse los siguientes ejemplos:

La patente US 6.074.495 se refiere por ejemplo a la aplicación de una solución acuosa de un poliuretano sobre aluminio previamente tratado para proteger de la corrosión, en donde la solución de poliuretano contiene desde un 5 hasta un 15% en peso de una resina de poliuretano dispersable en agua y desde un 0,1 hasta un 56% en peso de un endurecedor. Por consiguiente se prepara un procedimiento para recubrimiento el cual tiene junto a una protección a la corrosión, una adhesión al barniz y una facilidad para el rebarnizado y presenta también una buena estabilidad a la temperatura. En particular, puede reducirse el empleo de dicromatos en el tratamiento previo del sustrato de aluminio.

El documento WO 01/23452 da a conocer una composición acuosa para el recubrimiento de acero inoxidable, la cual contiene a) por lo menos un prepolímero de poliuretano dispersable con por lo menos grupos isocianato parcialmente bloqueados, b) por lo menos otra solución o dispersión de polímero capaz de reticulación, y c) eventualmente un agente auxiliar de reticulación y de dispersión y un agente auxiliar de flujo. El prepolímero de poliuretano dispersado bloqueado puede estar formado de polioles de bajo peso molecular y diisocianatos alifáticos.

El agente del bloqueo para los grupos isocianato puede escogerse entre las aldoximas, las cetoximas, las lactamas, los compuestos de imidazol, los compuestos de β -dicarbonilo, los alcoholes, los fenoles, los tioalcoholes, los tiofenoles, las aminas secundarias, las amidas, las imidas o los ésteres de ácidos hidroxámicos. Además este documento contiene en su reivindicación 4 una lista de ejemplos de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos como componentes del prepolímero de poliuretano. El polímero capaz de reticulación b) puede por ejemplo escogerse entre copolímeros reactivos de (meta)acrilato, dispersiones de poliuretano sobre una base de poliesterol, policarbonato o poliéter. Este agente está pensado en particular para ser aplicado como un recubrimiento en capa fina repelente de la suciedad, sobre superficies de acero inoxidable.

El documento WO 03/035280 da a conocer chapas de acero recubiertas por Al/Zn en la superficie y un correspondiente medio de recubrimiento de superficie. El núcleo de esta declaración consiste en que sobre la superficie de una chapa de acero de este tipo, se forma un recubrimiento que contiene como componente principal una resina que contiene enlaces amida. Esta resina puede ser por ejemplo una resina de uretano. Como otros componentes facultativos de este medio de recubrimiento pueden citarse por ejemplo los ácidos silícicos, las sales de los ácidos silícicos, el dióxido de silicio coloidal y reactivos para el acoplamiento del silano.

A partir de la patente EP-A-1 479 736 se conocen recubrimientos protectores contra la corrosión para bandas de acero que contienen un material de soporte y una cantidad de un inhibidor de la corrosión de una matriz capaz para intercambiar los cationes, en donde ésta matriz que es capaz de intercambiar los cationes contiene cationes que forman con los iones hidroxilo precipitados insolubles. Esta matriz puede estar constituida por ejemplo de filosilicatos naturales o artificiales. Como cationes intercambiables pueden estar presentes: Ca, Ce, Sr, La, Y, Al ó Mg.

A partir de la patente US 2003175541 se deduce un procedimiento para la aplicación de un primer recubrimiento orgánico soldable de protección contra la corrosión, en donde el recubrimiento orgánico para mejorar la protección contra la corrosión puede ser completado también sobre superficies metálicas ya tratadas para la conversión, a saber fosfatadas o previamente tratadas exentas de cromo. El medio de recubrimiento contiene a este respecto un sistema de aglutinante orgánico que consta de una resina epoxi y un endurecedor, en donde pueden estar también contenidos opcionalmente monómeros de isocianato, a los cuales sin embargo, como particular ventaja de la descripción técnica de la patente US 2003175541, se puede renunciar.

También la patente US 20030185990 da a conocer una formulación de un barniz endurecible por rayos UV para el recubrimiento de una banda metálica antes de la subsiguiente transformación, la cual formulación constituye una dispersión acuosa de diferentes formadores de película a base por ejemplo de acrilato, epóxido, fenol, polietileno, poliuretano, poliéster y estireno. La aplicación de la formulación del barniz puede igualmente efectuarse sobre la banda metálica ya previamente tratada con el protector contra la corrosión.

La tarea de la presente invención consiste en preparar un procedimiento especial de recubrimiento para las superficies de chapas o componentes de zinc masivo, el cual recubrimiento cumple con las exigencias más arriba mencionadas. De preferencia, este procedimiento de recubrimiento puede también emplearse para otros metales distintos del zinc, como por ejemplo el aluminio y sus aleaciones así como para el acero zincado o sus aleaciones zincadas. Esto sirve en particular cuando estos materiales deben ser expuestos también a la luz solar y a la influencia de la intemperie. El empleo del procedimiento descrito a continuación sobre el zinc y las aleaciones de zinc representa por consiguiente la versión preferida de la invención.

La solución de este problema consiste en un procedimiento para el recubrimiento de metales escogidos entre el aluminio y sus aleaciones, el zinc y sus aleaciones así como el acero zincado o el acero zincado con aleaciones de zinc, en donde el metal se purifica si es necesario,

a) se somete a un tratamiento de conversión como los ya conocidos en el estado actual de la técnica, por contacto con una solución de conversión, la cual contiene por lo menos una sal simple o compleja de por lo menos un metal M, en donde se forma una capa de conversión, la cual contiene desde 0,01 hasta 0,7 mmoles/m² del metal M.

b) si se desea, se enjuaga con agua y/o se seca,

c) se pone en contacto con un medio de recubrimiento, el cual contiene:

c1) un total, de un 5 hasta un 30% en peso de una o varias resinas de uretano termoendurecibles, alifáticas, de reticulación, que llevan grupos isocianato bloqueados, en donde no más de un 5% de los átomos de carbono que contienen, están presentes en los grupos aromáticos y/o insaturados;

c2) un total de un 10 hasta un 30% en peso de uno o varios agentes de reticulación para el componente c1,

c3) desde un 4 hasta un 30% en peso de uno o de varios pigmentos de protección contra la corrosión

y como resto uno o varios disolventes orgánicos y/o agua así como si se desea, otras sustancias activas o sustancias auxiliares, y a continuación

d) y el recubrimiento obtenido en el paso parcial c) se endurece mediante calentamiento a por lo menos 100 °C de temperatura del sustrato.

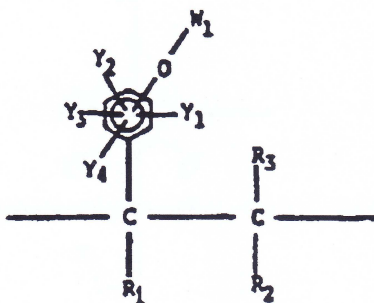
En el paso parcial a) puede emplearse una solución de conversión que contiene cromo, o de preferencia está libre de cromo, como ya es conocido en el estado actual de la técnica ya citado en la introducción. Mediante la elección de los parámetros del procedimiento como por ejemplo la temperatura del tratamiento, duración del tratamiento y tiempo de contacto, puede ser establecido con seguridad que se origina una capa de conversión, la cual contiene por m² de superficie desde 0,01 hasta 0,7 mmoles del metal M, el cual representa el componente esencial de la solución de conversión. Ejemplos para los metales M. son los Cr(III), Cr(VI), B, Si, Ti, Zr, Hf. El grueso de capa de la superficie de zinc con el metal M puede determinarse por ejemplo con un método de fluorescencia de rayos Roentgen.

