

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 005**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/47** (2006.01)

**C23C 22/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2011 E 11005194 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **04.01.2012 EP 2402484**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de una capa protectora en productos planos compuestos de zinc-titanio**

30 Prioridad:

**30.06.2010 DE 102010025707**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**07.02.2013**

73 Titular/es:

**RHEINZINK GMBH & CO. KG (100.0%)  
Bahnhofstrasse 90  
45711 Datteln, DE**

72 Inventor/es:

**FESER, RALF;  
SCHÖNNENBECK, MARIANNE y  
FRIEDRICH, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 395 005 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de una capa protectora en productos planos compuestos de zinc-titanio

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una capa protectora en tonalidad gris en productos planos laminados compuestos de una aleación de zinc-titanio así como el producto semiacabado fabricado a partir de los mismos.

Un procedimiento para la fabricación de capas protectoras de tonalidad homogénea en productos planos de zinc se conoce por el documento DE 196 36 370. Los productos planos se decapan en un baño de decapado con ácido mixto que contiene ácido sulfúrico y ácido nítrico y tras el lavado se pasivan mediante aplicación de polímeros que contienen cromato con la formación de una capa protectora. El procedimiento mencionado anteriormente requiere, además del tratamiento con ácidos fuertes, el tratamiento posterior con polímeros que contienen cromato, lo que choca con las consideraciones legales sobre la protección medioambiental.

Se conoce además un procedimiento para la generación de capas grises texturizadas mediante decapado de la superficie de la cinta de zinc en un ácido mixto compuesto por ácido nítrico y ácido sulfúrico (documento DE 2757592). Mediante este procedimiento se modifica, sin embargo, la superficie de forma que debe pasivarse posteriormente mediante aplicación de una capa protectora, para que no se desarrolle ninguna coloración blanca indeseada por la formación de herrumbre blanca. Además si puede ajustarse ahora una única tonalidad gris, para la generación de otras tonalidades grises debe modificarse la composición de aleación de la aleación de zinc-titanio.

Para la fabricación de capas protectoras y bases para una pintura se trata previamente, conforme al documento AT 143 280, zinc o aleaciones de zinc con ácido oxálico, ácido malónico o ácido tartárico, formando la solución de ácido una base para una capa de pintura o laca que se adhiere de manera fija allí. No se presta atención a una determinada tonalidad de la capa base.

Ciertos revestimientos de oxalato de zinc en capas de zinc con soluciones de oxalación concentradas de manera relativamente baja se describen en el documento EP 1 252 367 B4, añadiéndose iones  $\text{Cu}^{2+}$  a las soluciones de oxalación. Con el tratamiento de la superficie de zinc resulta un "revestimiento previo de lubricación" (prelubricación). No se tiene como objetivo una determinada tonalidad de los revestimientos de oxalato de zinc.

Del documento US 1 954 744 puede deducirse un procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas, en el que se usa una solución de ácido oxálico, una sal de cobre y un nitrato inorgánico. Como sal de cobre se menciona especialmente un sulfato de cobre. Tras el tratamiento con la solución debe resultar una superficie como cromo sin pulir que, sin embargo, puede pulirse para obtener una superficie pulida, tal como es habitual en caso del cromo. Se obtiene como resultado un brillo plateado.

Para la invención se propone el objetivo de indicar un procedimiento usando una solución de revestimiento, con la que pueden dotarse chapas de zinc-titanio y otros productos planos y productos fabricados a partir de los mismos de una capa protectora, gris texturizada, homogénea, que actúa sin el uso de polímeros que contienen cromato y con la que el producto resultante no muestra ninguna tendencia a la coloración blanca mediante formación de herrumbre blanca. Además deben prepararse distintas tonalidades grises con los componentes de la misma composición sumarial de la solución de revestimiento.

