

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 838**

51 Int. Cl.:

C23F 13/06	(2006.01)	C08K 3/08	(2006.01)
C23F 13/14	(2006.01)	C08K 3/22	(2006.01)
B05D 7/16	(2006.01)		
B05D 7/00	(2006.01)		
B05D 5/00	(2006.01)		
C09D 5/10	(2006.01)		
C09D 5/08	(2006.01)		
C09D 1/00	(2006.01)		
C09D 7/61	(2008.01)		
C08K 3/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2014** **E 14164957 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019** **EP 2933355**

54 Título: **Procedimiento para producir un revestimiento protector contra la corrosión oscuro**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2020

73 Titular/es:

**EWALD DÖRKEN AG (100.0%)
Wetterstrasse 58
58313 Herdecke, DE**

72 Inventor/es:

**GROSSMANN, VERENA;
JOHANTERWAGE, NINA MARIA DR.;
JOSE SIMOES, NADINE;
MATTHÉE, NICOLE;
MERTENS, HEIKE;
OWCZAREK, KAI;
REUSMANN, GERHARD DR. y
ROTH, MARCEL DR.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 747 838 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 un revestimiento protector contra la corrosión oscuro

La invención se refiere a un procedimiento para producir un revestimiento protector contra la corrosión oscuro sobre un sustrato metálico y a una composición de la capa de acabado líquida adecuada para uso en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Son conocidos revestimientos que protegen a sustratos metálicos contra la corrosión, Revestimientos típicos presentan una capa de base aplicada sobre el sustrato que presenta un aglutinante y partículas de metal que actúan de forma anticorrosiva. Esta capa de base está recubierta la mayoría de las veces con una capa de acabado que presenta un aglutinante y, eventualmente, uno o más aditivos para el ajuste de propiedades del revestimiento protector contra la corrosión acabado o de propiedades de tratamiento de la composición líquida. Revestimientos de este tipo se dan a conocer p. ej., en el documento US 2004/0206266 A1 o el documento DE 102 04 829.

Para generar superficies anticorrosivas oscuras o negras, a la composición de la capa de base líquida, pero preferiblemente a la composición de la capa de acabado líquida se añaden aditivos colorantes. Los aditivos colorantes proporcionan, en el caso de utilizarlos con aglutinantes inorgánicos u orgánicos, después del endurecimiento de la composición de revestimiento aplicada en forma líquida, superficies uniformes de color oscuro. Una coloración de la capa de base conlleva el inconveniente de que los aditivos colorantes, en particular pigmentos colorantes, pueden reducir la protección contra la corrosión catódica. Por lo tanto, la mayoría de las capas de acabado se colorean de oscuro, ya que aquí es más bien justificable el empleo de aditivos colorantes, y el efecto colorante de los aditivos es esencialmente mejor, toda vez que el efecto colorante de los aditivos se puede desplegar independientemente de la capa del revestimiento de base situada por debajo y las partículas metálicas allí contenidas no se ven afectadas en su efecto protector contra la corrosión catódica.

Revestimientos anticorrosivos que se han de aplicar, p. ej., sobre piezas roscadas, deben presentar propiedades de fricción definidas para la mejor aptitud de tratamiento industrial. Estas propiedades de fricción se indican, p. ej., de acuerdo con VDA 235-101, como intervalo del coeficiente de fricción o ventana del coeficiente de fricción. Además, se requiere que el coeficiente de fricción conforme a VDA 235-203 se comporte también de forma estable bajo la influencia del calor. Un tornillo que se encuentra aplicado con una rosca debe permanecer fijamente atornillado también después de un tratamiento térmico prolongado.

Aquí, capas de acabado oscuras o negras de este tipo con un aglutinante orgánico y aditivos colorantes presentan el inconveniente de que ciertamente, mediante la adición de agentes deslizantes o lubricantes, se puede ajustar una ventana del coeficiente de fricción predeterminada. No obstante, hasta ahora no es posible producir capas de acabado oscuras con aglutinantes inorgánicos o con aglutinantes orgánicos con buenas propiedades de disolución en caliente, dado que durante el examen del comportamiento de disolución en caliente, el coeficiente de fricción cae de manera significativa.

El documento WO 2005/090502 A1 se refiere a un aglutinante que presenta un siloxano polimérico acuoso, formador de película, así como agentes de revestimiento producidos con el empleo de este aglutinante y piezas de trabajo revestidas con los agentes de revestimiento.

Además, el documento EP 2 662 210 A1 se refiere a una composición de revestimiento de protección contra la corrosión, acuosa, que contiene 5 a 25 % en peso de un reactivo de acoplamiento de silano y 30 a 60 % en peso de un compuesto de silicato de metal alcalino, en cada caso referido a la composición.

Finalmente, el documento WO 2010/043708 A1 se refiere a un procedimiento para la protección contra la corrosión electroquímica de una superficie metálica de una pieza de trabajo mediante la aplicación y el endurecimiento de un revestimiento mono-capa o multi-capa con una superficie límite orientada hacia la pieza de trabajo y con una superficie límite alejada de la pieza de trabajo, en donde una o más capas de base, que en cada caso presentan al menos un aglutinante y partículas metálicas, se aplican de forma estratificada. Con el fin de proponer medidas para el empleo eficaz de partículas metálicas para la protección contra la corrosión en revestimientos con contenido en aglutinante, está previsto que la protección contra la corrosión electroquímica se proporcione mediante un revestimiento con una concentración de partículas metálicas y/o una composición de partículas metálicas que en la superficie límite orientada a la pieza de trabajo se diferencie de la superficie límite alejada de la pieza de trabajo.

Por lo tanto, es misión de la invención proponer un procedimiento con el que un sustrato metálico pueda ser provisto de un revestimiento de protección contra la corrosión oscuro que presente una capa de acabado oscura con un aglutinante, un aditivo colorante y un lubricante, en donde el revestimiento de protección contra la corrosión posibilite respetar las especificaciones de la disolución en caliente de tornillos conforme a VDA 235-203.

Este problema se resuelve con el procedimiento de acuerdo con la invención según la reivindicación 1 y una capa de acabado según la reivindicación 17.

Una composición de la capa base líquida es, en relación con esta invención, una composición de revestimiento que contiene un aglutinante y partículas metálicas, cooperando las partículas metálicas en la protección activa contra la

corrosión. La composición de la capa de base líquida se aplica sobre la pieza de trabajo metálica y allí se endurece para formar una capa base que recubre a la pieza de trabajo como una capa de acción anticorrosiva.

Las partículas metálicas utilizadas en la composición de la capa de base son partículas metálicas a base de aleaciones de zinc, p. ej., aleaciones de zinc-aluminio o aleaciones de zinc-manganeso.

- 5 Las partículas de aleación de zinc-aluminio-magnesio (partículas de aleación de ZnAlMg) son particularmente preferidas, en especial cuando se trate de la generación de superficies oscuras o de superficies con una elevada resistencia frente a la herrumbre blanca. Para partículas de aleación de ZnAlMg de este tipo, la proporción de magnesio y aluminio asciende preferiblemente en cada caso hasta el 25 % en peso, referido al peso de la aleación en conjunto. El resto se compone ventajosamente de zinc, eventualmente con impurezas. Una aleación típica de
10 ZnAlMg presenta en cada caso 6 % de aluminio y magnesio, el resto se compone de zinc.

