

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 216**

51 Int. Cl.:

C23D 3/00 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2008 PCT/IB2008/002864**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2009 WO09074854**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2008 E 08860540 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2229468**

54 Título: **Procedimiento para la producción de pieza o chapa de acero esmaltado**

30 Prioridad:

13.12.2007 EP 07291521

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

03.07.2017

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL (100.0%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**LEVEAUX, MARC;
DUPREZ, LODE;
GONZÁLEZ JIMÉNEZ, JAVIER y
GOUSSELOT, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 621 216 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 producción de pieza o chapa de acero esmaltado.

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a una pieza o chapa de acero cuya composición es adecuada para el esmaltado y que está revestida en uno o ambos lados con un revestimiento que consta de una matriz de polímero en la cual se dispersan homogéneamente partículas de cerámica no oxidica y el uso de esta pieza o chapa de acero revestida para producir una pieza o chapa de acero esmaltado.
- 10 **[0002]** Se refiere también a un procedimiento de fabricación de una pieza o chapa de acero revestida con una capa de esmalte base y una capa adicional opcional de esmalte base de revestimiento blanco o de color claro que tiene una adhesión elevada con respecto al acero.
- 15 **[0003]** La protección de superficies metálicas por aplicación de una capa de esmalte es bien conocida y se utiliza ampliamente debido a su resistencia a las altas temperaturas y porque da a la superficie una protección contra la agresión química.
- 20 **[0004]** Los productos esmaltados se utilizan ampliamente de este modo en diferentes aplicaciones tales como en lavadoras, aparatos sanitarios, conjunto de cocina, aparatos domésticos así como materiales de construcción exteriores.
- 25 **[0005]** El procedimiento convencional para la producción de chapa de acero esmaltado con una elevada adhesión entre la chapa de acero y el revestimiento de esmalte comprende la aplicación a la chapa de acero de una capa de esmalte que contiene óxidos de promoción de adherencia tales como los óxidos de cobalto, níquel, cobre, hierro, manganeso, antimonio o molibdeno. Este tipo de esmalte se denomina "esmalte base".
- 30 **[0006]** La adhesión del esmalte base en acero se obtiene, por cocción de 780 a 860 °C durante 3 a 8 min, a través de reacción química de reducción de óxido entre los elementos del acero, tales como el carbono y óxidos de promoción de adherencia del esmalte base.
- 35 **[0007]** No obstante, el tiempo y la temperatura requeridos para cocer el esmalte ya no coinciden con los requisitos industriales actuales.
- 40 **[0008]** US2003/031797 describe ya un procedimiento de esmaltado de una pieza de metal que comprende la aplicación de una emulsión de polímero y una composición de esmaltado líquido para evitar cualquier operación de desengrasado. Se conoce también a partir de GB1221836 añadir partículas cerámicas no oxidicas en polímeros de óxido poliarileno para controlar su tendencia a hundirse bajo condiciones de revestimiento y curado.
- 45 **[0009]** El objeto de la presente invención es por tanto remediar los inconvenientes ya mencionados y proporcionar un procedimiento para producir una pieza o chapa de acero esmaltado, que permite una disminución del consumo de energía mediante la disminución de la temperatura de cocción por 10 a 40 °C en comparación con temperaturas de cocción convencionales y un incremento de la productividad mediante la disminución del tiempo de cocción por 1 a 3 min en comparación con los tiempos de cocción convencionales, mientras se mantiene tanto una buena adhesión como aspecto de la superficie de la capa de esmalte.
- 50 **[0010]** El objeto de la invención es por tanto un procedimiento de esmaltado de una pieza o chapa de acero que comprende los pasos que consisten en:
- aplicación en uno o ambos lados de una chapa de acero cuya composición es adecuada para el esmaltado, de una capa de formulación que comprende de 0,008 a 5% en peso de partículas de cerámica no oxidica cuyo punto de fusión está por encima de 600 °C, un solvente opcional, siendo el equilibrio un polímero que, cuando se calienta de la temperatura ambiente a 800 °C en aire, se quema en más del 80% en peso a 440 °C y se quema por completo a 600 °C,
 - curado de dicha capa para obtener un revestimiento de polímero en el cual se dispersan homogéneamente las partículas de cerámica no oxidica,
 - sometimiento opcional de dicha chapa de acero revestido a una operación de formación con el fin de obtener una pieza,
 - aplicación a dicho revestimiento de polímero de una capa de esmalte base y opcionalmente una capa adicional de esmalte base de revestimiento blanco o de color claro, a continuación
 - 60 - sometimiento de dicho esmalte base y opcionalmente dicho esmalte base de revestimiento blanco o de color claro a cocción para obtener una pieza o chapa de acero esmaltado.
- [0011]** El procedimiento según la invención es ventajoso no solo porque se consigue una disminución de la

