

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 317**

51 Int. Cl.:

C23C 22/60 (2006.01)

C23C 22/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2003 E 10159057 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 2208809**

54 Título: **Composición y procedimiento de revestimiento de sustrato metálico**

30 Prioridad:

18.03.2002 FR 0203353

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2013

73 Titular/es:

**NOF METAL COATINGS EUROPE (100.0%)
120, RUE GALILÉE ZAET DE CREIL / SAINT-
MAXIMIN
60100 CREIL, FR**

72 Inventor/es:

**POULET, JEAN-MARIE;
CHESNEAU, ALAIN;
LEGER, GEORGES y
BEGUE, DENIS**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 423 317 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

Composición y procedimiento de revestimiento de sustrato metálico.

5 La presente invención tiene por objeto una composición de revestimiento de sustrato metálico a base de una solución acuosa de silicato de litio.

La presente invención se refiere asimismo a los procedimientos de aplicación de esta composición sobre dicho sustrato metálico y a las diversas utilidades de esta composición de revestimiento.

10 Según la presente invención, la composición de revestimiento está destinada a ser aplicada sobre un sustrato de acero que presenta una superficie exterior libre constituida por una capa metálica de zinc o de aleación a base de zinc.

15 En un modo de realización ventajoso, dicha capa metálica puede haber sido depositada sobre dicho sustrato de acero por vía electrolítica o por inmersión en caliente.

A título de ejemplo de sustratos metálicos, se mencionarán:

- 20 - las chapas electrozincadas: sustrato de acero revestido con una capa de zinc aplicada por vía electrolítica,
- las chapas galvanizadas en caliente: sustrato de acero revestido con una capa de zinc aplicada por inmersión de dicha chapa en un baño de zinc en fusión;
- 25 - GALFAN: sustrato de acero revestido con una capa de aleación de zinc (95% en peso) y de aluminio (5% en peso) aplicada por inmersión en un baño de aleación de zinc y de aluminio en las mismas proporciones en fusión,
- 30 - GALVALUME[®]: sustrato de acero revestido con una capa de aleación de aluminio (55% en peso) y de zinc (45% en peso) aplicada por inmersión en un baño de aleación de aluminio y de zinc en las mismas proporciones en fusión.

El tratamiento de superficie metálica es sometido a múltiples obligaciones a la vez de orden técnico, económico y ambiental.

35 La producción de las bobinas de chapa en las siderúrgicas se efectúa mediante unos procedimientos muy rápidos cuya velocidad de línea puede estar comprendida entre algunos m/min y 250 m/min. Cuando se desea acoplar al procedimiento de producción una etapa de tratamiento de superficie, las tecnologías de tratamiento de superficie deben acomodarse a estas obligaciones de velocidad de línea. Pueden aparecer entonces dificultades técnicas si se desea conservar una buena reactividad química entre el sustrato y los productos de tratamiento, pero también a nivel de la formación de película, si se desea obtener una buena tensión y una buena homogeneidad de los depósitos de película.

45 Las tecnologías de tratamiento anticorrosión recurren habitualmente a unos productos a base de cromo (hexavalente o trivalente) que se aplican en una o varias capas. Sin embargo, estos productos son nefastos para el entorno y necesitan ser reemplazados por unos productos de tratamiento sin impacto sobre el entorno.

Además, los industriales buscan actualmente utilizar una tecnología que satisfaga un pliego de condiciones mínimo y capaz de ser funcionalizada con el fin de satisfacer los niveles de exigencia más elevados y de incrementar el valor añadido del tratamiento de superficie.

50 Como complemento a la resistencia a la corrosión, la funcionalización de los tratamientos se refiere en particular a los campos siguientes:

- 55 - las propiedades de superficie tales como el carácter hidrófobo o hidrófilo de la superficie, el carácter antihuella digital de la superficie o bien la modificación de la alcalinidad libre de la superficie,
- las propiedades de utilización tales como la flexibilidad y la lubricación del revestimiento para las operaciones de plegado o de embutición, pero también la conductividad eléctrica para el ensamblaje mediante soldadura.

60 Los industriales están además sometidos a unas obligaciones económicas y buscan así unos tratamientos compactos a partir de formulaciones que por una parte se preparan en medio acuoso (y que no necesitan por tanto inversión complementaria para el tratamiento de eventuales solventes orgánicos) y que permiten por otra parte la aplicación de una sola capa con un solo secado.

65 Por último, las obligaciones de explotación en línea exigen asimismo unos productos que son por una parte

monocomponente (es decir que no necesitan la preparación de una mezcla de varios productos previamente a la utilización industrial) y que son por otra parte estables en el tiempo (es decir de una duración de vida superior a 3 semanas para acomodarse a las producciones realizadas por campaña).

5 La presente invención tiene por objeto una composición que satisface las exigencias y obligaciones mencionadas anteriormente.

La composición de revestimiento según la presente invención está caracterizada porque comprende (% en peso):

- | | | |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 10 | - silicato(s) de litio introducidos en forma de solución acuosa | 3 a 35%, |
| | - agente de tensión | 0,01% a 1%, |
| 15 | - un silano, en una proporción que permite alcanzar hasta 50% en peso de la película seca de revestimiento | |
| | - agua | csp 100%, |

20 presentando dicha composición un pH comprendido entre 11 y 13, ventajosamente entre 11 y 12

Dicho silicato de litio y dicho agente de tensión serán detallados más adelante en la presente descripción.

25 Como se ha indicado anteriormente, la composición de revestimiento está destinada a ser aplicada sobre un sustrato metálico. La película húmeda así obtenida es secada a continuación y da origen a una película de revestimiento seca.

30 Salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes indicados en el marco de la presente descripción son unos porcentajes expresados en peso con respecto al peso total de dicha composición de revestimiento en forma líquida. En caso contrario, las proporciones de los constituyentes están expresadas con respecto a la película seca de revestimiento, es decir en peso de materia seca con respecto al peso total de la película seca de revestimiento obtenida.

