

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 465**

51 Int. Cl.:

C03C 3/064 (2006.01)
C03C 1/04 (2006.01)
C23D 3/00 (2006.01)
C23D 5/00 (2006.01)
C03C 3/066 (2006.01)
C03C 8/08 (2006.01)
C03C 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2016 PCT/EP2016/067293**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017 WO17016952**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2016 E 16745077 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3325416**

54 Título: **Método para proporcionar un sustrato de acero recubierto de metal de esmalte vítreo con una capa de imprimación libre de Co y Ni y una composición de imprimador para ello**

30 Prioridad:

24.07.2015 NL 2015222

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2020

73 Titular/es:

**ONDERZOEKSCENTRUM VOOR AANWENDING
VAN STAAL N.V. (100.0%)
Pres. J.F. Kennedylaan 3
9060 Zelzate, BE**

72 Inventor/es:

**DE STRYCKER, JOOST REMI MARGUERITTE;
LEVEAUX, MARC HENRI ANDRÉ y
KNOCKAERT, PIERRE CLAUDE VICTOR**

74 Agente/Representante:

MANRESA VAL, Manuel

ES 2 764 465 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para proporcionar un sustrato de acero recubierto de metal de esmalte vítreo con una capa de imprimación libre de Co y Ni y una composición de imprimador para ello.

5

Campo Técnico

La invención se refiere a un método para proporcionar un sustrato de acero recubierto de metal con un recubrimiento de una composición para una capa de imprimación que es sustancialmente una capa de imprimación libre de Co y Ni para un recubrimiento de esmalte vítreo. El recubrimiento de imprimación es particularmente adecuado para artículos que tienen un revestimiento de esmalte de múltiples capas que comprende una o más capas de imprimación y una o más capas de acabado, aplicadas sobre un sustrato de acero revestido en metal. También se relaciona con los artículos esmaltados y los artículos pre esmaltados, es decir, artículos intermedios provistos de la composición de la capa de imprimación y/o la composición de acabado, que aún necesitan ser sometidos a una etapa (final) de vitrificación.

15

Técnica Anterior

Los esmaltes son composiciones complejas de vidrio de óxido, conocidas como esmalte o fritas de vidrio, y se obtienen fundiendo minerales y enfriando la masa fundida. El producto se muele y se aplica en forma de polvo o pasta sobre la superficie metálica. Un paso de vitrificación efectuado a alta temperatura asegura la formación de la película de vidrio y el vínculo del vidrio al metal. Comúnmente, los esmaltes comprenden uno o más óxidos formadores de vidrio, por ejemplo, óxidos seleccionados entre uno o más de los siguientes: P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , y ZnO ; uno o más óxidos modificadores del vidrio, por ejemplo, K_2O , Li_2O y/o Na_2O , y otros óxidos. La formulación se selecciona típicamente de modo que la eutéctica (punto de fusión mínimo de la mezcla) esté aproximadamente entre 150 y 200 °C por debajo del rango de temperatura de vitrificación. El esmalte o las fritas de vidrio son, por lo tanto, diferentes de los pigmentos minerales y los rellenos minerales, que también pueden tener base de óxidos, pero no participan en la eutéctica (por ejemplo, los rellenos y los pigmentos son típicamente óxidos en forma cristalizada). La unión de vidrio a metal a menudo se obtiene mediante el uso de ingredientes específicos en la composición de vidrio. En el acero, los llamados óxidos de unión convencionales son principalmente CoO y NiO . Su uso estará restringido pronto por el proceso REACH en Europa, por lo que es deseable encontrar composiciones alternativas.

20

25

30

35

40

45

Los recubrimientos de esmalte vítreo se usan ampliamente en objetos de acero para proteger el objeto de acero contra las acciones de una variedad de productos químicos orgánicos e inorgánicos. También se sabe que los recubrimientos de esmalte vítreo son resistentes a la corrosión, al calor y a los raspones. Los recubrimientos de esmalte vítreo están disponibles en una amplia gama de colores y, por lo tanto, se pueden usar por sus propiedades estéticas en decoración y arquitectura, por ejemplo. Los recubrimientos tienden a ser lisos y generalmente se aplican fácilmente sobre el objeto de acero. Los recubrimientos de esmalte vítreo se pueden limpiar fácilmente y también se sabe que son muy duraderos. Los objetos sobre los que se aplican recubrimientos de esmalte vítreo incluyen electrodomésticos, como placas de cocción, paneles frontales y puertas de cocinas independientes, microondas y cavidades de horno, tambores de secadoras, tambores de lavadoras, dispositivos de calefacción independientes, reflectores de calor, equipos de barbacoa, pizarras blancas, tejas, ollas y sartenes, paneles corrugados para intercambiadores de calor, paneles para revestimiento, techos, paneles publicitarios, calderas y calentadores de agua eléctricos, lavabos, bañeras, placas de ducha y muchos otros.

50

El proceso de esmaltado es un tratamiento posterior, lo que significa que el vidrio en forma de polvo se aplica como una o múltiples capas sobre la superficie de un objeto de acero una vez que este último ha sido moldeado. Para garantizar una protección adecuada, se deben aplicar capas de vidrio relativamente gruesas de aproximadamente 100 μm (promedio). Como consecuencia, las capas de esmalte pueden inducir, en combinación con la temperatura, a deformaciones del objeto de acero.

55

60

En el pasado, los esmaltes se aplicaban a una gran variedad de metales y aleaciones, incluyendo, aluminio, acero al carbono, acero inoxidable, hierro de fundición, cobre, plata, etc. Sin embargo, cada metal o aleación requieren esmaltes específicamente designados para asegurar la adherencia entre el esmalte y el sustrato de metal y para ofrecer las funcionalidades de superficie adecuadas para los artículos recubiertos. A menudo, estas dos funciones van por separado utilizando un sistema de dos capas compuesto por (i) el así llamado esmalte de base, que aquí se denominará capa de imprimación, que asegura la adhesión y (ii) la capa de acabado de esmalte que asegura las funcionalidades de superficie, como ser color, resistencia química, etc.

65

El proceso de esmaltado básicamente consiste en aplicar una capa o una multitud de capas de polvos de vidrio, obtenidos de las así llamadas "fritas de vidrio", en una superficie de metal adecuadamente preparada. A continuación, el sistema se cuece a alta temperatura, de tal manera que la(s) capa(s) de polvos de vidrio se funden y humedecen la superficie. Durante la cocción, y dependiendo de la selección apropiada de la

composición de revestimiento, el vidrio reaccionará químicamente con el sustrato para asegurar una unión adecuada de la capa de esmalte al sustrato.