temperatura y el tiempo de cocción sino también porque la preparación ambiental hostil de la chapa de acero, antes y después de la aplicación de la formulación, y antes del esmaltado, tal como el decapado intensivo con soluciones ácidas y/o niquelado no se requiere.

5 **[0012]** Una pieza o chapa de acero cuya composición es adecuada para el esmaltado se define según el estándar europeo EN 10209 y se caracteriza por un contenido bajo en carbono, generalmente menor del 0,08% en peso, con el fin de evitar la formación de burbujas durante la cocción del esmalte. De este modo, el grado de acero bajo en carbono con un contenido en carbono menor del 0,08% en peso, un grado de acero ultra-bajo en carbono con un contenido en carbono menor del 0,005% en peso y acero libre de intersticios Ti con un contenido en carbono menor del 0,02% en peso se puede considerar para llevar a cabo la presente invención.

10 **[0013]** Un segundo objeto de la invención es una pieza o chapa de acero revestida en uno o ambos lados con un revestimiento que consta de una matriz de polímero en la cual se dispersan homogéneamente partículas de cerámica no oxidica, estando el peso de revestimiento de dichas partículas entre 0,001 y 0,250 g/m², estando el punto de fusión de dicha cerámica no oxidica por encima de 600 °C, siendo la composición de dicha pieza o chapa de acero adecuada para el esmaltado y quemándose dicho polímero, cuando se calienta de la temperatura ambiente a 800 °C en aire, a más del 80% en peso a 440 °C y quemándose por completo a 600 °C.

15 **[0014]** Finalmente un tercer objeto de la invención es el uso de dicha pieza o chapa de acero revestida para la producción de una pieza o chapa de acero esmaltada.

20 **[0015]** Después del laminado en caliente y el laminado en frío, una chapa de acero cuya composición es adecuada para el esmaltado se desengrasa simplemente con el fin de eliminar todos los restos de lubricante y se reviste en uno o ambos lados con una capa de formulación que comprende del 0,008 al 5% en peso de partículas de cerámica no oxidica cuyo punto de fusión está por encima de 600 °C, un solvente opcional, siendo el equilibrio un polímero que, cuando se calienta de la temperatura ambiente a 800 °C en aire, se quema en más del 80% en peso a 440 °C y se quema por completo a 600 °C.

25 **[0016]** La aplicación de dicha formulación se puede llevar a cabo de una manera convencional, por ejemplo por esmaltado, revestimiento por rodillos o pulverización.

30 **[0017]** A continuación, dicha chapa de acero revestida con dicha capa de formulación se cura para obtener una chapa de acero revestida con un revestimiento de polímero en el cual se dispersan homogéneamente las partículas de cerámica no oxidica.

35 **[0018]** Dicho polímero puede ser por ejemplo poliéster, poliacrílico, poliuretano, polietileno, polipropileno o las mezclas de los mismos.

40 **[0019]** En una realización de la invención, el polímero puede ser un polímero curable por radiación y la formulación está libre de solvente.

45 **[0020]** El curado de dicho polímero curable por radiación se lleva a cabo de este modo mediante la exposición de la capa de formulación a ionización o radiación actínica.