35 La composición de revestimiento contiene preferentemente 5 a 30% en peso de silicato(s) de litio, más preferentemente 5 a 20% en peso de silicato(s) de litio, y aún más preferentemente 8 a 15% en peso de silicato(s) de litio.

40 Ventajosamente, esta composición de revestimiento se puede preparar en forma de concentrado en el que el porcentaje de silicato(s) de litio puede alcanzar hasta aproximadamente 40% en peso, o bien en forma de polvo en el que el porcentaje de silicato(s) de litio puede alcanzar hasta aproximadamente 80% en peso.

El silicato de litio se puede utilizar en dicha composición en forma de una solución acuosa de silicato de litio de composición ponderal siguiente:

- | | | |
|----|---------------------|------------------|
| 45 | - SiO ₂ | 15 a 40% en peso |
| | - Li ₂ O | 1 a 10% en peso |
| | - Agua | csp 100% en peso |

50 La presente invención tiene asimismo por objeto la película seca de revestimiento susceptible de ser obtenida a partir del procedimiento de aplicación (descrito a continuación) de la composición de revestimiento sobre un sustrato metálico. Esta película seca de revestimiento está caracterizada porque comprende por lo menos 40% en peso de materia seca de silicato(s) de litio, preferentemente entre 60% y 99,9% en peso con respecto al peso total de la película seca de revestimiento.

55 En el sentido de la presente invención, se entiende por "agente de tensión" un aditivo cuya función es rebajar y controlar la energía de superficie líquida de la composición (o tensión superficial). La energía de superficie es la energía necesaria para llevar las moléculas del interior del líquido de la composición a su superficie. Cuanto más baja es la energía de superficie de la composición, más importante es la humectabilidad de la superficie del sustrato metálico. La humectabilidad es la facultad para dicho sustrato de recibir un líquido que le permite extenderse sobre la mayor superficie posible.

60 La energía de superficie de la composición se ajusta preferentemente de manera que se obtenga una buena humectabilidad de la superficie a revestir en unas condiciones de velocidad de línea elevada antes de que el producto sea fijado entrando en la zona de secado.

65 La composición de revestimiento contiene entre 0,01 y 1% en peso de un agente de tensión, preferentemente aproximadamente 0,1% en peso de un agente de tensión.

Se obtiene así ventajosamente una composición de revestimiento que presenta un valor de tensión superficial comprendido entre 20 y 50 Dinas.cm^{-1} (20 mN.n^{-1} y 50 mN.m^{-1}), preferentemente entre 22 y 45 Dinas.cm^{-1} (22 mN.m^{-1} y 45 mN.m^{-1}), más preferentemente entre 22 y 40 Dinas.cm^{-1} (22 mN.m^{-1} y 40 mN.m^{-1}).

El agente de tensión puede ser añadido separadamente o en ocasión de la incorporación de otro constituyente que contenga dicho agente, por ejemplo de una dispersión o de una emulsión de un polímero.

A título de ejemplo de agente de tensión, se mencionarán los copolímeros de polipropilenglicol y de polietilenglicol (tal como el Pluronic PE 3100[®] fabricados por BASF), las resinas a base de silicona (tal como la BYK 348[®], fabricada por BYK), los glicoles acetilénicos (tal como el Dynol 604[®] fabricado por Air Products), las mezclas aniónicas y no iónicas (tal como el Dapro W95 HS[®], comercializado por Elementis), los amonios cuaternarios (tal como el Cycloquart[®], fabricado por Clariant), los alcoholes polietoxilados modificados (tal como el Triton DF16[®], fabricado por Union Carbide), así como sus mezclas compatibles.

El agente de tensión puede ser añadido a la composición según la presente invención en forma de una solución acuosa, de una dispersión o de una emulsión en agua, con o sin cosolvente.

Ventajosamente, el agua utilizada en la composición de revestimiento según la presente invención sufre previamente un proceso de desionización de tal manera que la conductividad de este agua sea aproximadamente inferior a 20 $\mu\text{S/cm}$.

En estas condiciones de realización, el pH de la composición de revestimiento será un pH alcalino, comprendido entre 11 y 13, más preferentemente comprendido entre 11 y 12.

Según una característica de la invención, la composición de revestimiento puede contener además un polímero cuya función es rebajar la temperatura de transición vítrea de la película seca de revestimiento.

Cuando dicha composición se aplica sobre un sustrato y sufre a continuación una operación de secado, la presencia de dicho polímero confiere unas propiedades de elasticidad y de flexibilidad a la película seca de revestimiento así obtenida. Dicho polímero permite entonces disminuir o eliminar la aparición de agrietados a nivel de la película seca de revestimiento, cuando tiene lugar una deformación mecánica ulterior del sustrato metálico.

A título de ejemplo de dicho polímero, se mencionarán en particular los polímeros o copolímeros acrílicos tales como Polysol M-19[®] (fabricado por SHOWA Highpolymer Co. Ltd) o el Rhodopas D-20 40[®] (fabricado por Rhodia), los poliuretanos, los alquidos, los ésteres de epoxi, así como sus mezclas compatibles.

Ventajosamente, dicho polímero puede ser añadido a la composición según la presente invención en forma de una dispersión o de una emulsión en agua o de una solución acuosa, en una proporción que permite ventajosamente alcanzar hasta 60% en peso de la película seca de revestimiento.

En esta forma, dicho polímero puede en la misma ocasión proporcionar a la composición el agente de tensión mencionado anteriormente.

La composición de revestimiento contiene un aditivo que permite aumentar la hidrofobicidad de la película seca de revestimiento, en una proporción que permite alcanzar hasta 50% en peso de la película seca de revestimiento, preferentemente hasta 25% en peso de la película seca de revestimiento.

