(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 710 716**

(51) Int. Cl.:
C23C 18/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2015** **E 15000356 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018** **EP 3054033**

(54) Título: **Procedimiento para producir superficies coloreadas sobre aluminio y cinc**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.04.2019

(73) Titular/es:

SEPIES GMBH (100.0%)
Kiebitzweg 5
85591 Vaterstetten, DE

(72) Inventor/es:

PIESSLINGER-SCHWEIGER, SIEGFRIED y
BÖHME, OLAF

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 710 716 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 producir superficies coloreadas sobre aluminio y cinc

La presente invención se refiere a un procedimiento respetuoso con el medio ambiente para producir superficies coloreadas sobre aluminio y cinc con aspecto metálico, alta resistencia, buena facilidad de limpieza y un amplio espectro de uso, así como objetos o metales que tienen tales superficies.

Estado de la técnica

Existe una necesidad particular de superficies metálicas coloreadas que, además de su "coloración", presenten también el brillo superficial o el aspecto y estructura superficiales del metal subyacente, así como una elevada resistencia y propiedades de uso que permitan una amplia utilización. Tales superficies metálicas son apenas conocidas. La apariencia usual de las superficies "metálicas" generalmente no se obtiene por el metal en sí, sino por medio de aditivos especiales con aspecto metálico en las capas de barniz aplicadas u otras capas protectoras.

El aluminio y el cinc son ampliamente utilizados como materiales baratos y fáciles de trabajar para usos decorativos y técnicos. Debido a su insuficiente resistencia a la corrosión, generalmente se les dota de capas protectoras que ocultan el carácter metálico de las superficies.

Según el estado de la técnica, existen los siguientes procedimientos para producir superficies metálicas coloreadas con suficiente resistencia:

Barnizado:

Las capas de barniz se componen de una matriz orgánica, que se enriquece a voluntad con pigmentos.

Los barnices consisten en resinas que se diluyen con disolvente para que se puedan aplicar con brocha o por pulverización. Después de la aplicación, los disolventes se evaporan, con lo que las capas de barniz se solidifican. Los barnices bicomponente se componen de resinas sintéticas, que poco antes de la aplicación se mezclan con una sustancia reactiva (endurecedor), lo que causa un efecto de polimerización que solidifica los barnices.

Los barnices en polvo se componen de polvos de material sintético que se aplican electrostáticamente sobre las superficies a barnizar y luego se someten a cocción térmica. En esta se calientan las capas de polvo a temperaturas en el intervalo de 200 °C a 250 °C, con lo cual se funden y tras enfriar forman una capa densa, lisa y cerrada.

Las capas de barniz son sustancialmente más gruesas que las capas según la invención y, si están coloreadas, no son transparentes. Los efectos metálicos de las capas de barniz se originan por la incorporación de partículas metálicas correspondientes en calidad de pigmentos. Además, las capas de barniz no son resistentes de manera duradera a los rayos UV, el envejecimiento, el agrietamiento y a temperaturas superiores a aproximadamente 200 °C. Por lo tanto, generalmente no se utilizan superficies metálicas barnizadas para aplicaciones arquitectónicas duraderas de alto valor.

Esmaltado:

Para el esmaltado, se aplican sobre las superficies metálicas a revestir capas que consisten en suspensiones con polvo de vidrio de bajo punto de fusión mezclado con pigmentos inorgánicos, y luego se funden a altas temperaturas. Esto da como resultado una capa superficial gruesa, vítrea y opaca. Las temperaturas requeridas para el esmaltado se sitúan en intervalos en los cuales metales como el aluminio, cobre, latón o cinc pierden su resistencia en períodos prolongados. Solo el acero es adecuado para este proceso. Las capas de esmalte son frágiles y tienden a desprenderse incluso con una ligera deformación de las superficies, por lo que el esmalte solo es adecuado para piezas acabadas.

En la bibliografía de patentes se describen procedimientos para producir capas de sol-gel coloreadas sobre superficies metálicas utilizando pigmentos inorgánicos. Estas capas son siempre sustancialmente más gruesas, aproximadamente en un factor de 10, que las capas según la invención. Son opacas, no transparentes y presentan un aspecto parecido al esmalte.

En el documento DE 197 15 940 se describe un procedimiento correspondiente. Tales superficies no cumplen con los requisitos del mercado y hasta ahora no han tenido aplicación sobre superficies metálicas en el sentido de la presente invención.

Teñido químico

Los procedimientos para teñir químicamente superficies metálicas se basan en la formación de capas coloreadas de óxido o de sal, como en el pavonado del acero. Por consiguiente, en general no son lo suficientemente resistentes frente a la corrosión o bien son muy sensibles a la decoloración por huellas dactilares y en la mayoría de los casos requieren un revestimiento protector adicional. Estas superficies no tienen el aspecto metálico en el que se basa la presente invención. Actualmente no se conocen procedimientos de tinción química de uso común para superficies

de aluminio y de cinc.