5 El esmaltado generalmente consiste en aplicar capas de composiciones de vidrio de óxido metálico sobre superficies metálicas y vitrificadas (cocerlas) a alta temperatura. Dependiendo del sustrato, la temperatura de cocción puede variar. Típicamente:

- Esmaltado de aleaciones de aluminio y acero aluminizado a temperaturas de 500 a 600°C
- Esmaltado de hierro fundido a temperaturas de 750°C a 820°C
- 10 • Esmaltado de acero a temperaturas de 760 a 860°C.

Las capas de esmalte son típicamente relativamente gruesas: por ejemplo, de 25 a 100 µm por capa aplicada y pueden ser hasta 3 capas o más. Los aceros esmaltados se cuecen a temperaturas que van de 780 a 850°C. Una desventaja de la cocción a alta temperatura de aceros al carbono es la posible aparición de un defecto llamado "escamas de pescado".

Una manera de disminuir la temperatura de la cocción del esmaltado del acero al carbono es usar esmaltes desarrollados a partir de sustratos de aluminio. Estos típicamente se cuecen a alrededor de 550°C. Sin embargo, dado que todos estos esmaltes no se adhieren adecuadamente a las superficies de acero, es necesario recubrir previamente la superficie de acero con un recubrimiento de aluminio y luego esmaltar este hacer aluminizado.

Esta práctica es descrita por ejemplo en el documento de patente EP 453897, que describe esmaltes con contenido de Co y Cu para la autolimpieza (es decir, limpieza catalítica) de hornos, en donde la temperatura de cocción del aluminio y del acero aluminizado es de 540°C. La baja temperatura de cocción del recubrimiento de esmalte vítreo en el acero aluminizado es confirmada por el documento EP 0931772, en donde se describe una composición de recubrimiento con esmalte catalítico específico a fin de obtener una capacidad de limpieza mejorada. Se describen allí temperaturas de cocción desde 500 hasta alrededor de 650°C, en particular 500 a 600°C. En el documento US 4460630, la cocción de capas de esmalte vítreo en acero blando se hace a una temperatura en el rango de 780 a 820 °C. Sin embargo, cuando el sustrato es una placa de acero aluminizado, la temperatura de cocción está en el rango de los 520 a 600 °C. Esta es una temperatura relativamente baja. Dado que las propiedades de las superficies de los esmaltes están directamente vinculadas a la temperatura de vitrificación, estos sistemas tienen rendimientos limitados.

También se ha propuesto el esmaltado de otros aceros recubiertos de metal, principalmente para modificar el mecanismo de adherencia. Los promotores de adherencia clásicamente se agregan a los esmaltes para aceros al carbono. El documento EP 0964078 indica que los óxidos de metal que mejoran la adherencia son óxidos de cobalto, níquel, antimonio y manganeso. Del documento US 6517904 se sabe que el óxido de cobre se usa para mejorar la adherencia de una composición de esmalte vítreo a una superficie con contenido de aluminio. Sin embargo, algunos de estos óxidos (el óxido de níquel, en particular) actualmente se consideran poco seguros y se los evita cada vez más en las composiciones de los esmaltes. En el documento EP 0964078 se describe que los sustratos que comprenden una superficie con contenido de una aleación de cinc se recubren una composición de esmalte vítreo que no comprende ninguno de los óxidos de Co, Ni, Cu, Sb ni Mn, sino que comprende además de los componentes comunes esmaltes, tales como óxido de boro, óxido de silicio, óxidos de metales alcalinos y óxido de fósforo, en menos del 1% en peso de óxido de aluminio. La temperatura de cocción de este acero recubierto de aleación de zinc esmaltado está en el rango de 700 a 900 °C.

La ocurrencia del problema de las escamas de pescado ya se ha mencionado en, por ejemplo, el documento US 4348229, que describe este fenómeno en acero esmaltado que se obtiene mediante una cocción de esmalte doble. El efecto se atribuye al efecto del hidrógeno absorbido en el acero. Supuestamente, la presencia de boro y nitrógeno en la composición de acero debería mejorar la resistencia a la ocurrencia de las escalas de pescado.

La formación de las escamas de pescado es un proceso que depende de la temperatura. Con temperaturas de cocción relativamente bajas como se mencionan en el documento EP 0931772 esto puede no ocurrir o bien darse en una medida mejor. Sin embargo, si se aumentan las temperaturas de cocción el problema de la formación de escamas de pescado podría ser importante. Significa que las temperaturas de cocción del recubrimiento de esmalte vítreo que se describen en el documento EP 0964078 y el rango de 700 a 900°C, pueden causar el problema de las escamas de pescado, si bien la ocurrencia del mismo no ha sido mencionada respecto de las temperaturas de los ejemplos descritos en dicho documento EP 0964078.

60 El documento JP-H-10139476 describe un método para producir un sustrato de acero recubierto de metal con una composición de una capa de imprimación que comprende Sb_2O_3 y MoO_3 .

Existe la necesidad de un proceso en donde el acero pueda recubrirse con una composición de esmalte en donde se obtenga una buena adherencia y propiedades de superficie adecuadas y que esté sustancialmente libre de Co y Ni. Asimismo, existe la necesidad en la técnica de esmaltado para rangos más amplios de acero.

5 Sin embargo, existe otro desafío en esta técnica. Si bien es posible aplicar un recubrimiento de una capa de imprimación en acero recubierto de metal, el recubrimiento de la capa de imprimación debería ser compatible para las capas de acabado de esmalte que se aplican en la parte superior. Compatibilidad significa que un sistema de bicapa (capa de imprimación + capa de acabado) se adhiere al acero con recubrimiento metálico y que la calidad y el aspecto de la superficie de la capa de acabado se mantiene. Por lo tanto, la composición del recubrimiento de la capa de imprimación debería ser tal que el recubrimiento de imprimación adhiere bien a temperaturas relativamente bajas al acero recubierto de metal si, que se produzcan los inconvenientes posteriores cuando se aplica la capa de esmalte de acabado y se produce una capa de esmalte que tiene opacidad suficiente. Se ha encontrado que esto puede obtenerse mediante la presente invención.