Este aditivo es un silano, preferentemente seleccionado de entre los di- o trimetoxisilanos, o los di- o trietoxisilanos funcionalizados, así como sus mezclas. La funcionalidad orgánica puede ser del tipo vinilo, aminado u oxirano (epoxi). Preferentemente, el silano se selecciona de entre los silanos con funcionalidad epoxi tal como el beta-(3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxisilano, el 4(trimetoxisilil)butano-1,2 epóxido o el gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano.

El silano puede desempeñar asimismo la función de un agente ligante, de un estabilizante para la composición de revestimiento y permitir aumentar la resistencia a la corrosión de la película seca de revestimiento.

Estos silanos se pueden utilizar independientemente o en combinación en forma prehidrolizada o no.

A la introducción del silano puede también estar asociada la adición de Titanato o Zirconato para reforzar la reticulación del sistema ligante en función de las características requeridas para el revestimiento.

El aumento de la hidrofobicidad de la película seca de revestimiento puede observarse visualmente, en particular cuando tienen lugar ensayos de corrosión cíclica (DIN 50017KTW), por la formación de gotitas de vapor de agua condensada (que procede del electrolito) menos extendidas que en el caso de un revestimiento cuyo ligante está solamente compuesto por silicato.

Se supone que la introducción del silano en la composición de revestimiento conduce a la disminución de la permeabilidad y/o de la porosidad de la película seca de revestimiento con el electrolito, confiriéndole así su carácter hidrófobo.

5 El carácter hidrófobo de la película seca de revestimiento por la introducción del silano en la composición de revestimiento permite aplicar un espesor de película seca menor para un mismo resultado de resistencia a la corrosión.

10 Según otra característica de la invención, la composición de revestimiento puede contener además un aditivo que permite disminuir la alcalinidad libre de superficie de la película seca de revestimiento, en una proporción que permite ventajosamente alcanzar hasta 25% en peso de la película seca de revestimiento.

15 Este aditivo es preferentemente una sal de Cerio (Ce), una sal de Lantano (La), una sal de Molibdeno (Mo), el ácido molíbdico, el ácido paratoluensulfónico, así como sus sales, o bien un poliol tal como el glicerol, así como sus mezclas.

20 Según otra característica de la invención, la composición de revestimiento puede contener además un aditivo que permite aumentar las propiedades anticorrosión de la película seca de revestimiento, en una proporción que permite ventajosamente alcanzar hasta 25% en peso de la película seca de revestimiento.

Este aditivo es preferentemente un ligante mineral tal como un titanato o un circonato, así como sus mezclas.

25 Según otra característica de la invención, la composición de revestimiento puede contener además un agente lubricante. A título de ejemplo de agente lubricante, se mencionarán en particular unos polímeros orgánicos sintéticos tales como el politetrafluoroetileno, el polietileno, el polietilenglicol o unos polímeros orgánicos naturales tales como la cera de Carnauba o las parafinas, así como sus mezclas. El lubricante es añadido a la composición de revestimiento en una proporción que permite ventajosamente alcanzar hasta 15% en peso de la película seca de revestimiento, preferentemente entre 1,5 y 15% en peso de la película seca de revestimiento, más preferentemente entre 3 y 15% en peso de la película seca de revestimiento, y aún más preferentemente entre 5 y 15% en peso de la película seca de revestimiento.

En la práctica, se ha observado que el lubricante puede necesitar un estabilizante con el fin de evitar una separación de fases en la composición de revestimiento.

35 A título de ejemplo de estabilizante, se mencionarán en particular, las arcillas organófilas (naturales o sintéticas), los derivados de sílice, los derivados celulósicos, la goma de xantano o los espesantes asociativos de tipo poliuretano o acrílico, así como sus mezclas.

40 De manera ventajosa, el estabilizante es añadido a la composición de revestimiento según la presente invención en una proporción que permite alcanzar entre aproximadamente 0,1 y 5% en peso de la película seca de revestimiento.

45 Según otra característica de la invención, la composición de revestimiento puede ser adicionada además con un agente antiespuma elegido de forma compatible con los otros constituyentes de la composición de revestimiento y cuya cantidad óptima es determinada según los experimentos habituales de rutina conocidos por el experto en la materia.

50 En las condiciones de realización de la composición la presente invención, dicha composición podrá estar esencialmente desprovista de solvente orgánico. En efecto, los solventes orgánicos han resultado, en la práctica, poco compatibles con los silicatos de sodio y/o de potasio, constituyentes principales de la composición de revestimiento.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de revestimiento de un sustrato metálico que comprende la aplicación de la composición de revestimiento descrita previamente en la superficie de dicho sustrato.

55 En el marco de la presente invención, la aplicación de la composición de revestimiento descrita previamente se realiza en el curso de una operación que consiste en depositar una película húmeda de dicha composición, de pequeño espesor apropiado, seguida de una operación de secado de dicho sustrato metálico así revestido, que da origen a una película seca de revestimiento de dicho sustrato.

60 Ventajosamente, el espesor de la película húmeda de la composición de revestimiento depositada sobre el sustrato metálico está comprendido entre 0,3 y 39 μm , preferentemente comprendido entre 0,3 y 30 μm y la película húmeda se aplica a razón de 0,6 a 40 g/m^2 preferentemente de 0,6 a 24 g/m^2 .

65 El procedimiento objeto de la presente invención puede ser realizado en línea, después de la etapa de revestimiento metálico de zinc o de aleación a base de zinc del sustrato de acero, o sobre línea de recuperación tal como sobre línea de prelacado ("coil-coating").

De acuerdo con el procedimiento objeto de la presente invención, la operación de depósito de la película húmeda de la composición de revestimiento sobre el sustrato metálico se puede efectuar ventajosamente mediante pulverización o mediante aspersión, seguida de una operación de escurrido, mediante inmersión seguida de una operación de escurrido o por medio de un sistema de recubrimiento compuesto por lo menos por un rodillo.

En el caso de la aspersión o de la inmersión, la operación de escurrido permite controlar el espesor de la película húmeda depositada sobre el sustrato metálico. Esta operación de escurrido se puede realizar ventajosamente con la ayuda de un juego de rodillos escurridores.