Ventajosamente, las partículas metálicas presentan la forma de laminillas; sin embargo, también es posible emplear polvos de metales. Las partículas metálicas de acción catódica se emplean la mayoría de las veces en un tamaño de 500 nm hasta 50 µm, a menudo en un tamaño de hasta 30 µm, en cada caso medido para el 50 % de las partículas empleadas. El efecto anticorrosivo resulta mediante la asociación de las partículas metálicas entre sí en el
15 revestimiento y mediante la reacción preferida entre las partículas metálicas y el entorno corrosivo. Mediante la reacción entre el oxígeno del entorno corrosivo y de las partículas metálicas catódicamente activas, que actúan como ánodo sacrificial, el sustrato metálico, es decir, la pieza de trabajo metálica que está revestida con la composición de revestimiento anticorrosiva, es protegida contra la corrosión. En este caso, partículas metálicas en forma de laminillas se manifiestan como una barrera particularmente eficaz contra la corrosión, ya que se
20 encuentran dispuestas densamente una sobre otra a modo de escamas y, con ello, presentan grandes superficies de contacto.

Las partículas metálicas pueden presentar una proporción de 10 % en peso hasta 70 % en peso en la composición final de revestimiento. El límite inferior se establece mediante el rebase por abajo del efecto anticorrosivo necesario, el límite superior resulta a partir de consideraciones de costos y de la idoneidad del aglutinante, de unir de manera
25 eficaz y completa grandes cantidades de partículas metálicas para formar una película de revestimiento sobre el sustrato metálico. Preferiblemente, la capa de base presenta al menos 40 % en peso de partículas metálicas en la composición final de revestimiento.

Como aglutinantes para la capa de base o bien la composición líquida de la capa de base se emplea preferiblemente aglutinantes inorgánicos. Aglutinantes preferidos son silanos, silanoles, silicatos, siloxanos, así como aglutinantes basados en titanio y/o zirconio, típicamente empleados como titanatos o zirconatos o mezclas de estos aglutinantes. Como silanos se emplean preferiblemente epoxisilanos y aminosilanos, individualmente o en mezcla. Tri- y di-
30 alcoximonosilanos se manifiestan como aglutinantes o bien como componentes de aglutinantes bien adecuados, en particular aquellos que disocian metanol o etanol. Con el uso de estos aglutinantes pueden prepararse composiciones de revestimiento que contienen partículas metálicas de acción catódica con buenas propiedades anticorrosivas. Ventajosamente, pueden emplearse también aglutinantes orgánicos, tales como acrilatos,
35 metacrilatos, poliuretanos, aglutinantes nitrogenados, tales como resina de urea-formaldehído o melamina, aglutinantes basados en epóxido, tales como, p. ej., poliepóxidos, poliéteres, poliésteres o sus mezclas como co-aglutinantes junto con los aglutinantes inorgánicos antes mencionados. Aglutinantes orgánicos pueden emplearse también como aglutinante único.

40 La composición líquida de la capa de base puede presentar también, según una realización particularmente preferida de la invención, lubricantes, en particular los lubricantes mencionados en lo que sigue para el uso en la capa de acabado, no obstante en cantidades claramente menores que las allí mencionadas.

Piezas de trabajo, en particular partes roscadas que están revestidas con capas de base sin la adición de lubricantes, así como con una capa de acabado, presentan una rosca de un coeficiente de fricción elevado - y, con
45 ello, peores propiedades de deslizamiento - que en superficies revestidas planas, tales como, p. ej., la cabeza de un tornillo que se apoya sobre una tuerca o disco roscado. Esto se ha de atribuir al hecho de que los bordes de la rosca no están revestidos a menudo por completo con la capa de base (p. ej., merma en los bordes), de modo que en estos puntos están presentes propiedades de deslizamiento peores. Dado que las mediciones del coeficiente de fricción para ambas zonas (rosca y superficies planas) se incluyen en la determinación del coeficiente de fricción, una pieza de trabajo que está revestida con una capa de base sin lubricante presenta, debido al coeficiente de
50 fricción elevado en los bordes de la rosca, un coeficiente de fricción indeseadamente elevado.

Si se aplica una capa de base con lubricante, incluso en el caso de una baja humectación de los bordes de la rosca, el lubricante coopera en la medición de bajos coeficientes de fricción en la rosca, de modo que en el caso de la determinación global del coeficiente de fricción de las superficies planas y de la rosca en conjunto se puede medir,
55 por lo demás con un revestimiento idéntico de la pieza de trabajo, un coeficiente de fricción claramente menor. Por lo tanto, para alcanzar un coeficiente de fricción en conjunto bajo se prefiere que en un revestimiento de la superficie anticorrosivo que presenta una capa de base y una capa de acabado, la capa de base sea provista de un lubricante.

De acuerdo con la invención, la pieza de trabajo revestida con una capa de base está provista de una capa de acabado. La capa de acabado se aplica en forma de una composición de la capa de acabado líquida sobre la capa de base. La capa de acabado se produce a partir de una composición líquida de la capa de acabado que presenta esencialmente un aglutinante orgánico o una mezcla de aglutinantes orgánicos y que en el presente caso, de acuerdo con la invención, está completada mediante colorantes oscuros, así como un lubricante. De acuerdo con la invención, la capa de acabado presenta un aglutinante orgánico y uno inorgánico.

Capas de acabado conocidas que presentan aditivos colorantes oscuros se producen utilizando un aglutinante orgánico, dado que los aditivos colorantes oscuros se distribuyen en ellas uniformemente y su efecto colorante oscuro se despliega óptimamente sobre la pieza de trabajo. Composiciones de la capa de acabado con aditivos colorantes oscuros contienen en el aglutinante orgánico también agentes lubricantes, con el fin de ajustar determinadas ventanas del coeficiente de fricción o valores del coeficiente de fricción. No obstante, los aglutinantes orgánicos se reblandecen ya fuertemente al calentar una parte roscada revestida a 150 °C, de modo que el coeficiente de fricción - y con ello las propiedades deslizantes de la pieza de trabajo revestida - se modifica fuertemente. El riesgo aumenta fuertemente debido a que las partes roscadas, que están revestidas con capas de acabado de este tipo que presentan aglutinante orgánico y agente lubricante, se puedan desprender bajo la influencia del calor después de la atornilladura.

Los autores de la invención han reconocido que este inconveniente del uso de aglutinantes orgánicos en composiciones de la capa de acabado de color oscuro con agentes lubricantes puede reducirse esencialmente cuando al aglutinante orgánico se le añade por mezcladura un aglutinante inorgánico. Los aglutinantes orgánicos e inorgánicos se utilizan conforme a la invención conjuntamente y en mezcla. El aglutinante inorgánico apenas presenta durante el calentamiento propiedades de deslizamiento o bien coeficientes de fricción modificados. Conforme a la invención, ya una pequeña proporción de aglutinante inorgánico en la composición de la capa de acabado de acuerdo con la invención, determina en la capa de base endurecida una estabilización clara del coeficiente de fricción con respecto a una capa de acabado por lo demás igual con aglutinante puramente orgánico. Al mismo tiempo, el color oscuro cualitativamente bueno de la capa de acabado y la buena formación de película que se garantiza mediante un aglutinante puramente orgánico se ven apenas perjudicados por la adición de un aglutinante inorgánico. La acción del agente lubricante es ampliamente independiente del tipo o bien de la combinación de los agentes lubricantes utilizados.