Resumen de la invención

15 Por lo tanto, la presente invención proporciona un método para producir un sustrato de acero recubierto de metal con un recubrimiento de una composición de capa de imprimación que, cuando se cuece, el esmalte resultante expresa buena adherencia al sustrato de acero recubierto de metal. La composición de la imprimación utilizada en el método es adecuada para ser aplicada a un sustrato de acero recubierto de metal. La composición de la imprimación aplicada al sustrato de acero recubierto de metal puede ser sometida a vitrificación a una temperatura en el rango de 650 a 750 °C. El método de la invención permite el uso de la composición de la imprimación en una amplia variedad de aceros recubiertos de metal, permitiendo que aceros como el acero al carbono tales como HSLA y aceros de micro aleaciones puedan ser esmaltados, es decir aceros considerados no adecuados para ser esmaltados de acuerdo con la norma EN 10209.

25 El método de acuerdo con la invención para producir un sustrato de acero recubierto de metal que se proporciona con un recubrimiento de una composición de imprimación comprende:

- la aplicación de una capa de la composición de la imprimación aplicada al sustrato de acero recubierto de metal, en donde la composición de la imprimación comprende
 - 30 - uno o más componentes básicos (B) seleccionados del grupo que consiste en CuO, K₂O, Li₂O, Na₂O, CeO₂ y ZnO;
 - uno o más componentes con acidez intermedia (IN) seleccionados del grupo que consiste en Al₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, Sb₂O₃ y Fe₂O₃;
 - 35 - uno o más componentes ácidos (A) seleccionados del grupo que consiste en MnO₂, MoO₃, P₂O₅, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃ y ZrO₂. Y

en donde todos los % en peso provienen de la composición de imprimación total y de la suma total de las cantidades excluyendo las impurezas y después de la normalización es el 100 % en peso, en donde todos los componentes se expresan como óxidos, en donde la suma de las cantidades de CeO₂ + Cr₂O₃+ CuO + Fe₂O₃+ MnO₂+ MoO₃+ SnO₂ + Sb₂O₃ + V₂O₅ + WO₃ es entre 18.9 y 48.6 % en peso, y en donde la suma de las cantidades de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃+ MoO₃+ SnO₂ + WO₃ es entre 18.9 y 48.6 % en peso,

- y se cuece el sustrato recubierto de metal con la composición de la imprimación.

45 La composición de la imprimación utilizada en el método de la invención comprende una cantidad relativamente grande de un grupo de metales comparativamente con las composiciones de la técnica anterior, la mayoría de las cuales son metales de transición, de modo tal que la composición comprende

- uno o más componentes básicos (B) seleccionados del grupo que consiste en CuO, K₂O, Li₂O, Na₂O, CeO₂ y ZnO;
- 50 - uno o más componentes con acidez intermedia (IN) seleccionados del grupo que consiste en Al₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, Sb₂O₃ y Fe₂O₃;
- uno o más componentes ácidos (A) seleccionados del grupo que consiste en MnO₂, MoO₃, P₂O₅, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃ y ZrO₂. y

55 en donde la suma de las cantidades de CeO₂ + Cr₂O₃+ CuO + Fe₂O₃+ MnO₂+ MoO₃+ SnO₂ + Sb₂O₃ + V₂O₅ + WO₃ es entre 18.9 y 48.6 % en peso, y en donde la suma de las cantidades de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ es entre 18.9 y 48.6 % en peso.

60 La composición de la imprimación utilizada en el método de la invención está sustancialmente libre de Co y Ni, es decir que la cantidad de NiO y/o CoO es menor al 0.1 % en peso. La composición de la imprimación del método de la invención contiene preferentemente menos del 3 % en peso de impurezas. El % en peso se origina en la composición de imprimación total y la suma total de las cantidades excluyendo las impurezas y después de la normalización es el 100 % en peso.

65 La invención asimismo proporciona un método para producir un sustrato de acero recubierto de metal esmaltado,

en donde el sustrato de acero recubierto de metal recubierto producido mediante el método de la invención se vitrifica por cocción de la capa proporcionada de la composición de acabado a una temperatura en el rango de aproximadamente 650 °C hasta aproximadamente 750 °C.

5 Además, la invención también proporciona una composición de imprimación que comprende

- uno o más componentes básicos (B) seleccionados del grupo que consiste en CuO, K₂O, Li₂O, Na₂O, y ZnO;
- uno o más componentes con acidez intermedia (IN) seleccionados del grupo que consiste en Al₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, Sb₂O₃ y Fe₂O₃;
- 10 - uno o más componentes ácidos (A) seleccionados del grupo que consiste en MnO₂, MoO₃, P₂O₅, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃ y ZrO₂, y

en donde todos los % en peso provienen de la composición de imprimación total y de la suma total de las cantidades excluyendo las impurezas y después de la normalización es el 100 % en peso,

15 en donde todos los componentes se expresan como óxidos, en donde la suma de las cantidades de CeO₂ + Cr₂O₃+ CuO + Fe₂O₃+ MnO₂+ MoO₃+ SnO₂ + Sb₂O₃ + V₂O₅ + WO₃ es entre 18.9 y 48.6 % en peso, y en donde la suma de las cantidades de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ es entre 18.9 y 48.6 % en peso y el uso de la composición de la imprimación en mejorar la adherencia y la compatibilidad.

20 La invención además proporciona un artículo que comprende un sustrato de acero recubierto de metal en el que se aplica la composición de la imprimación de acuerdo con la invención. El artículo puede ser vitrificado o no vitrificado, es decir que puede estar en un estado de pre esmaltado como se lo define por ejemplo en el documento WO 2009087217 o en el documento FR2784372) o en un estado de esmaltado y con o sin una capa de acabado.

Descripción detallada

30 La presente invención por lo tanto se caracteriza por que, además de los óxidos para la formación del esmalte convencionales, otros óxidos de metal (óxidos de metal de transición) se agregan a la composición de la imprimación. Se ha observado que:

- Podría usarse acero recubierto de metal en lugar de acero adecuado para el esmaltado, según la definición de la norma EN 10209;
- 35 • Podría reducirse la temperatura de esmaltado de 830°C (en promedio) hasta aproximadamente 720°C (en promedio);
- Podría reducirse sustancialmente el espesor de la(s) capa (s) de esmalte;
- La unión de vidrio a metal podría ser transferida desde el esmalte al sustrato de acero recubierto de metal, en forma de un vidrio orgánico o de una capa de cerámica como capa de imprimación;
- 40 • Los esmaltes de la capa de acabado podrían ser usados como los diseñados para una vitrificación adicional de aproximadamente 720°C y eso puede ser aplicado encima de la imprimación, y dichas capas de acabado de esmalte pueden ser aplicadas en un espesor menor que en el estado de la técnica.