50 **[0021]** La radiación de ionización puede ser haz de electrones y la radiación actínica puede ser luz ultravioleta.

55 **[0022]** En otra realización de la invención, el polímero puede ser un polímero curable térmico. En este caso, la formulación comprende un solvente. Según la invención, el solvente desempeña una función no activa durante la formación del revestimiento de polímero y no se incorpora elemento estructural desde el solvente en el polímero.

60 **[0023]** El contenido de solvente y polímero en la formulación se selecciona para obtener una formulación de fluido que se puede aplicar fácilmente a la chapa de acero.

[0024] Además, el solvente facilita el control del grosor del revestimiento. De hecho, una formulación libre de solvente que comprende un polímero curable térmico sería sólida a temperatura ambiente y se debería aplicar a la chapa de acero como líquido fusionado tanto por precalentamiento como pulverizándolo a la superficie de dicha chapa de acero o frotándolo contra la chapa de acero precalentada. En estas condiciones, sería difícil tener una distribución de partícula homogénea y mantener un grosor fino y constante.

[0025] De este modo, dicha formulación comprende preferiblemente del 0,008 al 5% en peso de dichas partículas de cerámica no oxidica, del 10 al 70% en peso de dicho polímero curable térmicamente, siendo el equilibrio de la composición un solvente.

[0026] Cuando la chapa de acero se reviste con dicha capa de formulación, se somete a un tratamiento con calor de forma que se cure el polímero y se evapore por completo el solvente.

5 **[0027]** El solvente se debe eliminar por completo del revestimiento de polímero, de lo contrario será difícil evitar el ensuciamiento de la superficie de revestimiento y la adhesión del esmalte a la chapa de acero se reducirá o incluso se evitará.

10 **[0028]** El tratamiento con calor se lleva a cabo por calentamiento de dicha chapa de acero de temperatura ambiente a una temperatura T1 y manteniéndola a esta temperatura T1 durante un tiempo t1. Se puede conseguir por curado de inducción o soplado de aire caliente.

15 **[0029]** Preferiblemente, la temperatura T1 está entre 50 y 220 °C y el tiempo t1 entre 5 s y 60 s. Por encima de 220 °C, el polímero puede empezar a quemarse antes de la aplicación del esmalte base y existe un riesgo de que las partículas de cerámica no oxidada no se incrusten más en el polímero y no se distribuyan homogéneamente en la superficie de la chapa de acero, lo cual conlleva una reducción menor del tiempo y la temperatura de cocción.

20 **[0030]** Si el tiempo t1 está por encima de 60 s o si la temperatura T1 está por debajo de 50 °C, el procedimiento no coincide con los requisitos industriales de productividad. No obstante, si el tiempo t1 está por debajo de 5 s, el secado y el curado de la capa serán insuficientes.

[0031] El solvente puede ser un solvente orgánico, un solvente hidro-orgánico o preferiblemente agua debido a fines ambientales.

25 **[0032]** En ambas realizaciones, una reducción del tiempo y la temperatura de cocción de la capa de esmalte adicional y una adhesión mejorada del esmalte en la superficie completa de la chapa de acero solo se pueden alcanzar si:

30 1) la cantidad de partículas no oxidada aplicadas a la chapa de acero es suficiente para reaccionar con los óxidos que promueven la adherencia del esmalte base como se verá más adelante. De hecho, es esencial que el peso de revestimiento de dichas partículas de cerámica no oxidada sea de más de 0,001 g/m². No obstante, el peso de revestimiento está limitado a 0,250 g/m², porque la adhesión del esmalte ya no se mejora por encima de 0,250 g/m² y el coste aumenta. Más preferiblemente, el peso de revestimiento de dichas partículas de cerámica no oxidada está entre 0,01 a 0,10 g/m².

35 2) las partículas de cerámica no oxidada se distribuyen homogéneamente en la superficie de la chapa de acero. La función del polímero es mantener las partículas de cerámica no oxidada homogéneamente distribuidas en la superficie de acero, antes de la aplicación del esmalte.

