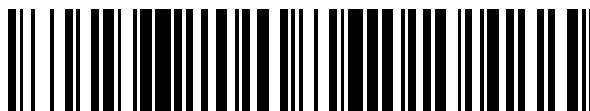


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 359**

51 Int. Cl.:

C23C 2/26 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

C09D 183/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2012** **E 12735468 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2015** **EP 2732063**

54 Título: **Método para proporcionar un recubrimiento multifuncional sobre un sustrato metálico**

30 Prioridad:

13.07.2011 EP 11005710

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

11.02.2016

73 Titular/es:

TATA STEEL UK LTD (100.0%)
30 Millbank
London SW1P 4WY, GB

72 Inventor/es:

BRADFORD, HELEN;
HOLLIMAN, PETER y
JOHN, VERNON

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 559 359 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

Método para proporcionar un recubrimiento multifuncional sobre un sustrato metálico

5 La presente invención se refiere a un método para proporcionar un recubrimiento multifuncional sobre un sustrato metálico.

10 Es generalmente conocido en la técnica aplicar un tratamiento de superficie, por ejemplo, una pasivación de superficie al aceite o química tal como cromato o fosfato a un sustrato metálico, por ejemplo, acero, zinc, y acero revestido con aleación de zinc, hojalata, acero galvanizado por inmersión en caliente para conferir protección contra la corrosión del metal respectivo o de la aleación durante el almacenamiento y el transporte. Tal tratamiento de superficie puede afectar además a procesos derivados tal como la conformación y la pintura. La fricción de la superficie metálica así tratada puede promover o detraer cualquier proceso de deformación mecánica, tal como flexión simple, formador de rollos, estampación y estiramiento intenso. En cuanto a la pintura, la superficie puede o no ser directamente pintable.

15 Los sustratos metálicos que han sido pasivados superficialmente, generalmente requieren el uso de lubricantes, típicamente una emulsión de aceite en agua que comprende un hidrocarburo en agua, para proporcionar un bajo coeficiente de fricción para efectuar operaciones de conformación tridimensional (3D), tales como formación de rollos o estiramiento intenso. Después de tal etapa de conformación 3D frecuentemente el lubricante puede necesitar ser eliminado mediante desengrasado en la preparación para la posterior etapa de acabado tal como pretratamiento de pintura del producto y la pintura final de este. El uso de lubricantes a base de aceite y los fluidos desengrasantes correspondientes resulta en desechos que tienen un grave impacto en el medio ambiente.

20 Los recubrimientos orgánicos delgados (TOC) que tienen espesores que varían típicamente de 1-5 micrómetros se conocen en la técnica para la aplicación en acero galvanizado por inmersión en caliente para ofrecer protección contra la corrosión y colorear el metal subyacente. Una desventaja de estos TOC es que frecuentemente son hasta 10 veces más caros que los sistemas tradicionales de pasivación disponibles en el mercado. Además, en operaciones de conformación pueden no obstante requerirse lubricantes a base de aceite.

25 EP 1 634 932 A1 describe un método para proporcionar un recubrimiento a un sustrato metálico, que comprende al menos las diferentes etapas de aplicar una primera capa en la superficie del sustrato metálico, y después aplicar una segunda capa que puede contener lubricantes sólidos y pigmentos, en donde la primera capa contiene fosfatos hidrosolubles.

30 Un objetivo de la invención es proporcionar un método de recubrimiento de un sustrato metálico, que no muestra los inconvenientes anteriores, o que muestra estos a un menor grado.

35 Otro objetivo es proporcionar un método de recubrimiento de un sustrato metálico, particularmente una superficie pasivada de este, lo que permite reducir el impacto sobre el medio ambiente durante etapas de procesamiento adicionales.

40 Un objetivo adicional es proporcionar un método de modificar un sustrato metálico para ofrecer una mejor resistencia a la corrosión, color, lubricidad inherente y propiedades de capacidad de pintado directo.