La proporción del aglutinante orgánico en la composición de la capa de acabado asciende, de acuerdo con la invención, a más de 40 % en peso (referido al aglutinante orgánico e inorgánico en conjunto), preferiblemente a más de 50 % en peso, de manera particularmente preferida a más de 60 % en peso, referido al aglutinante en conjunto. La proporción del aglutinante orgánico asciende en el marco de la presente invención hasta 90 % en peso. Para la adición de aglutinante inorgánico resultan las porciones complementarias a las cantidades de aglutinante orgánico antes mencionadas. Una proporción de al menos 10 % en peso de aglutinante inorgánico, referido al empleo de aglutinante orgánico e inorgánico en conjunto es según ello aconsejable con el fin de determinar una modificación significativa del desarrollo del coeficiente de fricción bajo la influencia de calor, es decir, una modificación del comportamiento en disolución en caliente. Preferiblemente, la proporción del aglutinante inorgánico no es superior a 60 % en peso, ya que, de lo contrario, puede darse una merma de la coloración uniformemente oscura de la capa de acabado.

La atornilladura mediante robots requiere el cumplimiento estricto de ventanas de coeficiente de rozamiento definidas con precisión, dado que el robot no puede atornillar de lo contrario en el proceso de producción sin averías y de manera fiable. En el caso de la verificación de las propiedades de un revestimiento a base de una capa de base arbitraria y de la capa de acabado aquí descrita sobre un sustrato metálico o pieza de trabajo se ha comprobado que está claramente mejorado el comportamiento en disolución en caliente de la pieza de trabajo. La disolución en caliente de una pieza de trabajo describe conforme a VDA 235-203 el comportamiento de un elemento roscado que está fijado en una atornilladura a lo largo de un tiempo prolongado a temperaturas de al menos 150 °C y que, a continuación, se libera de la atornilladura en relación con la atornilladura en estado frío. Se mide en cada caso el coeficiente de fricción en estado frío (a la temperatura ambiente) y a 150 °C; se pretende que el coeficiente de fricción se mantenga lo más invariable posible. Valores límite típicos para la ventana del coeficiente de fricción precedentemente mencionada para el tratamiento de los tornillos mediante robots son, p. ej., un límite superior en el caso de un coeficiente de fricción de 0,14. Como límite inferior para la caída del coeficiente de fricción durante la disolución en caliente se menciona a menudo un coeficiente de fricción de 0,06, dado que los expertos en la materia consideran un riesgo el que partes roscadas, cuyas superficies presentan un coeficiente de fricción bajo, se pudieran desprender por sí mismas una de otra. Aplicada sobre una capa de base, el uso de la capa de acabado de acuerdo con la invención, que contiene el aglutinante inorgánico, determina, con respecto a una capa de acabado por lo demás igual, que, sin embargo, no contiene aglutinante inorgánico alguno, una estabilización del coeficiente de fricción después del calentamiento en más del 10 %. La ventana del coeficiente de fricción deseada para la atornilladura automática puede por lo tanto respetarse mejor.

La combinación de un aglutinante orgánico y de un aglutinante inorgánico en una composición de la capa de acabado líquida tiene, además de ello, sin embargo, otras ventajas: aglutinantes puramente orgánicos en capas de acabado determinan, en el caso de una concentración de aglutinante elevada, a menudo que las piezas de trabajo revestidas se queden pegadas una junto a otra hasta el endurecimiento, de modo que la separación de las piezas de

trabajo daña al revestimiento. A menudo, este es el caso en aglutinantes poliméricos, que son depositados sobre la pieza de trabajo en una elevada concentración de aglutinante en película mojada. Típicamente, pueden mencionarse aglutinantes de acrilato acuosos. Aglutinantes puramente inorgánicos, tales como, p. ej., aglutinantes basados en silicatos, que presentan ciertamente buenas propiedades adhesivas, por el contrario no son a menudo estables frente a los disolventes y son frágiles; se desprenden rápidamente de la pieza de trabajo cuando las piezas de trabajo revestidas son, p. ej., vertidas o desechadas. Esta fragilidad tiene, sin embargo, de nuevo la ventaja de que las piezas de trabajo entre sí o partes móviles entre sí de piezas de trabajo (p. ej., tornillo con arandela imperdible) no se peguen. La combinación de acuerdo con la invención a base de aglutinantes orgánicos e inorgánicos en una composición líquida de la capa de acabado garantiza, por un lado, como capa de acabado endurecida sobre una capa de base, un revestimiento anticorrosivo que, junto al comportamiento en disolución en caliente bueno requerido presenta el color oscuro deseado. Adicionalmente, mediante el componente inorgánico se garantiza que, p. ej., en el caso del revestimiento de pequeñas piezas en masa, las piezas de trabajo revestidas no se peguen una con otra. Además de ello, el revestimiento anticorrosivo no es frágil, utilizando la capa de acabado de acuerdo con la invención.

Se ha de destacar particularmente que una capa de acabado oscura ajustada de acuerdo con la invención para generar un coeficiente de fricción predeterminado, en unión con una capa de base que presenta un agente lubricante, presenta muy buenas propiedades de disolución en caliente, ya que mediante el uso de un agente lubricante en la capa de base se pueden ajustar mejor las propiedades de fricción del revestimiento anticorrosivo sobre la pieza de trabajo, tal como se describió precedentemente, tanto en conjunto, pero ante todo también con respecto a propiedades equiparables de la fricción en la rosca y en superficies planas a través de la capa de base.

Como aglutinantes de la capa de acabado se emplean preferiblemente los siguientes aglutinantes orgánicos: compuestos de acrilato o metacrilato, p. ej., acrilato de estireno, compuestos de poliuretano, poliéster y poliéter, pero también resinas sintéticas basadas en epoxi o nitrogenadas, en cada caso individualmente o en mezcla entre sí. Se emplean en cada caso aglutinantes reactivos. Se prefiere particularmente que en el marco de la composición de acuerdo con la invención del aglutinante de la capa de acabado se emplee una resina sintética nitrogenada, tal como melamina, p. ej., una resina de melamina-formaldehído metilada o una resina de urea-formaldehído como uno de varios componentes del aglutinante orgánico.

Resinas sintéticas nitrogenadas pueden emplearse bien en combinación con otros aglutinantes orgánicos e inorgánicos para un revestimiento de acuerdo con la invención. Preferiblemente, el empleo de la resina sintética nitrogenada asciende como máxima a 50 % en peso del aglutinante orgánico de manera particularmente preferida a 30 % en peso de la proporción del aglutinante orgánico. Es ventajoso el empleo de al menos 10 % en peso de una resina sintética nitrogenada, referida a la proporción del aglutinante orgánico. Mediante la adición de, p. ej., melamina a la mezcla de aglutinantes de la composición de la capa de acabado líquida se alcanza en conjunto una reticulación particularmente amplia o completa. Otras sustancias que determinan o bien sustentan una buena reticulación del aglutinante son, p. ej., poliisocianato o monómeros acrílicos.

