

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 660**

51 Int. Cl.:

C23C 28/04	(2006.01)
C09D 1/02	(2006.01)
C09D 5/08	(2006.01)
C09D 5/18	(2006.01)
C23D 5/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2009 PCT/US2009/037342**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2009 WO09117379**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2009 E 09721644 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2265441**

54 Título: **Revestimientos protectores para metales**

30 Prioridad:

18.03.2008 US 69804 P
10.11.2008 US 291421

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.09.2017

73 Titular/es:

METAL COATING TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
710 Central Avenue
Wilmette, IL 60091, US

72 Inventor/es:

JENNINGS, HAMLIN;
CAPITO, RAMILLE, M. y
THOMAS, JEFFREY, J.

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 634 660 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

Revestimientos protectores para metales

5 **Antecedentes**

El anodizado es un ejemplo de una clase general de revestimiento conocidos como revestimientos de conversión, en los que la superficie metálica se convierte en el revestimiento por medio de un proceso químico o electroquímico. Otros ejemplos de revestimientos de conversión incluyen revestimientos de conversión con cromato, recubrimientos de conversión con fosfato, revestimiento de color azul y revestimientos de óxido sobre acero. Se usan para proteger de la corrosión, aumentar la dureza de la superficie, añadir color decorativo, y como imprimaciones de pintura. Los revestimientos de conversión pueden ser muy finos, del orden de 0,000254 cm (aproximadamente 2,5 μm (micrómetros)). Los revestimientos más gruesos, hasta 0,00508 cm (aproximadamente 50 μm (micrómetros)), se suelen construir sobre aleaciones de aluminio, ya sea mediante anodizado o mediante conversión de cromato. La presente divulgación está diseñada para su uso en conjunto con un revestimiento de conversión anodizado.

La anodización (o anodizado) es un proceso de pasivación electrolítica usado para aumentar el grosor y la densidad de la capa de óxido natural en la superficie de una pieza metálica. Los óxidos naturales por lo general son ásperos, irregulares y no continuos, mientras que la capa de óxido anodizado es más uniforme. El proceso adquiere su a partir del hecho de que la parte a tratar forma la parte anódica de un circuito eléctrico en este proceso electrolítico. El proceso de anodizado es de poco uso sobre acero al carbono porque el óxido de hierro formado por el proceso (óxido) se infla y se desprende, exponiendo constantemente el nuevo metal a la corrosión. Pero en otros muchos metales el óxido forma una capa fuertemente adherida, de modo que el anodizado aumenta la resistencia a la corrosión y la resistencia al desgaste, y proporciona un mejor sustrato para la adhesión de capas secundarias tales como pinturas, imprimaciones y pegamentos que el metal desnudo.

Las películas anódicas se forman más comúnmente para proteger las aleaciones de aluminio, aunque también existen procesos para titanio, cinc, magnesio, niobio y otros metales y aleaciones. En todos estos metales, las películas anódicas son generalmente mucho más fuertes y más adherentes que la mayoría de las pinturas y chapados, haciéndolos menos propensos al agrietamiento y al desprendimiento. La anodización cambia la textura microscópica de la superficie y puede cambiar la estructura cristalina del metal cerca de la superficie. Los revestimientos anódicos son a menudo porosos, los gruesos inevitablemente así. Por ejemplo, los procesos de anodizado con ácido crómico y ácido sulfúrico, comúnmente denominados Tipos I y III, producen poros en la capa anodizada. Los revestimientos anódicos porosos gruesos pueden ser útiles para crear efectos cosméticos, porque pueden absorber colorantes. Por otro lado, la naturaleza porosa del revestimiento limita la resistencia a la corrosión, y por lo tanto a menudo se usa un proceso de sellado que rellena los poros para mejorar la resistencia a la corrosión y para reducir la tendencia a la tinción. Sin embargo, el proceso de sellado generalmente es costoso y requiere mucho tiempo. La inmersión larga en agua desionizada hirviendo es el proceso de sellado más sencillo, aunque no es completamente eficaz y reduce la resistencia a la abrasión en aproximadamente un 20 %. El teflón, el acetato de níquel, el acetato de cobalto y las disoluciones de dicromato de sodio o potasio calientes también se usan comúnmente como agentes de sellado. Los mejores agentes de sellado son agentes químicos basados en cromato que son muy tóxicos y ambientalmente peligrosos. Además, para muchas aplicaciones el anodizado y el sellado no proporcionan protección suficiente contra la corrosión. Esto es especialmente cierto cuando se trata de una capa anodizada muy fina que se usa con el fin de retener el aspecto pulido brillante del sustrato metálico. Un aspecto pulido de este tipo es deseable como un acabado decorativo y también se requiere para muchas aplicaciones tales como reflectores de luz.

En resumen, la anodización es un método ampliamente usado y eficaz para generar un revestimiento delgado, duro y protector sobre metales como aluminio, titanio, cinc, magnesio y niobio. Los revestimientos resultantes son todos porosos hasta cierto punto, lo que mejora la adhesión de revestimientos secundarios tales como pinturas y que es útil para retener colorantes usados para dar color a la superficie. Sin embargo, la naturaleza porosa de los revestimientos anodizados limita su protección contra la corrosión, y por lo tanto, a menudo se sellan para cerrar los poros. Los tratamientos de sellado disponibles en la actualidad son totalmente satisfactorios en términos de eficacia para prevenir la corrosión, el coste, la resistencia a las manchas, la resistencia al calor, la resistencia a los rayos UV y el impacto ambiental. Por lo tanto, existe una necesidad de un medio alternativo de sellar o mejorar de otro modo la resistencia a la corrosión y otras características de revestimientos anodizados.

Sumario

La presente divulgación se refiere a revestimientos protectores para metales y, más particularmente, a metales y sus aleaciones que tienen una capa de óxido generalmente fina tal como se puede formar por vía natural o por medio de un proceso de oxidación tal como anodización. En una realización, la presente divulgación proporciona un producto metálico que comprende un metal o aleación metálica, una capa de óxido en la superficie del metal o aleación metálica, y una capa de vidrio de silicato sobre la capa de óxido, en el que la capa de vidrio de silicato tiene un grosor inferior a aproximadamente 2000 nm.

En una realización, la presente divulgación proporciona un proceso para preparar un producto metálico. El proceso comprende seleccionar un metal o aleación metálica que tiene una capa de óxido, aplicar un revestimiento de una solución acuosa estable de silicato al metal o aleación metálica, secar el revestimiento de silicato alcalino, y curar el revestimiento sobre el metal o aleación metálica a una temperatura de al menos aproximadamente 200 °C.

5 En una realización, la presente divulgación proporciona un metal de aluminio revestido o una aleación metálica de aluminio revestido que comprende una superficie metálica de aluminio o de aleación de aluminio, una capa de óxido, y un revestimiento de un vidrio de borosilicato, en el que el vidrio de borosilicato tiene un grosor inferior a aproximadamente 1000 nm.

10 En una realización, la presente divulgación proporciona un proceso continuo para preparar una capa de vidrio de borosilicato en una bobina de aluminio anodizado. El proceso comprende preparar una bobina de aluminio que incluye una capa de óxido de aluminio anodizado, alimentar la bobina de aluminio en una línea de revestimiento con rodillo, limpiar la superficie de la bobina de aluminio con una solución alcalina o con agua, aplicar una solución de silicato de metal alcalino a una superficie de la bobina de aluminio, y tratar la superficie de la bobina de aluminio con calor de modo que la temperatura del metal alcance 200-300 °C durante al menos aproximadamente 15 segundos.

15 En una realización, la presente divulgación proporciona una solución acuosa estable que comprende un silicato metálico que tiene un contraión de metal alcalino seleccionado entre el grupo que consiste en Li, Na, K, y combinaciones de los mismos y borato metálico que tiene un contraión de metal alcalino seleccionado entre el grupo que consiste en Li, Na, K, y que combinaciones de los mismos, en la que la solución tiene una gravedad específica que varía de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 1,30, y el borato metálico está presente en una cantidad que varía hasta aproximadamente un 5 % en peso de solución.

20 En una realización, la presente divulgación proporciona un proceso para preparar una solución acuosa estable que comprende disolver un borato en agua a una temperatura que varía de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 45 °C, disolver un silicato de metal alcalino en agua, añadir la solución de borato para solución de metal alcalino, y filtrar a través de un filtro de 1,2 µm (micrómetros) o más pequeño.

25 En el presente documento se describen características y ventajas adicionales, y serán evidentes a partir de la siguiente Descripción Detallada y las figuras.

Breve descripción de las figuras

35 La Figura 1 es una serie de fotomicrografías de SEM de producto metálico de la presente divulgación.
 La Figura 2 es un par de fotomicrografías de SEM de un producto metálico de la presente divulgación.
 La Figura 3 es un par de fotomicrografías de SEM de un producto metálico de la presente divulgación.
 La Figura 4 es un par de fotomicrografías de SEM del producto metálico presentado en la Figura 3.
 La Figura 5 es una serie de fotomicrografías de SEM de un producto metálico de la presente divulgación.
 40 La Figura 6 es un par de fotomicrografías de SEM del producto metálico presentado en la Figura 5.
 La Figura 7 es un par de fotomicrografías de SEM de un producto metálico de la presente divulgación.
 La Figura 8 es un par de fotomicrografías de SEM del producto metálico presentado en la Figura 7.
 La Figura 9 es una fotografía de dos placas metálicas sometidas a un ensayo de corrosión Filiforme de Ford.
 La Figura 10 es un par de gráficos que muestran parámetros de solución para soluciones de revestimiento de la
 45 presente divulgación.
 La Figura 11 es un par de gráficos que muestran parámetros de solución para soluciones de revestimiento de la presente divulgación.
 La Figura 12 es un par de gráficos que muestran parámetros de solución para soluciones de revestimiento de la presente divulgación.

Descripción detallada

La presente divulgación se refiere a productos metálicos que demuestran una durabilidad y facilidad de preparación excelentes. En una realización general, el producto metálico comprende un metal o aleación metálica, una capa de
 55 óxido en la superficie del metal o aleación metálica, y una capa de vidrio sobre la capa de óxido que es un vidrio de silicato de borosilicato.

El metal o aleación metálica en el producto metálico puede ser cualquier metal que presente una capa de óxido fuertemente adherente. Una capa de óxido fuertemente adherente es una capa de óxido que no se desprende ni se libera fácilmente del metal subyacente. Los ejemplos de metales que presentan una capa de óxido fuertemente adherente incluyen, pero no se limitan a, aluminio, cinc, magnesio, niobio, cromo, manganeso, níquel, o plomo y aleaciones de esos metales. A modo de comparación, los aceros de hierro y de carbono no presentan una capa de óxido fuertemente adherente. Las capas de óxido en estos materiales, normalmente denominadas óxido, se desprenden exponiendo de ese modo el nuevo metal a la oxidación. Obsérvese en comparación que el acero
 60 inoxidable no presenta la misma limitación que el acero de hierro o de carbono y no tiene una capa de óxido fuertemente adherente. Preferentemente, el metal o aleación metálica es aluminio, titanio, níquel, manganeso o

romo y aleaciones que contienen esos metales. Más preferentemente, el metal es aluminio o una aleación de aluminio.

5 El producto metálico puede tener una capa de óxido en la superficie del metal o aleación metálica. Una capa de metal desnudo sin una capa de óxido tendrá un rendimiento escaso; sin embargo, no existen limitaciones sobre el grosor de la capa de óxido. En la presente divulgación se puede conseguir una resistencia a la corrosión excelente con capas de óxido muy finas. Dado que esta capa de óxido no proporciona la barrera principal para la corrosión, hay disponibilidad de varias ventajas principales que incluyen, por ejemplo, un beneficio económico sustancial debido a la reducción de los costes de energía relacionados con la anodización o beneficios ambientales debido a una reducción de la utilización de agentes químicos nocivos. Además, la reducción del grosor de la capa de óxido permite una mejora de las propiedades en el sistema metálico, que incluyen por ejemplo, una mejora de la ductilidad. Además, una capa de óxido más gruesa reducirá la reflectancia de la capa de metal subyacente, de modo que las capas de óxido más finas conducen a un aumento de la reflectancia, una característica comúnmente deseada en los metales. Por lo tanto, el grosor de la capa de óxido se puede seleccionar para proporcionar las características de rendimiento deseadas en el producto final a la vez que todavía proporciona un alto grado de resistencia a la corrosión.

20 La capa de óxido puede tener un intervalo de grosores, que incluyen hasta aproximadamente 10 μm (micrómetros). La capa de óxido puede tener un grosor inferior a aproximadamente 5 μm (micrómetros), un grosor inferior a aproximadamente 3 μm (micrómetros), un grosor inferior a aproximadamente 2 μm (micrómetros), un grosor inferior a aproximadamente 1 μm (micrómetro), un grosor inferior a aproximadamente 0,5 μm (micrómetros) o un grosor inferior a aproximadamente 0,25 μm (micrómetros). Sin embargo, la capa de óxido es necesaria para el producto metálico, de modo que puede tener un grosor superior a al menos aproximadamente 10 nanómetros, preferentemente un grosor superior a al menos aproximadamente 20 nanómetros, más preferentemente un grosor superior a al menos aproximadamente 50 nanómetros. En una realización preferente, la capa de óxido tiene un grosor que está entre aproximadamente 50 y aproximadamente 500 nanómetros. En una realización preferente alternativa, el grosor de la capa de óxido puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 μm (micrómetros), más preferentemente de aproximadamente 1,3 a 1,8 μm (micrómetros).