45 En el estado de la técnica, las composiciones de esmaltado han sido descritas en el documento JP10-139476 que contienen altas cantidades de Sb₂O₃ (16 % en peso) junto con bajas cantidades de MoO₃ (0.1-0.3 % en peso) para el esmaltado de acero de hierro fundido y chapa de acero. Sin embargo, la presente invención tiene menor preferencia por Sb₂O₃, dada su toxicidad. Además, la presente invención se concentra en (tiene preferencia por) el uso de acero con recubrimiento metálico.

50 Asimismo, se comprobó que podían usarse grados de acero que normalmente no son apropiados para esmaltar, como por ejemplo los grados no ELC o ULC definidos en la norma EN10209, que son grados de acero al carbono, grados de acero micro aleados, grados de acero templado, grados de acero endurecido al horno, grados de acero de alta resistencia, grados de acero conformable en caliente, etc.

55 Sin estar vinculado a la teoría, este inventor considera que esto es posible porque el recubrimiento metálico del acero, que se posiciona entre el acero y la composición de la capa de imprimación y la capa de acabado (y la(s) capa(s) de esmaltado resultantes) actúa como barrera para evitar:

- 60 • El contacto entre la(s) capa(s) de esmalte, por una parte, y el carbono del acero por la otra parte. Un contacto entre un vidrio de óxido y una aleación de hierro-carbono a alta temperatura llevaría a iniciar reacciones redox, lo que a su vez llevaría a la formación de gases, en particular CO o CO₂, lo que formaría burbujas en la(s) capa(s) de esmalte.
- La difusión y absorción del hidrógeno de la atmósfera de cocción en el acero, del que se sabe que tiene una alta afinidad al hidrógeno a alta temperatura. Se sabe que la absorción del hidrógeno en el acero aumenta con la temperatura y esto es importante por encima de la transición de temperatura AC1 en el diagrama de la

fase hierro-carbón, atribuida a la transformación de ferrita en austenita a esta temperatura y es la causa principal de las escamas de pescado porque esta transformación es reversible cuando se produce el enfriamiento.

5 Por lo tanto, el recubrimiento de metal en la parte superior del acero actúa dos veces como una barrera y evita el contacto o el esparcimiento del carbono hacia el esmalte y evita que el hidrógeno se disperse en el acero.

10 Por último, y no menos importante, el esmaltado del acero consiste en asociar un material dúctil, que sería el acero, con uno frágil, similar al vidrio, como sería el esmalte. Esta asociación obliga a configurar el sistema de un modo particular, fijando el coeficiente de expansión térmica del esmalte a un valor inferior que el del acero. Por lo tanto, al enfriar el sistema, se generan tensiones comprensivas en la capa de esmalte y tensiones de tracción en el acero, que es el único modo de mantener la integridad del recubrimiento de esmalte. De otro modo, la capa de esmalte se resquebrajaría y dejaría de proteger el acero de la corrosión. Sin embargo, este concepto encierra una desventaja: las placas delgadas de acero se deforman (se doblan por el efecto del esmalte), y dicho fenómeno empeora por el hecho de que la capa de esmalte es bastante gruesa (las deformaciones son proporcionales al espesor del recubrimiento).

20 Los rangos aquí expresados se refieren al % en peso. Los % en peso provienen de total de la composición de la imprimación, a menos que se indique lo contrario. La totalidad de la composición se normaliza al 100% en peso. Los componentes se expresan como óxidos. Los óxidos constituyen la composición de las imprimaciones y las composiciones de esmalte de vidrio se agrupan en tres familias. Óxidos básicos, óxidos intermedios (u óxidos anfotéricos) y óxidos ácidos. La definición de los básicos y los ácidos sigue el concepto de Lewis respecto de los productos que se solubilizan en agua. Los óxidos están agrupados por su acidez y las cantidades individuales se definen por el % en peso como óxido. Las cantidades de óxidos se suman por grupo y la totalidad de la composición se normaliza al 100 % en peso.

30 Las impurezas según los términos de la presente invención están preferentemente presentes en una cantidad inferior al 3% en peso (tomando como base a toda la composición). Se considera que las impurezas no llegan a tener un efecto técnico. Entre las impurezas conocidas están uno o más de F₂, BaO, CaO, MgO, y SrO. También se pueden encontrar elementos de tierras raras entre las impurezas. Las impurezas no se tienen en cuenta en las formulaciones normalizadas que aquí se presentan.

35 La composición de la imprimación de acuerdo con la presente invención es preferiblemente sustancialmente libre de óxido de cobalto y/o de níquel. Por sustancialmente libre se entiende una cantidad respectiva de óxido de menos del 0.1 % en peso, preferentemente menos del 0.05 % en peso.

La composición de la imprimación

40 La composición de la imprimación según la presente invención comprende:

- uno o más componentes básicos (B) seleccionados del grupo que consiste en CuO, K₂O, Li₂O, Na₂O, CeO₂ y ZnO;
- uno o más componentes con acidez intermedia (IN) seleccionados del grupo que consiste en Al₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, Sb₂O₃ y Fe₂O₃; y
- 45 - uno o más componentes ácidos (A) seleccionados del grupo que consiste en MnO₂, MoO₃, P₂O₅, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃ y ZrO₂.

50 en donde todos los componentes se expresan como óxidos, en donde la suma de las cantidades de CeO₂ + Cr₂O₃+ CuO + Fe₂O₃+ MnO₂+ MoO₃ + SnO₂ + Sb₂O₃ + V₂O₅ + WO₃ es entre 18.9 y 48.6 % en peso y en donde la suma de las cantidades de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ es entre 18.9 y 48.6 % en peso. Todos los % en peso provienen de la composición de imprimación total y de la suma total de las cantidades excluyendo las impurezas y después de la normalización es el 100 % en peso,

55 En una realización preferida la cantidad de NiO y/o CoO es inferior a 0.1 % en peso.

60 La suma de las cantidades de CeO₂ + Cr₂O₃+ CuO + Fe₂O₃+ MnO₂+ MoO₃+ SnO₂ + V₂O₅ + WO₃ es entre y 48.6 % en peso. En una realización preferida de la invención, la composición de la imprimación no contiene Sb₂O₃, o no más de 10 % en peso, preferentemente no más de 5 % en peso, más preferentemente no más de 1 % en peso, aún más preferentemente no más de 0.5 % en peso.