Anodización

La anodización, u oxidación electrolítica, se aplica preferiblemente sobre superficies de aluminio para dotarlas de las propiedades requeridas en cuanto a resistencia frente a la corrosión y al desgaste. Para ello se sumergen las superficies de aluminio en un baño ácido y se conectan en un circuito de corriente continua en calidad de ánodo. El oxígeno liberado en las superficies durante el tratamiento forma con el aluminio que pasa a solución una capa de óxido de aluminio que crece con la duración del tratamiento. Esta capa es dura y resistente a la corrosión. Las capas son en sí mismas incoloras y sustancialmente más gruesas que las capas según la invención. La anodización es un procedimiento en el cual la aleación es parte de la reacción química para que se forme la película, por lo que solo calidades especiales de aluminio ("calidad para anodización") son adecuadas para este proceso.

Forma parte del estado de la técnica la tinción de capas producidas por anodización, mediante la incorporación posterior de pigmentos orgánicos. Tales superficies coloreadas son opacas y ya no muestran el brillo metálico original de las superficies no tratadas. Los pigmentos orgánicos no son resistentes a la radiación ultravioleta ni a muchas influencias químicas. Se blanquean a la luz del sol, pierden su color y se vuelven antiestéticos. En el campo de la arquitectura de exterior, por ejemplo en fachadas, las superficies coloreadas de aluminio anodizado que se utilizan son propensas a la corrosión, al envejecimiento, a blanquearse, tienden a ensuciarse y requieren un cuidado complejo. A temperaturas superiores a 150 °C, las capas anodizadas se agrietan fácilmente. Debido a su dureza y a sus grosores de capa comparativamente altos, las superficies de aluminio anodizado apenas son deformables, por lo que generalmente solo se utilizan en componentes terminados.

Sin embargo, en la presente invención se trata de obtener de forma duradera el aspecto superficial de la superficie metálica subyacente. Para lograr este objetivo se proporciona, según la invención, un revestimiento vitrocerámico que, por un lado, permite la transparencia sobre la superficie metálica real y al mismo tiempo protege de manera duradera a la misma frente a la corrosión.

Por otro lado, la invención se ha fijado el objetivo de dar a la superficie un aspecto coloreado. Por este motivo se incorporan en el revestimiento vitrocerámico pigmentos inorgánicos, que por regla general se clasifican como no transparentes. Sin embargo, para conservar la transparencia, estos pigmentos se incorporan solamente en una cantidad y disposición tales que con los pigmentos de color no se llega a una cobertura completa de la superficie metálica revestida.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir superficies coloreadas sobre aluminio y cinc, que junto al color presentan además el carácter metálico original de las superficies y al mismo tiempo protegen de manera duradera a las superficies contra la corrosión y el ensuciamiento, así como a objetos que tienen tales superficies. El término "coloreado" significa aquí que la superficie difiere del color de las superficies metálicas no tratadas. Por ejemplo, se pueden teñir las superficies en todos los colores obtenibles mediante pigmentos inorgánicos y sus mezclas, como azul, pardo, amarillo, verde, blanco, gris o negro, siendo amplificados el brillo metálico y la estructura por la superficie metálica que se encuentra debajo de la capa coloreada. Las superficies metálicas coloreadas producidas según la invención presentan un revestimiento transparente vitrocerámico sobre una capa de óxido metálico optimizada por tratamiento químico, que contiene pigmentos de color inorgánicos (por regla general no transparentes) y producido mediante endurecimiento térmico de un revestimiento sol-gel. En el caso del aluminio y el cinc, en el primer paso se efectúa un tratamiento de las superficies metálicas en una disolución acuosa que contiene peróxido de hidrógeno u otro agente oxidante adecuado, con el fin de obtener una capa de óxido homogénea, incolora, transparente y con un grosor de solo algunas capas de moléculas, que asegure la unión sólida de las capas de sol-gel con las superficies metálicas.

En el paso siguiente, por ejemplo mediante pulverización, aspersión o aplicación con rodillo, se aplica un revestimiento transparente de sol-gel a base de dióxido de silicio y luego se endurece térmicamente, eligiéndose durante la aplicación el grosor de capa del revestimiento sol-gel de manera que el revestimiento sol-gel final, después del endurecimiento térmico, tenga un grosor de capa de 0,5 a 5 µm, preferiblemente de 1 a 4 µm, y sea denso y exento de poros, con el fin de proteger contra la corrosión y la oxidación a las superficies de aluminio o cinc subyacentes. El revestimiento contiene pigmentos de color inorgánicos, que se incorporan y distribuyen específicamente en forma y número de manera que originan efectos de color y brillo especiales. El diámetro de estos pigmentos de color es preferiblemente inferior a 1 µm y, por lo tanto, normalmente inferior al grosor de la capa de sol-gel. Los diámetros de los pigmentos de color se sitúan en un intervalo de 500 a 1.500 nm. El número y la distribución de los pigmentos por unidad de superficie revestida es variable y se elige de modo que las superficies metálicas subyacentes no estén completamente cubiertas por los pigmentos y permanezcan visibles en proporciones significativas a través del revestimiento transparente. Se utilizan cantidades de pigmentos (en g/kg) en el intervalo de 40 g/kg a 200 g/kg, basadas en la cantidad de sol-gel. Por un lado, esto confiere a las superficies colores con una profundidad de color elegible combinada con el brillo metálico y estructura superficial originales de las superficies metálicas.

En el caso del aluminio y el cinc, denominados en lo sucesivo "metales", ha resultado ventajoso llevar a cabo un tratamiento superficial con una solución de peróxido. En este tratamiento superficial se logra de manera conocida una capa de óxido sobre la superficie de aluminio, lo que origina una adhesión óptima de las capas de sol-gel. La metódica exacta para obtener una capa de óxido sobre aluminio y cinc es conocida para el experto en la materia, por lo que en este punto se puede omitir una exposición detallada.