Se prefiere particularmente para la capa de acabado una mezcla de aglutinantes predominantemente orgánicos con una mezcladura de aglutinantes inorgánicos. Se proponen, en particular, una capa de acabado y una composición de la capa de acabado con un aglutinante inorgánico, tal como, p. ej., un silicato, silano, silanol o siloxano, o con un compuesto de titanato o zirconato o con una mezcla de estos aglutinantes inorgánicos. Todos los aglutinantes inorgánicos mencionados precedentemente en relación con la preparación de la capa de base son también adecuados como aglutinantes para la capa de acabado de acuerdo con la invención. Como bien adecuados se han manifestado aglutinantes silicáticos, por ejemplo con silicato de sodio, potasio, litio o amonio o silicato coloidal. Se prefiere aquí el empleo de polisilicatos. Presumiblemente, la buena estabilidad al calor de la red silicática es el origen de las buenas propiedades de disolución en caliente de la capa de acabado de acuerdo con la invención.

Particularmente preferido es el empleo de silicato y/o silano, sus mezclas o modificaciones, p. ej., silicatos modificados con alquilo como aglutinante inorgánico para la capa de acabado de acuerdo con la invención o bien la composición de la capa de acabado líquida. Silanos o bien siloxanos, por una parte, y silicatos por otra, pueden emplearse en una amplia relación de mezcladura entre sí. Sin embargo, se prefiere para los aglutinantes inorgánicos un empleo de silano o bien siloxano de 40 % en peso a 70 % en peso, correspondiente a un empleo de silicatos de 30 % en peso a 60 % en peso, en cada caso referido al empleo de los aglutinantes inorgánicos.

En particular, en ensayos con silicato como aglutinante inorgánico se ha comprobado que el efecto anticorrosivo es particularmente elevado cuando la capa de acabado de acuerdo con la invención se aplica con un valor del pH mayor que 7, preferiblemente pH mayor que 9, ventajosamente con valor del pH mayor que 10 sobre la capa de base. El efecto mejorado del valor alcalino del pH es, sin embargo, independiente del aglutinante. Se manifiesta tanto cuando ya el tipo de aglutinante sin más conduzca al ajuste de un valor del pH alcalino, pero también se manifiesta cuando un valor del pH alcalino se ajusta mediante la adición de una base.

En el marco de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención son adecuadas tantas composiciones de la capa de acabado que presentan aglutinantes que se reticulan bajo los aglutinantes orgánicos e inorgánicos, que durante el endurecimiento mediante polimerización cooperan en la formación de redes. Aglutinantes reticulantes se designan también como aglutinantes reactivos. Sin embargo, también aglutinantes no reticulantes son adecuados

como componente del aglutinante en una composición de la capa de acabado de acuerdo con la invención. También son posibles mezclas de aglutinantes reticulantes con aglutinantes no reticulantes, en este caso, se puede tratar tanto de aglutinantes orgánicos como de aglutinantes inorgánicos. Además, pueden emplearse diferentes combinaciones de aglutinantes reticulantes, tanto orgánicos como inorgánicos, que se reticulan entre sí y que configuran las denominadas redes interpenetrantes. Sin embargo, en la composición de la capa de acabado de acuerdo con la invención pueden encontrar uso diferentes aglutinantes reticulantes orgánicos e inorgánicos que reticulan exclusivamente en su propia red y que están presentes por separado como propia fase de aglutinante en el sistema aglutinante global. Esto posibilita composiciones de aglutinantes individuales a base de componentes orgánicos e inorgánicos.

Referido a la composición global de la composición líquida de la capa de acabado, los componentes inorgánicos y orgánicos del aglutinante se emplean en conjunto en una cantidad de hasta 30 % en peso, referido a la composición total del revestimiento adicional (de la capa de acabado). Preferiblemente, de este aglutinante o bien de esta mezcla de aglutinantes se emplea hasta 25 % en peso en la composición global de la composición de la capa de acabado líquida, de manera particularmente preferida hasta 20 % en peso. El empleo mínimo de aglutinante asciende a 5 % en peso. En la medida en que en esta descripción se utilice la expresión % en peso, este dato se refiere a la composición global de la composición de la capa de acabado, en la medida en que no se indique otra cosa.

La capa de acabado endurecida está aplicada en un grosor de capa de hasta 20 μm , preferiblemente en un grosor de capa de 6 μm a 10 μm . Estos datos se refieren al grosor de la película seca, es decir, al grosor después del secado o endurecimiento de la capa de acabado.

La capa de acabado contiene, de acuerdo con la invención, aditivos colorantes oscuros. Los colorantes o pigmentos colorantes o bien óxidos de metales como aditivos sustentan la configuración de una superficie oscura sobre la pieza de trabajo. Estos aditivos colorantes oscuros se añaden a la composición de la capa de acabado líquida. Se distribuyen de manera particularmente uniforme en el aglutinante orgánico de la composición de la capa de acabado líquida. Preferiblemente, para la generación de una coloración oscura del revestimiento anticorrosivo sobre la pieza de trabajo se emplea negro de carbono, pero también pueden emplearse grafito o fulerenos. Además, es también posible el empleo de pigmentos o colorantes habituales, preferiblemente el empleo de pigmentos metálicos, tales como, por ejemplo, pigmentos de aluminio o de óxidos de metales, tales como, p. ej., espinelas, que confieren al revestimiento producido a partir de los mismos un color oscuro. Se prefiere particularmente el empleo de una combinación de aditivos colorantes oscuros, p. ej., de negro de carbono y pigmentos metálicos o de negro de carbono y espinelas.

Aditivos que garantizan una coloración oscura del revestimiento sobre la pieza de trabajo se emplean en la composición de la capa de acabado líquida aquí descrita, referida a la composición global, en una cantidad de hasta 10 % en peso, preferiblemente en una cantidad de hasta cinco % en peso. En la película seca pueden determinarse hasta 20 % en peso, preferiblemente hasta 15 % en peso de aditivos colorantes oscuros. El límite inferior de la cantidad a emplear resulta debido a que es necesaria una coloración suficientemente oscura del revestimiento anticorrosivo a producir. Estos aditivos que, en relación con esta invención, garantizan una coloración oscura de la capa de acabado y, con ello, también de la pieza de trabajo revestida, no presentan efecto anticorrosivo alguno y se diferencian, con ello, esencialmente de las partículas metálicas de la capa de base.

En el sentido de esta invención, una coloración oscura de la capa de acabado quiere dar a entender una coloración que sobre el sustrato metálico que está revestido con una capa de base genera un revestimiento que en el espacio de color Lab, también designado espacio de color CIELAB, presenta un valor de como máximo 40, preferiblemente de como máximo 30. La medición del espacio de color L^*a^*b se mide conforme a la norma EN ISO 11664-4. En relación con la presente invención, es particularmente importante el parámetro "L", con el que se expresa la luminosidad (un valor entre 0 = negro y 100 = blanco). Preferiblemente, el revestimiento oscuro es un revestimiento gris oscuro o negro.