30 La capa de óxido se puede generar con cualquier método para preparar superficies de óxido. En una realización, la capa de óxido se puede preparar una manera controlada mediante anodización. Como alternativa, la capa de óxido puede estar presente a partir de la oxidación natural del metal o aleación metálica. Sin embargo, las capas de óxido natural por lo general no tienen un grosor uniforme ni consistente, debido a condiciones de la naturaleza que influyen en la oxidación de la superficie. Las capas de óxido natural también son mucho más finas que las capas de óxido anodizado habituales, por ejemplo, de aproximadamente 2 a 15 μm para una capa de óxido natural sobre aluminio. Preferentemente, la capa de óxido se puede generar mediante anodización. La preparación de la capa de óxido mediante anodización del sustrato metálico permite el control de ciertas propiedades deseadas, incluyendo por ejemplo el grosor del óxido y la densidad de la capa de óxido. La anodización se puede producir con una etapa de sellado, o se puede producir sin una etapa de sellado. Cualquier capa de óxido previa o natural se puede retirar antes de la oxidación controlada, en un proceso normalmente denominado pulido. Como alternativa la capa de óxido natural o previa se puede dejar sobre la superficie metálica antes de la anodización. La anodización se ha usado durante décadas para producir una capa de óxido que tiene ventajas con respecto a la capa de óxido natural presente sobre el metal. Esta ventaja se puede deber en parte a una estructura organizada cristalina de óxido producida durante la anodización y que da como resultado de revestimientos de óxido más densos o menos porosos. El revestimiento anodizado será entonces mucho más resistente a la corrosión que la capa de oxidación natural. Tradicionalmente, los revestimientos de óxido anodizado de este tipo han sido preferentes con respecto a los revestimientos naturales por estas razones.

50 La capa de óxido se puede tratar antes de la aplicación de la capa de vidrio con colorantes, pinturas u otros aditivos. Dado que los métodos de anodización pueden crear poros en la capa de óxido, esos poros se pueden usar para compuestos deseables adicionales, por ejemplo colorantes, que añade color, absorben, producen difracción o reflejan la luz, o proporcionan otras propiedades deseables. Además, debido a la naturaleza de la capa de vidrio, el colorante permanecerá sellado en su lugar y no se decolorará o se retirará mediante lavado de la capa de óxido, a diferencia de los métodos más comunes usados para sellar capas de óxido.

55 En el producto metálico de acuerdo con la invención una capa de vidrio de silicato o de vidrio de borosilicato se coloca por encima de la capa de óxido. Para los fines de la presente divulgación, un vidrio de silicato es un silicato polimerizado que resulta de la polimerización por condensación de una solución que comprende un silicato, y un vidrio de borosilicato es un silicato polimerizado que contiene una fuente de boro que resulta de la polimerización por condensación de la solución que comprende un borosilicato. Obsérvese que una capa de óxido sin esta capa de vidrio no proporcionará los beneficios atribuibles a la presente invención. La capa de vidrio se obtiene a partir de una solución acuosa de compuestos de silicato de metal alcalino que opcionalmente contienen un compuesto de borato. En su sentido más amplio, la solución acuosa se deposita sobre la superficie metálica, que cubre la capa de óxido metálico, se calienta hasta secado, se cura y se polimeriza la capa que contiene silicato formando de ese modo una capa de vidrio de silicato o de vidrio de borosilicato por encima del óxido. En una realización, una capa de superficie de contacto transicional se puede encontrar entre el óxido y la capa de vidrio y comprende complejos mixtos de

óxido-silicato químicamente unidos. En una realización, la capa de vidrio puede ser muy fina, variando de aproximadamente 50 nanómetros a aproximadamente 2000 nanómetros, incluyendo menos de aproximadamente 1000 nm, menos de aproximadamente 750 nm, menos de aproximadamente 500 nm, menos de aproximadamente 250 nm, o menos de aproximadamente 100 nm. Preferentemente, la capa de vidrio tiene un grosor inferior a aproximadamente 1000 nm, más preferentemente, inferior de aproximadamente 750 nm.

Debido a la naturaleza de la relación entre la superficie de metal o aleación metálica, la capa de óxido, y la capa de vidrio de silicato o de borosilicato, el producto metálico también se puede caracterizar basándose en el grosor de la combinación de la capa de óxido-vidrio. Por ejemplo el grosor de la combinación de la capa de óxido, capa de vidrio y cualquier capa que intervenga puede variar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 μm (micrómetros) o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 μm (micrómetros). Preferentemente, el grosor de la combinación de la capa de óxido, capa de vidrio y cualquier capa que intervenga puede variar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 μm (micrómetros) o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 μm (micrómetros). El grosor de la combinación de la capa de óxido, capa de vidrio y cualquier capa que intervenga también puede variar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 μm (micrómetros).

La capa de vidrio se puede preparar mediante la aplicación de un revestimiento de una solución acuosa que contiene un silicato metálico, calentando a continuación el revestimiento para retirar el agua y curando el revestimiento para producir la capa de vidrio de silicato. De forma análoga, la capa de vidrio de borosilicato se puede preparar mediante la aplicación de un revestimiento de una solución acuosa que contiene un silicato metálico y un borato metálico calentando a continuación el revestimiento para retirar el agua y curando el revestimiento para producir la capa de vidrio de borosilicato. Los silicatos metálicos están ampliamente disponibles, y se pueden adquirir normalmente como silicatos de metal alcalino en una forma líquida concentrada a partir de fabricantes comerciales. A continuación, este material se le puede añadir opcionalmente un borato y posiblemente otros diversos agentes químicos.

Los silicatos metálicos son altamente solubles, pero los compuestos de borato son menos solubles. Se requieren esfuerzos especiales para disolver totalmente los compuestos de borato en la solución de revestimiento. En particular, la gelificación de la solución de revestimiento es un problema común asociado con la combinación de borato y silicato en una solución. Hasta la fecha, en la bibliografía no se ha desvelado una solución estable que comprenda borato y silicato, en particular un silicato de litio y sodio. La presente divulgación proporciona una solución acuosa estable que contiene un borato y un silicato para su uso en el revestimiento de materiales metálicos.

El silicato metálico puede tener un contraión metálico que es litio, sodio, potasio, y mezclas de los mismos, de modo que el silicato metálico se puede denominar silicato alcalino, o silicato de metal alcalino. De forma análoga, el borato puede tener un contraión metálico que es litio, sodio, potasio, y mezclas de los mismos. Preferentemente, el contraión metálico en el borato es un metal alcalino, es decir litio, sodio o potasio, y mezclas de los mismos.

Una solución que contiene un silicato sódico se puede describir mediante la proporción de peso de sílice con respecto a sodio, y puede tener una proporción de peso de sílice con respecto a sodio que varía de aproximadamente 1,5 a 3,6, más preferentemente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,3. Una solución de silicato potásico puede tener una proporción de peso de sílice con respecto a potasio, que varía de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,5. Una solución de silicato de litio puede tener una proporción de pesos de sílice con respecto a litio que varía de aproximadamente 7 a aproximadamente 10, preferentemente aproximadamente 7,5. Un tipo de silicato sódico que se puede aplicar a la divulgación actual son los silicatos comercializados por PQ Corp. Por ejemplo, el silicato sódico PQ Tipo E™ por lo general tiene una proporción de peso de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de aproximadamente 3,2. Otro ejemplo podría ser el silicato sódico PQ Star™, con una proporción de peso de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de aproximadamente 2,5. Un ejemplo de silicato de litio podría ser PQ Lithisil25™ con una proporción de $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O}$ de aproximadamente 7,63.

La solución acuosa estable que contiene silicatos metálicos y boratos metálicos también se puede describir mediante la proporción molar de SiO_2 con respecto a M_2O presente en solución, en el que M representa los contraiones de metal alcalino, por ejemplo litio, sodio, potasio. En una realización, la proporción molar de $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ puede variar de aproximadamente 2,3 a aproximadamente 3,8, preferentemente superior a 2,3 a aproximadamente 3,6. En una realización preferente, la proporción molar de $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ puede variar de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 3,3.

Los boratos pueden ser cualquier compuesto de borato soluble que sea soluble y estable en agua. Preferentemente, el borato es bórax, conocido como borato sódico, o tetraborato sódico, por lo general con diez moléculas de solvatación, es decir, el decahidrato. También son aceptables otros hidratos de tetraborato sódico, y así como otras fuentes de boro que producen borato en agua. Aunque el bórax es el borato más usado comúnmente, cualquier compuesto de borato que produzca un vidrio de borosilicato en combinación con silicatos es aceptable, con la condición de que se pueda formar una solución acuosa estable. En una realización, el borato puede estar presente en una cantidad de hasta aproximadamente un 5 por ciento en peso con respecto al peso total de la solución diluida, incluyendo entre aproximadamente un 1 por ciento en peso y aproximadamente un 5 por ciento en peso, preferentemente de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 4 por ciento en peso, y más preferentemente de

aproximadamente un 2 a aproximadamente un 3 por ciento en peso. Para los fines de la presente divulgación, se entiende que el porcentaje de peso proporcionado es un cálculo del porcentaje de peso basándose en el bórax. Los compuestos de borato alternativos que se podrían usar tendrán diferentes pesos moleculares y por lo tanto diferentes porcentajes de peso con respecto a la solución para un número equivalente de moles de borato. Alguien con una experiencia habitual puede determinar la proporción de silicato con respecto a la proporción de borato basándose en el porcentaje de peso de bórax en la presente divulgación, y a partir de esa proporción determinar el correspondiente porcentaje de peso para el compuesto de borato alternativo.

El sodio es importante como un componente para la formación de un polímero de vidrio, pero a menudo es problemático porque hace que se produzca una turbidez en la superficie del vidrio, normalmente denominada eflorescencia. Esta capa es inocua, pero influye en el aspecto de la superficie del vidrio. Sin embargo, en ausencia de sodio, los vidrios de silicato normalmente se arriesgarán durante la cocción, aunque la cocción en la formación del vidrio habitual (es decir, un kiln) se realiza a temperaturas mucho más elevadas en comparación con el proceso actual. Una mezcla que contiene sodio y otros contraiones metálicos puede limitar la eflorescencia a la vez que aún mantiene los beneficios que el sodio transmite a la formación del vidrio. Por lo tanto, de acuerdo con la invención, el contenido de sodio de la solución acuosa es de al menos aproximadamente un 10 % de átomos, preferentemente aproximadamente un 30 % de átomos de los contraiones metálicos totales presentes en solución. En una realización alternativa, la solución contiene el al menos aproximadamente un 30 % de los átomos de sodio con respecto a contraiones de metal totales y al menos otro contraión metálico que puede ser litio o potasio. Alguien con una experiencia habitual en la materia podría reconocer que la cantidad de sodio presente se puede originar a partir del silicato sódico así como cualquier borato sódico añadió a la solución, además de partir otra fuente de contraión de sodio. La cantidad de sodio de acuerdo con la invención se reivindica como una solución que contiene litio y sodio que puede tener una proporción de Na:Li de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 9:1, preferentemente de 1:2,3 a aproximadamente 2,5:1, o más preferentemente de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1,5:1. Además, dado que la polimerización para formar una capa de vidrio tal como un vidrio de silicato o de borosilicato da como resultado la liberación de agua, el contenido de iones metálicos de la capa de vidrio presentes en un producto metálico puede ser igual al contenido de iones metálicos de la solución acuosa usada para prepararla.

Las soluciones acuosas estables se pueden describir mediante la gravedad específica de las soluciones. En una realización, la gravedad específica puede ser de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 1,3, preferentemente de aproximadamente 1,10 a aproximadamente 1,20, más preferentemente de aproximadamente 1,12 a aproximadamente 1,18, incluso más preferentemente de aproximadamente 1,13 a aproximadamente 1,17, y lo más preferentemente de aproximadamente 1,14 a aproximadamente 1,16. La gravedad específica de la solución acuosa estable se puede cambiar añadiendo o retirando agua sin cambiar las cantidades relativas de SiO_2 y M_2O .

La solución acuosa estable también puede contener otros aditivos. Por ejemplo los alcoholes C_1 - C_6 pueden mejorar la aplicación de la solución acuosa a la superficie metálica, por lo general mediante un efecto de humectación. Preferentemente el alcohol puede ser un alcohol C_3 - C_5 , más preferentemente un alcohol C_4 tal como butanol. El alcohol puede estar presente en una concentración de hasta aproximadamente un 3 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 2 % en peso. Se pueden usar cantidades pequeñas de otros aditivos basándose en el proceso en el que se puede usar am la solución. Tales aditivos pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente un 0,001 a aproximadamente un 0,005 % en volumen. Por ejemplo, cuando el revestimiento se va a pulverizar o mezclar se pueden usar agentes desespumantes. Un ejemplo de un agente desespumante podría ser DeeFo N.º 916, un aditivo comercial fabricado por Ultra Additives, pero se pueden usar otros agentes desespumantes y otros aditivos conocidos en la técnica para mejorar las características de manipulación de la solución.

En una realización alternativa, la solución acuosa estable para el revestimiento de una superficie metálica puede consistir esencialmente en silicato de metal alcalino, de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 5 por ciento en peso de bórax, agua, y un alcohol de C_1 a C_6 , preferentemente butanol.

Una solución que contiene un silicato se puede crear calentando el silicato y un silicato se puede crear calentando el silicato y agua a una temperatura de 50 - 100 °C, añadiendo a continuación los otros ingredientes y agitando para solubilizar los aditivos. Después de una mezcla minuciosa, la solución se puede enfriar y filtrar (filtro de 1,2 μm) para retirar las partículas, dando como resultado una solución transparente que es estable a temperatura ambiente. La solución también se puede preparar por disolución de un borato en agua caliente, preferentemente de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 45 °C, disolviendo por separado el silicato metálico alcalino o mezclas de silicatos en agua, y añadiendo la solución de borato a la solución de silicato alcalino. Después de enfriamiento y filtración, estas soluciones apuestas permanecerán estables a temperatura ambiente.