Para el paso parcial a) son preferidos aquellas soluciones de conversión, que no contienen ningún silano añadido intencionadamente. Por lo menos, el contenido de silano no debe ser mayor de 10 ppm referidos a la solución de conversión. En el caso de mayores contenidos de silano existe el peligro de que en los pasos parciales c) siguientes, el recubrimiento orgánico aplicado, se desprenda.

La solución de conversión del paso parcial a) de preferencia no contiene cromo por razones ecológicas. De preferencia, se emplea para este paso una solución acuosa exenta de cromo, la cual contiene el metal M en forma de un fluoruro complejo. A este respecto se prefiere como metal M, el Ti, el Zr ó mezclas de los mismos. La solución de tratamiento puede sin embargo también contener fluoruros complejos de B, Si y/o HF. Otros componentes facultativos figuran en el documento previamente ya citado DE-A-199 23 084, a saber, los componentes mencionados: ácido fosfórico, compuestos de Co, Ni, V, Fe, Mn, Mo ó W, un polímero o copolímero orgánico formador de película, soluble o dispersable en agua, así como ácidos organofosfónicos formadores de complejos. Ejemplos concretos de estos componentes pueden encontrarse en la citada patente DE-A-199 23 084.

Con particular preferencia se emplean en el paso parcial a) soluciones de conversión acuosas ácidas, las cuales contienen junto a los fluoruros complejos de Ti y/o Zr, polímeros orgánicos, los cuales se escogen entre los compuestos homo o copolímeros que contienen grupos amino, que comprenden por lo menos un polímero que se escoge del grupo formado por a), b), y c) ó d), en donde:

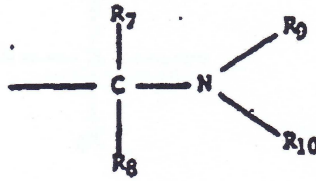
a) comprende un material polimérico, que tiene por lo menos una unidad de fórmula



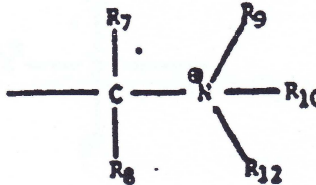
en la cual:

R₁ a R₃ independientemente para cada una de las unidades de los grupos, consiste en hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o un grupo arilo con 6 a 18 átomos de carbono;

Y a Y₄ independientemente para cada una de las unidades del grupo escogidas consiste en hidrógeno, CR₁₁R₅OR₆, -CH₂Cl ó un grupo alquilo o arilo con 1 a 18 átomos de carbono ó Z:



ó

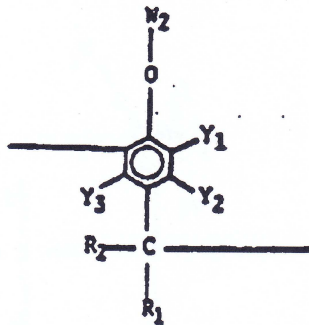


aunque sin embargo, por lo menos una fracción del Y₁, Y₂, Y₃ ó Y₄ debe ser del compuesto homo o copolímero o del material Z; R₅ a R₁₂ independientemente de cada una de las unidades, se escogen del grupo formado por hidrógeno, un grupo alquilo, arilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, mercaptoalquilo o fosfoalquilo; R₁₂ puede ser también -O⁽⁻¹⁾ ó -OH;

W se escoge, independientemente de cada una de las unidades, del grupo formado por hidrógeno, un acilo, un acetilo, un grupo benzoilo; 3-aliloxi-2-hidroxi-propilo; 3-benziloxi-2-hidroxi-propilo; 3-butoxi-2-hidroxi-propilo; 3-alquiloxi-2-hidroxi-propilo; 2-hidroxiocetilo; 2-hidroxialquilo; 2-hidroxi-2-feniletilo; 2-hidroxi-2-alquil-feniletilo; benzilo; metilo; etilo; propilo; alquilo; alilo; alquilbenzilo; haloalquilo; haloalquenilo; 2-cloropropeno; sodio; potasio; tetraarilamonio; tetraalquilamonio; tetraalquilfosfonio; tetraarilfosfonio o un producto de condensación del óxido de etileno, óxido de propileno o de una mezcla o de un copolímero de los mismos;

b) comprende:

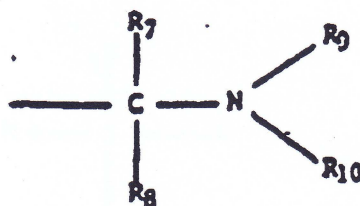
un material polímero con por lo menos una unidad de fórmula:



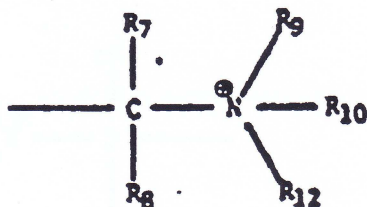
en donde:

R₁ a R₂ independientemente de cada una de las unidades, se escogen del grupo formado por hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o un grupo arilo con 6 a 18 átomos de carbono;

Y₁ a Y₃ independientemente de cada una de las unidades, se escogen del grupo formado por hidrógeno, -CR₄R₅OR₆, -CH₂Cl ó un alquilo- o grupo arilo de 1 a 18 átomos de carbono ó Z es:



6



5

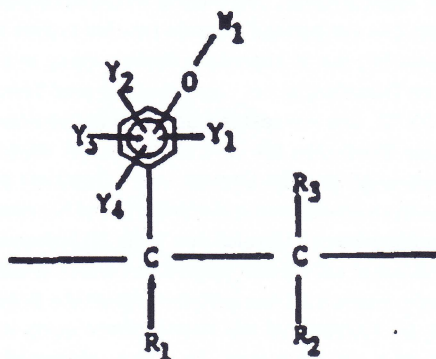
aunque por lo menos una fracción de Y_1 , Y_2 ó Y_3 debe ser el compuesto final Z; R_4 a R_{12} independientemente de cada una de las unidades, se escogen del grupo formado por hidrógeno, un grupo alquilo, arilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, mercaptoalquilo o fosfoalquilo; R_{12} puede ser también $-O^{(-)}$ ó $-OH$;

10 W independientemente de cada una de las unidades se escoge del grupo formado por hidrógeno, un grupo acilo, un acetilo, un benzoilo; un 3-aliloxi-2-hidroxi-propilo; un 3-benziloxi-2-hidroxi-propilo; un 3-alquilbenziloxi-2-hidroxi-propilo; un 3-fenoxi-2-hidroxi-propilo; un 3-alquilfenoxi-2-hidroxi-propilo; un 3-butoxi-2-hidroxi-propilo; un 3-alquiloxi-2-hidroxi-propilo; un 2-hidroxiocetilo; un 2-hidroxialquilo; un 2-hidroxi-2-feniletilo; un 2-hidroxi-2-alquil-feniletilo; un benzilo; un metilo; un etilo; un propilo; un alquilo; un alililo; un alquilbenzilo; un haloalquilo; un haloalqueno; un 2-cloropropeno o un producto de condensación del óxido de etileno, del óxido de propileno o de una mezcla de los mismos;

15

c) comprende:

20 un material copolímero, en donde por lo menos una parte del copolímero tiene la estructura