Las superficies producidas según la invención son coloreadas, transparentemente reflectantes, inorgánicas, resistentes frente a la radiación UV y a temperaturas de hasta 400 °C, así como a la corrosión. Son aptas para alimentos, repelen el agua y la suciedad y poseen propiedades contra grafitis y huellas dactilares.

Descripción de la invención

La invención se refiere a superficies metálicas coloreadas sobre aluminio y cinc, que superan los inconvenientes de las superficies metálicas coloreadas precedentes y presentan propiedades significativamente mejoradas en cuanto a diseño de color, resistencia frente a la corrosión y aptitud para el uso, y a un procedimiento para producir tales superficies metálicas coloreadas y objetos con estas superficies metálicas coloreadas. Con el procedimiento según la invención se pueden teñir de manera completa o parcial objetos hechos de aluminio o cinc. En particular, se pueden colorear las superficies por entero o bien solamente ciertas áreas de las superficies. Así pues, en el contexto de la presente invención, una referencia a una "superficie a colorear" debe entenderse siempre con el significado de que la superficie a colorear puede encontrarse en distintas superficies del objeto o también puede representar solamente ubicaciones específicas de una o varias superficies del mismo.

Las superficies metálicas coloreadas según la invención se acondicionan primeramente mediante un pretratamiento de tal manera que presenten una capa homogénea de óxido metálico como inductor de la adhesión entre la superficie metálica y el revestimiento sol-gel.

En un paso posterior se aplica sobre las superficies acondicionadas, es decir, la capa de óxido metálico tratada, un revestimiento sol-gel inorgánico, preferiblemente basado en dióxido de silicio, con un grosor de capa de 0,5 a 5,0 µm, preferiblemente de 1 a 4 µm. El tipo de revestimiento se elige de modo que sea transparente y tenga una temperatura de cocción inferior a 300 °C, preferiblemente de 180 °C a 250 °C, con el fin de que la superficie del metal no se reblandezca durante la cocción. Además, el revestimiento sol-gel elegido debe tener suficiente resistencia frente a productos químicos, a la temperatura y la corrosión. Debe ser resistente de manera duradera a temperaturas de hasta 400 °C y soportar al menos 200 horas de exposición en el ensayo de niebla salina sin deteriorarse.

Al revestimiento sol-gel se le añaden pigmentos inorgánicos, pudiéndose elegir libremente los colores.

Una propiedad esencial de los pigmentos es el tamaño de los granos de pigmento. Estos deben tener un diámetro de 500 nm a 1.500 nm, preferiblemente inferior a 1 µm. El tamaño de los pigmentos se puede ajustar adecuadamente por trituración previa, por ejemplo mediante un molino de bolas, y comprobarse por filtración. Con ello se puede garantizar que más tarde todas las partículas de pigmento queden incluidas en la capa de sol-gel y suficientemente cubiertas para estar protegidas frente a ataques corrosivos. Además, esto garantiza que las propiedades del revestimiento vitrocerámico coloreado estén determinadas exclusivamente por el propio sol-gel endurecido, y que los pigmentos no tengan influencia en las propiedades de uso de los revestimientos coloreados.

El tamaño definido de los granos de pigmento permite en el proceso de revestimiento una distribución uniforme de los pigmentos sobre las superficies a recubrir y mejora la dispersión de la luz incidente y de la luz reflejada por la superficie de acero inoxidable subyacente, y aumenta la intensidad óptica de los colores. Se ha encontrado que los pigmentos de color inorgánicos deben tener un diámetro de 500 nm a 1.500 nm.

La cantidad y distribución de los granos de pigmento durante la aplicación de las capas de sol-gel se eligen de manera que no cubran completamente las superficies metálicas subyacentes, sino que solo las cubran y oculten parcialmente, y estas últimas, con su brillo propio y su estructura, estén aún parcialmente descubiertas y sean visibles. Se utilizan cantidades de pigmentos (en g/kg) en el intervalo de 40 g/kg a 200 g/kg, basadas en la cantidad de sol-gel.

Así permanece visible el carácter metálico de las superficies revestidas.

A través de la cantidad de granos de pigmento por unidad de superficie se pueden elegir libremente la profundidad del color y la intensidad del color dentro de un amplio margen, desde superficies metálicas con un ligero destello de color hasta superficies intensamente coloreadas con brillo metálico.

El resultado es una gama muy amplia de superficies metálicas coloreadas muy atractivas que no se pueden conseguir, ni de manera aproximada, con ninguno de los procedimientos conocidos hasta la fecha.

En el procedimiento según la invención se consigue que la densidad y/o la distribución de los pigmentos de color inorgánicos hagan posible una disposición uniforme de estos pigmentos en el revestimiento. Así se consigue que la superficie metálica entre las partículas de pigmento siga siendo parcialmente visible, de forma que la superficie

metálica revestida tenga todavía un brillo metálico. Es muy probable que en el procedimiento según la invención se produzca una segregación extensa y espontánea de pigmentos y material de revestimiento. A consecuencia de esta segregación, se puede llegar entonces a una sedimentación de los pigmentos sobre la superficie del metal. Esta sedimentación tiene lugar inmediatamente después de la aplicación del material de revestimiento, solidificándose al mismo tiempo o inmediatamente después el revestimiento por evaporación del solvente contenido en el material de revestimiento. Como resultado, se obtiene entonces una capa cubriente transparente y lisa del material de sol-gel sobre los pigmentos. Entonces, en consecuencia, este revestimiento sol-gel también ejerce una función protectora con respecto a los pigmentos, que ya no son directamente vulnerables a las influencias ambientales (incluida la corrosión).