En un modo de realización ventajoso de la presente invención, la operación de secado del sustrato metálico revestido con la película húmeda se realiza mediante calentamiento del sustrato metálico o de la película húmeda de manera que se lleve estos últimos a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 240°C. La operación de calentamiento se puede realizar directamente por inducción, o indirectamente por convección o por infrarrojos. El calentamiento por convección requiere en general una duración de secado más larga que un calentamiento por inducción o por infrarrojos. Esta operación de secado se realiza ventajosamente mediante calentamiento del sustrato metálico o de la película húmeda de manera que lleve estos últimos preferentemente a una temperatura de por lo menos aproximadamente 35°C por una duración de por lo menos 2 segundos si se utiliza un calentamiento por convección y por una duración máxima de 10 segundos, preferentemente de 5 segundos, más preferentemente de 1 a 2 segundos, si se utiliza un calentamiento por inducción o por infrarrojos.

Ventajosamente, la operación de secado se lleva a cabo con el fin de obtener un espesor de película seca de revestimiento comprendido entre 0,05 y 0,80 μm , preferentemente entre 0,05 y 0,60 μm y de manera que se obtenga un peso de capa de película seca de revestimiento comprendido entre 0,1 g/m^2 y 1,3 g/m^2 , preferentemente entre 0,2 g/m^2 y 1,2 g/m^2 , y más preferentemente entre 0,2 a 0,5 g/m^2 .

Según un ejemplo particular del procedimiento objeto de la presente invención, las operaciones de depósito de la película húmeda y de secado se realizan entre las operaciones de revestimiento metálico a base de zinc o de aleación de zinc del sustrato de acero y de bobinado final.

La presente invención se refiere asimismo a las diversas utilidades de la composición de revestimiento objeto de la presente invención.

Según una característica de la presente invención, la composición de revestimiento se puede utilizar como capa de protección anticorrosión de chapas metálicas cuando se aplica sobre dichas chapas. Ventajosamente, dicha composición se puede utilizar como capa de protección anticorrosión de chapas metálicas destinadas a ser almacenadas temporalmente.

Cuando dicha composición de revestimiento se aplica sobre un sustrato metálico que se hace pasar por unos baños de desengrasado, como por ejemplo en el curso de una gama de pintura automóvil, la resistencia química de la capa de revestimiento obtenida depende de múltiples parámetros, de los cuales en particular:

- las condiciones de secado de dicho sustrato revestido de la película húmeda cuando tiene lugar el procedimiento de aplicación de la composición de revestimiento,
- la temperatura y la alcalinidad de los baños de desengrasado, o
- el tiempo de inmersión del sustrato en los baños de desengrasado.

Por ejemplo, cuando tienen lugar unos baños de desengrasado de una gama de pintura automóvil, una capa de película de revestimiento seco según la presente invención, cuando ha sido aplicada sobre un sustrato metálico y después secada a 240°C, resiste completamente dichos baños de desengrasado. En contrapartida, cuando ha sido secada a 145°C, dicha capa de película de revestimiento seco es parcialmente solubilizada por los baños de desengrasado y cuando ha sido secada a 50°C, es completamente solubilizada por los baños de desengrasado.

Ventajosamente, la composición de revestimiento se puede utilizar como capa de lubricación cuando contiene además un agente lubricante y que es aplicada sobre unas chapas metálicas con vistas a su conformado, en particular con vistas al plegado, al curvado y a la embutición de dichas chapas metálicas.

Según otra característica de la invención, la composición de revestimiento se puede utilizar como agente antihuellas digitales ("anti-fingerprint"). En la práctica, se ha podido observar que unas chapas metálicas recubiertas con la composición de revestimiento objeto de la presente invención pueden ser manipuladas tal cual, sin que unas trazas de dedos queden ulteriormente impresas sobre dichas chapas metálicas.

Según otra característica de la presente invención, la composición de revestimiento se puede aplicar sobre unas piezas de sustrato metálico destinadas a ser soldadas.

En el caso en que se aplican unas películas de revestimiento de pequeño espesor, dichos sustratos así revestidos conservan su propiedad de soldabilidad y las operaciones de soldadura se pueden realizar directamente.

- 5 En el caso en que la película de revestimiento es de espesor más importante, la composición de revestimiento puede necesitar la adición de pigmentos conductores tales como el fosforo de hierro, el silicato de amonio, el níquel, el tungsteno, el zinc (puro o aleado) y el carbono, así como sus mezclas.

10 Otras características y ventajas de la presente invención se pondrán más claramente de manifiesto a partir de los ejemplos siguientes. Estos ejemplos se dan a título indicativo y no limitativo.

Ejemplo comparativo 1: Composición de revestimiento a base de silicato de sodio (A)

15 En la composición de revestimiento (A) formulada a continuación, se utiliza:

- la solución de silicato de sodio (20N32[®], fabricada por Rhodia) que responde a la composición ponderal siguiente:
 - 20 - SiO₂ 28,6% en peso
 - Na₂O 8,9% en peso
 - Na₂CO₃ 0,1% en peso
 - Agua csp 100% en peso
- 25 • el agente de tensión: copolimero de polipropilenglicol y de polietilenglicol con 10% de polietilenglicol en la molécula (Pluronic PE3100[®] fabricado por BASF).