Al seleccionar la suma de las cantidades de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃+ MoO₃+ SnO₂ +, WO₃ entre 18.9 y 48.6 % en peso se obtiene una composición de imprimación que, cuando se aplica a un sustrato recubierto de metal proporciona una buena adherencia y una buena compatibilidad.

En una realización preferida de la invención, los componentes básicos (B) están presentes en un rango de 16.2 a 58.3 % en peso en la composición de la imprimación que tiene una buena adherencia y una buena compatibilidad cuando se aplica a un sustrato recubierto de metal.

5 En una realización preferida de la invención, los componentes intermedios (IN) están presentes en un rango de 13.9 a 53.3 % en peso en la composición de la imprimación que tiene una buena adherencia y una buena compatibilidad cuando se aplica a un sustrato recubierto de metal.

10 En una realización preferida de la invención, en donde los componentes ácidos (A) están presentes en un rango de 23.0 a 64.9% en peso in la composición de la imprimación que tiene una buena adherencia y una buena compatibilidad cuando se aplica a un sustrato recubierto de metal.

15 En otra realización preferida de la invención, los componentes básicos (B) están presentes en un rango de 16.2 a 58.3 % en peso, los componentes intermedios que están presentes en un rango de 13.9 a 53.3 % en peso, y los componentes ácidos (A) están presentes en un rango de 23.0 a 64.9 % en peso en la composición de la imprimación que tiene una buena adherencia y una buena compatibilidad cuando se aplica a un sustrato recubierto de metal.

20 En otra realización preferida de la invención que tiene una buena adherencia y una buena compatibilidad cuando se aplica a un sustrato recubierto de metal, uno o más componentes básicos (B) son seleccionados del grupo que consiste en:

- 25
- a. CuO en una cantidad de 0.0 a 22.8 % en peso;
 - b. K₂O en una cantidad de 1.9 a 9.7 %;en peso;
 - c. Na₂O en una cantidad de 8.6 a 22.2 %;en peso;
 - d. ZnO en una cantidad de 0.0 a 5.0 % en peso; y
 - e. CeO₂ en una cantidad de 0.0 a 28.6 % en peso.

30 En otra realización preferida de la composición de la imprimación de la invención que tiene una buena adherencia y una buena compatibilidad, el uno o más componentes intermedios IN se seleccionan del grupo que consiste en:

- 35
- a. Al₂O₃ en una cantidad de 0.0 a 18. % en peso;
 - b. B₂O₃ en una cantidad de 1.6 a 28.6 % en peso;
 - c. Cr₂O₃ en una cantidad de 0.0 a 14.4 % en peso;
 - d. Sb₂O₃ en una cantidad de 0.0 a 33.4 % en peso;
 - e. SnO₂ en una cantidad de 0.0 a 28.6 % en peso; y
 - f. Fe₂O₃ en una cantidad de 0.0 a 27.9 % en peso.

40 En una realización preferida de la invención, la composición de la imprimación no contiene Sb₂O₃, o no más de 10 % en peso, preferentemente no más de 5 % en peso, más preferentemente no más de 1 % en peso, aún más preferentemente no más de 0.5 % en peso.

45 En otra realización preferida de la composición de la imprimación de la invención que tiene una buena adherencia y una buena compatibilidad, el uno o más componentes ácidos (A) se seleccionan del grupo que consiste en:

- 50
- a. MnO₂ en una cantidad de 0.0 a 13.4 % en peso;
 - b. MoO₃ en una cantidad de 0.1 a 1.2 % en peso;
 - c. P₂O₅ en una cantidad de 1.6 a 31.3 % en peso;
 - d. SiO₂ en una cantidad de 2.0 a 30.3 % en peso;
 - e. TiO₂ en una cantidad de 0.3 a 10.8 % en peso;
 - f. WO₃ en una cantidad de 0.0 a 9.1 % en peso; y
 - g. ZrO₂ en una cantidad de 0.0 a 8.4 % en peso.
- 55

60 Las realizaciones particularmente preferidas de la presente divulgación son aquellos métodos en los que se usa una composición de imprimación como se especifica en la Tabla 1 en la que la cantidad de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, preferiblemente de 18.9 a 44.4 en peso, y la cantidad de CeO₂ + Cr₂O₃ + CuO + Fe₂O₃ + MnO₂ + MoO₃ + Sb₂O₃ + SnO₂ + V₂O₅ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, preferiblemente de 18.9 a 44.4 % en peso, y opcionalmente con los otros óxidos dentro de los rangos como en la Tabla 1:

Tabla 1	Adherencia		Opacidad	
	3		3	3
% EN PESO			A	
Oxido	De	a	De	a
CeO ₂ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MoO ₃ + SnO ₂ + WO ₃	0.1	48.6	0.1	44.4
CeO ₂ + Cr ₂ O ₃ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MnO ₂ + MoO ₃ + Sb ₂ O ₃ + SnO ₂ + V ₂ O ₅ + WO ₃	0.1	48.6	16.6	44.4
Al ₂ O ₃	0.0	26.7	0.0	18.5
B ₂ O ₃	1.6	26.2	5.0	26.2
CeO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6
Cr ₂ O ₃	0.0	19.4	0.0	14.4
CuO	0.0	22.7	0.0	22.8
Fe ₂ O ₃	0.0	33.3	0.0	27.9
K ₂ O	1.9	11.7	1.9	9.7
Li ₂ O	0.0	5.9	0.0	3.7
MnO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6
MoO ₃	0.0	1.2	0.0	1.2
Na ₂ O	8.1	28.3	8.5	22.5
P ₂ O ₅	1.6	37.6	1.6	31.3
Sb ₂ O ₃	0.0	33.4	0.0	33.4
SiO ₂	1.9	44.6	2.0	31.0
SnO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6
TiO ₂	0.3	28.4	0.3	10.8
V ₂ O ₅	0.0	19.5	0.0	19.5
WO ₃	0.0	9.1	0.0	9.1
ZnO	0.0	25.2	0.0	5.0
ZrO ₂	0.0	8.4	0.0	0.6

45 En una realización preferida de la invención, la composición de la imprimación no contiene Sb₂O₃, o no más de 10 % en peso, preferentemente no más de 5 % en peso, más preferentemente no más de 1 % en peso, aún más preferentemente no más de 0.5 % en peso.

50 Como se especifica en la tabla 1, la composición de la imprimación expresa una adherencia promedio (3) dentro de ciertos rangos de óxidos y una adherencia promedio combinada con una opacidad promedio dentro de ciertos rangos preferidos.