45 Aún otro objetivo es proporcionar un método de producir un producto tridimensional a partir de un sustrato metálico plano, por ejemplo, mediante una o más etapas de deformación en 3D, que no necesita un lubricante adicional.

50 Uno o más de los objetivos anteriores se satisfacen por la presente invención, que de acuerdo con un primer aspecto define un método para proporcionar un recubrimiento a una superficie pasivada de un sustrato metálico, que comprende al menos las etapas posteriores de aplicar una capa lubricante a la superficie pasivada del sustrato metálico y aplicar una capa de tintura a la capa lubricante como se describe en la reivindicación 1.

55 De acuerdo con la invención, una superficie pasivada de un sustrato metálico se somete a un proceso de recubrimiento multietapas para lograr un sustrato metálico multifuncional recubierto que tiene propiedades útiles para procesamiento adicional además de la resistencia a la corrosión derivada de la superficie pasivada. En una primera etapa un compuesto lubricante se une permanentemente, químicamente, preferentemente covalentemente a la superficie pasivada, lo que proporciona de ese modo una propiedad de lubricación inherente al sustrato metálico lo que obvia la necesidad de cualquier lubricante fluido adicional, particularmente uno orgánico, en una operación de conformación adicional. Si es necesario, puede usarse agua como un refrigerante para el equipo usado. Puede lograrse así, la reducción de la generación de residuos químicos, particularmente composiciones lubricantes y desengrasantes orgánicas, en etapas de procesamiento adicionales.

60 Con lubricantes convencionales a base de emulsión el agua está presente como un dispersante para los componentes orgánicos, pero además actúa como un refrigerante. Cuando se aplica agua sobre el sustrato metálico recubierto de la invención, la capa lubricante, que tiene preferentemente propiedades hidrófobas, repele las moléculas de agua de tal manera que una capa de tampón acuoso se forma entre las dos superficies metálicas. Aunque no es estrictamente

necesario, los inventores encontraron que proporcionar agua sobre la capa lubricante aumenta aún más las propiedades lubricantes de la capa lubricante.

5 La capa de tintura se aplica a la capa lubricante. Se ha descubierto inesperadamente que la adición de tinturas al sistema de recubrimiento puede mejorar adicionalmente la lubricidad y resistencia a la corrosión, así como también proporcionar color a la superficie, al menos temporalmente. Adicionalmente de los beneficios estéticos de un sustrato metálico coloreado, la tintura ofrece una herramienta para el control de calidad mediante la identificación de donde ha tenido lugar el tratamiento superficial lubricante. La tintura, preferentemente una tintura iónica, se presume que se une covalentemente a los sitios de la superficie pasivada no ocupada por el compuesto lubricante, así como también posiblemente, al compuesto lubricante en sí.

El tratamiento de superficie de acuerdo con la invención ofrece un recubrimiento multifuncional, las funciones que comprenden al menos dos de protección contra la corrosión, lubricidad inherente, color y capacidad de pintado directo.

15 En el contexto de esta descripción "lubricidad inherente" significa que no se necesitan lubricantes a base de aceite adicionales. El agua puede requerirse como un refrigerante para el enfriamiento de la(s) herramienta(s) que se usan, particularmente, en las operaciones de conformación. "Capacidad de pintado directo" significa que el producto puede pintarse directamente sin la necesidad de una preparación adicional de la superficie o pretratamiento.

20 De manera favorable, las capas lubricantes y/o teñidas se aplican a nivel monomolecular.

El compuesto lubricante tiene una naturaleza hidrófoba lo que ofrece una buena propiedad lubricante entre el sustrato metálico tratado de acuerdo con la invención y una herramienta de conformación sin necesidad de un lubricante fluido a base de aceite adicional.

25 El sustrato metálico al cual se aplica el presente método tiene una superficie pasivada. En vista de consideraciones ambientales se prefieren los sistemas de pasivación libres de cromo, particularmente para los productos de acero galvanizado por inmersión en caliente.