40 **[0033]** Preferiblemente, el peso de revestimiento del revestimiento del polímero, después del tratamiento con calor o exposición a ionización o radiación actínica, es suficiente para proporcionar a la chapa de acero una protección contra la corrosión temporal efectiva antes de la aplicación del esmalte base, pero es lo suficientemente bajo para que el polímero se queme fácilmente durante la cocción del esmalte.

45 **[0034]** De este modo, el peso de revestimiento de dicho revestimiento de polímero está preferiblemente entre 0,5 y 10,0 g/m², que corresponde a una cantidad de partículas de cerámica no oxidada entre 0,08 y 10% en peso. Más preferiblemente, el peso de revestimiento del polímero está entre 2,0 y 6,0 g/m².

50 **[0035]** Dicha formulación puede contener también aditivos bien conocidos en la técnica para mejorar aún más sus propiedades: por ejemplo, surfactantes para promover la humectación de la superficie de la chapa de acero que se va a tratar, antiespumantes, inhibidores de corrosión, pigmentos o bactericidas. Todos estos aditivos se utilizan generalmente en cantidades relativamente pequeñas, usualmente de menos del 3% en peso con respecto a la formulación.

55 **[0036]** Después del tratamiento con calor o exposición a radiación y antes del esmaltado, la chapa de acero puede estar sometida a una operación de formación por estampado, estirado o doblado de forma que se obtenga una pieza.

60 **[0037]** Preferiblemente, el revestimiento de polímero es lo suficientemente lubricante para evitar la aplicación de un lubricante adicional antes de la etapa de formación opcional. En este caso, no hay necesidad de desengrasar la pieza revestida de polímero antes de la aplicación del esmalte.

[0038] No obstante, si el revestimiento de polímero, en sí mismo, no es lo suficientemente lubricante, se puede añadir un lubricante a la formulación en el rango de 0,3 a 5% en peso con respecto al polímero. Por debajo del 0,3% en peso, el efecto de lubricación no será suficiente para formar la chapa de acero sin una operación de

lubricación anterior mediante engrase por ejemplo, pero por encima del 5% en peso, existe un riesgo de que el revestimiento tenga una apariencia grasa.

5 **[0039]** El lubricante puede ser por ejemplo una cera de hidrocarburo, una cera vegetal tal como cera carnauba, un aceite sintético o mineral, un aceite vegetal o animal que contiene ésteres de ácidos grasos o ácido graso.

10 **[0040]** Después del tratamiento con calor o exposición a radiación y la etapa de formación opcional, una capa de esmalte base se aplica al revestimiento de polímero y se somete a cocción.

15 **[0041]** Un esmalte base es un vidrio cuyos componentes están en forma de polvo. Generalmente, comprende del 40 al 50% en peso de sílice, del 10 al 20% de óxido bórico, del 2 al 10% en peso de óxido de aluminio, de 0,5 al 4% en peso de óxidos de metales de transición tal como los óxidos de cobalto, níquel, hierro, manganeso, antimonio y molibdeno, siendo el equilibrio de la composición óxidos alcalinos y óxidos alcalino-térreos. Los óxidos de metal de transición se denominan óxidos que promueven la adherencia, porque pueden ser reducidos por los elementos del acero tales como el carbono y realizar de este modo la conexión entre la chapa de acero y el esmalte.

20 **[0042]** La capa de esmalte base se puede aplicar directamente en forma de polvo por pulverización electrostática en seco o en forma húmeda después de la mezcla con agua mediante pulverización o esmaltado.

25 **[0043]** En el último caso, el agua se evapora completamente de forma preferible antes de la etapa de cocción, mediante el calentamiento de la capa de esmalte de temperatura ambiente a una temperatura T2 y mantenimiento a esta temperatura T2 durante un tiempo t2.