El procedimiento

La invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para producir una superficie coloreada transparente sobre aluminio o cinc, que comprende los pasos de:

- desengrasar y limpiar, para preparar una superficie metálica limpia,
- eventualmente, tratar la superficie con una solución acuosa que contiene peróxidos,
- aplicar sobre la superficie un revestimiento transparente de sol-gel de dióxido de silicio que contiene pigmentos de color inorgánicos, y
- endurecer térmicamente el revestimiento aplicado, con lo que se produce un revestimiento vitrocerámico transparente en el cual la superficie metálica revestida no está completamente cubierta por los pigmentos de color.

Dicho de otro modo, el procedimiento según la invención también se puede describir como un procedimiento para producir una superficie metálica transparente coloreada o para producir artículos que tienen una superficie metálica transparente coloreada, que comprende los pasos de:

(i) proporcionar una superficie metálica y, eventualmente, limpiar la superficie a colorear del metal;

(ii) tratar la superficie a colorear del metal mediante un procedimiento que comprende tratar la superficie a colorear con una solución acuosa que contiene un agente oxidante, preferiblemente un peróxido (generalmente seguido de: enjuagar con agua la superficie tratada y secar);

(iii) formar un revestimiento vitrocerámico transparente mediante un procedimiento que comprende la aplicación de un revestimiento transparente de sol-gel de dióxido de silicio que contiene pigmentos de color inorgánicos a la superficie tratada del paso (ii) (capa de óxido metálico tratado) y posteriormente un endurecimiento térmico, con lo que se produce un revestimiento vitrocerámico transparente a partir del revestimiento sol-gel.

Se entiende por "capa de óxido metálico" la capa de óxido que se forma sobre una superficie metálica por reacción del metal con oxígeno. Esta capa de óxido es incolora y transparente, y se compone de óxidos de aluminio u óxidos de cinc. En la presente memoria, la expresión "superficie metálica coloreada transparente" significa que los pigmentos inorgánicos del revestimiento vitrocerámico producen una impresión de color, pero, en lugares donde no hay pigmentos, pueden incidir rayos de luz a través del revestimiento vitrocerámico sobre la superficie metálica subyacente y ser reflejados por esta, de manera que se origina una impresión metálica.

El procedimiento según la invención para producir las superficies metálicas coloreadas comprende, por tanto, los pasos (i) a (iii), y preferiblemente consiste exclusivamente en estos pasos:

En el paso (i), se proporciona cinc o aluminio (los "metales"). Según la invención, se prefieren las aleaciones de cinc o aluminio que se utilizan en arquitectura para cubiertas y fachadas.

Para lograr una distribución homogénea de los pigmentos inorgánicos, en ciertas circunstancias puede ser necesario tener en cuenta una u otra de las siguientes consideraciones. Así pues, puede ser ventajoso seleccionar el tamaño de las partículas de pigmento de color de manera que, debido a la densidad y el tamaño de las partículas, no puedan formar una suspensión estable. Por lo tanto, se ha observado que son particularmente útiles en el procedimiento de la presente invención especialmente las suspensiones (es decir, las soluciones aplicadas a la superficie del metal para formar un revestimiento sol-gel) en las que se produce una segregación cuando no se procura, mediante continua agitación u otras medidas, hasta el momento de la aplicación de la suspensión sobre la superficie del metal, que los pigmentos de color estén distribuidos homogéneamente y suspendidos de manera estable. En este caso, también es ventajoso efectuar la aplicación por pulverización. En esta variante de procedimiento es muy probable que ya durante la aplicación se produzca una segregación de la suspensión.

Ciertamente, a partir del documento DE 43 38 360 A1 se conocen revestimientos vítreos similares en principio, que también se pueden aplicar sobre aluminio o cinc. Según el Ejemplo 4 de dicha publicación se obtienen, por ejemplo, revestimientos mate sobre acero inoxidable. Esto se logra aplicando el revestimiento en un procedimiento de extensión. Se obtiene así una capa que tiene pigmentos en toda la sección transversal y también en la superficie, lo

que la hace opaca y áspera. Tal superficie no puede tener un aspecto metálico. Estas superficies también se pueden distinguir fácilmente de las superficies metálicas transparentes y coloreadas obtenidas según la invención, ya que son antiestéticas y difíciles de limpiar debido a su superficie rugosa. Aquí no se observa la superficie lisa con el brillo metálico deseado, que se obtiene según la invención.

Por regla general, en el procedimiento según el estado de la técnica antes descrito tampoco tiene lugar el proceso de segregación que, sin embargo, es deseable aquí, puesto que, según el documento DE 43 38 360 A1, los compuestos metálicos empleados tienen por lo regular un diámetro de partícula de 1 a 100 nm, o en el caso de capas transparentes, de 1 a 20 nm. Por lo tanto, las suspensiones utilizadas deben considerarse estables, de modo que no se observa el comportamiento de segregación de la mezcla que es deseable según la invención cuando se aplica la solución de revestimiento sobre una superficie.