30 La capa de pasivación sin cromo (VI) del sustrato metálico puede obtenerse mediante la aplicación de un fosfato metálico, de un silicato metálico, titanato metálico, circonato metálico u otro óxido metálico de tipo capa, así como también capas de pasivación a base de Cr³⁺. La oxidación de la superficie del sustrato metálico también es posible. El peso del recubrimiento de tal capa de pasivación típicamente varía de decenas de miligramos hasta aproximadamente 1 gramo por metro cuadrado. De manera favorable la capa de pasivación es rica en óxido/hidróxido en la superficie para la unión del lubricante y/o la tintura en el tratamiento de la superficie de acuerdo con la invención.

35 El compuesto lubricante comprende generalmente un grupo de enlace capaz de formar una unión covalente típicamente a una superficie de óxido metálico. Opcionalmente dicha superficie puede haber sido hidroxilada. Los grupos de enlace adecuados incluyen silanos, ácidos carboxílicos, sulfatos, fosfatos. Una cadena de hidrocarburo, preferentemente uno saturado como alquilo, se une directamente al grupo de enlace. Los grupos alquilo de cadena relativamente larga son más preferidos. La cadena de hidrocarburo puede sustituirse, particularmente halogenarse. Se prefiere, sustituir uno o más átomos de hidrógeno por átomos de flúor para obtener un derivado mono o polifluorado. Otro sustituyente adecuado puede seleccionarse de sustituyentes aniónicos como ácidos carboxílicos, sulfatos, fosfatos para controlar la tensión superficial de la capa superficial resultante. Por ejemplo, unir covalentemente un ácido carboxílico inferior polifluorado a una capa de pasivación rica en óxido/hidróxido puede implicar una reacción de condensación que implica la pérdida de agua y la formación de un enlace éster. Los silanos pueden reaccionar a través de una reacción sólido gel para formar un enlace éter de sililo.

40 En una modalidad preferida, la cadena de hidrocarburo saturada contiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 18 átomos de carbono.

45 El lubricante, ventajosamente soluble en agua, se selecciona preferentemente del grupo que comprende ácido pentafluoropropiónico, cloroetildimetilsilano, etildimetilclorosilano, octadecildimetilclorosilano, ácido pentadecafluorooctanoico y ácido esteárico. De este grupo el ácido pentadecafluorooctanoico se prefiere particularmente en vista de su hidrofobicidad y solubilidad en agua.

50 Una indicación de la propiedad de lubricación inherente es la hidrofobicidad, ilustrada por el ángulo de contacto entre una gotita de agua y la superficie tratada. Cuanto mayor sea el ángulo de contacto, menos agua se extiende, mejor es la propiedad autolubricante.

60 La tintura es preferentemente un tinte iónico adecuado para la unión covalente a sitios no ocupados de la superficie pasivada y para el compuesto lubricante. Los ejemplos preferidos de tinturas aniónicas útiles comprenden rodamina y sal tetrasódica del ácido tetrasulfónico-ftalocianina de cobre (II).

65 De manera favorable, el método de recubrimiento se lleva a cabo en forma continua sobre una tira de metal en movimiento, tal como una tira de acero galvanizado por inmersión en caliente.

Un segundo aspecto de la invención se refiere a un producto metálico que tiene un recubrimiento multifuncional, producto que comprende un cuerpo metálico, una capa de pasivación inferior, una capa lubricante y una capa de tinte exterior. El producto metálico de acuerdo con la invención tiene una capa lubricante que se une permanentemente a la capa de pasivación. La capa lubricante se recubre con la capa de tintura. Las preferencias explicadas anteriormente con respecto al método de acuerdo con la invención son igualmente aplicables al producto de acuerdo con la invención.