El método para aplicar una solución acuosa de silicato o de borosilicato a una superficie de óxido metálico se puede realizar mediante cualquier método conocido en la técnica para aplicar soluciones a superficies metálicas. Por ejemplo la solución se puede pulverizar o cepillar sobre la superficie. La superficie de óxido metálico se puede revestir con rodillos, o se puede sumergir en una solución y drenar. Como se sabe en la técnica también son eficaces el revestimiento mediante centrifugación y otros métodos de revestimiento de un metal con una solución. En cualquier método de revestimiento, la solución deja un revestimiento en el metal o aleación metálica generalmente

de menos de aproximadamente 20 μm (micrómetros). El grosor del revestimiento se puede ajustar controlando la gravedad específica de la solución, por ejemplo, el aumento de la gravedad específica puede proporcionar revestimientos más gruesos a la vez que la disminución de la gravedad específica puede proporcionar revestimientos más finos.

5 En particular, de acuerdo con la invención, el revestimiento de solución presente en el metal debería tener menos de aproximadamente 20 micrómetros. Las capas de revestimiento que son demasiado gruesas pueden formar burbujas y espuma durante el proceso de secado, dando como resultado una capa de vidrio que no es lisa ni uniforme, y que no protege la superficie metálica ni proporcionan las propiedades del revestimiento desvelado. Los revestimientos en la superficie metálica se pueden secar para retirar el agua, y posteriormente se pueden polimerizar temperaturas más elevadas para generar el vidrio del polímero. Esa polimerización es una polimerización de condensación que produce agua, y la evolución del vapor de agua está limitada por el grosor de la capa de revestimiento. La formación de espuma y de burbujas deja una superficie de vidrio del polímero final que no es lisa ni uniforme. Por lo tanto, un aspecto de la divulgación puede ser el revestimiento de una capa de solución sobre una superficie de óxido metálico de menos de aproximadamente 15 μm (micrómetros), preferentemente menos de aproximadamente 10 μm (micrómetros), y más preferentemente menos de aproximadamente 5 μm (micrómetros). Una capa de revestimiento de menos de aproximadamente 2 μm (micrómetros) también puede proporcionar una capa de vidrio eficaz.

20 Después de haber aplicado un revestimiento a un óxido metálico, el producto metálico de acuerdo con la invención se calienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 500 °C durante algunos segundos hasta una hora o más para retirar el agua y promover la conversión química de los revestimientos de silicato o borosilicato con respecto a una capa de vidrio. Opcionalmente, se puede realizar un secado a temperatura más baja antes del calentamiento a una temperatura superior a 200 °C. El revestimiento se puede curar a una temperatura de al menos aproximadamente 220 °C, o a una temperatura de al menos aproximadamente 250 °C. Como alternativa el revestimiento se puede curar entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 350 °C. El revestimiento se puede curar durante al menos aproximadamente 15 segundos. Los tiempos de calentamiento y la temperatura pueden variar dependiendo de varios factores, que incluyen, por ejemplo, la solución de revestimiento y el artículo revestido. Por ejemplo, una lámina fina de aluminio que tiene una solución de revestimiento sobre su superficie se puede calentar de forma muy rápida y el revestimiento se puede convertir en una capa de vidrio en 15 segundos a aproximadamente 290 °C. A diferencia de un objeto de metal grueso metal, tal como una barra metálica, se requerirán tiempos de calentamiento mayores debido a que la masa térmica de la propia barra debe alcanzar una cierta temperatura antes de que el revestimiento en su superficie externa se convierta en la capa de vidrio. Sin quedar ligado por la teoría, las temperaturas los tipos de calentamiento se pueden evaluar de forma cualitativa basándose en el tiempo que necesita el metal a la temperatura pertinente, en lugar de por ejemplo el periodo de tiempo que el metal necesita en un horno a la temperatura pertinente. Alguien con una experiencia habitual en la materia también podría reconocer que una temperatura y curado más elevada puede necesitar un tiempo de curado breve. A la inversa, una temperatura de curado menor puede ser útil para ciertas soluciones de revestimiento.

40 Dado que la solución se puede aplicar fácilmente y, en algunos casos, se puede curar rápidamente, el producto metálico se puede preparar una manera continua en lugar de mediante un procesamiento, permitiendo ventajas de producción. En una realización, una bobina de metal se prepara mediante anodizado de la superficie del metal. La bobina se alimenta en una línea de revestimiento con rodillo y la superficie del metal se limpia. La superficie se puede limpiar con agua, una solución alcalina, o una solución de limpieza. La solución de silicato alcalino se aplica a continuación a la superficie de la bobina metálica a medida que avanza a través del proceso de producción, y la superficie se calienta posteriormente para curar el revestimiento de silicato. Catedral metal alcanza de aproximadamente 200 a aproximadamente 300 °C durante al menos aproximadamente 15 segundos. La bobina se puede revestir y se puede calentar en cada lado por separado, solamente en un lado, o en ambos lados en la misma realización de producción. Después de revestir y curar el producto metálico, éste se puede enfriar con agua y rebobinar en una bobina.

55 Los productos metálicos de la presente divulgación tienen numerosas ventajas con respecto a los productos anodizados de la técnica anterior. Por ejemplo, el revestimiento transparente formado por la capa de combinación de vidrio-óxido permite que la superficie metálica se muestre a través de la misma, y no influye en las características fotométricas inherentes de la lámina de metal subyacente. Las características fotométricas inherentes de esa superficie pueden incluir cualquier característica fotométrica deseada en la superficie que incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, reflectancia, brillo, claridad, color, texturas de superficie ya que podrían estar presentes en un níquel cepillado, etc. En una realización, la reflectancia total puede ser superior a un 75 %, preferentemente superior a un 80 % y más preferentemente superior a un 85 %. Como alternativa, la pérdida de reflectancia entre el metal subyacente y el producto metálico desvelado con la capa de metal-óxido metálico-vidrio puede ser inferior a aproximadamente un 2 %, preferentemente inferior a aproximadamente un 1 %, más preferentemente inferior a aproximadamente un 0,5 %. La capacidad del producto metálico para reflejar la luz está limitada principalmente a la cantidad de óxido presente en la superficie del metal, ya que la capa de vidrio por encima de esa capa de óxido es transparente en gran medida.

65

El producto metálico también presenta resistencia a la corrosión y resistencia a las condiciones atmosféricas superior. En una realización, el producto metálico no presenta corrosión durante un ensayo de corrosión por pulverización de sal neutra a cómo se mide mediante la norma ASTM B-117-37 durante un periodo de tiempo superior a aproximadamente 350 horas, preferentemente superior a aproximadamente 600 horas, más preferentemente superior a aproximadamente 1200 horas, y lo más preferentemente superior a aproximadamente 3000 horas. En una realización, el producto metálico presenta un aumento de la resistencia a la corrosión a un ensayo de pulverización de sal de ácido acético, tal como se mide mediante la norma DIN 50021 ESS de no corrosión a aproximadamente 500 horas, corrosión menor de menos de aproximadamente un 1 % aproximadamente 800 horas y corrosión menor de menos de aproximadamente un 7 % a aproximadamente 1000 horas.

La resistencia al calor de los productos metálicos desvelados es excelente. La resistencia al calor del producto metálico está limitada por la sensibilidad del metal subyacente y no por la capa de vidrio. Los productos metálicos se pueden mantener en un horno a 350 °C durante aproximadamente diez horas. Un producto metálico se puede calentar con una antorcha de propano hasta que la capa metálica comienza a fundirse, dejando una capa de vidrio transparente. Por lo tanto, en una realización, el producto metálico puede tener una resistencia al calor extendida de hasta aproximadamente 350 °C, hasta aproximadamente 500 °C, hasta aproximadamente 700 °C, o hasta aproximadamente el punto de fusión del sustrato metálico.

La dureza y la resistencia al rayado de los productos metálicos desvelados también son excelentes. En una realización, el producto metálico puede tener una dureza de lápiz superior a 6, preferentemente superior a 7, más preferentemente superior a 8. A modo de ejemplo, el producto metálico con una capa de vidrio con un grosor inferior a aproximadamente 0,75 µm (micrómetros) tienen la misma resistencia al rayado que una capa de óxido con un grosor inferior a aproximadamente 4 µm (micrómetros) preparada mediante anodizado y sellado de una superficie metálica. Al mismo tiempo, el producto metálico de la divulgación muestra un ataque limitado mediante una solución de hidróxido sódico al 8 % a 70 °C después de 5 minutos, pero el metal anodizado con un grosor inferior a aproximadamente 4 µm (micrómetros) muestra deterioro a 1 min y una disolución completa después de 2 a 3 minutos.

El producto metálico de la presente divulgación también proporciona ventajas más allá de la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, muchos metales tienen resistencia a la corrosión o dureza inherentes, por ejemplo acero inoxidable, titanio. El revestimiento de estas superficies metálicas proporciona otras propiedades mejoradas. Por ejemplo, el aspecto general de una superficie metálica se degradará en condiciones ambientales convencionales cuando los agentes contaminantes, por ejemplo hollín, suciedad, etc., se acumulan sobre o dentro de los poros de un revestimiento de superficie. También son problemáticos los aceites residuales de las huellas dactilares. La retirada de estos agentes contaminantes mediante limpieza a menudo es problemática incluso para superficies de óxido relativamente lisas porque los agentes contaminantes se acumulan en los poros microscópicos de la superficie metálica. El revestimiento de estos materiales con el producto de la presente divulgación mejora el mantenimiento de estas superficies, por ejemplo, haciendo la limpieza más fácil, en parte debido a que la superficie de la capa de vidrio es mucho más lisa. Los óxidos metálicos tienen poros en la escala de tamaño de micrómetros, mientras que las capas de vidrio tienen poros de varios órdenes de magnitud más pequeños, del orden de nanómetros. Un revestimiento de este tipo se podría aplicar, por ejemplo, a diseños de arquitectura o esculturas, o superficies reflectantes tales como reflectores solares.

Además el producto metálico de la presente divulgación demuestra otras numerosas ventajas en términos de procesamiento. Por lo general, la anodización requiere cantidades sustanciales de energía, y mientras que una capa de óxido más gruesa puede transmitir más protección, la creación de una capa de óxido más gruesa requiere una anodización mucho más larga, y también da como resultado un color gris y pérdida de las características de la superficie metálica subyacente, tales como reflectancia elevada. Las capas de óxido anodizado también se deben sellar mediante procesos que requieren más energía, por ejemplo agua en ebullición o precipitación de sal he hinchado. Las mejores capas de óxido se preparan tratando una capa anodizada con cromatos, pero la toxicidad de las sales de cromo se ha documentado bien y hace que este proceso sea altamente indeseable. Como alternativa, algunas capas de óxido se pueden proteger mediante tratamiento con un epoxi, pero las emisiones de carbono orgánico volátiles también son problemáticas, y el producto protegido con epoxi no presentara a las otras características mejoradas de la presente divulgación.

Por el contrario, como se ha demostrado en la divulgación anteriormente y como se expone adicionalmente en los ejemplos que siguen a continuación, la capa de vidrio desvelada sobre un producto metálico que tiene un revestimiento de óxido superar estas deficiencias. Reduce los costes al necesitar solamente capas de óxido muy finas, mantiene la claridad y otras tapias metálicas, proporciona resistencia a la corrosión superior, procesamiento más rápido a través de ciclos de calentamiento y enfriamiento más rápidos, y evitar los costes ambientales asociados con los metales pesados o con los VOC. También proporciona un producto metálico con una superficie que es más lisa que las capas de óxido anodizado, tiene poros más pequeños en comparación con el óxido anodizado, y también es más uniforme y más plana que la capa de óxido anodizado.

Ejemplos

A modo de ejemplo y no de limitación, los siguientes ejemplos son ilustrativos de diversas realizaciones de la presente divulgación e ilustran adicionalmente los ensayos experimentales realizados.

5

Ejemplo convencional 1

Un método habitual para tratar o revestir una superficie de aluminio o de aleación de aluminio anodizado con un revestimiento duro, transparente resistente al calor y a la corrosión se describe como sigue a continuación:

10

Un panel de metal anodizado se puede limpiar primero con detergente (es decir, la Muestra de Color Verde), se aclaró con agua, y se secó al aire o con un trapo limpio seco. La superficie del panel se puede tratar con antorcha (expuesta a la llama abierta de una antorcha de butano durante varios segundos) para retirar la humedad de la superficie, y deshidratar cualquier hidróxido) y a continuación se puede enfriar a una temperatura entre 30 y 60 °C. A continuación, el panel se sumerge en una solución acuosa de silicato sódico (por ejemplo, una proporción de peso de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 3,22) diluida a una gravedad específica entre 1,02 y 1,3 con agua. Para mejorar tanto el aspecto como las propiedades de resistencia a la corrosión, también se puede añadir una solución acuosa de decahidrato de tetraborato sódico (bórax) a la solución de silicato sódico para una concentración final de bórax entre un 1 y un 5 % en peso. Como alternativa se puede añadir polvo de bórax directamente a una solución diluida de silicato sódico con agitación y temperatura elevada (entre 50-100 °C). A continuación se pueden añadir los suplementos de 1-Butanol (Alcohol n-Butílico) a un 0,5-2 % en peso y DeeFo N.º 916 (Ultra Additives) a un 0,001-0,005 % en volumen para alterar las propiedades de humectación de la solución de silicato. A continuación la solución se puede filtrar (es decir, a través de un filtro de 1,2 μm) para retirar cualquier partícula. La muestra de metal se puede mojar o sumergir en la solución de silicato sódico (es decir, de 1 segundo a 30 minutos) y continuación se retira con cuidado. El revestimiento se puede secar a temperatura ambiente o coloca inmediatamente en un horno calentado. Se puede permitir que la temperatura de la muestra alcance una temperatura entre 200-350 °C de 30 segundos a una hora. La muestra revestida curada se puede enfriar a temperatura ambiente o se puede inactivar en una solución acuosa.