30 **[0044]** El tiempo t2 es preferiblemente inferior a 60 s para coincidir con los requisitos industriales de productividad. Esta es la razón por la que el límite más bajo para la temperatura T2 es preferiblemente superior a 80 °C. El tiempo t2 es preferiblemente superior a 5 s para asegurar una evaporación completa de agua durante el secado del esmalte. De otro modo, si la capa de esmalte no se seca por completo antes de la cocción, el agua se evaporará durante la etapa de cocción y la adhesión del esmalte con la chapa de acero se verá afectada.

35 **[0045]** La temperatura T2 está limitada preferiblemente a 120 °C, para evitar la formación de burbuja en la capa de esmalte durante la evaporación de agua, que afectaría además a la adhesión del esmalte dentro de la chapa de acero.

40 **[0046]** El secado del esmalte en forma húmeda se puede llevar a cabo mediante el soplado de aire caliente.

45 **[0047]** Después del secado del esmalte en forma húmeda y antes de la cocción de dicho esmalte seco, el esmalte se puede refrigerar a temperatura ambiente. No obstante, es preferible someterlo a cocción cuando está aún a dicha temperatura T2 para ahorrar energía.

50 **[0048]** En ambos casos, antes de la cocción, la capa de esmalte es porosa y contiene generalmente del 30 al 60% por volumen de aire.

55 **[0049]** La cocción del esmalte base comprende varias etapas, durante las cuales la chapa de acero está sometida a calentamiento tanto desde temperatura ambiente o desde la temperatura T2.

60 **[0050]** Por encima de 240 °C, el polímero comienza a quemarse. Eso significa que se deteriora progresivamente por la combinación de calor y oxígeno procedente de aire contenido en la capa de esmalte, en dióxido de carbono y vapor de agua que se liberan en la atmósfera ambiente.

65 **[0051]** Los inventores se han dado cuenta de que es esencial que más del 80% en peso del polímero se quemara a 440 °C, porque si más del 20% en peso del polímero no se deteriora antes de que el esmalte se vuelva un líquido viscoso, existe un riesgo de problemas de adhesión del esmalte en la chapa de acero y de formación de cráter debido a una gran liberación de burbujas de gas durante la cocción del esmalte, que conduce a un mal aspecto de la superficie del revestimiento de esmalte.

70 **[0052]** A temperatura T3 que está convencionalmente entre 450 y 600 °C, el esmalte base comienza a ablandarse y se vuelve un líquido viscoso. La capa de esmalte cambia progresivamente de este modo de una capa porosa a una película continua, que conduce a una reducción de intercambio gaseoso. Esta es la razón por la que el polímero se debe quemar por completo a 600 °C, de forma que se evite la formación de cráter en el revestimiento de esmalte debido a la liberación de burbujas de gas y problemas de adhesión del esmalte.

[0053] A continuación, a medida que la temperatura sigue aumentando, las partículas de cerámica no oxidada

y carbono procedentes del acero reducen los óxidos de metal de transición que son los óxidos termodinámicamente más inestables del esmalte y proporcionan la adhesión del esmalte a la superficie de acero. La acción de carbono se refuerza de este modo por las partículas de cerámica no oxidada, que tienen la capacidad de compensar el carbono que falta de algunos tipos de acero, tanto casi ausente si se considera el acero de carbono ultra-bajo como fuertemente adherido a titanio si se considera el acero libre de intersticios de titanio. Como se mostrará en los ejemplos adicionales, se ha observado que el tiempo y la temperatura de cocción se podrían reducir significativamente en comparación con la técnica anterior.

[0054] Finalmente, la chapa de acero esmaltado se solidifica por refrigeración a temperatura ambiente.

[0055] Una cerámica no oxidada es un material refractario compuesto por un metal que está combinado con carbono, nitrógeno, boro, silicio o azufre.

[0056] Según la invención, el punto de fusión de la cerámica no oxidada tiene que estar por encima de 600 °C y preferiblemente por encima de 700 °C, porque es esencial mantener la capacidad de reducción de las partículas de cerámica no oxidada durante la etapa de cocción del esmalte base. De hecho, a dicha temperatura T3, una cerámica no oxidada que tiene un punto de fusión por debajo de 600 °C comenzaría a fusionarse y a ser oxidado por aire contenido en la capa de esmalte y perdería de este modo su capacidad de reducir los óxidos de metal de transición.