Las superficies metálicas a colorear pueden presentar distintos niveles de brillo y estructuras debidos a la elaboración previa al teñido. Estos métodos de preparación son, por ejemplo, el esmerilado, granallado, pulido mecánico, electrolítico o químico, la estructuración o el decapado.

El material de partida puede presentarse en forma de chapa, perfil o producto, por ejemplo, como parte de un componente acabado. La superficie del metal a colorear no debe estar revestida y, en particular, debe estar limpia, libre de grasa y no corroída. Eventualmente se pueden eliminar mecánica o químicamente los revestimientos existentes o los productos de corrosión, antes de la aplicación del procedimiento según la invención.

La limpieza se puede llevar a cabo, por ejemplo, con un desengrasado por cocción alcalina (por ejemplo, con AK 161 de la empresa Schlötter), seguido de enjuague de la superficie con agua y secado.

En el paso (ii), las superficies a colorear se sumergen durante un período de preferiblemente 1-10 minutos en una solución acuosa que contiene un agente oxidante, preferiblemente un peróxido. Eventualmente, viene después un paso de enjuague con agua.

El tratamiento químico según la invención del paso (ii) no debe confundirse con un procedimiento de decapado convencional en el cual se elimina deliberadamente metal de la superficie de una pieza metálica. El efecto particular del procedimiento según la invención se debe atribuir al hecho de que primeramente se produce una capa homogénea de óxido metálico como inductor de la adhesión para el subsiguiente revestimiento de sol-gel.

La solución acuosa utilizada en el tratamiento químico comprende un agente oxidante, preferiblemente un peróxido. Después del tratamiento, la pieza de trabajo se enjuaga con agua, preferiblemente agua desionizada, y se seca antes de someter la pieza de trabajo al tratamiento conforme al paso (iii).

El paso (iii) comprende la formación de los revestimientos de sol-gel vitrocerámicos coloreados.

Los revestimientos sol-gel se componen por regla general de dos componentes de reacción, que se mezclan en proporción fija poco antes de la elaboración. A esta mezcla se le agrega, por último, en calidad de tercer componente, un diluyente, generalmente un alcohol. Mediante la dilución se ajusta la concentración de la mezcla de reacción y la viscosidad del preparado final.

Los expertos en la materia entenderán que el sol-gel se aplica primeramente en forma de un sol líquido que tiene partículas coloidales suspendidas en el mismo, que posteriormente se convierte en un gel y, después del endurecimiento térmico, forma finalmente una capa cubriente sólida y dura. Por lo tanto, si se habla de la "aplicación del revestimiento sol-gel" o del "endurecimiento térmico del revestimiento sol-gel", el experto sabe en qué estado se encuentra el sistema sol-gel.

El sol-gel es preferiblemente un sol de sílice basado en silanos que se disuelven en disolventes, en donde el sol de sílice contiene preferiblemente además uno o varios elementos formadores de sol adicionales, preferiblemente uno o varios elementos del grupo consistente en Al, Ti, Zr, Mg, Ca y Zn, reemplazando estos elementos a los átomos de Si en las estructuras coloidales. En el documento EP 2145980 se describen revestimientos sol-gel o barnices sol-gel preferidos. Se remite aquí en particular a los revestimientos sol-gel descritos en el documento EP 2145980 y a su método de uso.

Los compuestos de partida para formar los soles preferidos y finalmente el revestimiento sol-gel son, preferiblemente, silanos hidrolizables de la fórmula SiR_4, donde los 4 restos R comprenden 2-4 restos hidrolizables OR' y 0-2 restos no hidrolizables R". Por lo tanto, estos silanos de partida también se pueden representar como $Si(OR')_{4-n}R''_n$, con n = 0,1 o 2. Si se utilizan elementos formadores de sol adicionales, como se acaba de describir, los compuestos apropiados deben seleccionarse de acuerdo con las valencias de los elementos como compuestos de partida, por ejemplo AlR_3, etc.

Los restos hidrolizables OR' son restos hidroxi, alcoxi y/o cicloalcoxi. Sus ejemplos adecuados incluyen, por ejemplo, hidroxi, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, i-butoxi, t-butoxi, pentoxi, hexoxi, ciclopentiloxi, ciclohexiloxi, prefiriéndose en particular restos etoxi, n-propoxi e isopropoxi. Los restos hidrolizables OR' pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Los restos no hidrolizables R", en caso de estar presentes, son restos alquilo y/o cicloalquilo. Sus ejemplos adecuados incluyen, por ejemplo, restos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, prefiriéndose en particular restos metilo, etilo, n-propilo e isopropilo. Los restos no hidrolizables R" pueden ser asimismo iguales o diferentes entre sí.

Los compuestos de partida de los soles preferidos pueden consistir en un solo tipo de silano, pero a menudo comprenderán mezclas de varios silanos (y eventualmente compuestos de partida formadores de sol adicionales de otros elementos). Se prefiere que al menos uno de los componentes de los compuestos de partida sea un silano de fórmula $Si(OR')_{4-n}R''_n$ con n = 0, es decir, $Si(OR')_4$. Por ejemplo, un barniz de sol-gel preferido puede ser el material de partida TEOS (tetraetoxiortosilano) y el MTES (metiltrietoxisilano) y/o el DMDES (dimetildietoxisilano).