En exámenes de piezas de trabajo que se revistieron según el procedimiento de acuerdo con la invención se comprobó que la adición de aditivos que determinan una coloración oscura de la capa de acabado y, de manera correspondiente, de la pieza de trabajo revestida, no tienen efectos negativos sobre las cargas o agentes lubricantes o bien agentes deslizantes eventualmente presentes. Estos aditivos pueden emplearse en combinación libre entre sí y con los aglutinantes.

La composición de la capa de acabado líquida con la que se recubre la pieza de trabajo revestida de acuerdo con la invención presenta, de acuerdo con la invención, agentes lubricantes para el ajuste del coeficiente de fricción. Particularmente preferidos son aquí cera natural o sintética, grasa o aceite, individualmente o en mezcla. Típicamente se emplean aquí, por ejemplo, compuestos tales como polietileno, pero también compuestos tales como polipropileno, grafito, politetrafluoroetileno (PTFE) o disulfuro de molibdeno. Pueden utilizarse combinaciones de diferentes lubricantes. Lubricantes para el ajuste del coeficiente de fricción se emplean en la composición de la capa de acabado aquí descrita en una cantidad de hasta 10 % en peso, preferiblemente en una cantidad de hasta 5 % en peso. El límite inferior del empleo de los agentes lubricantes resulta debido a que pequeñas cantidades de agente lubricante no despliegan el efecto deseado. Estos agentes lubricantes, también designados agentes deslizantes, pueden emplearse en forma líquida o como sólido. Pueden emplearse individualmente o en mezcla.

Sustentan el ajuste de un coeficiente de fricción definido; influyen también sobre el comportamiento en disolución en caliente. Pueden emplearse tanto en la composición de la capa de base como, de acuerdo con la invención, en la composición de la capa de acabado.

5 El comportamiento en disolución en caliente se continúa mejorando cuando a una capa de acabado de acuerdo con la invención se le añaden partículas orgánicas o polvos. Se prefiere el empleo de polímeros en forma de polvo, tales como, p. ej., polvo de polietileno, polipropileno y poliurea, pero también partículas a base de poliamida, poliacrilato, polimetacrilato, poli(metacrilato de metilo) u otros compuestos de material sintético, individualmente o en mezcla. El tamaño o bien el diámetro de las partículas de carga se elige adaptándose al grosor de capa previsto del revestimiento anticorrosivo y asciende preferiblemente hasta 10 µm, de preferencia de 1 µm a 6 µm. Partículas orgánicas en forma de polvo se emplean en la capa de acabado en una cantidad de hasta 20 % en peso, preferiblemente en una cantidad de hasta 15 % en peso, ventajosamente en una cantidad de hasta 10 % en peso, de manera particularmente preferida en una cantidad de hasta 5 % en peso. El límite inferior del empleo de partículas orgánicas resulta con los pocos ensayos que determinan el efecto de las partículas orgánicas sobre el comportamiento en disolución en caliente.

15 La capa de acabado aquí descrita se emplea preferiblemente como solución acuosa. Sin embargo, la capa de acabado, en el caso de que lo requiera el caso de aplicación, puede contener porciones de disolventes orgánicos, por ejemplo alcoholes cetonas, ésteres, éteres, en general pueden emplearse compuestos orgánicos alifáticos o aromáticos o monómeros de los aglutinantes utilizados, tales como, por ejemplo, monómeros de silano, melamina, acrílico o metacrilo.

20 El contenido en cuerpos sólidos de la composición de la capa de acabado líquida aquí descrita puede ajustarse en un amplio intervalo. Son habituales cuerpos sólidos entre 20 % y 80 %, referido a la composición global de la composición de la capa de acabado. Se ajusta preferiblemente un cuerpo sólido entre 40 % y 60 % de la composición global de la composición líquida de la capa de acabado. Referido a la película seca, es decir, al revestimiento anticorrosivo endurecido, se emplean preferiblemente 80 % en peso de aglutinante y 20 % en peso de agente lubricante, así como aditivos colorantes oscuros y eventualmente otros aditivos. Adicionalmente, la película seca presenta 80 % en peso de aglutinante orgánico y 20 % en peso de aglutinante inorgánico.

30 La capa de base se aplica en forma de una composición líquida de revestimiento y luego se seca y eventualmente se endurece, de modo que sobre la pieza de trabajo resulta un revestimiento con un grosor de la película seca de hasta 20 µm, preferiblemente de 6 µm a 10 µm. La capa de acabado se aplica en forma de composición líquida de revestimiento y luego se seca y eventualmente se endurece, de modo que resulta una película seca en un grosor de hasta 20 µm, preferiblemente de 6 a 10 µm. Por secado se entiende en relación con esta invención la eliminación de líquido; por endurecimiento se entiende la reticulación química del aglutinante.

En lo que sigue se explican detalles de la invención con mayor profusión en ejemplos.

35 Los datos en % en peso hechos en los ejemplos de realización se refieren, en la medida en que no se indique otra cosa, a la composición global de la base o de la capa de acabado líquida.

Las sustancias indicadas se emplean con 100 % de sólido, a no ser que se indique expresamente otra cosa.

Ejemplo de realización 1

40 El Ejemplo de realización 1 muestra algunas capas de base, basadas en disolvente. Para la realización de la invención son adecuadas, sin embargo, también capas de base generadas a partir de composiciones acuosas. El aglutinante de la capa de base basada en disolvente está compuesto de la siguiente manera:

Tabla 1 Composición de la capa de base con contenido en disolvente (% en peso)

Ensayo N°	Proporción de aglutinante global				
	1	2	3	4	5
Componentes del aglutinante					
Trimetoxivinilsilano	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
Etilhexanolato de titanio (Tetra-2-etilhexiltitanato)	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9
Polititanato de n-butilo (Titanato-tetrabutanolato, polímero)	36,8	36,8	36,8	36,8	36,8

Alcohol	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
Agente anti-deposición	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4
Aditivo de humectación y dispersión	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Aglutinante global	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Escama de zinc	40	40			50
Partículas de aleación de ZnAlMg			50	50	
Espinela de cromito de cobre		10			
Espinela de manganeso-hierro				5	
Negro de carbono					5
Color del revestimiento					
S = plateado	S	D	M	D	D
D = oscuro					
M = metálico (oscuro)					
Herrumbre blanca	++	+	++	0	-
Herrumbre roja (aquí ensayo de pulverización de sal)	2000	1500	2000	1000	450

5 En cada caso a 100 g del aglutinante basado en disolvente, precedentemente descrito, se mezclan en los ensayos 1, 2 de acuerdo con la Tabla 1 con 40 g de escamas de zinc (al 90 % en alcohol, grosor de las escamas < 3 µm, dimensión más larga, hasta 35 µm) y mediante agitación se prepara una composición homogénea de la capa de base. Se mide la luminosidad de la capa de base aplicada sobre la pieza de trabajo, secada y endurecida. Para la preparación de una composición de la capa de base oscura se añaden, de acuerdo con el ensayo 2, 10 g de espinela de cromito de cobre sobre 100 g de aglutinante a la composición de la capa de base precedentemente descrita, que contiene 40 g de escamas de zinc.