Este objetivo se consigue tratando los productos planos en un baño con una solución de tratamiento, en la que para la fabricación se añade proporcionalmente a una cantidad de  $1000 \text{ cm}^3$  de agua:

- a. de 20 g a 50 g de ácido fosfórico;
- b. de 20 g a 50 g de ácido oxálico, ácido malónico saturados o una mezcla de estos ácidos,
- c. de 2 g a 5 g de nitrato de amonio;
- d. de 0,1 a 5,0 g de cobre, unido a un compuesto que forma iones  $\text{Cu}^+$  o  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución de revestimiento.

De manera sorprendente, los productos planos tratados correspondientemente compuestos de aleación de zinc-titanio muestran una capa protectora de tonalidad gris homogénea, en la que puede observarse como textura la microestructura natural de la superficie tras el tratamiento. La capa así depositada no muestra tampoco sin pasivación adicional ninguna tendencia a la formación de decoloración blanca mayor que la superficie natural, sin tratar de productos planos compuestos de aleación de zinc-titanio. Para la generación de tonalidades grises de distinta nitidez puede permanecer invariable la aleación, variándose únicamente la composición de la solución de tratamiento en límites expuestos anteriormente.

Para la solución de tratamiento se usa preferentemente ácido oxálico ( $\text{HOOC-COOH}$ ). Con el uso de ácido malónico ( $\text{HOOC-(CH}_2\text{)-COOH}$ ) el color resulta levemente más claro. También pueden usarse los ácidos mezclados. Mediante las proporciones de mezcla correspondientes de ácido oxálico y ácido malónico pueden prepararse entonces distintos matices cromáticos.

Otros intervalos de parámetros se mencionan en las reivindicaciones dependientes.

Como compuestos de cobre que forman iones  $\text{Cu}^+$  o  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución de revestimiento se tienen en cuenta preferentemente óxidos de cobre (I) o cobre (II) y nitrato de cobre. Como sal de cobre adicional puede usarse sulfato de cobre con la aceptación de desviaciones de color.

El procedimiento según la invención se explica a continuación mediante ejemplos de realización:

### 5 Ejemplo 1

Una cinta laminada, compuesta por una aleación de zinc según la norma europea EN 988 se desengrasa mediante lavado con una solución desengrasante alcalina a una temperatura de aproximadamente 60 °C y una presión de lavado de aproximadamente 250 kPa y a continuación se rocía con un chorro pulverizado de agua con una temperatura de aproximadamente 65 °C y una presión de aproximadamente 250 kPa. Para el respaldo del proceso de lavado y para el raspado de la superficie se cepilla la cinta en la última etapa de lavado.

A continuación se trata la cinta en un baño de tratamiento a temperatura ambiente con una solución de tratamiento acuosa con proporcionalmente 35 g/l de ácido fosfórico, 40 g/l de ácido oxálico, 3 g/l de nitrato de aluminio y 0,5 g/l de óxido de cobre, ascendiendo el tiempo de permanencia de la respectiva sección de cinta en el baño a 60 segundos. El valor de pH de la solución de tratamiento se encuentra a pH 2,5. El tratamiento se realiza a una temperatura de baño de aproximadamente 40 °C. Se obtiene como resultado una tonalidad gris de la superficie.

Los parámetros mencionados anteriormente pueden variarse dentro de los valores límites mencionados en las reivindicaciones 1 a 6 para obtener distintas variantes de tonalidades según la experiencia profesional.

El color que tiene la capa protectora de coloración depositada depende esencialmente del valor de pH de la solución y las proporciones de componentes. Pueden generarse tonalidades homogéneas entre gris claro y gris oscuro con la misma composición de aleación del sustrato.

La cinta que sale del baño de tratamiento se lava con agua.

La cinta así obtenida muestra en el ensayo de cambio de humedad y temperatura de condensación una estabilidad frente a decoloración blanca mediante formación de herrumbre blanca comparable a los productos planos sin tratar compuestos de aleación de zinc-titanio. Ciertos estudios electroquímicos confirman la acción protectora frente a la corrosión de la capa protectora obtenida. Las mediciones de sondas Kelvin muestran que la capa protectora inhibe la solución de zinc.