55 Las realizaciones particularmente preferidas de la presente divulgación son aquellos métodos en los que se usa una composición de imprimación como se especifica en la Tabla 2 en la que la cantidad de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, y la cantidad de CeO₂ + Cr₂O₃ + CuO + Fe₂O₃ + MnO₂ + MoO₃ + Sb₂O₃ + SnO₂ + V₂O₅ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, y opcionalmente con los otros óxidos dentro de los rangos como en la Tabla 2:

Tabla 2	Adherencia		Opacidad	
	2		2	2
% EN PESO				
Oxido	De	a	De	a
CeO ₂ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MoO ₃ + SnO ₂ + WO ₃	0.1	48.6	0.1	48.6
CeO ₂ + Cr ₂ O ₃ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MnO ₂ + MoO ₃ + Sb ₂ O ₃ + SnO ₂ + V ₂ O ₅ + WO ₃	0.1	48.6	16.7	48.6
Al ₂ O ₃	0.0	26.7	0.0	18.5
B ₂ O ₃	5.0	26.2	5.0	26.2
CeO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6
Cr ₂ O ₃	0.0	19.4	0.0	14.4
CuO	0.0	22.7	0.0	22.7
Fe ₂ O ₃	0.0	33.3	0.0	27.9
K ₂ O	1.9	11.7	1.9	9.7
Li ₂ O	0.0	5.6	0.0	3.0
MnO ₂	0.0	2.0	0.0	0.0
MoO ₃	0.0	1.2	0.1	1.2
Na ₂ O	8.1	27.4	8.6	22.2
P ₂ O ₅	1.6	37.6	1.6	31.3
Sb ₂ O ₃	0.0	33.4	0.0	33.4
SiO ₂	1.9	44.6	2.0	30.3
SnO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6
TiO ₂	0.3	28.4	0.3	8.8
V ₂ O ₅	0.0	19.4	0.0	19.5
WO ₃	0.0	9.1	0.0	9.1
ZnO	0.0	6.3	0.0	5.0
ZrO ₂	0.0	0.8	0.0	0.6

45 En una realización preferida de la invención, la composición de la imprimación no contiene Sb₂O₃, o no más de 10 % en peso, preferentemente no más de 5 % en peso, más preferentemente no más de 1 % en peso, aún más preferentemente no más de 0.5 % en peso.

50 Como se especifica en la tabla 2, la composición de la imprimación expresa una muy buena adherencia (2) dentro de ciertos rangos de óxidos y una muy buena adherencia (2) combinada con una muy buena opacidad (3) dentro de ciertos rangos preferidos

55 Las realizaciones particularmente preferidas son aquellos métodos en los que se usa una composición de imprimación como se especifica en la Tabla 3 en la que la cantidad de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, y la cantidad de CeO₂ + Cr₂O₃ + CuO + Fe₂O₃ + MnO₂ + MoO₃ + Sb₂O₃ + SnO₂ + V₂O₅ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, y opcionalmente con los otros óxidos dentro de los rangos como en la Tabla 3:

Tabla 3		Adherencia		Adherencia		Opacidad	
		1		1		1	
	% EN PESO						
	Oxido	De	a	De	a		
5							
10	CeO ₂ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MoO ₃ + SnO ₂ + WO ₃	0.2	48.6	18.9	48.6		
	CeO ₂ + Cr ₂ O ₃ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MnO ₂ + MoO ₃ + Sb ₂ O ₃ + SnO ₂ + V ₂ O ₅ + WO ₃	0.2	48.6	18.9	48.6		
15	Al ₂ O ₃	0.0	22.2	0.0	0.3		
	B ₂ O ₃	5.1	26.2	9.8	26.2		
	CeO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6		
20	Cr ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0		
	CuO	0.0	22.7	1.9	22.7		
	Fe ₂ O ₃	0.0	33.3	11.1	25.8		
25	K ₂ O	1.9	11.7	2.3	9.0		
	Li ₂ O	0.0	4.7	0.0	3.0		
	MnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0		
30	MoO ₃	0.1	1.2	0.2	1.2		
	Na ₂ O	8.6	25.2	9.8	22.2		
	P ₂ O ₅	1.6	37.6	1.6	2.2		
35	Sb ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0		
	SiO ₂	3.0	44.6	13.6	27.0		
	SnO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6		
40	TiO ₂	0.5	14.2	6.1	8.8		
	V ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0		
	WO ₃	0.0	9.1	0.0	0.0		
45	ZnO	0.0	6.3	0.0	0.0		
	ZrO ₂	0.0	0.8	0.0	0.0		

En una realización preferida de la invención, la composición de la imprimación no contiene Sb₂O₃, o no más de 10 % en peso, preferentemente no más de 5 % en peso, más preferentemente no más de 1 % en peso, aún más preferentemente no más de 0.5 % en peso.

Como se especifica en la tabla 3, la composición de la imprimación expresa una adherencia perfecta (1) dentro de ciertos rangos de óxidos y una adherencia perfecta (1) combinada con una opacidad perfecta (1) dentro de ciertos rangos preferidos.

Las realizaciones particularmente preferidas de la presente divulgación son aquellos métodos en los que se usa una composición de imprimación como se especifica en la Tabla 4 en la que la cantidad de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, y la cantidad de CeO₂ + Cr₂O₃ + CuO + Fe₂O₃ + MnO₂ + MoO₃ + Sb₂O₃ + SnO₂ + V₂O₅ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, y opcionalmente con los otros óxidos dentro de los rangos como en la Tabla 4:

Tabla 4	Adherencia		Adherencia		Opacidad
	3		3		1
% EN PESO					
Oxido	De	a	De	a	
CeO ₂ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MoO ₃ + SnO ₂ + WO ₃	0.1	48.6	15.1	48.6	
CeO ₂ + Cr ₂ O ₃ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MnO ₂ + MoO ₃ + Sb ₂ O ₃ + SnO ₂ + V ₂ O ₅ + WO ₃	0.1	48.6	17.1	48.6	
Al ₂ O ₃	0.0	26.7	0.0	7.0	
B ₂ O ₃	1.6	26.2	8.3	26.2	
CeO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6	
Cr ₂ O ₃	0.0	19.4	0.0	0.0	
CuO	0.0	22.7	0.0	22.7	
Fe ₂ O ₃	0.0	33.3	11.1	27.9	
K ₂ O	1.9	11.7	2.1	9.7	
Li ₂ O	0.0	5.9	0.0	3.0	
MnO ₂	0.0	28.6	0.0	1.4	
MoO ₃	0.0	1.2	0.2	1.2	
Na ₂ O	8.1	28.3	8.5	22.2	
P ₂ O ₅	1.6	37.6	1.6	11.0	
Sb ₂ O ₃	0.0	33.4	0.0	0.2	
SiO ₂	1.9	44.6	13.6	30.3	
SnO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6	
TiO ₂	0.3	28.4	1.0	8.8	
V ₂ O ₅	0.0	19.5	0.0	19.5	
WO ₃	0.0	9.1	0.0	0.0	
ZnO	0.0	25.2	0.0	1.9	
ZrO ₂	0.0	8.4	0.0	0.6	

En una realización preferida de la invención, la composición de la imprimación no contiene Sb₂O₃, o no más de 10 % en peso, preferentemente no más de 5 % en peso, más preferentemente no más de 1 % en peso, aún más preferentemente no más de 0.5 % en peso.