[0057] Las partículas de cerámica no oxidada se pueden seleccionar de este modo del grupo que consta de nitruros, boruros, siliciuros, sulfuros, carburos y las mezclas de los mismos, que tienen un punto de fusión por encima de 600 °C.

[0058] Puede ser por ejemplo, nitruro de silicio (Si₃N₄), nitruro de boro (BN), nitruro de aluminio (AlN), carburo de silicio (SiC), carburo de boro (B₄C), boruro de magnesio (MgB₂), boruro de titanio (TiB₂), boruro de circonio (ZrB₂), siliciuro de molibdeno (MoSi₂) o sulfuro de tungsteno (WS₂).

[0059] El diámetro medio D50 de dichas partículas de cerámica no oxidada está preferiblemente entre 0,01 y 3 μm, porque cuando el diámetro medio D50 es de más de 3 μm, la reactividad de la cerámica no oxidada hacia los óxidos de metal de transición no es tan elevada y la reducción de la temperatura y el tiempo de cocción será insuficiente. Por otro lado, por debajo de 0,01 μm, son difíciles de implementar.

[0060] Si se requiere un aspecto de superficie blanca o de color claro, se puede aplicar una capa adicional de esmalte de revestimiento blanco o de color claro a la superficie del esmalte base. La cocción de las capas del esmalte base y del esmalte de revestimiento blanco o de color claro se puede llevar a cabo tanto posteriormente o simultáneamente bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura de cocción mencionadas más arriba.

[0061] La composición de esmalte de revestimiento blanco o de color claro es similar a la del esmalte base excepto que no comprende óxidos de metal de transición.

[0062] En el sistema C.I.E. L.a.b. adoptado por CIE en 1976, un color se representa por tres números, que especifican su posición en un volumen tridimensional. El primer número, el valor de claridad L, se extiende de 0 (negro) a 100 (blanco) y define la claridad u oscuridad del color. Los otros números, a y b, proporcionan información sobre el color de verde a rojo y de azul a amarillo.

[0063] Según la invención, la claridad L del esmalte de revestimiento blanco o de color claro está por encima de 60.

[0064] Después de la cocción, el grosor de la capa de esmalte base puede ser por ejemplo entre 80 y 150 μm si no se aplica ninguna capa adicional de esmalte de revestimiento blanco o de color claro y entre 20 y 60 μm si se aplica una capa adicional de esmalte de revestimiento blanco o de color claro, siendo el grosor de dicha capa adicional capaz de estar entre 80 y 120 μm.

[0065] La cocción del esmalte base y del esmalte de revestimiento blanco o de color claro opcional adicional se puede llevar a cabo en un horno de túnel convencional que tiene medios de extracción de humos.

[0066] La invención se ilustrará ahora por ejemplos proporcionados por medio de indicación no limitativa.

[0067] Se llevaron a cabo pruebas mediante el uso de muestras procedentes de una chapa de acero adecuada para esmaltado, con referencia DC03ED según el estándar EN10209 (también conocido como Solfer®).

[0068] El objetivo es comparar la adhesión de muestras que se esmaltaron según la invención con muestras

que se esmaltaron convencionalmente.

1- Producción de chapas de acero esmaltadas convencionalmente

- 5 **[0069]** Después de la eliminación del aceite protector de la superficie de muestras por desengrasado alcalino convencional, se aplica una capa de esmalte base convencional con referencia PP 12189, fabricado por Pemco International a un lado de una muestra, con el fin de obtener una capa esmaltada cuyo grosor es 110 µm después de la cocción, es decir aproximadamente 400 g/m².
- 10 **[0070]** Las muestras esmaltadas se cuecen en un horno convencional para esmaltado a diferentes tiempos y temperaturas de cocción y el nivel de adhesión de la capa de esmalte se estima según el estándar EN 10209, que define una escala de cinco citas, de 1 para una adhesión excelente a 5 para una adhesión mala. Los resultados se muestran en la tabla I.