15

20

25

Ejemplo convencional 2

Un panel de aluminio que contiene una capa de óxido se puede revestir con un revestimiento de silicato preparado de acuerdo con el Ejemplo convencional 1 mediante revestimiento con rodillos de una lámina de aluminio que tiene una capa de óxido con una solución de solución de borosilicato sódico. La solución de revestimiento se puede calentar entre 200-350 °C durante 1 hora.

30

35

Ejemplo convencional 3

Una llanta de automóvil de aluminio con una capa de vidrio de silicato se preparó de manera análoga a la del Ejemplo convencional 1. La llanta se sumergió en una solución de borosilicato sódico, se giró a medida que el exceso de la solución se retiraba mediante drenaje para asegurar un revestimiento uniforme, y se calentó en un horno entre 200 y 350 °C durante 20 minutos.

40

Ejemplo convencional 4

Un panel de titanio con un revestimiento de óxido se revistió usando una solución preparada de acuerdo con el Ejemplo convencional 1. La baldosa se revistió con una solución de borosilicato sódico mediante inmersión, y se calentó en un horno entre 200 y 350 °C durante 1 hora.

45

Ejemplo convencional 5

Una barra de acero inoxidable anodizado de una composición usada normalmente en trenes de aterrizaje de avión se revistió mediante inmersión en una solución de borosilicato sódico análoga a la solución en el Ejemplo convencional 1. La barra se retiró, se permitió que se secase, y se calentó en un horno entre 200 y 350 °C durante 1 hora.

50

55

Ejemplo de la invención 1

Este ejemplo muestra una solución útil para preparar objetos de metal revestidos que tienen un vidrio de silicato.

60

Se preparó una solución de borosilicato alcalino que contenía una mezcla de contraiones metálicos de sodio y litio. En primer lugar, se combinaron soluciones comerciales concentradas líquidas de silicato sódico y silicato de litio. A continuación el bórax (decahidrato de tetraborato sódico) se disolvió totalmente en agua caliente. A continuación la solución de bórax se añadió a la solución de silicato alcalino para crear la solución de revestimiento. La composición final de bórax en la solución de revestimiento puede estar entre un 1-5 % en peso. En un ejemplo, la composición final de la solución era un 13,0 % de SiO_2 , un 1,7 % de Na_2O , un 1,2 % de Li_2O , un 1,1 % de B_2O_3 , y un 83,0 % un H_2O en peso, tenía una gravedad específica de aproximadamente un 1,15 a aproximadamente un 3 por ciento en

65

peso de bórax. La solución se filtró a través de un filtro de 1,2 mm. Los paneles se revistieron por inmersión y se cocieron como se ha descrito en el Ejemplo convencional 1.

Ejemplo convencional 6

5 Este ejemplo muestra una solución útil para preparar objetos de metal revestidos que tienen una capa de vidrio de silicato.

10 Se preparó una solución de silicato sódico que tenía una gravedad específica de aproximadamente 1,17 por disolución de 1,389 kg de bórax en 24,25 l de agua caliente, diluyendo por separado 15,75 l de un silicato sódico con una gravedad específica de 1,4 en 24,25 de agua, y añadiendo la solución acuosa de bórax a la solución diluida de silicato sódico, seguido de filtración.

Ejemplo de la invención 2

15 Este ejemplo muestra una solución útil para preparar objetos de metal revestidos que tienen una capa de vidrio de silicato.

20 Se preparó una solución de silicato de sodio y litio con una gravedad específica de aproximadamente 1,146 calentando 45,1 l de agua a 35-40 °C en un tambor pequeño de color negro, disolviendo 3400 g de bórax en el agua calentada, mezclando 11,8 l de un silicato sódico y 43,1 l de un silicato de litio en un tambor de aluminio de tamaño medio, y a continuación añadiendo la solución acuosa de bórax a la solución de silicato de sodio y litio. La solución se filtró y se almacenó.

Ejemplo convencional 7

El ejemplo demuestra procedimientos alternativos para preparar la capa de vidrio de silicato.

30 Para mejorar las propiedades de revestimiento o para prevenir el agrietamiento de revestimientos más gruesos se puede usar un procedimiento de cocción de dos etapas. Después de revestir la muestra, ésta se coloca en un horno calentado y se permite que alcance una temperatura entre 100-200 °C de 15 segundos a 1 hora. Posteriormente, se puede colocar directamente en el horno a temperatura más elevada y cocer una segunda vez a 200-350 °C de 1 minuto a una hora.

35 Como alternativa, antes de la segunda cocción, la muestra se puede tratar adicionalmente, por ejemplo mediante revestimiento con otras soluciones, por ejemplo soluciones de CaCl_2 o mediante inmersión en una solución ácida (es decir, ácido acético, pH 2-3) a una temperatura entre temperatura ambiente y que 55 °C durante 1-15 segundos, drenando, y aclarando con agua. A continuación la muestra se puede cocer una segunda vez como se ha descrito anteriormente.

40 Después de la cocción final, el proceso de polimerización se puede mejorar mediante un tratamiento con ácido. El aspecto y la eflorescencia del revestimiento también se pueden mejorar con una etapa de tratamiento con ácido y/o limpieza después del tratamiento de cocción. El tratamiento implica la inmersión de la muestra en una solución ácida (es decir, acético o ácido fosfórico, pH 2-3) a una temperatura entre 20-60 °C de 1 a 15 segundos mientras que la muestra todavía está caliente o después de que se haya enfriado después del tratamiento de curado. La superficie revestida Tania se puede limpiar después de que se haya enfriado a partir de la etapa de cocción con un limpiador básico disponible en el mercado (es decir, Simple Green o Lime Away) seguido de un aclarado final en agua.

Ejemplo convencional 8

50 Un método para revestir una bobina de aluminio anodizado con un revestimiento duro, transparente resistente al calor y a la corrosión mediante un proceso de revestimiento con rodillo en una línea de producción a gran escala es como sigue a continuación:

55 Una bobina de aluminio se alimentó en la línea de revestimiento con rodillo a una tasa de 24-46 metros por minuto en la que en primer lugar se aclaró en agua caliente (o se limpió en una solución alcalina). Un rodillo de recogida se sumergió parcialmente en un depósito de solución de revestimiento preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 o el Ejemplo 6. El rodillo de recogida transfirió la solución de revestimiento a un rodillo de revestimiento. Después de ser limpiada, la lámina de aluminio se pasó sobre el rodillo de revestimiento, llegando a revestirse con una fina capa de solución. Una vez revestida, la bobina se sometió a un tratamiento térmico para que la temperatura del metal alcanzara entre 200 y 300 °C durante 15-60 segundos. Después de curar el revestimiento, la superficie del revestimiento se inactivó con agua y el metal se rebobinó inmediatamente en una bobina.

65 En una realización de producción diferente, la lámina de aluminio se revistió por ambos lados enrollando primero un lado, a continuación enrollan del lado opuesto y a continuación tratando de forma térmica la bobina de modo que la temperatura del metal alcanzara entre 200 y 300 °C durante 15-60 segundos.

El grosor del revestimiento de silicato sobre el aluminio enrollado se puede alterar ajustando la gravedad específica de la solución de silicato y/o los parámetros del procedimiento de revestimiento con rodillo. Además, la tasa a la que la bobina pasa a través del proceso y/o la temperatura del horno se puede ajustar para encontrar los tratamientos de curado óptimos específicos para el tipo de bobina metálica que se está revistiendo.

5 En todos los casos mencionados anteriormente es importante indicar que si el revestimiento no está suficientemente curado, se puede realizar una segunda etapa de calentamiento.

Ejemplo convencional 9

10 Imágenes con Microscopio Electrónico de Barrido

Las Figuras 1 y 2 son imágenes de SEM del revestimiento aplicado a aluminio en un proceso de revestimiento con rodillo. La muestra de aluminio revestida se sumergió en nitrógeno líquido y se fracturó. En cada imagen de SEM en la Figura 1, el sustrato de aluminio subyacente está en la parte de la imagen más baja. Una capa porosa de óxido de aluminio anodizado se superpone al sustrato de aluminio y tiene un grosor en el intervalo de aproximadamente 0,17-0,19 μm (micrómetros). Una fina capa superior de grosor de aproximadamente 170-200 nm que consiste en una región de transición de alúmina-silicatos y la capa de vidrio exterior cubre la capa de óxido. De forma análoga, en la Figura 2, las imágenes de SEM representan una capa de óxido de aluminio más gruesa y menos porosa, la capa de transición de alúmina-silicato y la capa superior de una capa de vidrio de silicato con las capas fusionadas a lo largo de una superficie de contacto. Las tres capas compuestas incluyendo el Al_2O_3 tienen un grosor en el intervalo de 1,69 a 1,83 μm (micrómetros), con la capa de transición y la capa de vidrio de silicato que comprenden del orden de un 5 % a un 10 % del grosor.

25 Las Figuras 3-8 son imágenes de SEM de los revestimientos de vidrio de silicato sobre aluminio, tal como se preparan de acuerdo con la presente divulgación. En las Figuras 3 y 4, se pueden ver las imágenes de SEM de la superficie y la sección transversal de un material fracturado por congelación. La superficie lisa de la capa de vidrio de silicato se puede ver encima de una capa de óxido anódico, en la que la capa de óxido tiene un grosor de aproximadamente 3,5 μm , y la capa de vidrio de silicato tiene un grosor de aproximadamente 500 nm. Obsérvese que el grosor de la capa de silicato puede variar en cierto modo. En las imágenes de SEM, los valores medidos son de 476 a 535 nm. En parte esto se debe a un error instrumental, pero también revela una ventaja para la presente divulgación. La superficie de un óxido anódico no es perfectamente plana, pero de hecho varía, mientras que el revestimiento de silicato sobre la capa de óxido es mucho más liso y más plano. En consecuencia, se pueden observar variaciones en el grosor, de la capa de revestimiento de silicato, pero el grosor medio permanecerá en gran parte constante.

Las Figuras 5 y 6 muestran de SEM de otra muestra, fracturadas por congelación para revelar la sección transversal. Se puede observar una capa de óxido encima de una superficie metálica, con un grosor entre 1,4 y aproximadamente 1,6 μm (micrómetros). Además, una capa de vidrio de silicato encima de la capa de óxido también es claramente visible, con un grosor de óxido entre aproximadamente 340 y 480 nm. Las Figuras 7 y 8 presentan otro conjunto de fotografías de SEM para una muestra que se ha fracturado por congelación para revelar la sección transversal, demostrando una capa de óxido con un grosor de 1,85 a 2,15 μm (micrómetros) que se ha revestido con una capa de vidrio de silicato con un grosor entre 570 y 630 nm.

45 Ejemplo convencional 10

La Figura 9 es un ejemplo comparativo del revestimiento de la divulgación en comparación con una lámina de aluminio anodizada y sellada. La lámina de aluminio en la parte derecha de la Figura 9 se anodizó y selló mediante inserción en agua caliente hirviendo. A continuación la muestra de ensayo se sometió al ensayo filiforme de la Compañía Ford Motor incluyendo el rayado de la superficie de una muestra y la exposición de la superficie a una pulverización de sal durante 288 horas. La muestra en la parte izquierda se trató con la misma etapa de anodizado al igual que la muestra en la parte derecha, pero no se selló, y el revestimiento de silicato se aplicó de acuerdo con el Ejemplo convencional 1. Se realizó el mismo ensayo filiforme de Ford, pero la muestra revestida se trató durante 800 horas. La muestra en la parte derecha desarrolló marcas de tipo picadura y alguna migración en los arañazos en 288 horas. La muestra en la parte izquierda proporcionada un revestimiento protector continuo no afectado por el ambiente corrosivo.

Ejemplo convencional 11

60 Los resultados de diversos ensayos realizados en un producto metálico de aluminio revestido de la divulgación se exponen en la Tabla I

Tabla I

Ensayo	Resultados
Pulverización Salina (ASTM B 117-37)	> 1200 h, sin efectos superficiales
QUV (ASTM D4329)	> 876 h
Ensayo de CASS (DIN 50 021)	> 48 h, sin deterioro significativo
Dureza de lápiz	>> 6H
Material de Sustrato Duro/Revestimiento Decorativo	Latón revestido con Cr Zr/ZrN (<1 µm de grosor))
Ensayo	Resultados
Reflexión Total en la superficie brillante	86,2
Reflexión especular	76,4
Diferencia	
Con grano	97,4
Turbidez 15°	0
Turbidez 2°	0,38
Grano Transversal	94,9
Turbidez 15°	0
Turbidez 2°	0,69

Ejemplo convencional 12

- 5 Los resultados de rendimiento se comparan entre una lámina de aluminio revestida con rodillo de la presente divulgación y láminas de aluminio preparadas con métodos de anodización y sellado del estado de la técnica actual (es decir, acetato de níquel). Los resultados se exponen en la Tabla II.