Además, por supuesto, también es posible utilizar otros aditivos habituales en el campo de los sistemas sol-gel, por ejemplo reticulantes adicionales, como por ejemplo acriloxipropiltrimetoxisilano o metacriloxipropiltrimetoxisilano, que pueden proporcionar otras reticulaciones orgánicas, especialmente si una proporción no insignificante de los compuestos de partida son los denominados compuestos transformadores de red, de fórmula $Si(OR')_{4-n}R''_n$, con n = 1 o 2.

En el sol, los compuestos de partida se hidrolizan parcialmente para dar los compuestos de hidroxi correspondientes (por ejemplo ácido ortosilícico, trihidroxialquilsilano, etc.), lo que se puede favorecer mediante la adición de un catalizador, por ejemplo un ácido. Debido a la alta tendencia a la condensación de estos compuestos de hidroxi, estos se pueden condensar ahora, con eliminación de agua, para formar redes de siloxano más pequeñas. En el sol están ya presentes partículas coloidales que contienen enlaces siloxano. Los enlaces siloxano son enlaces de la forma ≡Si-O-Si≡, donde "≡" simboliza tres enlaces cualesquiera, independientes entre sí, con otros elementos, en particular con OH, OR' y R", con lo que se forma una estructura reticulada tridimensional en las partículas coloidales. En este caso OR' y R" tienen el mismo significado que antes.

El revestimiento sol-gel tiene preferiblemente una temperatura de cocción inferior a 300 °C, preferiblemente de 180 °C a 250 °C. Preferiblemente, el revestimiento sol-gel es incoloro antes de la adición de los pigmentos de color inorgánicos. Los pigmentos de color se añaden al sol-gel preferiblemente en forma de una suspensión. Preferiblemente, la cantidad de pigmentos de color se ajusta de manera que las superficies revestidas queden cubiertas por pigmentos solamente de manera parcial, de modo que preferiblemente la superficie de metal situada debajo de la capa vitrocerámica sea visible a través de la capa vitrocerámica en los lugares donde no hay pigmentos de color inorgánicos. A través del grado de cobertura con pigmentos de color inorgánicos, es decir, a través de la proporción en peso de los pigmentos de color inorgánicos en el sol-gel, se pueden ajustar la intensidad y la profundidad del color.

Un experto en la materia puede ajustar la viscosidad del barniz de sol-gel. Se sabe que el sol, con una dilución correspondientemente alta en su disolvente, tiene una viscosidad lo suficientemente baja para ser aplicado por pulverización, aspersión, con rodillo o con brocha.

Son disolventes adecuados para el sol el agua y especialmente alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol o isopropanol, prefiriéndose el etanol y el isopropanol debido a sus propiedades físicas y a la baja toxicidad de sus vapores.

El sol-gel que se utiliza en el paso (iii) contiene pigmentos de color inorgánicos, por ejemplo SICOCER® Schwarz 10901, SICOCER® Blau 2502 o SICOCER® Rot 2355 de BASF. Según la invención, se pueden utilizar uno o varios tipos de pigmentos de color inorgánicos. Si se utilizan distintos tipos de pigmentos de color, estos se pueden emplear en la misma cantidad o en cantidades diferentes. Se utilizan cantidades de pigmentos (en g/kg) en el intervalo de 40 g/kg a 200 g/kg, basadas en la cantidad de sol-gel. La cantidad de pigmentos (en g/kg) se normaliza teniendo en cuenta la densidad de los pigmentos, de modo que siempre se consigue el mismo número de granos de pigmento por unidad de superficie (densidad del pigmento).

Los pigmentos de color inorgánicos tienen preferiblemente un diámetro máximo inferior a 1 µm. Preferiblemente, el diámetro máximo deseado se asegura mediante procesos de tamizado o filtración.

La adición y mezcla de los pigmentos se lleva a cabo en la dilución, con lo cual se ajusta fácilmente la concentración deseada de pigmentos en la mezcla final. En el proceso de mezcla, se prepara mediante agitación enérgica una suspensión de los pigmentos, cuya homogeneidad es crucial para la uniformidad de las superficies revestidas. Dado que la densidad de la dilución y la de los pigmentos son significativamente distintas, es necesario que durante todo el proceso de producción y revestimiento se mezcle de manera lo suficientemente enérgica para mantener estable la suspensión.

El revestimiento sol-gel tiene, antes de la aplicación, una baja viscosidad similar a la del agua y una densidad significativamente menor que la de los pigmentos suspendidos. Por lo tanto, las suspensiones se segregan inmediatamente después de la aplicación y los pigmentos se depositan en las superficies metálicas. Gracias al pequeño tamaño de los granos de pigmento se garantiza con ello una cobertura suficiente de los granos de pigmento por la capa de sol-gel.

Por lo tanto, las propiedades de las superficies metálicas revestidas vienen determinadas exclusivamente por las propiedades del revestimiento sol-gel utilizado y no por las propiedades de los pigmentos incorporados.

El revestimiento sol-gel del paso (iii) se aplica preferiblemente por pulverización o aplicación con rodillo, pero también son posibles la aspersión o la aplicación con brocha. Sin embargo, preferiblemente se realiza mediante pulverización, ya que esto permite un control preciso de la cantidad aplicada por unidad de superficie.