La invención se refiere además a un método para producir un producto tridimensional a partir de un sustrato metálico plano que tiene una superficie pasivada, el método comprende al menos las etapas posteriores de aplicar una capa lubricante a la superficie pasivada del sustrato metálico, aplicar una capa de tintura a la capa lubricante y deformar en 3D el sustrato metálico teñido y lubricado. El producto metálico así producido puede pintarse directamente en una etapa posterior. Una vez más las preferencias explicadas anteriormente son igualmente aplicables a este tercer aspecto de la presente invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

La Figura 1 muestra un sustrato metálico (1) provisto de una capa pasivante (2) y un compuesto lubricante (3) termoadherido a la capa pasivante. La Figura 1 además muestra cómo las cadenas de hidrocarburo de los compuestos lubricantes repelen las moléculas de agua (4) para formar una capa orgánica combinada y la capa de tampón acuoso entre las dos superficies metálicas.

La Figura 2 muestra un sustrato metálico (1) provisto de un lubricante de acuerdo con la técnica anterior (emulsión de aceite en agua). Una capa delgada de micelas de aceite (5) se forma en la superficie que actúa como un tampón entre los dos sustratos metálicos.

Ejemplo 1

Las muestras de una tira de acero galvanizado por inmersión en caliente se sumergieron en una solución de isopropóxido de titanio en isopropanol, con lo que se obtiene de este modo una capa de pasivación de titanato. Se usaron tres concentraciones diferentes de isopropóxido 0.001 M, 0.01 M y 0.1 M. Después, tres compuestos de lubricidad ácido pentafluoropropionico, cloretildimetil silano y dimetilclorosilano de etilo se depositaron sobre los sustratos. Para determinar si las muestras se habían tratado con éxito se aplicaron soluciones de tintura (100 mg/L). Se usaron dos tinturas, rodamina y sal tetrasódica del ácido tetrasulfónico-ftalocianina de cobre (II), que tienen un color rosa y azul, respectivamente. Donde no había sido depositado titanio, la superficie metálica conservaba su apariencia metálica estándar, mientras que las superficies donde titanio y el lubricante estaban presentes, tenían un color rosado o azul en dependencia de la tintura.

Ejemplo 2

Se realizaron estudios de corrosión con muestras de acero galvanizado por inmersión en caliente recubiertos de forma diferente. Todas las muestras tenían en común que se habían tratado con isopropóxido de titanio 0.01 M en isopropanol mediante recubrimiento por inmersión para formar una capa superficial pasivada de titanato.

Experimento 1

Una primera muestra A recibió sólo este tratamiento pasivante. Una segunda muestra B se recubrió adicionalmente con un lubricante de cloretildimetil silano. Otra muestra C recibió el lubricante seguido de tintura de rodamina.

Las muestras así preparadas se expusieron a una solución de cloruro de sodio al 5 % durante 72 horas.

Se observó que en la muestra A estaba presente un óxido blanco, pero menos en la muestra B mientras que la muestra C mostró la menor cantidad del óxido blanco. La presencia de lubricante y tintura han reducido de forma creciente la ocurrencia de óxido blanco. Sin embargo, se perdió el color rosa de la rodamina.

Experimento 2

El Experimento 1 se repitió, pero mediante el uso de ácido pentadecafluorooctanoico como un lubricante. Se logró un resultado similar con el lubricante y la tintura que ofrecen protección contra la corrosión en aumento.

Experimento 3

El Experimento 1 se repitió, pero con el uso de la sal tetrasódica del ácido tetrasulfónico-ftalocianina de cobre (II) como tintura azul. Se obtuvieron resultados similares como en los Experimentos 1 y 2.

Ejemplo 3

Se realizaron pruebas de fricción lineal (LFT) con muestras de acero galvanizado por inmersión en caliente recubiertas de manera diferente en línea con el "prueba de frotación múltiple" Renault D31-1738 y se acredita a la norma ISO 17025. Para evaluar la lubricidad las muestras recubiertas se jalaron a una velocidad de 0.33 mm/s entre una herramienta plana y una herramienta cilíndrica pegadas con una fuerza de 5 kN. El material de la herramienta usado fue DIN 1.3343 y la rugosidad superficial (Ra) de cada herramienta fue 0.4 µm. Antes de cada prueba las herramientas se limpiaron con un tejido empapado en acetona o alcohol. Las tiras recubiertas se estiraron a través de las herramientas diez veces a lo largo de una distancia de prueba de 55 mm; después de cada golpe las herramientas se liberaron y las tiras volvieron a la posición de partida original en la preparación para el siguiente golpe.