25 y por lo menos una fracción de la parte mencionada está polimerizada con uno o varios monómeros, los cuales independientemente de cada una de las unidades, se escogen del grupo formado por el acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metilacrilato, metilmetacrilato, vinilacetato, vinilmetilcetona, isopropenilmetilcetona, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, n-amilmetacrilato, estireno, m-bromoestireno, p-bromoestireno, piridina, sales de dialildimetilamonio, 1,3-butadieno, n-butilacrilato, terc.-butilaminoetilmetacrilato, n-butilmetacrilato, terc. butilmetacrilato, n-butilviniléter, terc.-butilviniléter, m-cloroestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, n-decilmacrilato, N,N-dialimelamina, N,N-di-n-butilacrilamida, di-n-butilitaconato, di-n-butilmaleato, dietil-aminoetilmetacrilato, dietilenglicol-monoviniléter, dietilfumarato, dietilitaconato, dietilvinilfosfato, ácido vinilfosfónico, diisobutilmaleato, diisopropilitaconato, diisopropilmaleato, dimetilfumarato, dimetilitaconato, dimetilmaleato, di-n-nonilfumarato, di-n-nonilmaleato, dioctilfumarato, di-n-octilitaconato, di-n-propilitaconato, N-dodecilmaleato, fumarato de etilo ácido, maleato de etilo ácido, acrilato de etilo, cinamato de etilo, N-etilmetacrilamida, metacrilato de etilo, etilviniléter, 5-etil-2-vinilpiridina, óxido de 5-etil-2-vinilpiridin-1, dilacrilato de glicilo-, metacrilato de glicidilo, n-metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de isobutilo, isobutilviniléter, isopreno, isopropilmetacrilato, isopropilviniléter, ácido itacónico, metacrilato de laurilo, metacrilamida, ácido metacrílico, metacrilonitrilo, N-metilacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-isobutoximetilacrilamida, N-isobutoximetilmetacrilamida, N-alquiloximetilacrilamida, N-alquiloximetilmetacrilamida, N-vinilcaprolactama, metilacrilato, N-metilmetacrilamida, α -metilestireno, m-metilestireno, o-metilestireno, p-metilestireno, 2-metil-5-vinilpiridina, n-propilmetacrilato, p-estirenosulfonato de sodio, estearilmetacrilato, estireno, ácido p-estirenosulfónico, p-estirenosulfonamida, bromuro de vinilo, 9-

40

vinilcarbazol, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, 1-vinilnaftalina, 2-vinilnaftalina, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridin-N-óxido, 4-vinilpirimidina, N-vinilpirrolidona; y W₁, Y₁ - Y₄ y R₁ - R₃ se describen como en a) ;

5 d) comprende un polímero de condensación de los materiales polímeros a), b) ó c), en donde una forma condensable de a), b), c) ó una mezcla de los mismos se condensa con un segundo compuesto el cual se escoge del grupo formado por los fenoles, taninos, resinas Novolak, compuestos de lignina, juntamente con aldehidos, cetonas o sus mezclas, para obtener un producto de resina de condensación, en donde el producto de resina de condensación mediante la adición de "Z" a por lo menos una parte de la misma, por reacción del producto de resina con, 1) un aldehido o una cetona, 2) una amina secundaria, reacciona de nuevo, con formación de un aducto final, el cual puede reaccionar con un ácido.

15 Procedimientos para la obtención de dichos polímeros están descritos en las memorias descriptivas de las patentes EP-B-319 016 y EP-B-319 017. Polímeros de este tipo pueden referirse a la firma Henkel Corporation, USA, bajo los nombres comerciales de Parcolene® 95C, Deoxilite® 90A, 95A, 95AT, 100NC y TD-1355-CW.

A este respecto son en particular preferidos aquellos polímeros de los cuales por lo menos una fracción de los grupos Z del polímero orgánico presenta una funcionalidad polihidroxialquilamina, la cual procede de la condensación de una amina o de amoniaco con una cetosa o una aldosa la cual tiene de 3 a 8 átomos de carbono. A este respecto, los productos de condensación pueden, si se desea, ser reducidos a amina.

20 Otros ejemplos de dichos polímeros son productos de condensación de un polivinilfenol con formaldehído o paraformaldehído y con una amina orgánica secundaria. De preferencia, se trata de polivinilfenoles con una masa molar del orden de aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 10.000. A este respecto son preferidos en particular aquellos productos de condensación, en los cuales la amina orgánica secundaria se escoge entre la metiletanolamina y la N-metilglucamina.

25 Por ejemplo, es adecuado para el tratamiento de conversión en el paso parcial a), un producto que puede adquirirse en la firma Henkel KGaA de Düsseldorf, con el nombre registrado de Granodine® 1456. Este producto contiene ácidos hexafluorados de titanio y zirconio, ácido fosfórico, iones de manganeso, ácidos fosfónicos orgánicos (ácido 1-hidroxietan-1,1,-difosfónico), así como un polímero orgánico según la antes citada memoria descriptiva de la patente EP-B-319 016 y EP-319 017. Es particularmente importante escoger un polímero que contenga grupos N-metilglucamina.

30 La solución de conversión del paso parcial a) tiene de preferencia una temperatura del orden entre 10 y 50°C, en particular entre 15 y 35°C . El tiempo de contacto de la solución de conversión con la superficie del metal (definido como el tiempo desde el comienzo del contacto hasta el comienzo de un enjuague con agua o el tiempo desde el comienzo del contacto hasta el comienzo del secado), puede ser del orden de 1 segundo hasta 2 minutos. Puesto que todo el procedimiento se efectúa de preferencia en una banda metálica en movimiento, los tiempos de contacto son de preferencia como los habituales en los tratamientos de bandas. Estos tiempos son tiempos de contacto del orden de 2 hasta 20 segundos.

35 Después del final del tiempo de contacto se puede enjuagar con agua y a continuación se seca. Un enjuague con agua es particularmente recomendable cuando el procedimiento de tratamiento según la invención se efectúa en piezas previamente conformadas. En este caso el contacto tiene lugar con la solución de conversión de preferencia por inmersión o mediante pulverización con la solución. Cuando la secuencia de procedimiento según la invención se efectúa, como es preferido, en bandas metálicas continuas en movimiento, se prefiere sin embargo, aplicar en el paso parcial a) la solución de conversión mediante una aplicación con rodillos, y a continuación no enjuagar, sino secar directamente (procedimiento sin enjuague). El secado se efectúa de preferencia con aire desde 60 hasta 90°C de temperatura del substrato (temperatura pico del metal, PMT).

40 En el paso parcial c), se aplica de preferencia una cantidad del medio de recubrimiento tal que, después del paso de endurecimiento d) se obtiene un grueso de capa del orden de 3 a 35 µm, de preferencia del orden de 6 a 20 µm. El grueso de capa puede ajustarse mediante la forma de aplicación del medio de recubrimiento y mediante su viscosidad. La viscosidad es en primer lugar una función del contenido en cuerpos sólidos del medio de recubrimiento y puede ajustarse mediante los mismos. En las piezas previamente conformadas, el recubrimiento del paso parcial d) puede efectuarse mediante inmersión o mediante pulverización con el medio de recubrimiento. Si el procedimiento según la invención tiene lugar, como es preferido, en bandas metálicas continuas en movimiento, entonces se prefiere particularmente un procedimiento de aplicación con rodillos. La aplicación puede sin embargo también efectuarse mediante pulverización de la banda con el medio de recubrimiento o respectivamente haciendo pasar la banda a través de un baño con el medio de recubrimiento y a continuación escurriendo cada vez con cilindros de escurrido. El tiempo de contacto (como se ha definido antes en el paso parcial a)), es de preferencia de 2 a 20 segundos. En el paso parcial d) tiene lugar el endurecimiento del recubrimiento obtenido en el paso parcial c) mediante calentamiento a por lo menos 100 °C de temperatura del substrato (PMT). De preferencia, la temperatura del substrato (PMT), no supera los 210 °C

El calentamiento del sustrato (PMT) a la temperatura necesaria puede por ejemplo lograrse mediante rayos infrarrojos, o de preferencia, en un horno de secado por aire circulante. Como duración del endurecimiento es suficiente el período de tiempo que se necesita para alcanzar el PMT.