Después del revestimiento, se pueden secar las superficies hasta que se haya evaporado el disolvente. A continuación se endurecen térmicamente las superficies secas. El endurecimiento térmico del paso (iii) se realiza preferiblemente a una temperatura inferior a 300 °C, preferiblemente en el intervalo de 160 °C a 280 °C. El endurecimiento se lleva a cabo al aire, preferiblemente durante un período de aproximadamente 20 a 60 minutos, preferiblemente 30 minutos, a temperaturas en el intervalo de 160 °C a 280 °C, preferiblemente de 180 °C a 220 °C. En el procedimiento según la invención, el sol-gel (si no se consideran los pigmentos de color) se transforma en una capa incolora, transparente y vítrea.

Por lo general, en el procedimiento según la invención se puede llevar a cabo el endurecimiento térmico de manera que no se altere ni el color del revestimiento sol-gel ni el de la superficie metálica subyacente. Es decir, la exposición tanto del sol-gel como de la superficie del metal al calor no provoca que se produzcan coloraciones cuyo origen no esté en los propios pigmentos de color.

El revestimiento vitrocerámico tiene preferiblemente un grosor de 0,5-5,0 µm, preferiblemente 1,0-5,0 µm o 0,5-3,0 µm, y lo más preferiblemente 1,0-4,0 µm. El revestimiento vitrocerámico tiene preferiblemente un grosor uniforme con variaciones preferiblemente inferiores a 10% del grosor de la capa. En particular, el diámetro de los pigmentos o pigmentos de color inorgánicos es inferior al grosor del revestimiento vitrocerámico que se ha producido a partir del revestimiento sol-gel.

Los pigmentos cuyo diámetro es igual o mayor que el grosor de capa de la capa de sol-gel no quedan cubiertos, o no suficientemente, y sobresalen de la superficie del revestimiento. Hacen rugosa la superficie y ellos mismos están expuestos a los efectos de la corrosión y pueden dar lugar a poros en el revestimiento, con la consecuencia de una corrosión localizada de la superficie metálica subyacente.

El procedimiento según la invención es ampliamente independiente de la aleación y de la microestructura del metal. En una forma de realización, se aplica el procedimiento según la invención a un componente metálico compuesto de piezas montadas, que con el procedimiento según la invención quedan uniformemente coloreadas. En este caso, se pueden colorear uniformemente las piezas de manera ampliamente independiente de su figura y su forma.

Preferiblemente, las superficies según la invención tienen una o varias de las propiedades de uso enumeradas en la presente memoria en los puntos 1-11.

1. Las superficies coloreadas muestran aún los rasgos característicos de las superficies metálicas originales en cuanto a brillo y estructura superficial.

2. La elección del color es libremente definible y repetible en cualquier momento.

3. La intensidad y la profundidad del color se pueden elegir libremente.

4. La coloración es uniforme en toda la superficie.

5. La coloración es ampliamente independiente del material subyacente.

6. Se pueden revestir componentes combinados y piezas acabadas, así como chapas y otros productos semielaborados.

7. Las superficies coloreadas son resistentes frente a la corrosión y la radiación UV.

8. Las superficies coloreadas son resistentes a la temperatura hasta aproximadamente 400 °C.

9. Las superficies coloreadas son hidrófobas, fáciles de limpiar y poseen propiedades contra grafitis y huellas dactilares.

10. Las superficies coloreadas pueden ser deformadas con bordes agudos.

11. Para producir las superficies coloreadas según la invención no se utilizan sustancias tóxicas ni peligrosas. Las superficies son respetuosas con el medio ambiente y sostenibles.

El revestimiento vitrocerámico según la invención que se ha producido a partir del revestimiento sol-gel es transparente y no opaco. En particular, tiene un brillo metálico y refleja, dependiendo de la densidad de los pigmentos, una porción sustancial de la luz incidente. En consecuencia, las superficies aparecen mucho más claras en comparación con las superficies teñidas químicamente.

El revestimiento es resistente al calor, por lo que el efecto de color se mantiene a temperaturas de hasta 400 °C, y puede soportar al menos 200 horas de exposición en el ensayo de niebla salina sin deteriorarse.

Tras enfriar, las superficies metálicas coloreadas están listas para su uso.

La invención se refiere además a aluminio y cinc con una superficie coloreada, o a objetos hechos de estos metales o que tienen una superficie hecha de estos metales, en donde la superficie metálica tiene un revestimiento transparente vitrocerámico que contiene pigmentos de color inorgánicos. La superficie coloreada se puede preparar conforme al procedimiento descrito en la presente memoria. Todas las formas de realización que se han descrito en relación con el procedimiento de la invención son aplicables también a los productos con superficie coloreada. En particular, la capa de óxido y la capa vitrocerámica descritas en relación con el procedimiento están presentes en el metal con superficie coloreada.

Por regla general, la superficie metálica está solo parcialmente cubierta u ópticamente oculta por los pigmentos de color inorgánicos, de manera que es visible a través de la capa vitrocerámica, en los sitios donde no hay pigmentos de color inorgánicos, una superficie metálica situada bajo la capa vitrocerámica. El brillo y la estructura de las superficies metálicas coloreadas muestran también sustancialmente el brillo y la estructura de las superficies metálicas subyacentes.