### Ejemplo 2

En otro ejemplo de realización se trató una cinta, según el ejemplo 1, compuesta por una aleación de zinc según la norma europea EN 988, usándose en lugar de ácido oxálico, la misma masa molar de ácido malónico. La proporción de las masas molares asciende aproximadamente a 65 con respecto a 83, es decir por l de agua se usaron aproximadamente 51 g de ácido malónico. Como sal que forma  $\text{Cu}^{2+}$  se añadieron 3,0 g/l de nitrato de cobre  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ . La cinta así producida mostraba las mismas propiedades que se explicaron anteriormente, resultando el color levemente más claro que la cinta tratada con ácido oxálico.

### Ejemplo 3

En otro ejemplo de realización se trató una cinta, según el ejemplo 1, compuesta por una aleación de zinc según la norma europea EN 988, usándose una mezcla de 15 g/l de ácido oxálico y 20 g/l de ácido malónico. La cinta así producida mostraba las mismas propiedades que se explicaron anteriormente, adoptando el color una tonalidad intermedia entre la coloración según los ejemplos 1 y 2.

La invención se refiere además a un producto semiacabado laminado plano compuesto de una aleación de zinc-titanio con una capa protectora con tonalidad gris, que se fabrica por medio de una de las reivindicaciones de procedimiento adjuntas. El espesor de la capa protectora se encuentra preferentemente entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ .

A partir de los productos planos laminados se fabrican piezas acabadas, particularmente para el sector de la construcción. Una pieza acabada, por ejemplo un tubo bajante o lámina de tejado compuestos de una aleación de zinc-titanio según la norma europea EN 988, se fabrica según la invención a partir de un producto plano que está tratado en una solución de tratamiento acuosa del tipo mencionado al principio y en los ejemplos y debido a ello está dotado de una capa protectora de tonalidad homogéneamente gris, aunque ajustable de manera variable. El producto plano así obtenido muestra la estructura de superficie natural y tiene una susceptibilidad con respecto a la coloración blanca mediante formación de herrumbre blanca comparable a los productos planos naturalmente patinados compuestos de aleación de zinc-titanio, de modo que es adecuado para muchos tipos de uso también en atmósfera libre.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de una capa protectora en tonalidad gris en productos planos laminados compuestos de una aleación de zinc-titanio y cuerpos fabricados a partir de los mismos, en el que el tratamiento se realiza en una solución de revestimiento acuosa ácida, **caracterizado porque** para la preparación de la solución de tratamiento se añade proporcionalmente a una cantidad de 1000 cm<sup>3</sup> de agua:
- a. de 20 g a 50 g de ácido fosfórico;
  - b. de 20 g a 50 g de ácido oxálico, ácido malónico saturados o una mezcla de estos ácidos,
  - c. de 2 g a 5 g de nitrato de amonio;
  - d. de 0,1 a 5,0 g de cobre, unido a un compuesto que forma iones Cu<sup>+</sup> o Cu<sup>2+</sup> en la solución de revestimiento.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como compuestos de cobre que forman iones Cu<sup>+</sup> o Cu<sup>2+</sup> en la solución de revestimiento se añaden uno o varios óxidos de cobre (I) o de cobre (II) o nitrato de cobre.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la aleación zinc-titanio tiene una composición según la norma europea EN 988 para zinc en la construcción.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el tratamiento se realiza a una temperatura de baño de entre 20 °C y 55 °C.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el valor de pH de la solución de tratamiento se encuentra entre pH 1,0 y pH 4,0.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el tiempo de tratamiento asciende a entre 15 s y 15 min.
- 20 7. Producto semiacabado laminado plano compuesto de una aleación de zinc-titanio con una capa protectora con tonalidad gris, fabricado por medio de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 6.
8. Producto semiacabado según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el espesor de la capa protectora asciende a entre 0,1 µm y 10 µm.