Como se especifica en la tabla 4, , la composición de la imprimación expresa una adherencia promedio (3) dentro de ciertos rangos de óxidos y una adherencia promedio (3) combinada con una opacidad perfecta (1) dentro de ciertos rangos preferidos.

Las realizaciones particularmente preferidas de la presente divulgación son aquellos métodos en los que se usa una composición de imprimación como se especifica en la Tabla 5 en la que la cantidad de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, , y la cantidad de CeO₂ + Cr₂O₃ + CuO + Fe₂O₃ + MnO₂ + MoO₃ + Sb₂O₃ + SnO₂ + V₂O₅ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, y opcionalmente con los otros óxidos dentro de los rangos como en la Tabla 5:

Tabla 5		Adherencia		Opacidad	
		1		1	3
	% EN PESO				
	Oxido	De	a	De	a
5					
10	CeO ₂ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MoO ₃ + SnO ₂ + WO ₃	0.2	48.6	16.6	48.6
	CeO ₂ + Cr ₂ O ₃ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MnO ₂ + MoO ₃ + Sb ₂ O ₃ + SnO ₂ + V ₂ O ₅ + WO ₃	0.2	48.6	16.6	48.6
15	Al ₂ O ₃	0.0	22.2	0.0	5.6
	B ₂ O ₃	5.1	26.2	8.4	26.2
	CeO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6
20	Cr ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0
	CuO	0.0	22.7	1.9	22.7
	Fe ₂ O ₃	0.0	33.3	0.0	30.4
25	K ₂ O	1.9	11.7	1.9	10.6
	Li ₂ O	0.0	4.7	0.0	3.0
	MnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0
	MoO ₃	0.1	1.2	0.1	1.2
30	Na ₂ O	8.6	25.2	8.6	22.2
	P ₂ O ₅	1.6	37.6	1.6	9.5
	Sb ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0
35	SiO ₂	3.0	44.6	13.6	31.0
	SnO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6
	TiO ₂	0.5	14.2	4.1	8.8
40	V ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0
	WO ₃	0.0	9.1	0.0	9.1
	ZnO	0.0	6.3	0.0	2.2
45	ZrO ₂	0.0	0.8	0.0	0.6

En una realización preferida de la invención, la composición de la imprimación no contiene Sb₂O₃, o no más de 10 % en peso, preferentemente no más de 5 % en peso, más preferentemente no más de 1 % en peso, aún más preferentemente no más de 0.5 % en peso.

Como se especifica en la tabla 5, la composición de la imprimación expresa una adherencia perfecta (1) dentro de ciertos rangos de óxidos y una adherencia perfecta (1) combinada con una opacidad promedio (3) dentro de ciertos rangos preferidos.

Las realizaciones de la presente invención son aquellos métodos en los que se usa una composición de imprimación como se especifica en la Tabla 6 en la que la cantidad de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, y la cantidad de CeO₂ + Cr₂O₃ + CuO + Fe₂O₃ + MnO₂ + MoO₃ + Sb₂O₃ + SnO₂ + V₂O₅ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, y opcionalmente con los otros óxidos dentro de los rangos como en la Tabla 6:

Tabla 6		Adherencia		Opacidad	
		1		1	2
5	% EN PESO				
	Oxido	De	a	De	a
	CeO ₂ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MoO ₃ + SnO ₂ + WO ₃	0.2	48.6	18.9	48.6
10	CeO ₂ + Cr ₂ O ₃ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MnO ₂ + MoO ₃ + Sb ₂ O ₃ + SnO ₂ + V ₂ O ₅ + WO ₃	0.2	48.6	18.9	48.6
	Al ₂ O ₃	0.0	22.2	0.0	5.3
15	B ₂ O ₃	5.1	26.2	8.4	26.2
	CeO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6
	Cr ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0
20	CuO	0.0	22.7	1.9	22.7
	Fe ₂ O ₃	0.0	33.3	7.4	25.8
	K ₂ O	1.9	11.7	1.9	9.0
25	Li ₂ O	0.0	4.7	0.0	3.0
	MnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0
	MoO ₃	0.1	1.2	0.1	1.2
30	Na ₂ O	8.6	25.2	8.6	22.2
	P ₂ O ₅	1.6	37.6	1.6	8.8
	Sb ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0
35	SiO ₂	3.0	44.6	13.6	28.7
	SnO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6
	TiO ₂	0.5	14.2	4.1	8.8
40	V ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0
	WO ₃	0.0	9.1	0.0	9.1
	ZnO	0.0	6.3	0.0	2.1
45	ZrO ₂	0.0	0.8	0.0	0.6

En una realización preferida de la invención, la composición de la imprimación no contiene Sb₂O₃, o no más de 10 % en peso, preferentemente no más de 5 % en peso, más preferentemente no más de 1 % en peso, aún más preferentemente no más de 0.5 % en peso.

Como se especifica en la tabla 6, la composición de la imprimación expresa una adherencia perfecta (1) dentro de ciertos rangos de óxidos y una adherencia perfecta (1) combinada con una opacidad promedio (3) dentro de ciertos rangos preferidos.