Tabla II

Propiedad	Producto de aluminio revestido con vidrio de silicato	Control
Reflexión, Claridad de Reflectancia especular de imagen y Difusión bajo luz visible	Sin cambio a partir del control	Reflector anodizado y sellado con una capa de óxido con un grosor de 1,5 µm (micrómetros)
8 grados de reflectancia hemisférica de 250 a 2500 un	Igual o superior al control	Igual

ES 2 634 660 T3

<u>Propiedad</u>	<u>Producto de aluminio revestido con vidrio de silicato</u>	<u>Control</u>
Pulverización con sal de ácido acético (DIN50021 ESS)	Anodizar Al de alta pureza con 1,5 um de grosor: - corrosión menor en <7 % a las 1000 h	Aluminio de alta pureza con anodización convencional a 8 um de capa anodizada - Corrosión equivalente a las 150 h
	Anodizar Al de alta pureza con 1,5 um de grosor: - corrosión menor en <1 % a las 800 h	Aluminio de alta pureza con anodización convencional a 8 um de capa anodizada - Corrosión equivalente a las 100 h
	Anodizar Al de alta pureza con 1,5 um de grosor: - sin corrosión después de 500 h	Aluminio anodizado y sellado con grosor de la capa de 1-3 um - fuertemente corroído (50 % de superficie retirada) a 100 h.
Pulverización con sal neutra ASTM B117-94 (ISO 9227)	Capa de óxido con un grosor de 1,5 um. Sin corrosión después de 3000 h, sin decoloración	El anodizado de 2,5 um presenta decoloración a las 350 h
Pulverización con sal neutra como anteriormente - 8 grados hemisférico	< 1,2 % de pérdida después de 3000 h	FALLO
reflectancia de 250 a 2500 un		
Pulverización con sal de ácido acético como anteriormente	< 3,0 % de pérdida después de 1000 h	FALLO
Exposición a UV (ASTM G154-06)	< 1,5 % de pérdida de reflectancia después de 3000 h	< 1 % de pérdida de reflectancia después de 3000 h
Resistencia al rayado	grosor de la capa de 0,75 um	equivalente a 4 um de grosor convencional anodizar y sellar
NaOH (solución al 8 %) caliente (70 °C)	Poco ataque a los 5 min - grosor de la capa de 0,75 um	Deterioro a 1 min - capa con un grosor de 4 um, el revestimiento se disuelve completamente después de 2 - 3 min.
Corrosión Filiforme (GM9682P)	Sin corrosión, sin debilitamiento por rayado 1000 h	
Desprendimiento	Ni se libera y se desprende	
Resistencia al Calor	Sin deterioro a 500 °C	

Ejemplo de la invención 3

- 5 Este ejemplo expone soluciones de revestimiento de silicato metálico y parámetros de esas soluciones que son útiles en la presente divulgación.

10 En la Figura 10, se puede preparar una serie de soluciones de revestimiento de silicato metálico usando un silicato sódico líquido y un silicato de litio líquido con porcentajes de volumen y gravedades específicas determinadas para un intervalo de solución. El gráfico superior muestra una serie con PQ STAR™ como el silicato sódico y PQ Lithisil25™ como el silicato de litio. El gráfico inferior muestra una serie usando silicato sódico PQ de Tipo E. las cantidades relativas de silicato sódico y de silicato de litio se muestran en la leyenda.

15 En la Figura 11, se preparó una serie de soluciones convencionales de revestimiento de borato y silicato sódico usando cualquiera de silicato sódico PQ STAR™ (gráfico superior) o PQ Type E™ (gráfico inferior) y bórax. Se

prepararon soluciones diluidas con silicato sódico al 20 por ciento en volumen, silicato sódico al 50 por ciento en volumen, y silicato sódico al 80 por ciento en volumen, como se indica en la leyenda. La proporción molar de silicato con respecto a contraión metálico y volumen de la solución se muestran basándose en la cantidad de bórax en solución.

5 En la Figura 12, se preparó una serie de soluciones de revestimiento de borato y silicato sódico de la invención usando PQ STAR™ (gráfico superior) o PQ Type E™ (gráfico inferior) como un silicato sódico, PQ Lithisil25™ como el silicato de litio, y bórax como la fuente de borato metálico. Se muestran proporciones molares ($\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}$ (alcalino)) de las soluciones jugosas diluidas preparadas con silicato de alcalino líquido como una función de la cantidad de bórax (decahidrato de tetraborato sódico) disuelta en la solución. En este caso A_2O se refiere al total de Na_2O y Li_2O . La cantidad de bórax se define como masa de bórax por masa de solución diluida. Las soluciones son a un 10 50 % en volumen de solución de silicato en agua.

15 Se debería entender que para los expertos en la materia serán evidentes diversos cambios y modificaciones a las realizaciones preferentes en el momento actual que se describen en el presente documento. Tales cambios y modificaciones se pueden realizar sin apartarse del alcance de la presente materia objeto y sin disminuir sus ventajas pretendidas. Por lo tanto se pretende que tales cambios y modificaciones tienen cubiertos por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar para preparar un objeto de metal revestido que tiene una capa de vidrio de silicato, comprendiendo el proceso:
- 5 proporcionar un objeto de metal que incluye un metal o aleación metálica con una capa de óxido preparada, fuertemente adherida, revestir la capa de óxido preparada con una capa de revestimiento que tiene un grosor de menos de 20 μm y comprende una solución acuosa estable de silicato o de borosilicato que incluye un contraión de sodio y un contraión de metal alcalino seleccionados entre el grupo que consiste en Li, K y una combinación de los mismos, y al menos un 10 % de átomos de contraión de sodio con respecto a contraiones de metal totales, formando de ese modo una capa de óxido preparada revestida; y
- 10 calentar la capa de óxido preparada revestida a una temperatura en un intervalo de al menos 220 °C a 500 °C; y formar de ese modo una capa de vidrio de silicato que tiene una proporción de Na:Li de 1:9 a 9:1, preferentemente de 1:2,3 a 2,5:1 y una capa de superficie de contacto transicional que está entre la capa de óxido y la capa de vidrio y que comprende complejos mixtos de óxido-silicato químicamente unidos; en el que el metal se selecciona entre el grupo que consiste en Al, Zn, Mg, Ti, Nb, Cr, Mn, Ni y Pb; y en el que el objeto de metal revestido tiene una resistencia al calor extendida hasta 700 °C.
- 15
- 20 2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente anodizar el metal o aleación metálica para formar la capa de óxido preparada.
3. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende adicionalmente aplicar un colorante, pintura u otro aditivo a la capa de óxido preparada antes de revestir la capa de óxido preparada con la capa de revestimiento; en el que la capa de óxido preparada es una capa anodizada.
- 25
4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución acuosa estable de silicato o de borosilicato es una solución de borosilicato que comprende un borato metálico que tiene un contraión de metal alcalino seleccionado entre el grupo que consiste en Li, Na, K y una combinación de los mismos; en el que la solución de borosilicato tiene una gravedad específica en un intervalo de 1,05 a 1,3; en el que la solución de borosilicato comprende el borato metálico en una cantidad hasta un 5 % en peso; y en el que el compuesto de borato es preferentemente bórax o tetraborato sódico.
- 30
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución acuosa estable de silicato o de borosilicato comprende un aditivo que incluye un alcohol C₁-C₆, hasta un 3 % en peso.
- 35
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa de vidrio de silicato tiene un grosor de 50 nm a 2000 nm.
- 40 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente:
- alimentar el objeto de metal o aleación metálica en una línea de revestimiento con rodillo; y aplicar la solución acuosa estable de silicato o de borosilicato al objeto de metal o aleación metálica a tratar; y a continuación calentar la capa de óxido anodizada revestida a una temperatura de al menos 220 °C a 500 °C.
- 45
8. El proceso de la reivindicación 7, en el que el objeto de metal o aleación metálica es una bobina de metal; que comprende adicionalmente alimentar la bobina de metal en la línea de revestimiento con rodillo; y enrollar el objeto de metal revestido en una bobina.
- 50 9. Un objeto de metal revestido que comprende el producto producido mediante el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
10. El objeto de metal revestido de la reivindicación 9, en el que la corrosión del objeto de metal revestido durante un ensayo de corrosión por pulverización de sal neutra, norma ASTM B-117-37, es ninguna corrosión durante un periodo de tiempo superior a 350 horas.
- 55
11. El objeto de metal revestido de cualquier reivindicación 9 o 10, en el que el objeto de metal revestido tiene una reflexión total superior a un 75 %.
- 60 12. El objeto de metal revestido de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la corrosión del objeto de metal revestido durante un ensayo de corrosión por pulverización de ácido acético, norma DIN 50021 ESS, es ninguna corrosión en 500 horas.
- 65 13. El proceso de la reivindicación 1, en el que la capa de óxido preparada, fuertemente adherida tiene un grosor de 50 nm a 10 μm .