La invención se refiere en el sentido más amplio a una superficie metálica sobre aluminio o cinc que está dotada de un revestimiento vitrocerámico transparente coloreado. El color del revestimiento resulta de los pigmentos de color inorgánicos elegidos. Estos pigmentos de color tienen por regla general un diámetro de 500 a 1.500 nm. En el caso de la presente invención se ha puesto de manifiesto que, especialmente con estos diámetros de pigmento, se conserva un brillo metálico que muy probablemente resulta de la superficie metálica subyacente al revestimiento. Esto no sería posible en caso de revestimientos con pigmentos de menor tamaño, ya que estos no se sedimentarían sobre la superficie del metal, sino que ocultarían la superficie del metal al estar distribuidos flotando dentro de la capa.

La invención se refiere también a superficies de aluminio o de cinc coloreadas, producidas o producibles mediante el procedimiento según la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se limpió una chapa de aluminio de 1,0 mm, con superficie electropulida desnuda y dimensiones de 800 x 800 mm, en un desengrasado por cocción alcalina mediante inmersión durante 5 minutos, y después se enjuagó con agua. A continuación se sumergió la chapa durante 10 minutos en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 20%, a temperatura ambiente. Posteriormente, se revistió mediante pulverización la lámina, estando tendida, con un grosor de capa de 3 µm.

Se utilizó un revestimiento sol-gel a base de dióxido de silicio (POLIANT de la empresa POLIGRAT GmbH), al que se agregó y mezcló, a razón de 100 g/kg, un pigmento azul (SICOCER® Blau 2502). El pigmento se había molido hasta un tamaño de partícula inferior a 1 µm antes de agregarlo a la dilución. Después se secó la superficie durante 10 minutos y luego se coció en un horno a 200 °C durante 30 minutos. Tras enfriar, la superficie mostraba una superficie de brillo metálico con color azul intenso, pudiéndose reconocer en la superficie una clara imagen especular del entorno en sus colores naturales. La superficie era lisa, hidrófoba y después de tocarla no presentaba huellas dactilares. Se curvó la superficie 180° con un borde agudo sin que mostrase grietas, variaciones de color ni desprendimiento de la capa.

Ejemplo 2

Se trató previamente como se describe en el Ejemplo 1 una chapa de cinc de 1,2 mm de grosor, con superficie desnuda laminada, y luego se revistió, estando tendida, con un revestimiento sol-gel a base de dióxido de silicio (POLIANT de la empresa POLIGRAT GmbH), añadiéndose a la dilución un pigmento rojo cobrizo (SICOCER® Rot 2355) en una cantidad de 80 g/kg y mezclándolo luego con el producto. El tamaño de partícula del pigmento era inferior a 1 µm de diámetro. Después de secar durante 10 minutos y cocer a 200 °C durante 30 minutos, seguido de enfriamiento, la superficie mostraba un aspecto brillante de color rojo cobrizo, con estructura cristalina claramente visible. La superficie era suave y metálica al tacto. Era hidrófoba y después de tocarla no presentaba huellas dactilares. Resistía la prueba de niebla salina durante más de 200 horas y, tras ser curvada 180° con un borde agudo, no mostró grietas, variaciones de color ni desprendimiento de la capa en la zona de la curvatura.

Publicaciones citadas:

EP 2145980 A1, DE 1971594 y DE 4338360 A1.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un revestimiento transparente, coloreado por el uso de pigmentos inorgánicos, sobre aluminio o cinc, permaneciendo visibles el brillo metálico y la estructura superficial de la superficie metálica subyacente al revestimiento, que comprende los pasos de:

- tratamiento de la superficie con una solución acuosa que contiene agente oxidante, aplicación sobre la superficie de un revestimiento transparente de sol-gel de dióxido de silicio que contiene pigmentos de color inorgánicos con un diámetro de 500 nm a 1.500 nm, empleándose los pigmentos en una cantidad de 40 g/kg a 200 g/kg, basada en la cantidad de sol-gel, y

- endurecimiento térmico del revestimiento aplicado, produciéndose un revestimiento vitrocerámico transparente en el cual la superficie revestida no está completamente cubierta por los pigmentos de color y el revestimiento vitrocerámico tiene un grosor de 0,5-5,0 µm.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde los pigmentos de color inorgánicos tienen un diámetro máximo de 1 µm.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el revestimiento vitrocerámico tiene un grosor de 0,5-3,0 µm.

4. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el revestimiento de sol-gel en el paso (iii) se aplica mediante pulverización, aspersión o aplicación con rodillo.

5. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el endurecimiento térmico en el paso (iii) se lleva a cabo a una temperatura inferior a 300 °C, preferiblemente en un intervalo de 160 °C a 280 °C.

6. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el sol-gel es un sol de sílice basado en silanos que se disuelven en disolventes, en donde el sol de sílice contiene además preferiblemente uno o varios elementos formadores de sol adicionales, preferiblemente uno o varios elementos del grupo consistente en Al, Ti, Zr, Mg, Ca y Zn, reemplazando estos elementos a los átomos de Si en las estructuras coloidales.

7. Aluminio o cinc con un revestimiento coloreado mediante el uso de pigmentos inorgánicos, en donde la superficie metálica tiene un revestimiento transparente vitrocerámico que contiene pigmentos de color inorgánicos, siendo visibles brillo metálico y estructura superficial de la superficie metálica situada bajo el revestimiento, obtenibles mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.