30 En un matraz de 5 litros, equipado con un dispersador Rayneri[®] del tipo 33/300 y de una turbina desfloculadora de diámetro 85 mm, se introducen 1463,6 g de agua desionizada, se añaden bajo agitación (velocidad 250 rpm) 4 g de Pluronic PM 3100[®], se deja mezclar 10 minutos a 350 rpm, se añaden bajo agitación (velocidad 250 rpm) 2.532,4 g de solución de silicato de sodio (20N32[®]) y se deja mezclar 30 minutos a 350 rpm.

| Composición de revestimiento (A) | % másico |
|----------------------------------|----------|
| Silicato de sodio | 23,7 |
| Agente de tensión | 0,1 |
| Agua | 76,2 |

Ejemplo comparativo 2: Composición de revestimiento lubricada a base de silicato de sodio (B)

35 En la composición de revestimiento (B) formulada a continuación, se utiliza:

- la solución de silicato de sodio 20N32[®] utilizada en el ejemplo 1 en la composición (A),
- 40 • una emulsión en agua al 45% en peso de materia seca de polímero acrílico Polysol M-19[®], fabricado por SHOWA Highpolymer Co,Ltd,
- una emulsión en agua al 45% en peso de materia seca de polietileno MICHEM[®] Emulsion 45745, fabricado por MICHELMAN,
- 45 • una dispersión en agua al 41% en peso de materia seca de politetrafluoroetileno MICHEM[®] Glide 5, fabricado por MICHELMAN.

50 En un bote de plástico de 0,8 litros equipado con un dispersador Rayneri[®] de tipo 33/300 y con una turbina desfloculadora de diámetro 55 mm, se introducen 385,3 g de agua desionizada, se añaden bajo agitación débil (velocidad 250 rpm) 14,9 g de Polysol M-19[®], se mezcla 5 minutos, se añaden bajo agitación débil (velocidad 250 rpm) 17,2 g de MICHEM[®] Emulsión 45745, se mezcla 5 minutos, se añaden bajo agitación débil (velocidad 250 rpm) 9,7 g de MICHEM[®] Glide 5, se mezcla 5 minutos, se añaden bajo agitación débil (velocidad 250 rpm), 172,9 g de solución de silicato de sodio (20N32[®]) y después se deja mezclar 30 minutos bajo agitación débil (velocidad 250 rpm).

55

| Composición de revestimiento lubricada (B) | % másico |
|--------------------------------------------|----------|
| Silicato de sodio | 10,8 |
| Politetrafluoroetileno (PTFE) | 0,7 |
| Polietileno (PE) | 1,3 |
| Polímero acrílico | 1,1 |
| Agua | 86,1 |

| Composición de la película seca de revestimiento lubricada (B) | % expresado en peso de materia seca |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Silicato de sodio | 78 |
| Polímero acrílico | 8 |
| PTFE y PE | 14 |

Ejemplo comparativo 3: Composición de revestimiento a base de silicato de potasio (C)

5 En la composición de revestimiento (C) formulada a continuación, se utiliza:

- la solución de silicato de potasio (K4/2[®], fabricada por CLARIANT) que responde a la composición ponderal siguiente:

| | | |
|----|--------------------|------------------|
| 10 | - SiO ₂ | 26,5% en peso |
| | - K ₂ O | 12,9% en peso |
| | - Agua | csp 100% en peso |

- el agente de tensión Pluronic PE3100[®] utilizado en el ejemplo 1 en la composición (A).

15 En un matraz de 5 litros equipado con un dispersador Rayneri de tipo 33/300 y con una turbina desfloculadora de diámetro 85 mm, se introducen 1.535,2 g de agua desionizada, se añaden bajo agitación (velocidad 250 rpm) 4 g de Pluronic PE3100[®], se deja mezclar 10 minutos a 350 rpm, se añaden bajo agitación (velocidad 250 rpm) los 2.460,8 g de solución de silicato de potasio K4/2[®] y después de deja mezclar 30 minutos a 350 rpm.

| Composición de revestimiento (C) | % másico |
|----------------------------------|----------|
| Silicato de potasio | 24,2 |
| Agente de tensión | 0,1 |
| Agua | 75,7 |

Ejemplo comparativo 4: Composición de revestimiento a base de silicato de litio (D)

25 En la composición de revestimiento (D) formulada a continuación, se utilizan:

- la solución de silicato de litio (KLEBOFON 3[®], fabricada por CLARIANT) que responde a la composición ponderal siguiente:

| | | |
|----|---------------------|------------------|
| 30 | - SiO ₂ | 21% en peso |
| | - Li ₂ O | 2,9% en peso |
| | - Agua | csp 100% en peso |

35 En un matraz de 5 litros equipado con un dispersador Rayneri del tipo 33/300 y con una turbina desfloculadora de diámetro 85 mm, se introducen 596 g de agua desionizada, se añaden bajo agitación (velocidad 250 rpm) 4 g de Pluronic PE 3100[®], se deja mezclar 10 minutos a 350 rpm, se añaden bajo agitación (velocidad 250 rpm) los 3.400 g de solución de silicato de litio KLEBOFON 3[®].

| Composición de revestimiento (D) | % másico |
|----------------------------------|----------|
| Silicato de litio | 20,3 |
| Agente de tensión | 0,1 |
| Agua | 79,6 |

Ejemplo comparativo 5: Energía de superficie de la composición de revestimiento en función del agente de tensión

40 Estos ensayos de determinación de energía de superficie se han realizado según las normas DIN53914 o ASTM D971 (ensayo según Du Noüy).

45 Los ensayos de medición de energía de superficie cuyos resultados están agrupados en la tabla siguiente se han realizado a partir de la solución de silicato de sodio (20N32[®]) utilizada en el ejemplo 1, a la que se han añadido diferentes agentes de tensión.