15

Tabla I

Tiempo de cocción (min)	Temperatura de cocción (°C)					
	800	810	820	830	840	860
2	5	4	4	3	2	1
2,5	4	3	3	2	1	-
3	4	3	3	2	1	-
3,5	3	2	2	1	-	-
4	3	2	1	1	-	-
4,5	2	2	1	-	-	-
5	1	1	-	-	-	-
(-): no probado						

2- Producción de chapas de acero esmaltadas según la invención

- 20 **[0071]** Antes del esmaltado, las muestras se desengrasan convencionalmente por solución alcalina convencional con el fin de eliminar el aceite protector de la superficie.
- [0072]** A continuación, una capa de una formulación según la invención se aplica a un lado de las muestras.
- 25 **[0073]** Dicha formulación se prepara mezclando agua desmineralizada, una dispersión de polímero acrílico acuoso, con referencia Prox AM355 de Protex-Synthron y diferentes tipos de partículas de cerámica no oxidada de H. C. Starck GMBH, como se muestra en la tabla II. El contenido de agua (incluida el agua procedente de Prox AM355), polímero acrílico y cerámica no oxidada se expresa en % en peso con respecto a la formulación.

30

Tabla II

	Cerámica no oxidada							
	Si ₃ N ₄	TiB ₂	SiC	B ₄ C	BN	AlN	MoSi ₂	WS ₂
% de polímero acrílico	14,24	14,24	14,27	14,25	14,27	14,26	14,19	14,11
% de cerámica	0,33	0,33	0,11	0,26	0,11	0,18	0,64	1,2
% de agua	85,43	85,43	85,62	85,49	85,62	85,56	85,17	84,69
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

- 30 **[0074]** El peso de revestimiento de formulación aplicado a las muestras es 4 g/m², húmedo.
- [0075]** La capa de formulación se cura y seca por completo por calentamiento de esta de temperatura ambiente a 90 °C y manteniéndola a 90 °C durante 30 s. Cuando el agua se retira por completo de la capa, el peso de revestimiento del revestimiento de polímero es de este modo 0,6 g/m².
- 35 **[0076]** Entonces una capa del mismo esmalte base convencional con referencia PP 12189 previamente utilizado para la producción de chapa de acero esmaltada convencional se aplica al revestimiento de polímero que comprende las partículas de cerámica no oxidada. La aplicación se lleva a cabo con el fin de obtener una capa esmaltada cuyo grosor es 110 µm después de la cocción, es decir aproximadamente 400 g/m².
- 40 **[0077]** Las muestras esmaltadas según la invención se cuecen en un horno convencional para esmaltado a diferentes temperaturas y tiempos de cocción y el nivel de adhesión de la capa de esmalte se estima según el estándar EN 10209. Los resultados se muestran en la tabla III.

[0078] El aspecto de superficie de cada muestra esmaltada según la invención es comprobado visualmente por un operador y comparado con el aspecto de superficie de las muestras convencionalmente esmaltadas. No se observa ningún cambio, el aspecto de la superficie es bueno para cada muestra esmaltada según la invención.

5

Tabla III

Tipo de cerámica utilizada	Tiempo de cocción (min)	Temperatura de cocción (°C)			
		800	810	820	830
Si ₃ N ₄	2	-	-	3	-
	2,5	-	-	2	-
	3	-	2	2	-
	3,5	-	2	-	-
TiB ₂	2	-	-	1	-
	2,5	-	-	1	-
SiC	2,5	-	-	-	1
	3	-	1	-	-
B ₄ C	2	-	-	-	1
	3	-	-	2	-
	3,5	2	-	-	-
BN	3	-	-	1	-
	3,5	1	-	-	-
AlN	2,5	-	-	2	1
MoSi ₂	3	-	-	1	-
	3,5	1	-	-	-
WS ₂	2,5	-	-	2	-
	3	-	2	-	-
	4	1	-	-	-

(-): no probado

[0079] A partir de la comparación de las tablas I y III, se puede observar que el uso de una cerámica no oxidica según la invención permite una disminución del tiempo y la temperatura de cocción.