Experimento 4

Una primera muestra (A) se recubrió con una capa de pasivación de titanato. Una segunda muestra (B), además, comprendía un compuesto de lubricidad del ácido pentafluoropropionico y una tercera muestra (C) comprendía un compuesto de lubricidad de octadecildimetilchlorosilano. Cada muestra se probó en seco, con agua desionizada y en presencia de cuatro lubricantes comerciales (DA Stuart Drawsol 1050E 12 % (L1), Castrol Cooledge B1 8 % (L2), Gulf Vanishing Oil CN 100 % (L3) y Rocol 8 % (L4). Los resultados LFT se muestran en la Tabla 1.

La Tabla 1 muestra que el coeficiente de fricción observado en la superficie de titanio seca fue 0.562 y que este valor puede reducirse mediante el suministro de una emulsión comercial a base de lubricante sobre la superficie de titanato. La presencia de agua además reduce el coeficiente de fricción (0.275) en comparación con la muestra seca.

El coeficiente de fricción observado para la muestra B que comprende ácido pentafluoropropiónico fue 0.538 cuando se probó en seco. La presencia de un lubricante comercial reduce el coeficiente de fricción entre 0.132 y 0.168, mientras que la presencia de agua reduce el coeficiente de fricción a un nivel ligeramente más bajo (0.249) que el de la muestra recubierta con titanato (0.275).

Como se muestra en la Tabla 1, el coeficiente de fricción observado para la muestra C (seca) fue 0.101. Cuando la muestra se probó en presencia de lubricantes comerciales los valores CoF observados fueron todos más altos que los valores obtenidos para la muestra seca (C). Cuando se probó en presencia de agua, el coeficiente de fricción observado para la muestra C fue 0.089. Este valor es mucho menor que los valores obtenidos para la muestra seca y las muestras probadas en presencia de los lubricantes comerciales.

Se realizaron además experimentos de ángulo de contacto sobre las superficies de las muestras A, B y C (ASTM D7334 - 08) para evaluar su humectabilidad. Los ángulos de contacto medidos para las muestras A, B y C fueron 109.7 °, 112.8 ° y 124.8 °, respectivamente, lo que sugiere un aumento de la hidrofobicidad de la superficie (A<B<C). La reducción en los valores de coeficiente de fricción obtenidos para las muestras A, B y C por lo tanto, se han atribuido, al menos en parte, a la creciente hidrofobicidad de la superficie. Sin embargo, la longitud de la cadena colgante de alquilo del compuesto lubricante y el ángulo que este forma con la superficie del sustrato puede además tener un efecto en las propiedades de lubricación.

Lubricante	Muestra		
	A	B	C
seco	0.562	0.538	0.101
L1	0.135	0.139	0.111
L2	0.135	0.132	0.110
L3	0.168	0.168	0.170
L4	0.137	0.142	0.125
Agua	0.275	0.249	0.089