10 Alternativamente, 100 g de un aglutinante que contiene disolventes precedentemente descritos en los ensayos 3, 4, de acuerdo con la Tabla 1 se mezclan agitando con 50 g de partículas metálicas que se componen de una aleación de zinc-aluminio-magnesio (aleación de ZnAlMg) para formar una composición de la capa de base. Las partículas de la aleación de ZnAlMg están compuestas en cada caso de 6 % de aluminio y magnesio y el resto zinc. Las partículas de ZnAlMg presentan un tamaño de 4 µm y se emplean como pasta (al 90 % en alcohol). En cada caso, la capa de base se aplica sobre un tornillo de acero limpio y desengrasado y se endurece a 200 °C durante 30 minutos, de modo que la capa de base presenta un grosor de película seca de 10 µm.

20 Para esta capa de base aplicada sobre el tornillo de acero se mide la luminosidad una vez sin la adición de espinela y una vez con la adición de 5 g de espinela de manganeso-hierro a la capa de base que contiene partículas de la aleación de ZnAlMg. Como ensayo comparativo se añaden, de acuerdo con el ensayo 5 en la Tabla 1, a una composición de la capa de base con contenido en escamas de zinc, 5 g de negro de carbono, de modo que sobre la pieza de trabajo resulta una capa de base oscura o bien negra.

La evaluación de los valores de luminosidad para los ensayos que se llevaron a cabo en los Ejemplos de realización 1 y 2 la muestra la Tabla 2.

Tabla 2 Valores del espacio de color para tornillos revestidos con una capa de base

Ensayo	Valor del espacio de color
Ensayo 1	75
Ensayo 2	< 25
Ensayo 3	65
Ensayo 4	< 20

Ensayo 5	< 25
----------	------

La Tabla 2 muestra el resultado del análisis del espacio de color, en cada caso para los ensayos llevados a cabo en la Tabla 1. Los resultados mostrados en la Tabla 2 se obtuvieron mediante medición de la luminosidad "L" con un espectrofotómetro Minolta CM-3600 d. Se demuestra que la adición de espinela o negro de carbono conduce a un revestimiento oscuro percibido como negro por el observador.

Ejemplo de realización 2

Sobre piezas de trabajo (tornillos de acero) revestidas con una capa de base conforme al Ejemplo de realización 1, ensayo 3, se aplica, como revestimiento adicional, de acuerdo con la invención, una composición de la capa de acabado líquida que presenta la composición mostrada en la Tabla 3.

La composición de la capa de acabado se prepara mediante mezcladura de los distintos componentes y, al igual que la capa de base, se aplica sobre el tornillo de acero mediante un procedimiento de inmersión-centrifugación y se endurece de la misma manera. El grosor de la película seca de la capa de acabado asciende en cada caso a 10 µm de modo que sobre el tornillo de acero en conjunto se aplica un revestimiento con un grosor de película seca de 20 µm.

La composición de la capa de acabado de acuerdo con la invención, explicada en la Tabla 3, presenta como aglutinante un poliacrilato, un silano, un silicato, aquí: polisilicato de litio y urea-formaldehído. Se demuestra que la proporción de los distintos componentes del aglutinante puede elegirse libremente dentro de amplios intervalos, siendo particularmente adecuadas composiciones de aglutinantes que presentan más de 40 % peso de aglutinante orgánico y más de 10% en peso de aglutinante inorgánico, en cada caso referido al empleo global de aglutinantes. Los componentes inorgánicos del aglutinante pueden elegirse, junto al silano y polisilicato de litio recogidos en la Tabla 3, también de otros aglutinantes inorgánicos, p. ej., pueden emplearse silicatos o bien polisilicatos de sodio o potasio, silicatos modificados con silano, siloxanos, pero también silanos funcionalizados con alquilo. Lo mismo es válido para los aglutinantes orgánicos, aquí pueden emplearse, p. ej., aglutinantes basados en epoxi, poliuretanos, poliamidas, acrilatos, metacrilatos, polímeros o monómeros reticulantes y no reticulantes o resinas sintéticas basadas en urea, tales como, p. ej., melamina, alcanzándose asimismo buenos resultados con vistas a la protección frente a la corrosión y, en particular, al comportamiento en disolución en caliente. El empleo de resinas sintéticas nitrogenadas asciende, en el caso de los ejemplos de realización conforme a la Tabla 3, como máximo a 25 % en peso, referido al empleo global de aglutinante orgánico.

Ambas composiciones de la capa de acabado N° 1 y N° 2 presentan 2 % en peso de negro de carbono, de modo que la capa de acabado generada sobre la pieza de trabajo presenta una coloración negra. La composición de la capa de acabado presenta en ambas realizaciones, N° 1 y N° 2, además, un aditivo para el ajuste del coeficiente de fricción, aquí: polietileno como agente deslizante o lubricante; el agente deslizante o lubricante se añade a la capa de acabado para el ajuste de un intervalo definido del coeficiente de fricción.

Tabla 3 Composiciones de la capa de acabado negras, acuosas con lubricante (datos en % en peso)

Componente	Capa de acabado negra N° 1	Capa de acabado negra N° 2
Aglutinante		
Poliacrilato	16,5	8
Silano	3	6
Polisilicato de litio	2,3	4,6
Urea-formaldehído	4	4
Aditivos		
Polietileno	2	2
Negro de carbono	2	2
Agua	70,2	75,4
Total	100	100
Cuerpo sólido	29,8	24,6
Coeficiente de fricción aceptable	+	+

5 El número total de las piezas de trabajo que están revestidas con estas composiciones de la capa de acabado oscila entre 0,10 y 0,12. El coeficiente de fricción se mide a la temperatura ambiente en la parte superior y en la rosca del tornillo, y se indica como coeficiente global de fricción. Ajustar el coeficiente de fricción a temperatura ambiente es
 10 ampliamente conocido. Más exigente es no permitir que descienda demasiado en un intervalo predeterminado el coeficiente de fricción también para una pieza de trabajo calentada a 150 °C, dado que revestimientos que se utilizan para el ajuste del coeficiente de fricción se modifican a menudo intensamente en el caso del calentamiento en sus propiedades de deslizamiento o bien lubricación. El coeficiente de fricción de las piezas de trabajo revestidas oscuras precedentemente descritas puede mantenerse después del tratamiento térmico en 0,07 a 0,09. Con ello, los tornillos revestidos en oscuro aquí examinados muestran un buen comportamiento de disolución en caliente, dado que se puede evitar la disminución del coeficiente de fricción en estado calentado.

Tabla 4 Composiciones de la capa de acabado negra con lubricante (datos en % en peso)

Ensayo Nº	3	4	5	6	7	8	9
Agua (desmin.)	49,75	76,22	75,22	67,87	66,60	68,17	64,27
Aditivos							
Espesante		0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Antiespumante							5,60
Agente de igualación	1,00	0,80		0,80	0,80	0,80	0,80
Negro de carbono	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Agente lubricante							
Copolímero de polietersiloxano		0,30	0,20	0,30	0,30	0,30	0,30
Politetrafluoroetileno	5,40	3,60	2,40	3,60	3,60	3,60	3,60
Polietileno	3,15	1,90	2,10	1,90	1,90	1,90	1,90
Aglutinante							
Acrilato de estireno	15,00	15,00	7,50	10,75	19,00	10,75	10,75
Siloxano oligómero			2,00	6,60	3,52	6,60	6,60
Silicato sódico						5,70	
Polisilicato de litio			8,40	4,00	2,10		4,00
Poliuretano polioliol				2,00			
Emulsión de resina de silicona	25,70						
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Coeficiente de fricción aceptable	+	+	+	+	+	+	+
Disolución en caliente aceptable	+	-	+	+	+	+	+

15 Las Tablas 4 y 5 muestran alternativas para la composición líquida de capas de acabado negras. Estas composiciones de la capa de acabado 3 a 15 de las Tablas 4, 5, como se ha descrito precedentemente, se aplicaron en cada caso sobre la capa de base conforme a la Tabla 1, Nº 3, se secaron y endurecieron; no obstante se ha demostrado que también se pueden obtener resultados equiparables sobre otras composiciones de la capa de base.