REIVINDICACIONES

1. Una pieza o chapa de acero revestida en uno o ambos lados con un revestimiento que consta de una matriz de polímero en la cual se dispersan homogéneamente partículas de cerámica no oxidica, estando el peso de revestimiento de dichas partículas entre 0,001 y 0,250 g/m², estando el punto de fusión de dicha cerámica no oxidica por encima de 600 °C, estando el diámetro medio D50 de dichas partículas entre 0,01 y 3 µm, siendo la composición de dicha pieza o chapa de acero adecuada para el esmaltado y quemándose dicho polímero, cuando se calienta de la temperatura ambiente a 800 °C en aire, a más del 80% en peso a 440 °C y quemándose por completo a 600 °C.
2. La pieza o chapa de acero según la reivindicación 1, en la que el peso de revestimiento de dichas partículas de cerámica no oxidica está entre 0,01 y 0,10 g/m².
3. La pieza o chapa de acero según la reivindicación 1 o 2, en la que el punto de fusión de dicha cerámica no oxidica está por encima de 700 °C.
4. La pieza o chapa de acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dichas partículas de cerámica no oxidica se seleccionan del grupo que consta de nitruros, boruros, siliciuros, sulfuros, carburos y las mezclas de los mismos.
5. La pieza o chapa de acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el peso de revestimiento de dicho revestimiento de polímero está entre 0,5 y 10,0 g/m².
6. La pieza o chapa de acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el polímero es un poliéster, poliacrílico, poliuretano, polietileno, polipropileno o las mezclas de los mismos.
7. Uso de la pieza o chapa de acero revestida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para la producción de una pieza o chapa de acero esmaltado.
8. Un procedimiento para esmaltado de una pieza o chapa de acero que comprende los pasos que consisten en:
- aplicación en uno o ambos lados de una chapa de acero cuya composición es adecuada para el esmaltado, de una capa de formulación que comprende de 0,008 a 5% en peso de partículas de cerámica no oxidica cuyo punto de fusión está por encima de 600 °C y cuyo diámetro medio D50 está entre 0,01 y 3 µm, un solvente opcional, siendo el equilibrio un polímero que, cuando se calienta de la temperatura ambiente a 800 °C en aire, se quema en más del 80% en peso a 440 °C y se quema por completo a 600 °C, estando el peso de revestimiento de dichas partículas entre 0,001 y 0,250 g/m²,
 - curado de dicha capa para obtener un revestimiento de polímero en el cual se dispersan homogéneamente las partículas de cerámica no oxidica,
 - sometimiento opcionalmente de dicha chapa de acero revestido a una operación de formación con el fin de obtener una pieza,
 - aplicación a dicho revestimiento de polímero de una capa de esmalte base y opcionalmente una capa adicional de esmalte base de revestimiento blanco o de color claro, a continuación
 - sometimiento de dicho esmalte base y opcionalmente dicho esmalte base de revestimiento blanco o de color claro a cocción para obtener una pieza o chapa de acero esmaltado.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que, cuando el polímero es un polímero curable por radiación, la formulación no comprende solvente.
10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho polímero se cura por exposición a ionización o radiación actínica.
11. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que la formulación comprende un solvente y el polímero es un polímero curable térmico.
12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicha formulación comprende del 0,008 al 5% en peso de dichas partículas de cerámica no oxidica, del 10 al 70% en peso de dicho polímero, siendo el equilibrio de la formulación un solvente.
13. El procedimiento según la reivindicación 11 o 12, en el que dicha chapa de acero revestida con dicha capa de formulación se somete a un tratamiento con calor mediante calentamiento de temperatura ambiente a una temperatura T1 y manteniéndola a dicha temperatura T1 durante un tiempo t1 de forma que se evapore

completamente el solvente y se cure el polímero.

14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicha temperatura T1 está entre 50 y 220 °C y dicho tiempo t1 está entre 5 y 60 s.