- 5 La resina de uretano termoendurecible, reticulante, c1) está presente de preferencia como suspensión o solución de un prepolímero, el cual tiene grupos isocianato bloqueados. Para alcanzar la capacidad de resistencia necesaria contra la irradiación solar, la resina de uretano debe tener, por lo menos ampliamente, cadenas de hidrocarburo alifáticas. Los grupos aromáticos y/o no saturados deben evitarse al máximo posible. En ese sentido, se designa aquí una resina de uretano como alifática cuando no tiene más de un 5%, de preferencia no más de un 1%, de átomos de carbono presentes en los grupos aromáticos y/o no saturados.

De preferencia, el componente c1) es una preparación de un prepolímero de poliuretano, el cual no contiene esencialmente ningún grupo isocianato libre. Este prepolímero de poliuretano está formado de manera ya conocida, por poliésteres hidroxifuncionales o acrilatos hidroxifuncionales o poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos. Los poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos que se emplean para ello se escogen preferentemente del grupo formado por: el 4,4'-d ciclohexilmetanodiisocianato (H₁₂MDI), el 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), el ciclohexan-1,4-diisocianato, el xililen hidrogenado-diisocianato (H₆XDI), el 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, el m- ó p- tetrametilxilendiisocianato (m-TMXDI, p-TMXDI), el dímero de ácidos grasos-diisocianato, el tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, el butan-1,4-diisocianato, el hexan-1,6-diisocianato (HDI, aquí particularmente preferido), el 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, el 1,6-diisocianato-2,4,4 trimetilhexano, así como el 1,12 dodecandiisocianato (C₁₂DI). Eventualmente pueden también emplearse los correspondientes productos trímeros de la dibiuretización o respectivamente de la isocianurización del producto de los diisocianatos antes citados .

Como polidíoles son apropiados los poliésteres con pesos moleculares entre 400 y 10000, de preferencia entre 400 y 5000, los cuales pueden ser obtenidos mediante la condensación de los ácidos di, ó respectivamente tricarbónicos, como por ejemplo el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido glutárico, el ácido azelaico, el ácido subérico, el ácido 3,3-dimetil glutárico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido hexahidrofáltico o el dímero de ácidos grasos con díoles de bajo peso molecular o respectivamente díoles como por ejemplo el etilenglicol, el propilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el dipropilenglicol, el 1,4-butanodiol, el 1,6 hexanodiol, el 1,10 decanodiol, alcoholes grasos dímeros, la glicerina o el trimetilolpropano. Otro grupo de polidíoles según la invención a emplear, son los poliésteres a base de ε- caprolactona, también llamada "policaprolactona". También se puede emplear los policarbonatos hidroxifuncionales como componentes políoles para la preparación de poliuretanos a emplear según la invención .

Pueden emplearse sin embargo también los poliésterpolíoles de origen oleoquímico. Este tipo de poliésterpolíoles pueden obtenerse por ejemplo, mediante la completa abertura del anillo de los triglicéridos epoxidados de una mezcla grasa conteniendo ácidos grasos insaturados olefínicos por lo menos parcialmente, con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de carbono y subsiguiente transesterificación parcial de los derivados triglicéridos para obtener los alquilésterespolíoles con 1 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo. Otros políoles apropiados son los policarbonatos-políoles y dimerdíoles (firma Henkel) así como el aceite de ricino y sus derivados. Los politetrametilenglicoles, los cuales se obtienen por ejemplo mediante polimerización ácida del tetrahidrofurano, pueden emplearse igualmente como políoles, por lo menos conjuntamente. A este respecto, el intervalo de pesos moleculares de los politetrametilenglicoles está entre 200 y 6000, de preferencia en el intervalo entre 400 y 4000.

Igualmente, los acrilatos o respectivamente los metacrilatos hidroxifuncionales, de por sí ya conocidos, pueden emplearse como políoles, estando sus pesos moleculares en el margen entre aproximadamente 400 y 10000.

Los pesos moleculares de las materias primas citadas se facilitan por los fabricantes de las mismas, por regla general sin el dato del método de determinación. Son apropiadas o respectivamente preferidas, aquellas materias primas para las cuales el fabricante facilita los correspondientes pesos moleculares o respectivamente, el intervalo de pesos moleculares.

En el caso de que las preparaciones de poliuretano constituyan sistemas acuosos o deban ser incorporados en dichos sistemas, los prepolímeros de poliuretano no tienen por regla general ningún grupo isocianato libre, sino que por lo menos están en gran parte bloqueados con ayuda de medios de bloqueo. Estos medios de bloqueo pueden escogerse entre las aldóximas, cetóximas, lactamas, compuestos de imidazol, compuestos de β-dicarbonilo, como por ejemplo el ester dialquílico del ácido malónico, o los ésteres del ácido acetoacético. Otros medios de bloqueo de por sí ya conocidos pueden ser: los alcoholes, los fenoles en particular los alquilfenoles, los tioalcoholes, los tiofenoles, las aminas secundarias, las amidas, las imidas o estéres del ácido hidroxámico. Estos grupos de bloqueo se liberan durante el endurecimiento o respectivamente durante el reticulado del sistema aglutinante, eventualmente bajo la acción conjunta de catalizadores, de manera que a continuación pueden reaccionar los grupos isocianato

liberados con otros grupos reactivos como los grupos hidroxilo, los grupos amino, de otros componentes aglutinantes, y así contribuir a la construcción de un peso molecular o respectivamente a la reticulación del sistema aglutinante.

5 De preferencia se emplea un prepolímero de poliuretano, cuyos grupos isocianato están bloqueados con un grupo de protección, los cuales se escinden a una temperatura del orden de 100 a 180 °C. Con ello se garantiza que al calentar hasta el PMT en el paso parcial d) se separa el grupo de protección, de manera que el recubrimiento puede endurecerse mediante la reacción de la resina de uretano con el medio reticulante c2).

10 Medios de bloqueo con dicha propiedad, preferidos, son los fenoles, la caprolactama, las aminas especiales, así como las oximas. Los grupos de protección o respectivamente los TMP deben coordinarse entre sí en el endurecimiento, de manera que los grupos de protección se escindan por debajo del PMT.

15 El medio de reticulación c2) reacciona durante el endurecimiento en el paso parcial d) con los grupos de isocianato bloqueados en los extremos, de la resina de uretano termoendurecible, mediante lo cual todo el sistema aglutinante orgánico endurece. El medio reticulante debe presentar grupos los cuales son reactivos frente a los grupos isocianato bloqueados en el extremo. Estos son en particular los grupos hidroxilo. A este respecto se prefiere que el medio de reticulación por su parte sea un prepolímero. Por ejemplo, pueden escogerse entre los poliácridatos conteniendo grupos hidroxilo, los poliácridatos, los poliéteres, los poliésteres, los policarbonatos y los poliésteres de policarbonato, así como mezclas de los mismos.