20 El ensayo 4 (Tabla 4) es un ensayo de referencia en el que no se emplea un aglutinante orgánico. Con esta capa de acabado puede ajustarse ciertamente una ventana del coeficiente de fricción aceptable conforme a VDA 235-101. No obstante, esta capa de acabado no cumple todos los requisitos de la disolución en caliente conforme a VDA 235-203. El ensayo 3 en la Tabla 4 no representa tampoco un ejemplo de acuerdo con la invención.

ES 2 747 838 T3

Tabla 5 Composiciones de la capa de acabado negras con agentes lubricantes (datos en % en peso)

Ensayo N°	10	11	12	13	14	15
Agua (desmin.)	66,32	66,82	66,82	71,32	66,28	71,48
Aditivos						
Espesante	0,18	0,18	0,18	0,18	0,32	0,32
Agente de igualación	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Inhibidor de la corrosión			0,50			
Negro de carbono	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Agente lubricante						
Copolímero de polietersiloxano	0,30	0,30	0,20	0,30	0,30	0,30
Politetrafluoroetileno	3,60	2,40	2,40	3,60	3,60	3,60
Polietileno	0,70	1,40	1,40	0,70	0,60	0,60
Aglutinante						
Acrilato de estireno	16,50	16,50	16,00	8,00	16,50	16,50
Siloxano oligómero	3,50	3,50	3,50	7,10	3,50	
Silicato sódico						
Polisilicato de litio	2,10	2,10	2,10	4,00	2,10	
Resina de melamina-formaldehído metilada	4,00	4,00	4,00	2,00	4,00	4,00
Emulsión de resina de silicona						
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Coefficiente de fricción aceptable	+	+	+	+	+	+
Disolución en caliente aceptable	+	+	+	+	+	-

El ensayo 15 (Tabla 5) es un ensayo de referencia adicional en el que se emplea aglutinante orgánico. Con esta capa de acabado puede ajustarse ciertamente también una ventana del coeficiente de fricción aceptable, pero no se cumplen los requisitos de la disolución en caliente conforme a la prescripción VDA.

- 5 Con las composiciones de la capa de acabado de las Tablas 4, 5 se preparan en cada caso, bajo la adición de 2 % de negro de carbono como colorante, capas de acabado oscuras o bien de color negro. Los tornillos de acero revestidos con la capa de base antes mencionada y una de las capas de acabado según los ensayos 1-15 conforme a las Tablas 3-5 presentan una superficie negra; el valor del espacio de color se encuentra por debajo de 25.

- 10 El aglutinante presenta, junto a un componente orgánico, aquí acrilato de estireno solo o en mezcla con poliuretano polioli o resina de melamina-formaldehído metilada, también componentes inorgánicos. Como aglutinante inorgánico se emplean una emulsión de resina de silicona, un siloxano oligómero y un silicato, en cada caso individualmente o en combinación. Entre los silicatos se emplea preferiblemente polisilicato de litio, pero también son adecuados otros silicatos, tales como, p. ej., silicato de sodio (silicato sódico). La resina de melamina-formaldehído metilada es un aglutinante reticulante. El acrilato de estireno empleado en este caso es un aglutinante no reticulante.
- 15 Sin embargo, sin más pueden intercambiarse por acrilato de estireno todavía reticulante.

- 20 La proporción del aglutinante inorgánico en el aglutinante global asciende al menos a 22,8 % en peso (ensayo 7) y como máximo a 63,1 % en peso (ensayo 3). La proporción del aglutinante orgánico asciende preferiblemente a 40 % en peso hasta 50 % en peso, referido al aglutinante global, pero puede alcanzar sin más también hasta 80 % en peso. La proporción de aglutinante en total oscila preferiblemente entre 20 % en peso y 30 % en peso, referido a la composición acuosa en total. Preferiblemente, se emplean en total 20 % en peso a 25 % en peso de aglutinante. La porción de sólido oscila, en el caso de los ensayos conforme a las Tablas 3-5, entre aprox. 25 % en peso y aprox. 50 % en peso.

Como aditivos se emplean, junto a espesantes habituales y conocidos, aquí un silicato estratificado en solución, antiespumantes, aquí un dióxido de silicio coloidal que también actúa como un pigmento protector contra la corrosión y un agente de igualación, aquí un copolímero de polietersiloxano, así como un inhibidor de la corrosión, aquí una sal del ácido aminofosfónico como aditivo esencial para el ajuste del coeficiente de fricción, también lubricantes.

5 Como lubricantes se emplean para los presentes ensayos conformes a las Tablas 4, 5 un copolímero de polietersiloxano, politetrafluoroetileno, así como polietileno en combinación. Sin embargo, también es adecuado el empleo de un lubricante solo, con el fin de alcanzar tanto un coeficiente de fricción aceptable como un comportamiento en disolución en caliente aceptable, véase para ello la Tabla 3, ensayos 1, 2. Agentes lubricantes pueden emplearse tanto en forma sólida como en forma líquida. Se emplean en una cantidad de hasta 10 % en peso, el empleo mínimo asciende en los ensayos 11, 12 a 4,1 % en peso y la cantidad máxima asciende a 8,55 % en peso en el ensayo 3.

10 Polietileno, polipropileno y poliurea se emplean eventualmente de forma individual o en mezcla, micronizados y en forma de polvo. El empleo puede tener lugar en forma de una dispersión o suspensión. El tamaño de partículas se orienta en este caso a los requisitos del grosor de capa con el que se ha de aplicar la capa de acabado y asciende en estos ensayos a 3 µm.

15 Las composiciones de la capa de acabado de acuerdo con las Tablas 3 a 5 son composiciones alcalinas que presentan un valor del pH de al menos 10, preferiblemente de hasta 12.