| | Agente de tensión | % másico | Tensión de superficie (dinas/cm) |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------|
| Solución (20N32 [®]) | - | 0 | 42-45 |
| Solución (20N32 [®]) + | Copolímero de polipropilenglicol y de polietilenglicol no iónico | | 36-38 |

| | Agente de tensión | % másico | Tensión de superficie (dinas/cm) |
|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------|
| Agente de tensión | (Pluronic PE 3100 [®] , fabricado por BASF) | 0,1-0,5 | |
| Solución (20N32 [®]) + Agente de tensión | Poliéter modificado silicona (BYK 348 [®] fabricado por BYK) | 0,1-0,5 | 22-23 |
| Solución (20N32 [®]) + Agente de tensión | Glicol acetilénico no iónico (Dynol 604AIR [®] fabricado por PRODUCTS) | 0,1 | 27-28 |
| Solución (20n32 [®]) + Agente de tensión | Mezcla aniónica y no iónica (Dapro W95HS [®] comercializado por ELEMENTIS) | 0,1 | 27-29 |
| Solución (20N32 [®]) + Agente de tensión | Amonio cuaternario (Cycloquart [®] fabricado por CLARIANT) | 0,4 | 36-38 |
| Solución (20N32 [®]) + Agente de tensión | Alcohol polietoxilado modificado no iónico (Triton DF16 [®] fabricado por UNION CARBIDE) | 0,1 | 32-33 |

Ejemplo comparativo 6. Ensayos de lubricación y de corrosión

6-1) Ensayos de lubricación

5 Estos ensayos se han realizado sobre unas muestras de sustrato metálico revestidas de una composición según la presente invención que responde a la composición siguiente (% expresados en peso de materia seca con respecto a la película seca de revestimiento obtenida):

- 10 - 78% de silicato de sodio (a partir de la solución de silicato de sodio 20N32[®] del ejemplo 1),
- 8% de polímero acrílico (emulsión en agua al 45% en peso de materia seca de polímero acrílico Polysol M-19[®], fabricado por SHOWA Highpolymer Co.Ltd),
- 15 - 14% de agente lubricante, del cual se hace variar la naturaleza y la composición como se ha descrito en la tabla siguiente.

El ensayo consiste en someter la muestra de sustrato metálico a un rozamiento sobre una longitud de aproximadamente 50 mm (véase la figura 1).

20 Las muestras son de un formado de 50 mm x 200 mm y son tratadas por las 2 caras.

Se impone una fuerza lateral (F_L) a la muestra y ésta es sometida a una tracción a velocidad constante de 20 mm/min. La fuerza de tracción F_T se mide después de una distancia de rozamiento de 50 mm.

25 El valor de coeficiente de rozamiento está expresado por la relación:

$$\text{Coeficiente de rozamiento } \mu = \frac{\text{fuerza de tracción}}{2 \times \text{fuerza lateral}} = \frac{F_T}{2F_L}$$

30 Este ensayo permite determinar la calidad de lubricación de las películas de revestimientos ensayados. Cuanto más bajo es el valor de μ , mejor es la lubricación.

La temperatura de medición es de 21 ± 2°C.

35 Los pesos de capa de película seca de revestimiento depositada sobre las muestras de sustrato metálico están comprendidos entre 1 y 1,2 g/m².

Las mediciones representadas en la tabla siguiente han sido obtenidas para una fuerza lateral F_L de 500 daN.

40 La muestra de referencia es una chapa electrocincada (7,5 μm sobre cada cara) sobre la cual se ha aplicado una capa de aceite ANTICORRIT 4107 S[®] (fabricante FUCHS) a una altura de 2,5 g/m² sobre cada una de las caras. Este aceite se utiliza ampliamente en la industria automóvil como lubricante de chapas destinadas a la embutición.

| Composición de la película seca de revestimiento | Composición del agente lubricante contenido en la composición de la película seca de revestimiento (porcentajes expresados en peso de materia seca) | μ |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| (B1) | 75% PTFE 25% PEG | 0,18 |
| (B2) | 50% PTFE 50% PEG | 0,176 |

| Composición de la película seca de revestimiento | Composición del agente lubricante contenido en la composición de la película seca de revestimiento (porcentajes expresados en peso de materia seca) | μ |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| (B3) | 25% PTFE 25% PEG 50%PE | 0,177 |
| (B4) | 17% PTFE 50% PEG 33% PE | 0,169 |
| (B5) | 34% PTFE 66% PE | 0,178 |
| (B6) | 100% PEG | 0,203 |
| Muestra de referencia | | 0,425 |

PTFE = politetrafluoroetileno
PEG = polietilenglicol
PE= polietileno

5 Los coeficientes de rozamiento de las muestras revestidas con la película seca de composición según la presente invención (B1) a (B6) son inferiores al coeficiente de rozamiento de la muestra de referencia. Esto indica que la lubricación de las muestras revestidas con una película seca de composición según la presente invención (B1) a (B6) es mejor que la de la muestra de referencia.

10 **6-2) Ensayos de corrosión**

6-2-1) Ensayos de corrosión acelerada

| | Muestra de acero galvanizado en caliente (10 μ m) de referencia | Muestra de acero galvanizado en caliente (10 μ m) revestido con una película seca de revestimiento según la composición (A) con un peso de capa igual a: | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|
| | | 0,3 g/m ² | 0,6 g/m ² | 0,9 g/m ² | 1,2g/m ² |
| Ensayo de humidotermia (duración 15 ciclos) realizado según la norma DIN 50017 | Óxido blanco sobre 100% de la superficie (después de 5 ciclos solamente) | Modificación del aspecto: óxido blanco sobre 70% de la superficie | Sin modificación de aspecto | Sin modificación de aspecto | Sin modificación de aspecto |
| Ensayo de niebla salina (duración 48 horas) realizado según la norma ISO 9227 | Óxido blanco sobre 100% de la superficie (después de 24 horas solamente) | Óxido blanco sobre 60% de la superficie | Óxido blanco sobre 20% de la superficie | Óxido blanco sobre menos de 5% de la superficie | Sin modificación de aspecto |

15 6-2-2) Ensayos de corrosión natural

Estos ensayos han consistido en exponer unas muestras galvanizadas a la intemperie natural en un entorno exterior industrial.

| | Muestra de acero galvanizado en caliente (10 μ m) de referencia | Muestra de acero galvanizado en caliente (10 μ m) revestido con una película seca de revestimiento según la composición (A) con un peso de capa comprendido entre 0,6 y 0,9 g/m ² |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Duración de exposición exterior: 6 meses | Modificación del aspecto: óxido blanco sobre 100% de la superficie | Sin modificación de aspecto |
| Duración de exposición exterior:9 meses | Modificación del aspecto: óxido blanco amplificado sobre 100% de la superficie | Modificación de aspecto débil (ligero empañado) |