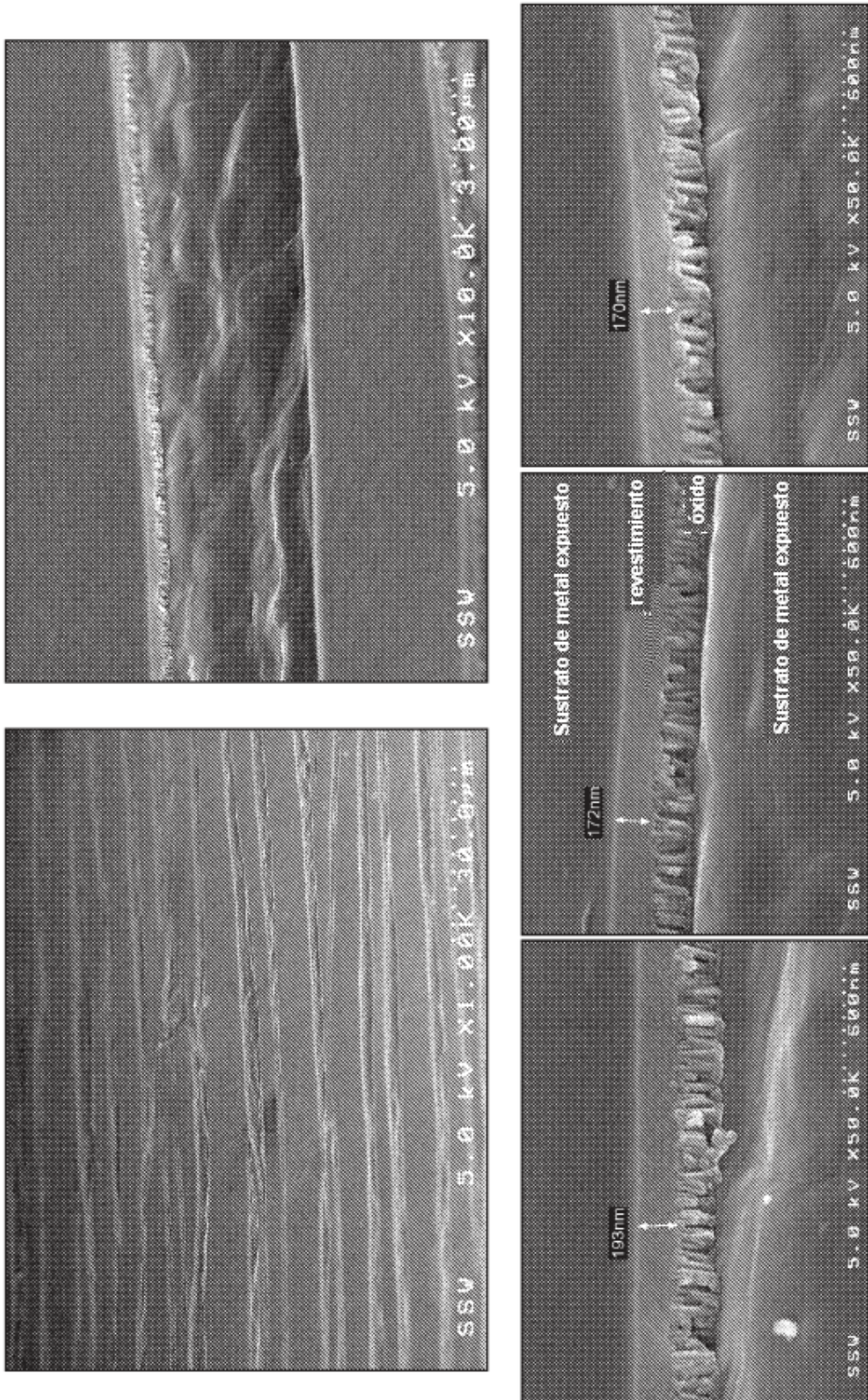


Figura 1

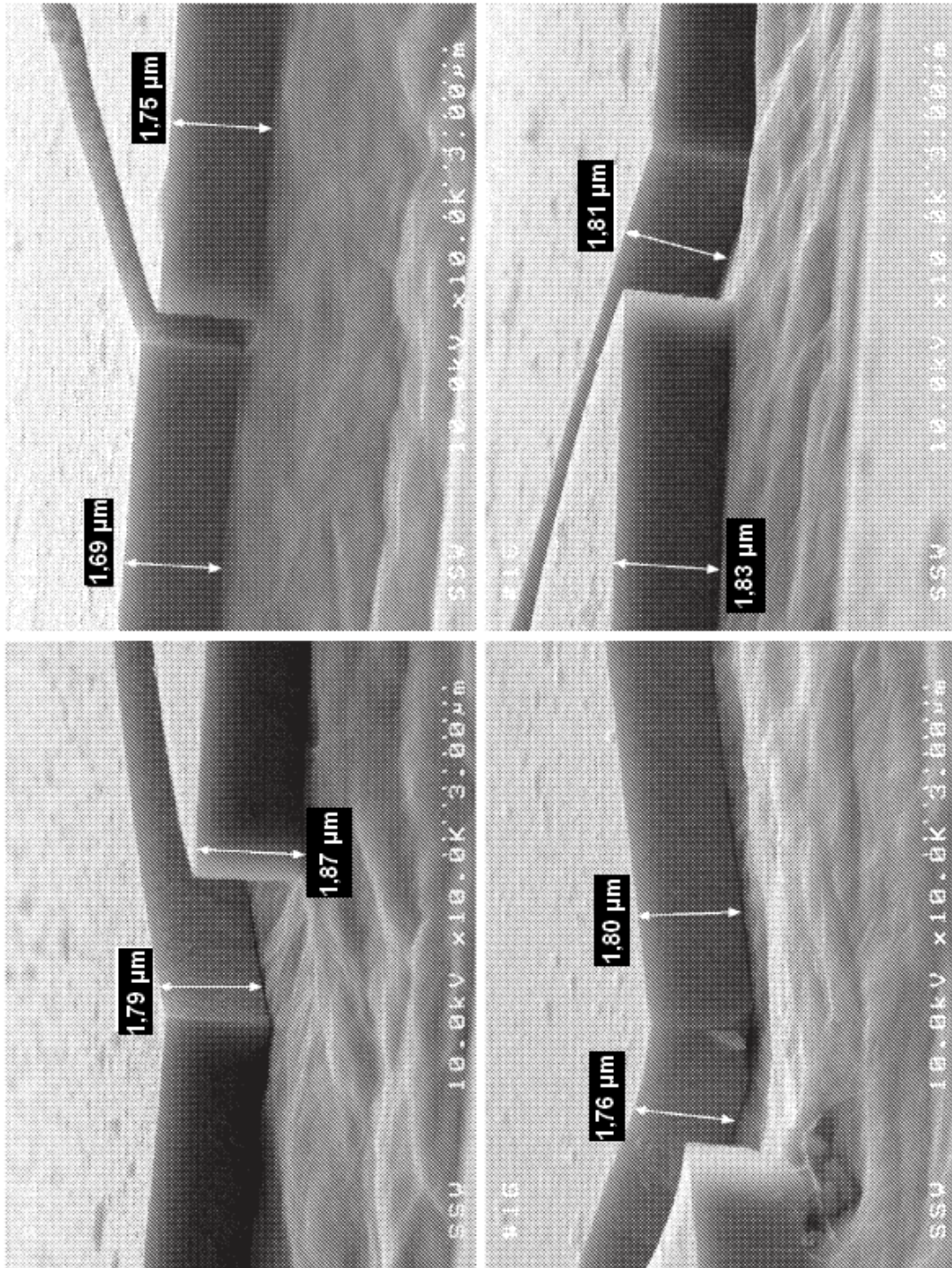


Figura 2

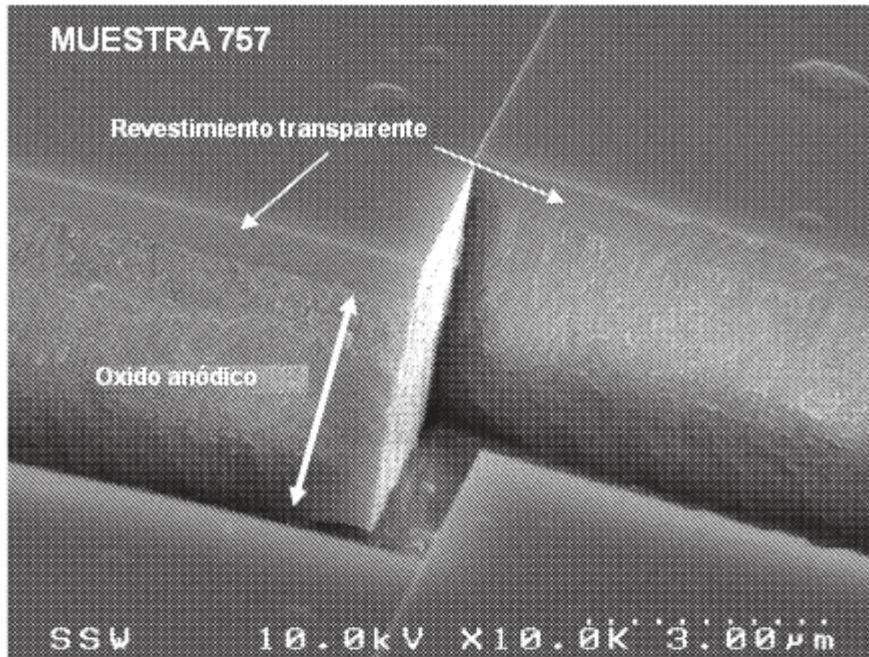


Figura 3A

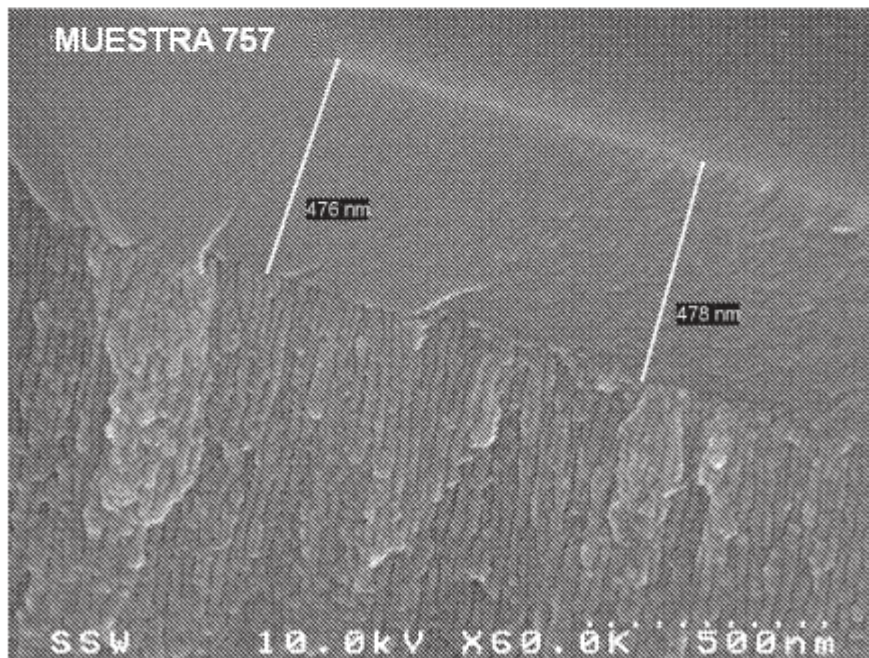


Figura 3B

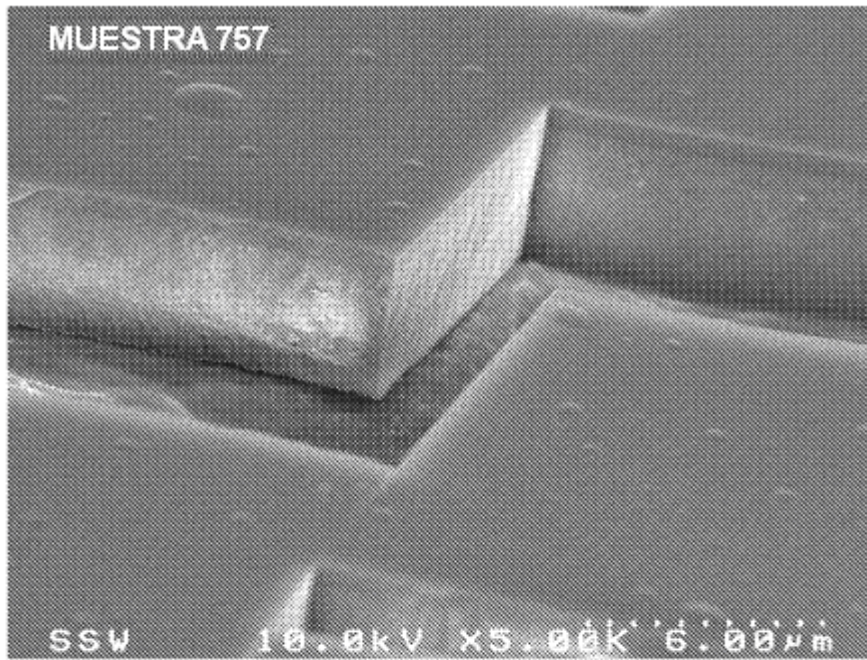


Figura 4A

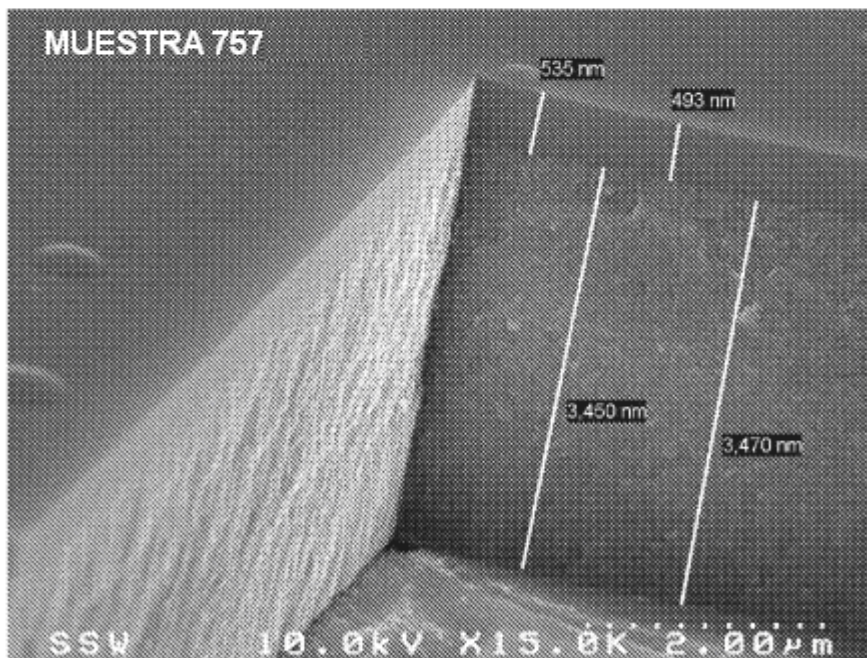


Figura 4B

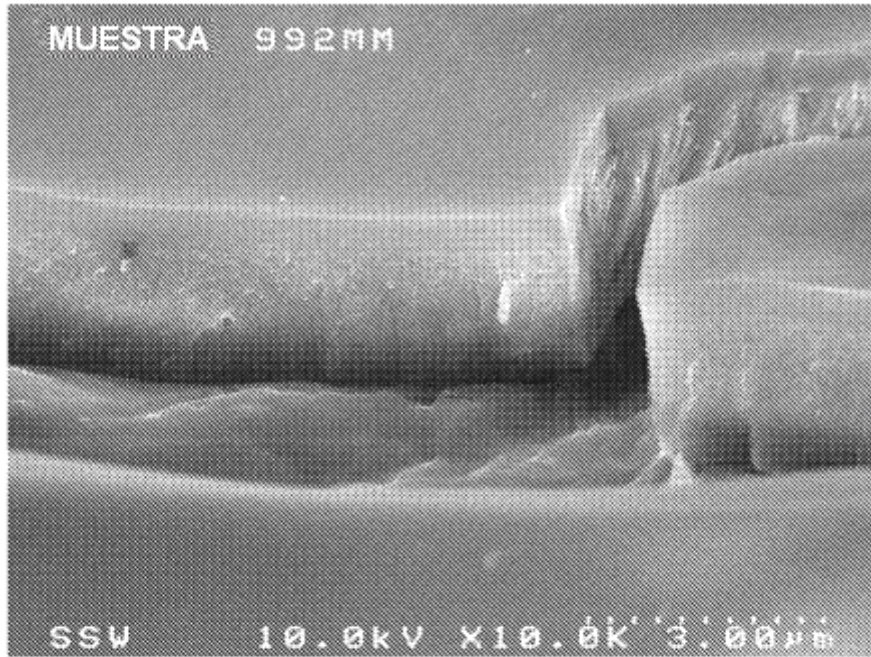