20 El pigmento para protección contra la corrosión c3) se escoge de preferencia entre los pigmentos inorgánicos que contienen cationes 2- ó metales polivalentes intercambiables por iones metálicos alcalinos. A este respecto, se prefieren en particular aquellos cationes 2- ó metales polivalentes intercambiables, que con los iones hidroxilo que pueden aparecer en la corrosión de las superficies metálicas, forman compuestos difícilmente solubles en agua. Como "difícilmente soluble" se consideran aquellos compuestos cuya constante de solubilidad en agua a la temperatura ambiente (20°C), está por debajo de 10^{-32} . Por lo tanto, estos pigmentos de protección contra la corrosión son apropiados, como se menciona bajo la denominación general de "matriz de intercambio catiónico", en el documento EP-A-1 479 736 ya citado.

30 En particular, se prefieren los pigmentos para la protección contra la corrosión, a base de silicatos con preferencia de estructura estratiforme o reticulada en el espacio, los cuales contienen cationes 2- ó metales bivalentes o polivalentes intercambiables. A este respecto, los cationes preferidos son los cationes de Ca, Ce, Zn, Sr, La, Y, Al y Mg. A título de ejemplo, el pigmento para protección contra la corrosión puede representar un ácido silícico amorfo sintético, el cual está presente por lo menos parcialmente en forma de sus sales con iones calcio intercambiables.

35 Para corresponder con el grueso de capa buscado del medio de recubrimiento orgánico, el tamaño medio de las partículas del pigmento de protección contra la corrosión (valor D50, por ejemplo, determinable por métodos de difusión de la luz) está en el margen de 0,5 a 10 µm. A este respecto, se prefiere un tamaño medio de partículas en el margen de 2 a 4 µm.

40 El medio de recubrimiento c) contiene junto con las sustancias sólidas mencionadas c1), c2), y c3), uno o varios disolventes orgánicos y/o agua y puede contener adicionalmente otras sustancias activas o auxiliares típicas de los barnices. Cuando existen disolventes orgánicos, éstos tienen de preferencia un punto de ignición por encima de 21 °C. La presencia de disolventes en el medio de recubrimiento implica por regla general, por lo menos parcialmente, que los componentes c1) y/o c2) se suministran como solución o suspensión en disolventes orgánicos.

50 Ejemplos de disolventes son: el 1-metoxipropilacetato-2, la nafta disolvente eventualmente en mezcla con un éster dibásico, el butildiglicolacetato y el metoxiisopropanol. Sin embargo, son también posibles otros disolventes orgánicos en tanto puedan ser evaporados en el paso de endurecimiento d). La tabla de los ejemplos de ejecución contiene otros ejemplos de disolventes.

De preferencia, el medio de recubrimiento contiene, como otras sustancias auxiliares, un medio para evitar la formación de depósitos. Para ello es apropiado por ejemplo el ácido silícico pirógeno.

55 El medio de recubrimiento debe tener una viscosidad ajustada al tipo de aplicación a la temperatura de aplicación. La viscosidad del medio es influida en particular por la relación de peso entre los cuerpos sólidos y el disolvente. De preferencia, el contenido en cuerpos sólidos del medio de recubrimiento en el paso parcial c) es por lo menos de un 30% en peso, en particular por lo menos un 40% en peso, como máximo sin embargo un 80% en peso, particularmente como máximo un 70% en peso, cada vez referido al medio de recubrimiento listo para el empleo. A este respecto recibe el nombre de "contenido en cuerpos sólidos" aquella proporción de sustancias, que al evaporar el disolvente a la deseada PMT, quedan como residuo. En esta determinación del contenido de cuerpos sólidos, los grupos de protección de la resina de uretano termoendurecible, pueden escindirse. Sin embargo, para la determinación práctica del contenido de cuerpos sólidos esto no es preocupante, puesto que los grupos de protección solamente representan una muy pequeña proporción del total del medio de recubrimiento, y puesto que, en la determinación del contenido de cuerpos sólidos por evaporación del disolvente por regla general no puede alcanzarse una exactitud mayor de un 1% . Para fines prácticos esto es completamente suficiente.

El efecto de protección contra la corrosión del recubrimiento aplicado en el paso parcial c) , depende de la relación de pesos entre el pigmento de protección contra la corrosión (c3) y el aglutinante orgánico (es decir la suma de los componentes c1) y c2)). Se alcanza un buen efecto de protección contra la corrosión cuando esta relación es por lo menos 0,1, de preferencia por lo menos 0,2 y como máximo 0,75, de preferencia como máximo 0,6. Cuando la relación entre los pesos es pequeña, el efecto de protección contra la corrosión disminuye gradualmente, y cuando la relación entre los pesos es más alta, cada vez es más desfavorable la adhesión del recubrimiento orgánico sobre el sustrato.

El procedimiento según la invención para recubrir la chapa de metal, de preferencia la chapa de zinc (con cuyo nombre se comprende también la chapa de aleaciones de zinc que tienen más de un 50% en peso de zinc), puede estar presente en forma de una chapa aislada, en forma de una banda continua en movimiento o como piezas con una forma ya conformada y eventualmente como una chapa ensamblada. Las chapas sueltas y las piezas conformadas pueden ser recubiertas por inmersión en el correspondiente medio de tratamiento para los pasos parciales a) y c) ó mediante pulverización con estos medios. Es particularmente apropiado el procedimiento según la invención para emplear en el llamado procedimiento sin enjuague para bandas metálicas continuas en movimiento. A este respecto, los pasos parciales a) y c) se efectúan en un procedimiento de aplicación con rodillos, en donde entre estos pasos parciales y el paso de endurecimiento d) no se efectúa ningún enjuague con agua. Un procedimiento de este tipo es particularmente respetuoso con el medio ambiente, puesto que no se acumulan las aguas de enjuague contaminadas. Además tiene la ventaja de que ningún líquido del tratamiento retrocede al baño de tratamiento o a un depósito de reserva después de haberse puesto en contacto con la superficie del metal. Esto evita que los líquidos de tratamiento se ensucien. La superficie de la chapa de zinc puede ser laminada brillante antes del tratamiento del procedimiento de recubrimiento según la invención, como ocurre con las bandas recién fabricadas. La chapa puede ya como medida de precaución haber sido tratada en la superficie para una protección temporal contra la corrosión. El procedimiento según la invención es también apropiado para chapas que están envejecidas químicamente o bien "sometidas previamente a la intemperie". Como se ha descrito en la introducción, un tratamiento de este tipo sirve para imitar el efecto óptico de una pátina natural. Para un tratamiento previo de envejecimiento de este tipo, se emplean de preferencia soluciones diluidas de ácidos fuertes como el ácido sulfúrico y/o el ácido nítrico. Para un envejecimiento químico que conduce también a una capa similar a una pátina se puede emplear también una solución alcalina de carbonato. En este caso, se separan sobre la superficie de la chapa, hidróxido de zinc y/o carbonato de zinc. Por el contrario, en el caso de un tratamiento previo de envejecimiento con ácidos se forman ante todo, óxidos de zinc.

Además, la chapa de zinc puede ser sometida antes del procedimiento de recubrimiento según la invención, a una limpieza habitual o respectivamente una activación. Esto puede efectuarse químicamente (limpieza alcalina o ácida, o respectivamente decapado), o mecánicamente (por ejemplo, mediante un cepillado).