20 Las capas de acabado, que se prepararon según las recetas de los ensayos 1-15 en las Tablas 3, 4 y 5, se examinaron con relación al coeficiente de fricción, así como al comportamiento en disolución en caliente. La capa de acabado de acuerdo con el ensayo 4 muestra un comportamiento en disolución en caliente insuficiente, la caída admitida según VDA 235-203 del coeficiente de fricción hasta un límite inferior de 0,06 no pudo mantenerse con un resultado del ensayo de aproximadamente 0,045 después del calentamiento de la composición del tornillo. Esto se ha de atribuir a que solo se utilizó aglutinante orgánico. En comparación con los ensayos 3, 6 y 9 se demuestra que la proporción necesaria de acuerdo con la invención de aglutinante inorgánico garantiza una mejora del comportamiento en disolución en caliente mayor que 30 %, de modo que se alcanza el requisito del comportamiento de disolución en caliente. De igual manera, la capa de acabado conforme al ensayo 15 no cumple los requisitos de la solución en caliente; el coeficiente de fricción medido después del tratamiento térmico asciende a 0,5. La composición de la capa de acabado del ensayo 14 igual, con excepción de la proporción de 5,6 % en peso de aglutinante inorgánico, y también los resultados del ensayo 10 demuestran, después de la disolución en caliente, un coeficiente de fricción de 0,7; los requisitos a la disolución en caliente se cumplen después de la adición de un aglutinante inorgánico, aquí, p. ej., un siloxano y un silicato. Partiendo de un coeficiente de fricción medido en frío de 0,1 para los ensayos 10, 14 y 15, el efecto estabilizante de aglutinantes inorgánicos es particularmente claro en este caso.

35 En el caso de composiciones de revestimiento por lo demás equiparables para una capa de acabado que, junto a un aditivo colorante oscuro y un agente lubricante solo presenta aglutinante orgánico, mediante la adición de acuerdo con la invención de aglutinante inorgánico puede cumplirse el requisito de la disolución en caliente, lo cual no es posible con un aglutinante puramente orgánico. El aumento del coeficiente de fricción después de la disolución en caliente asciende la mayoría de las veces a más de 25 %, en algunos casos el coeficiente de fricción después de la disolución en caliente aumenta hasta el 50 %, en casos extremos puede alcanzarse una mejora de hasta el 70 %.

40 Los tornillos que se revistieron con la capa de base precedentemente descrita y con una capa de acabado conforme a los ensayos 5, 7 y 8, así como 12, 13, muestran, durante el ensayo de disolución en caliente una caída particularmente pequeña en el coeficiente de fricción. Estas composiciones de la capa de acabado son particularmente bien adecuadas para proveer a una pieza metálica de una superficie oscura que conserve tanto una ventana del coeficiente de fricción de, por ejemplo, 0,10 a 0,13 predeterminada conforme a VDA 235-101, como satisfaga los requisitos del comportamiento en disolución en caliente que confirman, de acuerdo con VDA 235-203, que el coeficiente de fricción medido sin calentamiento de la pieza de trabajo no debe disminuir después de un tratamiento térmico de la pieza de trabajo en conjunto por debajo de 0,06. Los tornillos que se revistieron con composiciones de la capa de acabado conforme a los ensayos 5, 7, 8, 12 y 13 muestran, después del ensayo de solución en caliente, valores del coeficiente de fricción de al menos 0,07. Los tornillos de los otros ensayos 3, 6, 9 y 50 10, 11 y 14 muestran después de la solución en caliente, valores del coeficiente de fricción de 0,06 a 0,07.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un revestimiento protector contra la corrosión oscuro sobre un sustrato metálico, con las etapas:

- 5
- aplicar una composición de capa de base líquida que presenta un aglutinante y partículas metálicas a base de aleaciones de zinc, así como
 - aplicar sobre la capa de base una composición de capa de acabado líquida que presenta un aglutinante orgánico y aditivos colorantes oscuros, así como un agente lubricante,

10 caracterizado por que se emplea una composición de capa de acabado líquida que presenta una mezcla a base de un aglutinante orgánico y un aglutinante inorgánico, ascendiendo la proporción del aglutinante orgánico en la composición de la capa de acabado a más de 40 % en peso y hasta 90 % en peso, referido al aglutinante en total, y en el que la coloración oscura de la capa de acabado genera una coloración del revestimiento protector contra la corrosión sobre un sustrato metálico que en el espacio de color Lab presenta un valor de como máximo 40 determinado conforme a la norma EN ISO 11664-4.

15 2. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1, caracterizado por que el aglutinante orgánico de la composición de la capa de acabado se elige del grupo que presenta acrilatos, metacrilatos, poliuretanos, aglutinantes basados en epóxido, aglutinantes nitrogenados, poliéteres, poliésteres o sus mezclas.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que como aglutinante nitrogenado de la composición de la capa de acabado se emplea melamina.

20 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el aglutinante orgánico de la composición de la capa de acabado se elige del grupo que presenta silano, silanol, siloxano, silicato, compuestos de titanio, compuestos de zirconio, en cada caso individualmente o en mezcla.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que como aglutinante inorgánico de la composición de la capa de acabado se emplea un silano, un silicato o polisilicato a base de un sodio, potasio, litio o amonio o un silicato o polisilicato coloidal, o mezclas o modificaciones de estos silanos y silicatos.

25 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se emplean aglutinantes reticulantes y/o no reticulantes.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 precedentes, caracterizado por que la proporción del aglutinante en la composición global de la composición de la capa de acabado asciende al menos a 5 % en peso, como máximo hasta 30 % en peso.

30 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa de acabado de acuerdo con la invención se ajusta un valor del pH mayor que 7.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como aditivo para el ajuste de un color oscuro de la composición de la capa de acabado se emplean sustancias del grupo que comprende colorantes, pigmentos y óxidos de metales, preferiblemente negro de carbono, negro de óxido de hierro o espinela.

35 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en la composición de la capa de acabado se emplean agentes lubricantes del grupo que comprende polietileno, polipropileno, grafito, politetrafluoroetileno (PTFE) y disulfuro de molibdeno.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que en la composición de la capa de acabado se emplean agentes lubricantes en una cantidad de hasta 10 % en peso.

40 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 precedentes, caracterizado por que sobre la capa de base se aplica una composición de la capa de acabado líquida, en donde la composición de la capa de acabado presenta una carga en forma de polvo.

45 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que en la composición de la capa de acabado la carga en forma de polvo se emplea del grupo que comprende polietileno, polipropileno, poliurea, poliamida, poliacrilato, polimetacrilato, poli(metacrilato de metilo).

14. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, caracterizado por que se aplica una composición de la capa de acabado sobre la capa de base que contiene hasta 20 % en peso de partículas orgánicas en forma de polvo, referido a la composición global.

50 15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que en la composición de la capa de base se emplean partículas de una aleación de zinc-aluminio-magnesio como partículas metálicas.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que las partículas metálicas que se emplean en la composición de la capa de base presentan un contenido en aluminio de hasta 20 % en peso y un contenido en magnesio de hasta 20 % en peso, en cada caso referido al peso total de la aleación y por que el resto presenta zinc.

5 17. Composición de una capa de acabado líquida que presenta un aglutinante orgánico, aditivos colorantes oscuros y un agente lubricante, caracterizada por que la composición de la capa de acabado líquida presenta un aglutinante inorgánico, ascendiendo la proporción del aglutinante orgánico en la composición a más de 40 % en peso y hasta 90 % en peso, referido al aglutinante en total, y en donde la coloración oscura de la capa de acabado genera sobre un sustrato metálico, que está revestido con una capa de base que presenta un aglutinante y partículas metálicas a
10 como máximo 40, determinado conforme a la norma EN ISO 11664-4.

18. Composición de la capa de acabado líquida según la reivindicación 17, caracterizada por que la capa de acabado presenta partículas orgánicas en forma de polvo.