Figura 5A

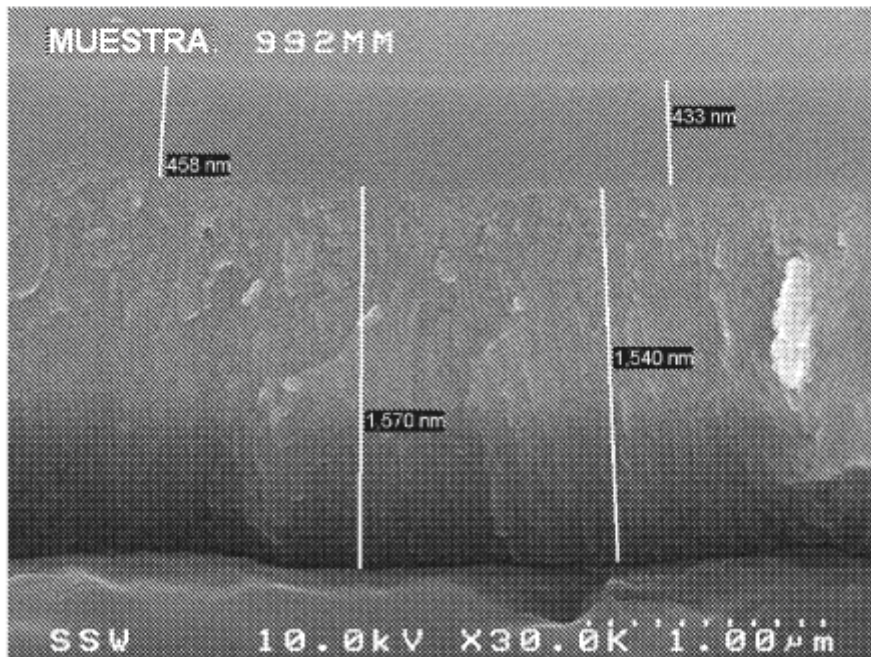


Figura 5B

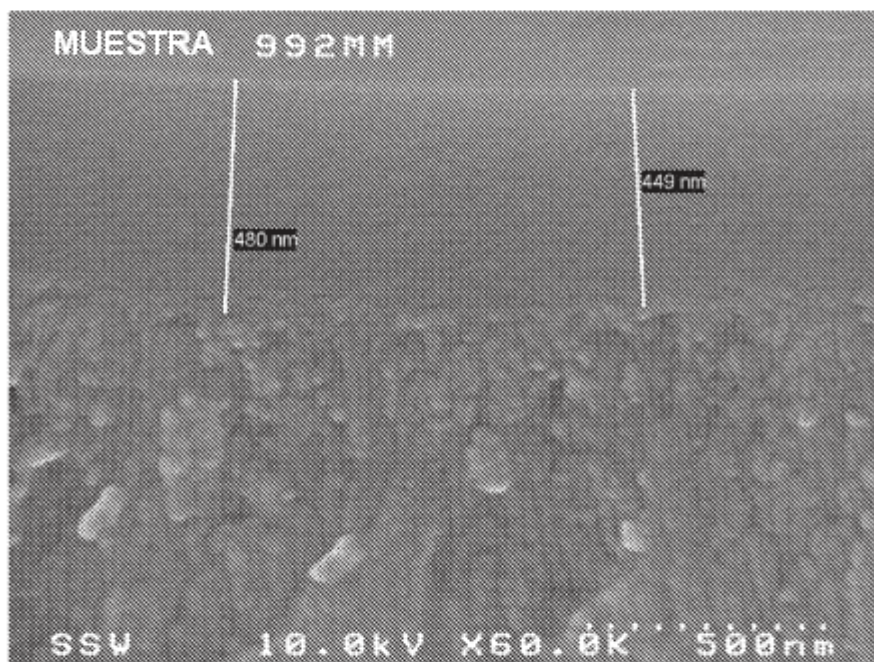


Figura 5C

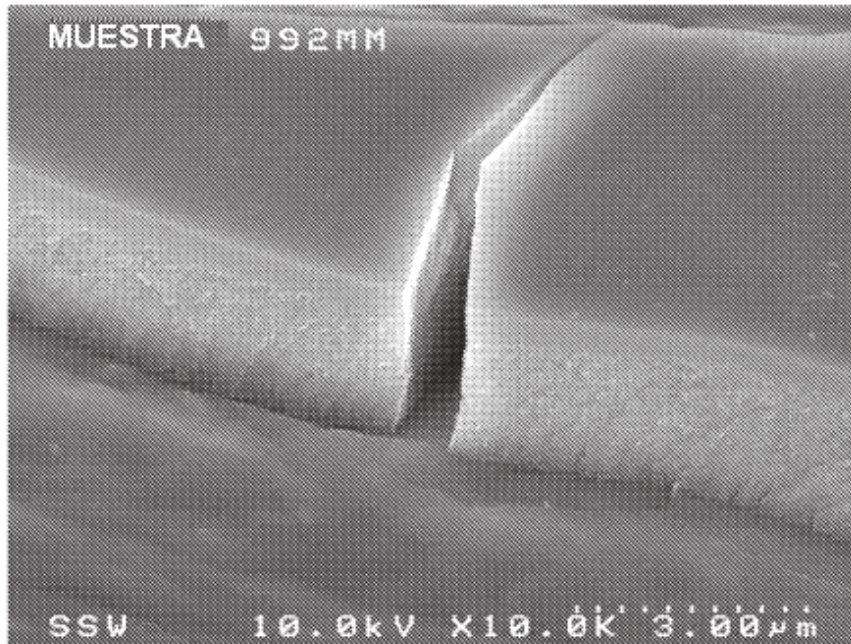


Figura 6A

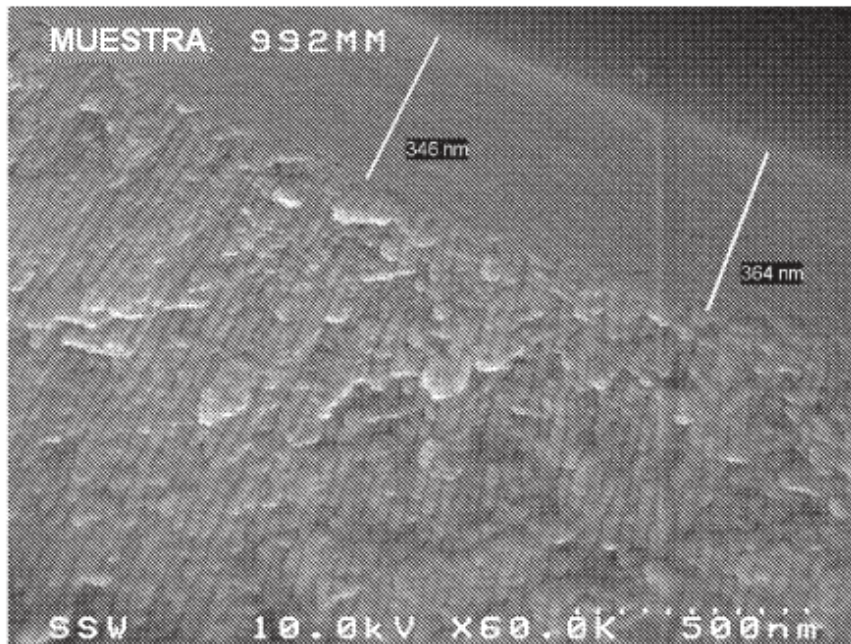


Figura 6B

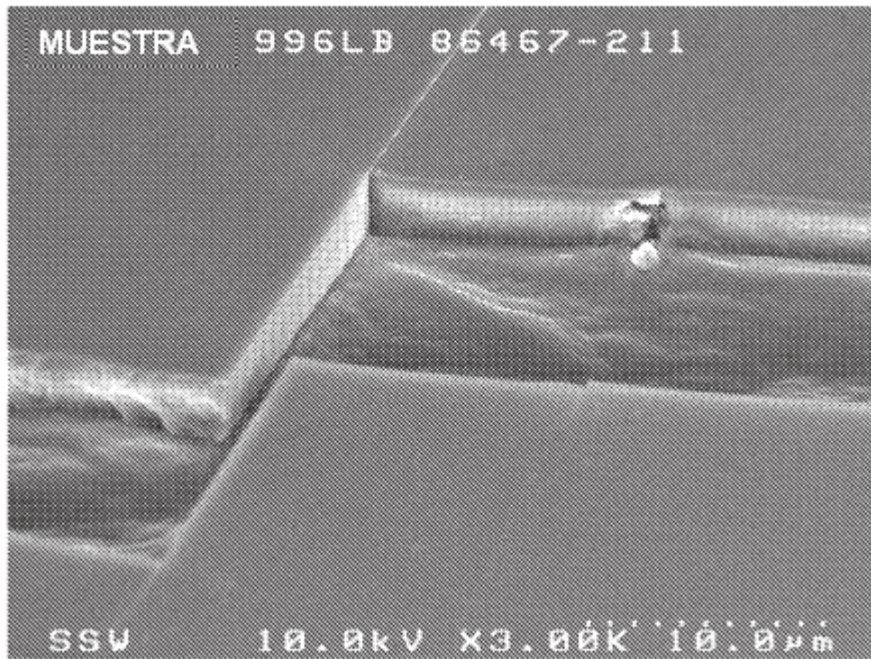


Figura 7A

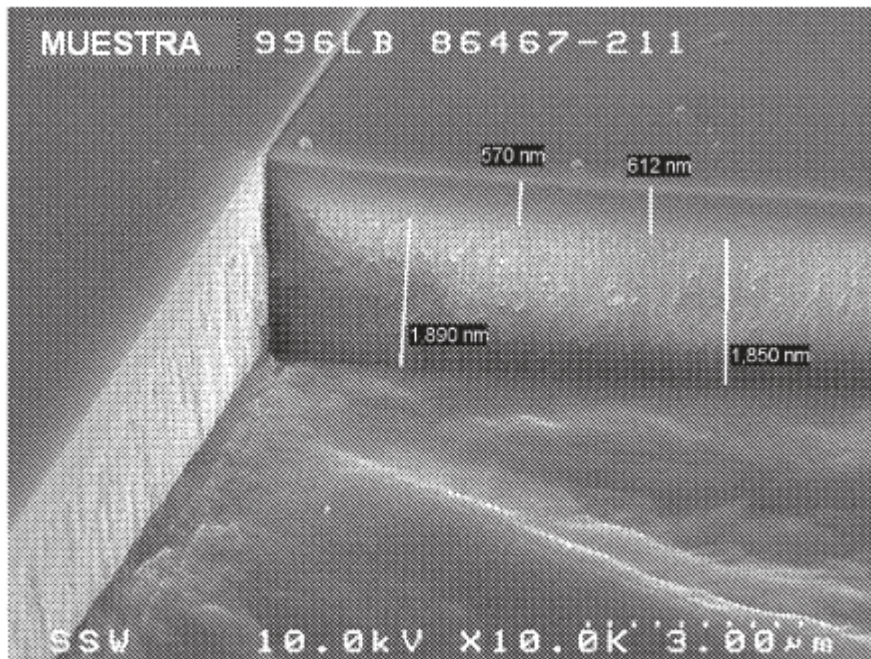


Figura 7B