El resultado de las secuencias del procedimiento es una chapa metálica recubierta en la superficie, de preferencia una chapa de zinc (eventualmente en forma de piezas conformadas), en las cuales, de manera ideal, la superficie metálica decapada con brillo metálico o respectivamente pretratada, todavía brilla. Las chapas conservan pues su aspecto metálico o respectivamente su aspecto tipo pátina. Por razones estéticas esto por regla general, se desea particularmente. Por lo tanto también por regla general no está previsto que el recubrimiento obtenido según la invención se barnice por encima del mismo. Sin embargo no está excluida una aplicación de una capa de barniz sobre el recubrimiento orgánico aplicado sobre el paso parcial c), la cual capa se adhiere esencialmente mejor que sobre una chapa no tratada previamente. También sin otro rebarnizado se puede, si se desea, crear la impresión de una superficie metálica barnizada, añadiendo al medio de recubrimiento para el paso parcial c), colorantes o pigmentos colorantes.

Mediante el procedimiento de recubrimiento según la invención, se alcanzan las metas mencionadas al principio, a saber: ha mejorado la estabilidad de la chapa de zinc frente a la formación de óxido blanco (por ejemplo medible en un ensayo climático según la norma DIN 50017 KW). Al principio de un ensayo libre de intemperie, no tiene lugar ninguna erosión de los iones de zinc, por ejemplo mediante separación de los productos de corrosión previamente formados sobre la superficie de zinc. La erosión de los iones de zinc en un ensayo a largo plazo disminuye claramente con respecto a una superficie de zinc sin tratar. El recubrimiento aplicado es ampliamente estable a la luz, de manera que en un ensayo de UV no aparece ninguna rozadura, coloración o grietas. Mediante la mejor protección contra la corrosión a largo plazo se alcanza ante todo la meta de que la entrada de zinc en el agua de lluvia que se escurre y/o en el suelo, disminuye claramente.

Además, el recubrimiento obtenido por el procedimiento según la invención, cumple además la exigencia de la adhesión del barniz en los cambios de forma de la chapa con un recubrimiento. Procedimientos de unión como en particular la soldadura, no son obstaculizados por el recubrimiento aplicado según la invención. El recubrimiento es lo suficientemente delgado para que en la preparación de los lugares de soldadura mediante la aplicación del líquido de soldadura (ácido o alcalino) se impregna y al corroer la superficie de zinc mediante el líquido de soldadura, se separa. Las chapas recubiertas según la invención pueden también ser soldadas como es habitual sin que sea necesario tomar especiales medidas para la preparación de la soldadura.

Un objetivo de la presente invención es además, una chapa metálica, en particular una chapa de zinc que lleva un recubrimiento el cual puede obtenerse según el procedimiento descrito según la invención, una pieza conformada a partir de una chapa metálica de este tipo, o un objeto que contiene una chapa metálica de este tipo o una pieza conformada a partir de la misma.

Además, la presente invención se refiere al empleo de una chapa metálica de este tipo, de una pieza conformada o de un objeto en la zona exterior de edificios. Ejemplos de chapas de zinc o respectivamente piezas conformadas de chapa de zinc recubiertas según la invención, y su empleo, son los componentes para el revestimiento de tejados, de fachadas, buhardillas y otras piezas para edificios. Piezas conformadas pueden servir por ejemplo, como sistemas de desagüe de los tejados, como canalones y bajantes del agua de lluvia. Además pueden emplearse también como piezas de instalaciones solares. Otros ejemplos de aplicación son las cubiertas para alféizares de ventana o de puertas.

A todas estas diferentes aplicaciones es común que la superficie recubierta de zinc según la invención esté sometida a las influencias de la intemperie y de la luz solar. Mediante el empleo del procedimiento de recubrimiento según la invención, la estabilidad de la superficie de zinc con respecto a dichas influencias en comparación con las chapas de zinc sin tratar o convencionalmente tratadas, mejora claramente. Se logra el objetivo de protección contra el medio ambiente con una incorporación disminuida de zinc.

Ejemplos de ejecución

Sobre una chapa de zinc previamente expuesta a la intemperie (firma Rheinzink, TAC gris pizarra ,0,7 mm de grueso) se aplicó una solución comercial de conversión-sin-enjuague (Granodine® 1456, Henkel KGaA, Düsseldorf) con un aplicador de laboratorio, es decir aplicado mediante rodillos. Esta solución acuosa ácida de conversión estaba exenta de cromo y silanos y contenía fluoruros complejos de titanio y circonio, ácido fosfórico, iones de manganeso, ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico y un polivinilfenol substituido con n-metilglucamina, según se menciona en la memoria descriptiva de las patentes EP-B-319 016 y EP-B-319 017. Esta solución de tratamiento sin enjuagar con agua se secó en un horno de circulación de aire con una temperatura del horno de 180 °C. El período de tiempo entre la aplicación y el traslado a la estufa fue de aproximadamente 10 segundos. Las chapas permanecieron aproximadamente 12 segundos en la estufa, en donde se alcanzó una temperatura del sustrato (PMT) de 80 °C. La aplicación de la capa fue de 10 mg de Ti por m².

A continuación se aplicaron los medios de recubrimiento según las tablas que figuran a continuación con una rasqueta en espiral. Las chapas recubiertas fueron endurecidas sin enjuagar con agua, en un horno de aire circulante con una temperatura del horno de 280 °C. El tiempo de permanencia en el horno fue de aproximadamente 38 segundos, en donde se alcanzó una PMT de 180 °C. Los gruesos de capa después del endurecimiento fueron aproximadamente de 8 µm.

En las chapas recubiertas se efectuaron ensayos estándar para la protección contra la corrosión, la adhesión del barniz y la estabilidad a la luz:

Ensayo del agua de condensación según la norma alemana DIN 50017 KFW (clima cambiante). El ensayo comprende ciclos repetidos, en donde las chapas están colocadas en una cámara de ensayo con una atmósfera húmeda con agua caliente en una cuba, de manera que se forma agua de condensación sobre las chapas. Después de 8 horas se abre la cámara de ensayo y se ventila. En este estado permanece la cámara de ensayo durante 16 horas. A continuación se cierra y el ciclo empieza de nuevo. En las tablas figura el número de ciclos hasta la aparición de óxido blanco. Cuantos más ciclos tienen que efectuarse, mucho mejor es el efecto de protección contra la corrosión. Después de 25 ciclos se da el ensayo por terminado.

Ensayo de resistencia a la adhesión después de la embutición según la norma alemana DIN EN ISO 13523-6 (nombre inglés: cupping test (ensayo de embutición)). A este respecto, la chapa de ensayo recubierta se provee con un instrumento de cortado con una marca de rayitas cruzadas (por lo menos 6 rayitas paralelas, separadas entre sí 1 mm, juntamente con por lo menos 6 rayitas similares adicionales en ángulo recto a las mismas. Cada rayita debe profundizar justamente hasta el sustrato metálico. Con un dispositivo de profundidad se abolla la plancha de ensayo en el lugar de la marca de rayitas cruzadas mediante la presión de un pisón por el lado posterior. La profundidad del embutido es aproximadamente un 80% de la profundidad a la cual el sustrato metálico se rasga. Para la valoración de la resistencia a la adhesión se pega sobre el recubrimiento en el lugar de la marca con rayitas cruzadas, una cinta adhesiva pegada uniformemente y a continuación se tira de la misma. La resistencia del recubrimiento a la adhesión se dictamina a continuación por el número de cuadrados que se han despegado de la marca de rayitas. La evaluación tiene lugar en correspondencia con la norma para el ensayo de marcas con rayitas cruzadas (DIN EN ISO 2409). Así se comprueba mediante un dictamen óptico un valor característico de la marca con rayitas cruzadas entre G 0 y G 5, según la figura facilitada en la norma. En el caso de G 0, los bordes de las rayas son completamente lisos y ninguno de los cuadrados de la red está desconchado. En el caso de G 1, no hay en los puntos de corte de las líneas de la red ningún fragmento de recubrimiento desconchado. La superficie

ES 2 391 282 T3

desconchada no es esencialmente mayor de un 5% de la superficie de la marca de rayitas cruzadas. Altos valores característicos de la marca con rayitas cruzadas corresponden siempre a un alto desconchado del recubrimiento.