Tabla 1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para proporcionar un recubrimiento a un sustrato metálico, que comprende al menos las etapas posteriores de aplicar una capa pasivante a la superficie del sustrato metálico, aplicar una capa lubricante a la capa pasivante del sustrato metálico y aplicar una capa de tintura a la capa lubricante, en donde la etapa de pasivado comprende aplicar una capa de óxido metálico no basado en cromo (VI), una capa de fosfato metálico, una capa de silicato metálico o capa de titanato metálico sobre la superficie del sustrato metálico y la etapa de lubricación comprende unir químicamente un compuesto lubricante a la capa pasivante, el compuesto lubricante que tiene naturaleza hidrofóbica.
- 10 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el sustrato metálico es una tira de acero galvanizado por inmersión en caliente.
- 15 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la etapa de pasivado comprende aplicar una capa pasivante libre de cromato.
- 20 4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa pasivante es rica en óxido/hidróxido.
- 25 5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la unión química comprende la unión covalente.
6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto lubricante se aplica a un nivel molecular.
7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto lubricante comprende un grupo de enlace, cuyo grupo de enlace comprende un silano, un ácido carboxílico, un sulfato o un fosfato.
- 30 8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto lubricante comprende una cadena de hidrocarburo o una cadena de hidrocarburo sustituida.
- 35 9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la cadena de hidrocarburo o la cadena de hidrocarburo sustituida es una cadena de hidrocarburo saturada que contiene de 2 a 20 átomos de carbono.
10. Método de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en donde la cadena de hidrocarburo sustituida comprende un sustituyente de halógeno y/o aniónico.
- 40 11. Método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el halógeno se selecciona del grupo que consiste en flúor o cloro y/o el sustituyente aniónico comprende un ácido carboxílico, un sulfato o un fosfato.
- 45 12. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto lubricante se selecciona del grupo que comprende ácido pentafluoropropiónico, cloroetildimetil silano y etildimetilclorosilano, octadecildimetilclorosilano, ácido pentadecafluorooctanoico y ácido esteárico.
- 50 13. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa de tintura comprende un compuesto de tintura seleccionada de tinturas aniónicas, particularmente rodamina y sal tetrasódica del ácido tetrasulfónico-ftalocianina de cobre (II).
- 55 14. Producto metálico recubierto, el producto comprende un cuerpo metálico, una capa pasivante inferior, una capa lubricante y una capa de tintura exterior, en donde la capa de pasivación es una capa de óxido metálico no basada en cromo (VI), una capa de fosfato metálico, una capa de silicato metálico o una capa de titanato metálico y la capa lubricante comprende un compuesto lubricante que se une químicamente a la capa pasivante, el compuesto lubricante que tiene naturaleza hidrofóbica.
- 60 15. Producto metálico recubierto de acuerdo con la reivindicación 14, en donde la capa lubricante se une covalentemente a la capa pasivante inferior.
- 65 16. Método para producir un producto tridimensional a partir de un sustrato metálico plano que tiene una superficie pasivada, que comprende al menos las etapas posteriores de aplicar una capa lubricante a la superficie pasivada del sustrato metálico, aplicar una capa de tintura a la capa lubricante y deformar tridimensionalmente el sustrato metálico así recubierto, en donde la superficie pasivada comprende un óxido metálico no basado en cromo (IV), un fosfato metálico, un silicato metálico o un titanato metálico y la etapa de lubricación comprende unir químicamente un compuesto lubricante a la superficie pasivada, el compuesto lubricante que tiene naturaleza hidrofóbica.

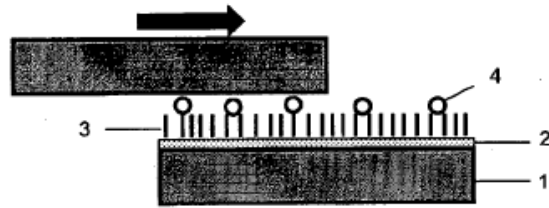


FIG.1

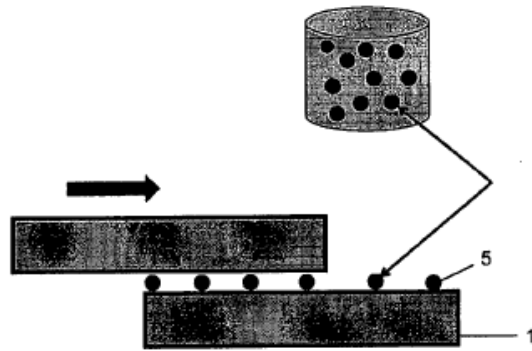


FIG.2