Ejemplo 7: Resultados de una formulación que comprende un silano

| Composición del revestimiento (E) | % máscico |
|-----------------------------------------------|-----------|
| Silicato de sodio 20N32 [®] | 29,7 |
| Silano = gamma glicidoxipropiltrimetoxisilano | 3,73 |
| Pluronic PE 3100 [®] | 0,07 |
| Agua | 66,5 |

Ensayo de corrosión (DIN 50017 KTW):

5

| Ensayo: DIN 50017KTW (20 ciclos) | Sustrato de acero galvanizado en caliente (10 µm) revestido con una película seca de revestimiento según la composición (A) o (E) con un peso de capa de: | | |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| | 0,2 g/m ² | 0,5 g/m ² | 0,65 g/m ² |
| Formulación (A) | Modificación del aspecto óxido blanco sobre 90% de la superficie | Modificación del aspecto: óxido blanco sobre 50% de la superficie | Muy ligera modificación del aspecto óxido blanco sobre 15% de la superficie |
| Formulación (E) | Muy ligera modificación del aspecto: óxido blanco sobre 20% de la superficie | Sin modificación del aspecto | Sin modificación del aspecto |

Estos resultados demuestran que la composición que comprende el silano es más eficaz contra la corrosión que la composición sin silano. La introducción de silano permite por tanto disminuir los pesos de capa manteniendo al mismo tiempo las mismas propiedades anticorrosión.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento de sustrato metálico que presenta una superficie exterior libre constituida por una capa de zinc o de aleación a base de zinc, caracterizada porque comprende (% en peso):
- silicato(s) de litio introducidos en forma de solución acuosa 3%-35%
 - agente de tensión 0,01%-1%
 - un silano, en una proporción que permite alcanzar hasta 50% en peso de la película seca de revestimiento,
 - agua csp 100%
- presentando dicha composición un pH comprendido entre 11 y 13, ventajosamente entre 11 y 12.
2. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende (% en peso):
- 5 a 30% en peso, preferentemente 5 a 20%, más preferentemente 8 a 15% en peso, de silicato(s) de litio, y/o
 - aproximadamente 0,1% en peso de un agente de tensión.
3. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el silicato de litio se utiliza en la composición en forma de una solución acuosa de silicato de litio de composición ponderal siguiente:
- SiO₂ 15%-40%
 - Li₂O 1%-10%
 - Agua csp 100%
4. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el agente de tensión se selecciona de entre un copolímero de polipropilenglicol y de polietilenglicol, una resina a base de silicona, un glicol acetilénico, una mezcla aniónica y no iónica, un amonio cuaternario, un alcohol polietoxilado modificado o una de sus mezclas compatibles.
5. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque comprende además un polímero cuya función es rebajar la temperatura de transición vítrea de la película seca de revestimiento, en particular un polímero o copolímero acrílico, un poliuretano, un alquido, un éster de epoxi, o una de sus mezclas compatibles; estando ventajosamente dicho polímero añadido a dicha composición en forma de una dispersión o de una emulsión en agua o de una solución acuosa.
6. Composición de revestimiento según la reivindicación 5, caracterizada porque dicho polímero es añadido a dicha composición en una proporción que permite alcanzar hasta 60% en peso de la película seca de revestimiento.
7. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque comprende además un aditivo que permite disminuir la alcalinidad libre de superficie de la película seca de revestimiento, en particular una sal de cerio, una sal de lantano, una sal de molibdeno, el ácido molibdico, el ácido paratoluensulfónico o un poliol, así como sus mezclas, en una proporción que permite alcanzar hasta 25% en peso de la película seca de revestimiento.
8. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque comprende además un aditivo que permite aumentar las propiedades anticorrosión de la película seca de revestimiento, en particular un titanato o un circonato, así como sus mezclas, en una proporción que permite alcanzar hasta 25% en peso de la película seca de revestimiento.
9. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque contiene además un agente lubricante, en particular el politetrafluoroetileno, el polietileno, el polietilenglicol, la cera de Carnauba, o la parafina así como sus mezclas; siendo dicho el agente lubricante añadido a dicha composición de revestimiento en una proporción que permite alcanzar hasta 15% en peso de la película seca de revestimiento, preferentemente entre 1,5 y 15% en peso de la película seca de revestimiento, más preferentemente entre 3 y 15% en peso de la película seca de revestimiento, y aún más preferentemente entre 5 y 15% en peso de la película seca de revestimiento.
10. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque comprende además un agente antiespuma.

11. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque presenta un valor de tensión superficial comprendido entre 20 mN.m^{-1} y 50 mN.m^{-1} , preferentemente entre 22 mN.m^{-1} y 45 mN.m^{-1} , y más preferentemente entre 22 mN.m^{-1} y 40 mN.m^{-1} .
- 5 12. Sustrato metálico revestido con la ayuda de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Procedimiento de aplicación sobre sustrato metálico que presenta una superficie exterior libre constituida por una capa metálica a base de zinc o de aleación a base de zinc, de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque comprende una operación que consiste en depositar una película húmeda de dicha composición, de pequeño espesor apropiado, seguida de una operación de secado del sustrato metálico así revestido, que da origen a una película seca de revestimiento de dicho sustrato.
- 10 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la película de la composición de revestimiento se deposita en forma de una película húmeda de espesor comprendido entre $0,3 \mu\text{m}$ y $39 \mu\text{m}$, preferentemente comprendido entre $0,3$ y $30 \mu\text{m}$.
- 15 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 y 14, caracterizado porque la película de la composición de revestimiento se deposita en forma de una película húmeda aplicada a razón de $0,6 \text{ g/m}^2$ a 40 g/m^2 , preferentemente de $0,6$ a 24 g/m^2 .
- 20 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque la operación de depósito de la película húmeda se efectúa
- 25 - por pulverización; o
- por aspersión seguida de una operación de escurrido de la película húmeda depositada con el fin de permitir el control de su espesor, siendo la operación de escurrido realizada con la ayuda de un juego de rodillos escurridores; o
- 30 - por inmersión seguida de una operación de escurrido con el fin de controlar el espesor de la película húmeda depositada, siendo la operación de escurrido realizada con la ayuda de un juego de rodillos escurridores; o
- por medio de un sistema de recubrimiento compuesto por lo menos por un rodillo.
- 35 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque la operación de secado se realiza por calentamiento del sustrato metálico o de la película húmeda de manera que lleve estos últimos a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 240°C , ventajosamente la operación de secado se realiza por calentamiento del sustrato metálico o de la película húmeda de manera que lleve estos últimos preferentemente a una temperatura de por lo menos aproximadamente 35°C por una duración de por lo menos 2 segundos si se utiliza un calentamiento por convección y por una duración máxima de 10 segundos, preferentemente de 5 segundos, más preferentemente de 1 a 2 segundos, si se utiliza un calentamiento por inducción o por infrarrojos.
- 40 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado porque se lleva a cabo la operación de secado con el fin de obtener un espesor final de película seca de revestimiento comprendido entre $0,05 \mu\text{m}$ y $0,80 \mu\text{m}$, preferentemente entre $0,05$ y $0,60 \mu\text{m}$.
- 45 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, caracterizado porque se lleva a cabo la operación de secado de manera que se obtenga un peso de capa de película seca de revestimiento comprendido entre $0,1 \text{ g/m}^2$ y $1,3 \text{ g/m}^2$, preferentemente entre $0,2 \text{ g/m}^2$ y $1,2 \text{ g/m}^2$, más preferentemente entre $0,2$ y $0,5 \text{ g/m}^2$.
- 50 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, caracterizado porque las operaciones de depósito de la película húmeda y de secado se realizan entre las operaciones de revestimiento metálico de zinc o de aleación a base de zinc de dicho sustrato metálico y de bobinado final.
- 55 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20, caracterizado porque la película seca de revestimiento comprende por lo menos 40% en peso de materia seca de silicato(s) de litio, preferentemente entre 60% y 99,9% en peso con respecto al peso total de la película seca de revestimiento.
- 60 22. Utilización de una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11:
- para la protección anticorrosión de chapas metálicas;
- como agente antihuellas digitales, cuando se aplica sobre unas chapas metálicas;
- 65 - para el revestimiento de piezas de sustrato metálico destinadas a ser soldadas, que permite ventajosamente una soldadura directa de dichas piezas de sustrato metálico una vez revestidas con dicha composición de

revestimiento

23. Utilización de una composición de revestimiento según la reivindicación 9 como capa de lubricación cuando se aplica sobre unas chapas metálicas con vistas a su conformado, en particular con vistas al plegado, al curvado y a la embutición de dichas chapas metálicas.
- 5

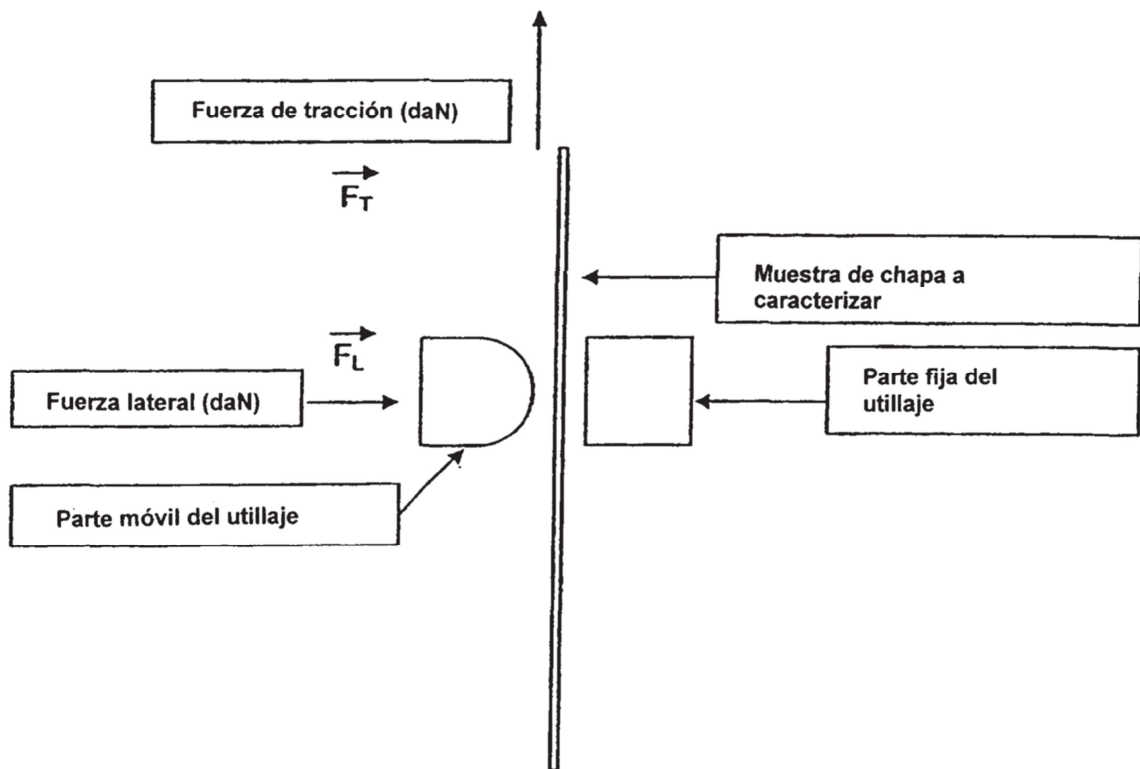


FIGURA 1