- 5 Ensayo de la marca con rayitas cruzadas según la norma DIN EN ISO 2409. Este ensayo se efectúa análogamente al ensayo de resistencia a la adhesión anteriormente descrito, por estampación, pero sin embargo, en este caso se omite el deformado de la chapa de ensayo por estampación.

- 10 Ensayo de estabilidad a la luz según el método de ensayo ECCA, T10. A este respecto, las chapas de ensayo colocadas en una cámara de ensayo, se someten de una manera cíclica, a la luz, al agua, a una temperatura elevada y a una atmósfera húmeda. Las chapas se irradian durante un total de 500 horas con una lámpara de UV-B. La evaluación subsiguiente tiene lugar según la norma alemana DIN 53230 según la tabla 2 que allí se encuentra, con una escala relativa de evaluación, que va de 0 a 5: índice 0: no alterado; índice 1: trazas de alteración; índice 2: poco alterado; índice 3: medianamente alterado; índice 4: fuertemente alterado; índice 5: muy fuertemente alterado.

- 15 Los resultados del ensayo están contenidos en las siguientes tablas. Las recetas n^{os} 2, 19 y 20 no son ejemplos comparativos según la invención (ninguna o muy poca resina alifática de uretano termoendurecible). El resto de recetas son según invención. Los datos de contenido están expresados en %.

Tabla 1

Receta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Resina de uretano endurecible al horno, bloqueada, alifática, reticulada, a base de hexametilendisisocianato	12,5					12,5			18,0							12		
Resina de uretano endurecible al horno, bloqueada, alifática, reticulada, a base de isoforondisisocianato			12,5		13,0		11,5	125		12,5	12,5	12,5		7	14			30
Resina de uretano endurecible al horno, bloqueada, alifática, reticulada, a base de toluendiisocianato		12,5																
Acido silícico sintético amorfo, modificado con iones calcio	14,2	15,0		14,0	15,0		6,0	14,0	15,0	7,1	14,2	14,2	15				13,5	
Pigmento de varias fases a base de fosfato de zinc que contiene inhibidores org.			15,5			29,0				7,1				12	12			15
Pigmento de varias fases a base de fosfato de zinc																4,5		
Acido silícico pirógeno >99,5% pirógeno ácido silícico dióxido de silicio	1,3	1,0	1,5	1,0			0,5	1,0		1,3	2,0	1,3	1	1,5				1,5
Poliacrilato que contiene grupos hidroxilo		23,5								23,5						20		
Receta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Poliéster policarbonato alifático, lineal				23,5													10	
Policarbonatodiol alifático lineal,	23,5		23,5				10,0	22,0			22,5	23,5						
Poliéter					18,0													
Poliéster saturado, de alto peso molecular, hidroxifuncional M 10-30000 g/mol						12,0	5,0		12,0				30	23	20			15
Poliéster saturado, de bajo peso molecular, hidroxifuncional M 1000 - 7000 g/mol						20,5			2,0				5	5	5			

Receta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Resina HMMM (resina de melamina-formaldehído)					10,0			0,7			0,7	1,0	10	10	6	1		10
1-metoxi-2-propanol	14,2	3,4	5,4	5,4	5,6	11,1	4,9	5,4	9,1	5,4	5,4	5,4	2,7	7,1	8,7	5,3	12,8	11,5
2-metoxi-1-metilacetato	5,9	18,8		22,3	13,5		17,1	15,3	12,9	12,3	2,9	3,8		5,2		18	5	6,5
Butilglicolacetato			16,2			12,0	5,0		12,0	5,2	5,0	18,0	30	23	20	16,7	15,3	26
Ester dibásico	25,5	14,0	7,4		23,4		25,0	25,0	15,0	25,0	15,0	20,0		3,7	12	9	13,4	
n-butilacetato		10,0		5,8		2,9		3,9	4,0	0,6	5,3		3,8		0,8	2,7		
Solvesso 100 (hidrocarburos aromáticos de 9 a 10 átomos de carbono)	2,9	2,6		15,5	1,5		15,0				14,0							
Solvesso 150 (hidrocarburos aromáticos de 10 a 11 átomos de carbono)			18,0															
Isobutanol								0,2			0,2	0,3	2,5	2,5	1,5	0,3		2,5
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	90	100	88
Contenido en aglutinante	36,0	36,0	36,0	36,0	41,0	45,0	26,5	35,2	32,0	36,0	35,7	37,0	45,0	45,0	45,0	33,0	40,0	25,0
Contenido en disolvente	48,5	48,0	47,0	49,0	44,0	26,0	67,0	49,8	53,0	48,5	47,8	47,5	39,0	41,5	43,0	52,0	46,5	46,5
Contenido en pigmento	15,5	16,0	17,0	15,0	15,0	29,0	6,5	15,0	15,0	15,5	16,2	15,5	16,0	13,5	12,0	4,5	13,5	16,5
Relación pigmento/aglutinante	0,43	0,44	0,47	0,42	0,37	0,64	0,25	0,43	0,47	0,43	0,45	0,42	0,36	0,30	0,27	0,14	0,34	0,66
Cuerpos sólidos	51,5	52,0	53,0	51,0	56,0	74,0	33,0	50,2	47,0	51,5	51,9	52,5	61,0	58,5	57,0	37,5	53,5	41,5
Ensayo de cambio de agua condensada DIN 50017 KFW	>25	>25	20	>25	25	20	15	>25	>25	20	20	25	25	20	20	5	>25	20
Adhesividad después de embutir DIN EN ISO 13523-6	G0	G0	G0	G0-1	G0	G0-1	G0-1	G0-1	G0	G0	G0	G0	G2	G2	G0-1	G0-1	G0	G2
Rayas de la rejilla DIN EN ISO 2409	G0	G0	G1	G0-1	G0	G0	G0-1	G0-1	G0	G0	G0	G0	G2	G0-1	G0-1	G0-1	G0	G2
ECCA T10, 500 h UV-B, Evaluación DIN 52230, Tabla2, Escala relativa de evaluación	1	4	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1

Tabla 2

Receta	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Resina de uretano endurecible al horno, bloqueada, alifática, reticulada, a base de hexametildisocianato	6,3					12,5			11,0		6,5		12,5			12,0	15,0	6,3
Resina de uretano endurecible al horno, bloqueada, alifática, reticulada, a base de isoforondisocianato		6,3	12,5	12,5	13,0		11,5	12,5	7,0	12,5	6,3	12,5		14,0	13,5		15,0	
Resina de uretano endurecible al horno, bloqueada, aromática, reticulada, a base de toluilendisocianato	6,3	6,3																
Acido silícico sintético amorpho, modificado con iones calcio	14,2	15,0		14,0	15,0	13,0	6,0	14,0	15,0	7,1	14,2	14,2	15			10	13,5	
Pigmento de varias fases a base de fosfato de zinc que contiene inhibidores org.			15,5							7,1				12	12			12
Pigmento de varias fases a base de fosfato de zinc																5		
Acido silícico pirógeno >99,5% dióxido de silicio	1,3	1,0	1,5	1,0			0,5	1,0		1,3	1,3	1,3	1	1,5				1,5
Poliacrilato que contiene grupos hidroxilo		23,5								18,0		13,5				20,0		12,0
Policarbonato - poliéster alifático, lineal				23,5													10,0	
Poliéster			11,5	12,5	12,5		5,0			5,5								
Poliéster saturado, de alto peso molecular, hidroxifuncional M 10-30000 g/mol						12,0	5,0	4,0	12,0				25,0	13,0		20,0		10,0
Poliéster saturado, de bajo peso molecular, hidroxifuncional M 1000 - 7000 g/mol						10,5			2,0				5,0	5,0	5,0			
Resina HMMM (resina de melamina-formaldehído)							0,7				0,7	1,0	10,0	10,0	6,0	1,0		3,1