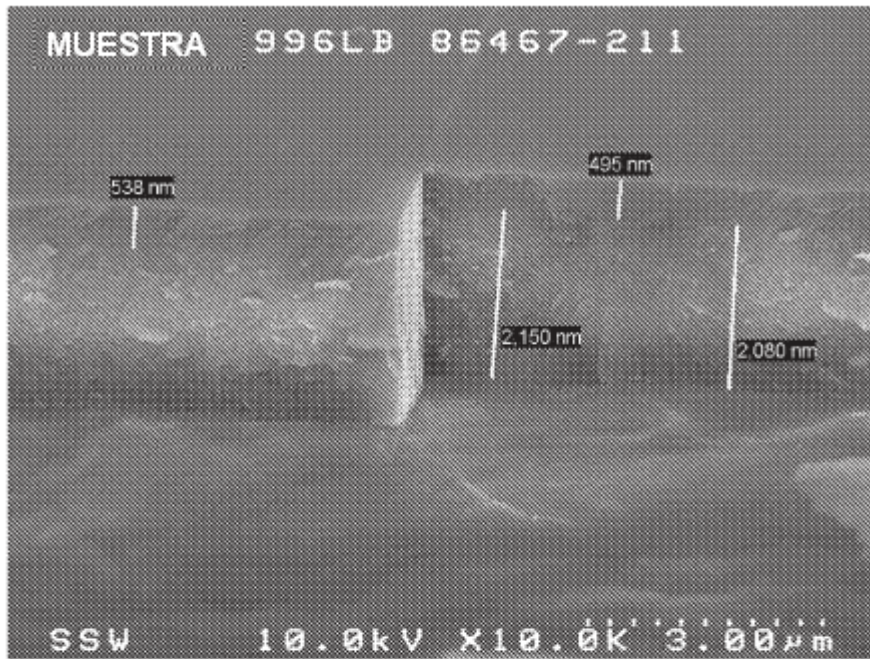


Figura 8A

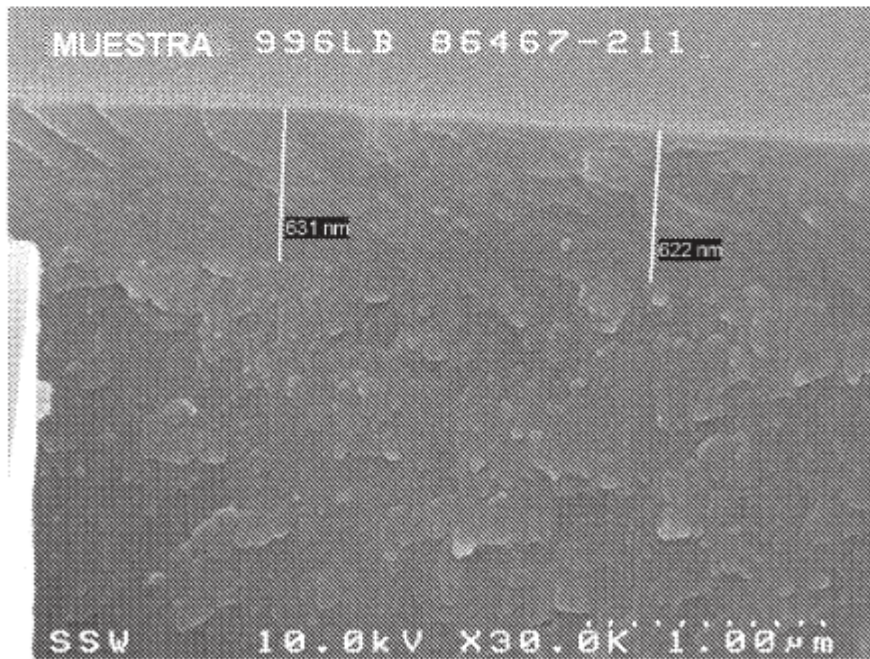


Figura 8B

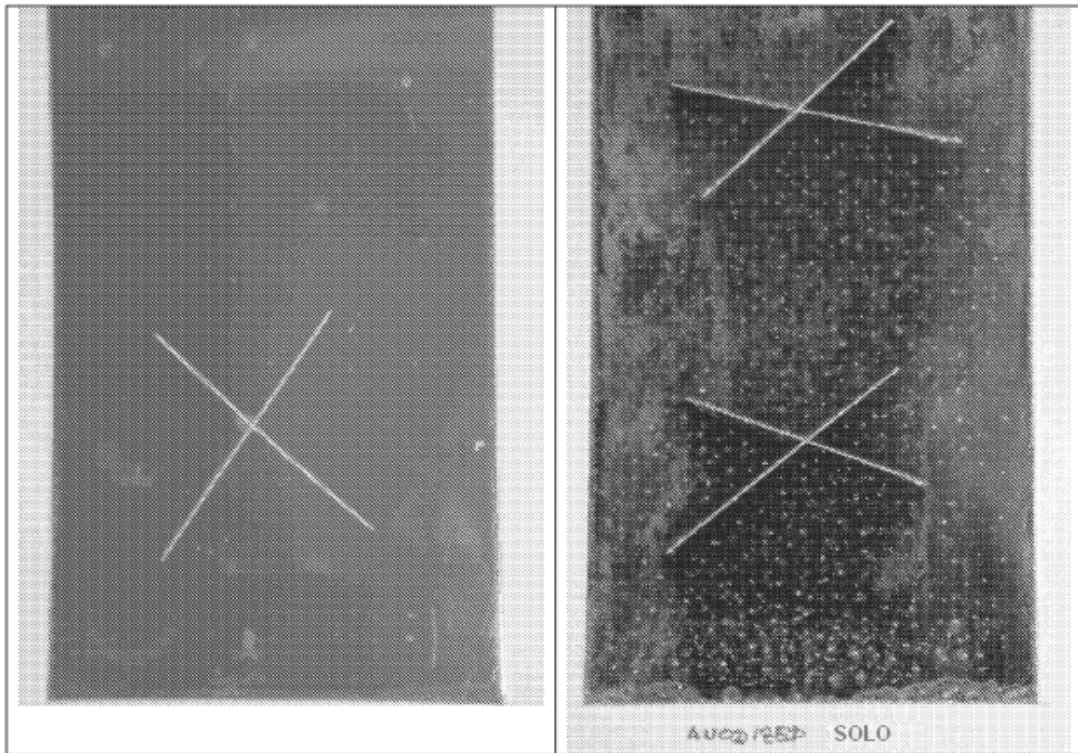


Figura 9

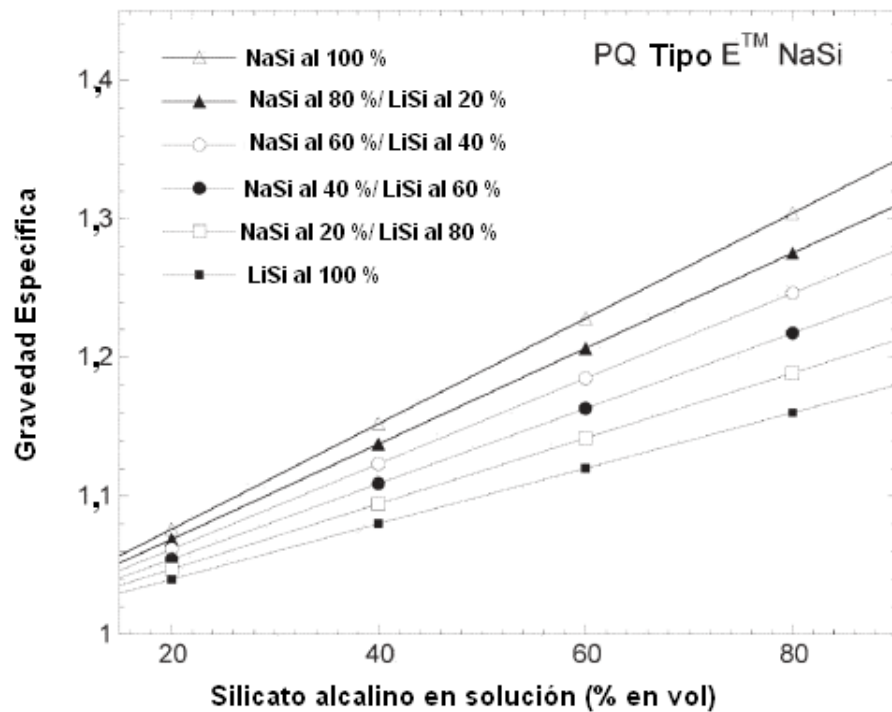
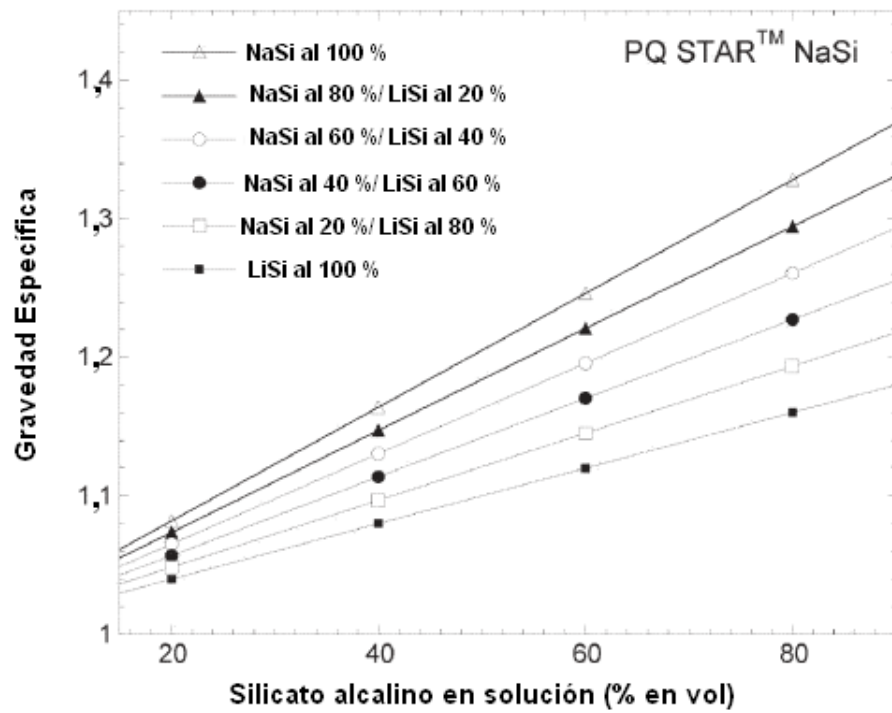


Figura 10

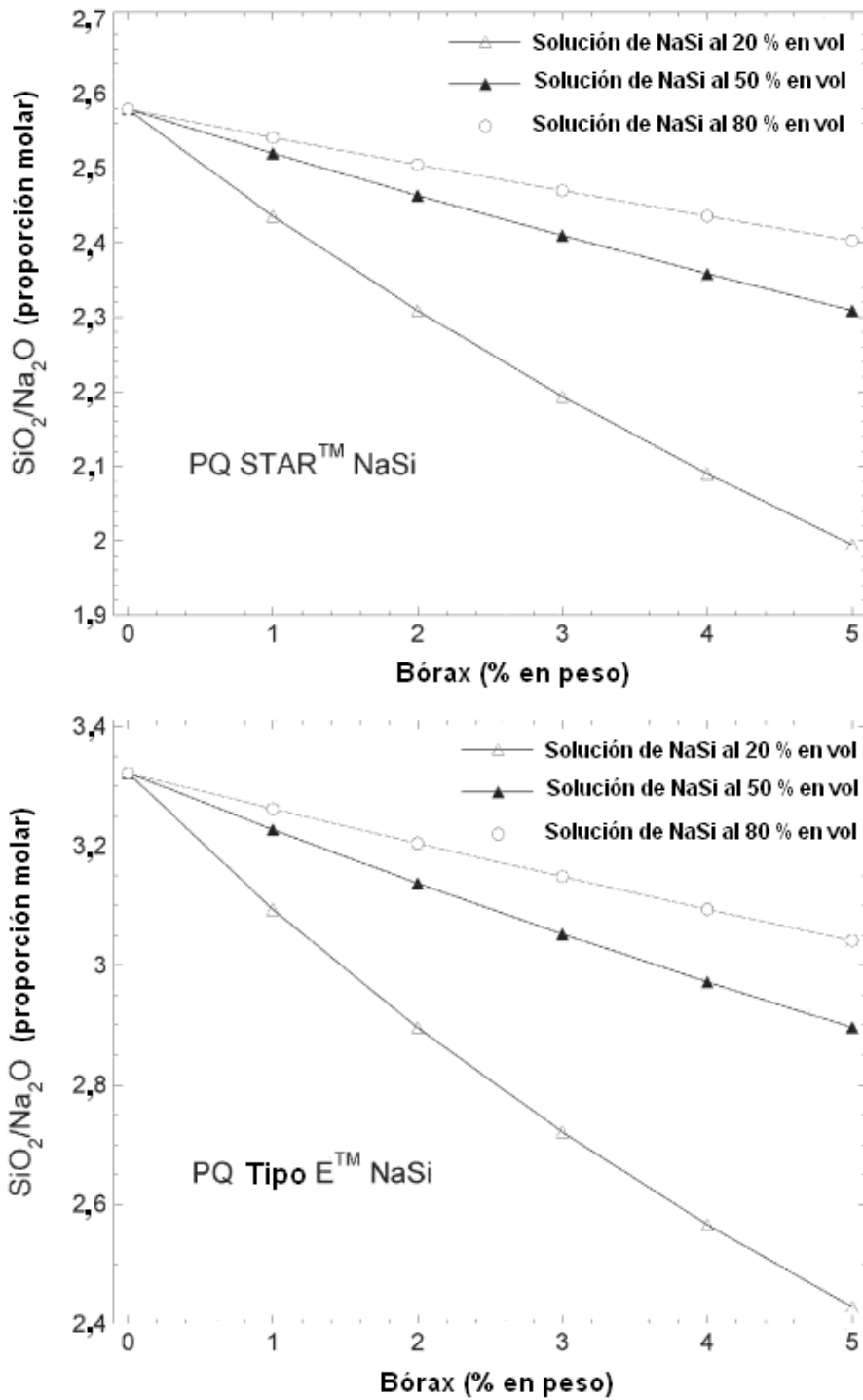


Figura 11

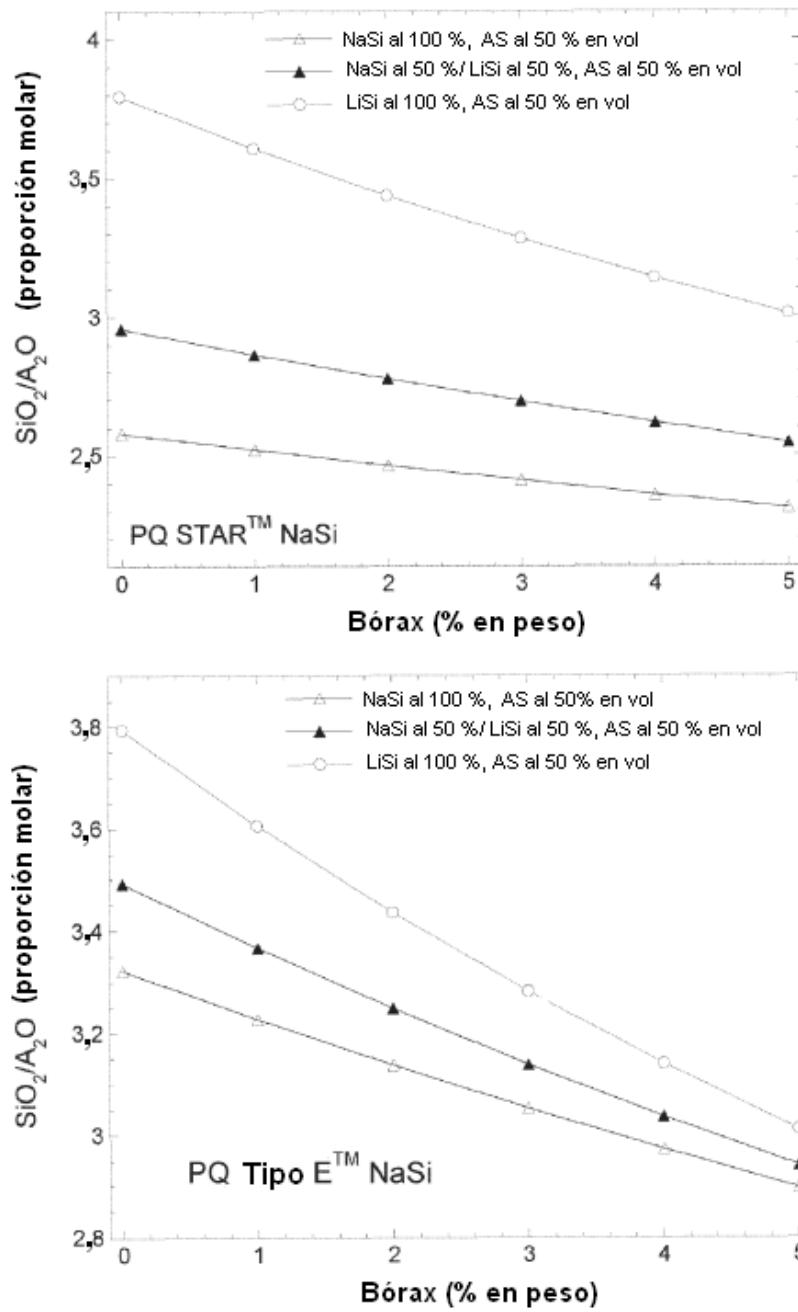


Figura 12