Receta	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
1-metoxi-2-propanol	18,0	10,5	12,0	10,6	15,0	10,2	19,0	12,0	9,0	13,5	12,3	12,3		4,8	13,0	16,1	13,5	
2-metoxi-1-metilacetato	12,0	4,4	5,4	5,4	5,6	16,9	4,9	5,4	16,5	5,4	13,4	5,4	8,0	14,2	8,5	5,3	12,8	4,6
Butilglicolato				11,0	13,0	10,0	13,1		11,5	12,5	10,2	5,2	5,0			12,0	8,3	
Ester dibásico	12,0	23,0	25,0	22,0	15,9	12,0	25,0	18,9	12,0	0,6	9,5	24,3	16,0	23,0	20,0	7,1	11,9	26,0
n-butilacetato	5,0	10,0						6,8		11,0						8,6		5,0
Solvesso 100 (hidrocarburos aromáticos de 9 a 10 átomos de carbono)	1,5		5,1			2,9			4,0	5,5	2,9					2,7		
Solvesso 150 (hidrocarburos aromáticos de 10 a 11 átomos de carbono)							5,0	6,5										
Isobutanol								0,2			0,2	0,3	2,5	2,5	1,5	0,3		2,5
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	83
Contenido en aglutinante	36,0	36,1	24,0	36,0	35,5	35,0	26,5	35,2	32,0	36,0	36,0	37,0	52,5	42,0	45,0	33,0	40,0	31,4
Contenido en disolvente	48,5	47,9	47,5	49,0	49,5	52,0	67,0	49,8	53,0	48,5	48,5	47,5	31,5	44,5	43,0	52,0	46,5	38,1
Contenido en pigmento	15,5	16,0	17,0	15,0	15,0	13,0	6,5	15,0	15,0	15,5	15,5	15,5	16,0	13,5	12,0	15,0	13,5	13,5
Relación pigmento/aglutinante	0,43	0,44	0,71	0,42	0,42	0,37	0,25	0,43	0,47	0,43	0,43	0,42	0,30	0,32	0,27	0,45	0,34	0,43
Cuerpos sólidos	51,5	52,1	41,0	51,0	50,5	48,0	33,0	50,2	47,0	51,5	51,5	52,5	68,5	55,5	57,0	48,0	53,5	44,9
Ensayo de cambio de agua condensada DIN 50017 KFW	>25	>25	25	>25	25	20	15	>25	>25	20	20	25	>25	20	20	25	>25	20
Adhesividad después de embutir DIN EN ISO 13523-6	G0	G0	G0	G0-1	G0	G0-1	G0-1	G0	G0	G0	G0	G0	G0	G0	G0	G0-1	G0	G2
Rayas de la rejilla DIN EN ISO 2409	G0	G0	G0	G0-1	G1	G0	G0-1	G0	G0	G0	G0	G1	G0	G0	G0	G0-1	G0	G2
ECCA T10, 500 h UV-B, -- Evaluación DIN 52230, Tabla2, Escala relativa de evaluación	3	3	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el recubrimiento de metales escogidos entre el aluminio y sus aleaciones, el zinc y sus aleaciones así como el acero galvanizado o galvanizado con aleaciones de zinc, en donde el metal se limpia si es necesario,
- 10 a) se les somete a un tratamiento de conversión ya conocido por sí mismo en el estado actual de la técnica, poniéndolos en contacto con una solución de conversión que contiene por lo menos una sal simple o compleja de por lo menos un metal M, para obtener una capa de conversión que contiene de 0,01 a 0,7 mmoles/m² de metal M,
- b) si se desea, se enjuagan con agua y/o, se secan;
- c) se ponen en contacto con un medio de recubrimiento, el cual contiene:
- 15 c1) un total de un 5 a un 30 % en peso de una o de varias resinas de reticulación termoendurocibles a base de uretano, que llevan grupos isocianato bloqueados, en donde no más de un 5% de los átomos de carbono que contienen, están presentes en los grupos aromáticos y/o insaturados;
- c2) un total de un 10 a un 30% en peso de uno o de varios agentes de reticulación para el componente c1;
- 20 c3) de un 4 a un 30% en peso de uno o de varios pigmentos de protección contra la corrosión;
- y, como resto, uno o varios disolventes orgánicos y/o, agua, así como también, si se desea, otras sustancias activas o sustancias auxiliares,
- y a continuación
- 25 d) se endurece el recubrimiento obtenido en el paso parcial c) por calentamiento a una temperatura del sustrato de por lo menos 100°C.
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, para el tratamiento de conversión a) se emplea una solución acuosa ácida exenta de cromo, la cual contiene el metal M en forma de un fluoruro complejo.
- 3 3. Procedimiento según una o ambas reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque, en el paso parcial c) se aplica una cantidad tal del medio de recubrimiento, que después del paso de endurecimiento d) se obtiene un grueso de capa del orden de 3 a 35 µm, de preferencia del orden de 6 a 20 µm.
- 35 4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, la resina termoendurecible c1 está bloqueada con un grupo de protección, el cual se escinde a una temperatura del orden de 100 a 180 °C.
- 40 5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, el medio de reticulación c2 se escoge entre poliácridatos, poliéteres, poliésteres, policarbonatos y policarbonatos-poliésteres, que contienen cada uno de ellos grupos hidroxilo, o respectivamente sus mezclas.
- 45 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque, el pigmento de protección contra la corrosión c3 se escoge entre cuerpos sólidos inorgánicos, que contienen cationes de metales bivalentes o polivalentes, que pueden ser intercambiados por iones de metales alcalinos.
- 50 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, el contenido en sólidos del medio de recubrimiento en el paso parcial c), es por lo menos de un 30% en peso, de preferencia por lo menos de un 40% en peso, y como máximo de un 80% en peso, de preferencia como máximo de un 70% en peso.
- 55 8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque, la relación de pesos entre el pigmento de protección contra la corrosión c3 y el aglutinante c1 + c2 es por lo menos de 0,1, de preferencia por lo menos de 0, 2, y como máximo de 0,75, de preferencia como máximo, de 0,6.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque, se recubre el metal en forma de una banda continua en movimiento, y porque los pasos parciales a) y c) tienen lugar en un procedimiento de aplicación por rodillos, en donde entre estos pasos parciales y el paso de endurecimiento d) no se efectúa ningún enjuagado con agua.
- 60 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque, el recubrimiento obtenido después de la ejecución de este procedimiento, no se somete a un rebarnizado.
- 65 11. Chapa metálica que lleva un recubrimiento obtenido según el procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, pieza conformada a partir de una chapa metálica de este tipo, u objeto que contiene una chapa metálica de este tipo o una pieza conformada a partir de la misma.

12. Empleo de una chapa metálica, de una pieza conformada o de un objeto según la reivindicación 11, en la zona exterior de los edificios.