Las realizaciones particularmente preferidas de la presente divulgación son aquellos métodos en los que se usa una composición de imprimación como se especifica en la Tabla 7 en la que la cantidad de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, y la cantidad de CeO₂ + Cr₂O₃ + CuO + Fe₂O₃ + MnO₂ + MoO₃ + Sb₂O₃ + SnO₂ + V₂O₅ + WO₃ es de 18.9 a 48.6 % en peso, y opcionalmente con los otros óxidos dentro de los rangos como en la Tabla 7:

Tabla 7		Adherencia		Adherencia		Opacidad	
		2		2		1	
5	% EN PESO						
	Oxido	De	a	De	a		
	CeO ₂ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MoO ₃ + SnO ₂ + WO ₃	0.1	48.6	15.1	48.6		
10	CeO ₂ + Cr ₂ O ₃ + CuO + Fe ₂ O ₃ + MnO ₂ + MoO ₃ + Sb ₂ O ₃ + SnO ₂ + V ₂ O ₅ + WO ₃	0.1	48.6	17.1	48.6		
	Al ₂ O ₃	0.0	26.7	0.0	5.1		
	B ₂ O ₃	5.0	26.2	9.2	26.2		
15	CeO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6		
	Cr ₂ O ₃	0.0	19.4	0.0	0.0		
	CuO	0.0	22.7	0.0	22.7		
20	Fe ₂ O ₃	0.0	33.3	11.1	27.9		
	K ₂ O	1.9	11.7	2.1	9.7		
	Li ₂ O	0.0	5.6	0.0	3.0		
25	MnO ₂	0.0	2.0	0.0	0.0		
	MoO ₃	0.0	1.2	0.2	1.2		
	Na ₂ O	8.1	27.4	9.5	22.2		
	P ₂ O ₅	1.6	37.6	1.6	8.1		
30	Sb ₂ O ₃	0.0	33.4	0.0	0.0		
	SiO ₂	1.9	44.6	13.6	30.3		
	SnO ₂	0.0	28.6	0.0	28.6		
35	TiO ₂	0.3	28.4	4.5	8.8		
	V ₂ O ₅	0.0	19.4	0.0	19.5		
	WO ₃	0.0	9.1	0.0	0.0		
40	ZnO	0.0	6.3	0.0	1.9		
	ZrO ₂	0.0	0.8	0.0	0.6		

45 En una realización preferida de la invención, la composición de la imprimación no contiene Sb₂O₃, o no más de 10 % en peso, preferentemente no más de 5 % en peso, más preferentemente no más de 1 % en peso, aún más preferentemente no más de 0.5 % en peso.

50 Como se especifica en la Tabla 7, la composición de la imprimación expresa una muy buena adherencia (3) dentro de ciertos rangos de óxidos y una muy buena adherencia (3) combinada con una opacidad perfecta (1) dentro de ciertos rangos preferidos.

Los métodos que usan la composición de las anteriores imprimaciones producen capas de esmalte que consiguen un promedio de adherencia perfecta con un promedio de compatibilidad perfecta.

55 El sustrato

El sustrato usado en la presente invención es un sustrato de acero.

60 Un sustrato de acero, en los términos de la presente invención, es un sustrato de una aleación metálica que contiene por lo menos hierro y carbono, en donde el contenido de carbono está en el rango de 0.001 a 2.5 % en peso. Otros elementos químicos como Mn, Si, Al, P, C, S, O, N, Cr, Cu, Ni, Mo, Ti, Nb, V, W, Co, Zr, B, Ca, Sn, Pb, Sb, Y, Ta, y Hf también pueden encontrarse en muchos grados de acero. Las concentraciones en estos elementos varían ampliamente en función de los grados de acero y el rango entre 0.0001 % en peso y 30% en peso.

El acero puede seleccionarse entre acero al carbono y acero de aleación. Los aceros al carbón y los aceros de aleación son en sí mismos bien conocidos en la técnica. Los aceros al carbón incluyen acero de bajo contenido de carbono, acero al carbono extra bajo, acero de micro aleación y acero de fase dual, acero de alta resistencia y acero de alta resistencia y baja aleación, como así también acero endurecido al horno (*bake hardenable*, BH) y acero conformado en caliente (*hot forming*, HF). Los aceros de aleación incluyen aceros inoxidable y aceros al cromo y al molibdeno.

El acero del sustrato en el que se aplica el recubrimiento de metal puede ser un producto "plano" como un muelle, una lámina o una chapa. También puede tratarse de un producto llamado "largo" como una viga, una pila, un alambre o una sección. Asimismo, la superficie no necesita ser plana. Por ejemplo, puede ser una lámina formada. El acero del sustrato puede también ser un producto conformado.

La presente invención no impone ningún requisito de para la composición del acero del sustrato esté esmaltada, en la medida de que pueda proporcionarse un recubrimiento metálico antes del esmaltado. Así, una de las ventajas de la presente invención es que, usando un acero que está dotado de un recubrimiento metálico antes del proceso de esmaltado con una composición de imprimación, opcionalmente una capa de acabado, actualmente se dispone de un rango mayor de aceros para ser recubierto con un esmalte que lo que se conocía en la técnica anterior y a un rango menor de temperatura, en el área de los 650-750°C. Los aceros adecuados para el uso en la presente invención se definen en EN10346, y se describen en el folleto explicativo de ArcelorMittal's " Productos de Acero con Recubrimiento Metálico "

Acero recubierto de metal

El recubrimiento metálico utilizado en la presente invención puede conseguirse en el mercado. El acero recubierto de metal se usa para proteger, aislar, en confecciones y transporte y al mismo tiempo satisface las demandas de un material sólido, durable y estéticamente agradable. La lámina recubierta de metal se puede utilizar en forma de piezas perfiladas para techos, revestimientos y como secciones conformadas en frío, pero también para aplicaciones como puertas, escaleras, techos, etc. Estos productos tienen una amplia gama de aplicaciones en la industria en general, por ejemplo, en muebles, aires acondicionados, tanques, escudos térmicos, etc. Los sustratos de acero pueden tener diferentes composiciones de recubrimiento metálico. El revestimiento puede tener base de zinc, de una aleación de zinc/aluminio, una aleación de zinc/silicio, una aleación de aluminio/silicio o aluminio puro, aleaciones que contienen magnesio y muchas otras. En el método de la presente invención, preferiblemente el acero del sustrato se recubre con una superficie que contiene aluminio y/o zinc antes de recubrirse con la composición de imprimación del acuerdo con la presente invención. Ejemplos adecuado de recubrimiento por ejemplo incluyen recubrimientos de zinc (por ejemplo, del tipo que generalmente se indica en la técnica, por ejemplo en el borrador de la norma europea dEN 10346:2013, por "Z"), recubrimientos de aleación de zinc-hierro (por ejemplo, del tipo que generalmente se indica en la técnica, por ejemplo, en el borrador de la norma europea dEN 10346:2013, por "ZF"), recubrimientos de aleaciones de zinc-aluminio (por ejemplo, del tipo que generalmente se indica en la técnica, por ejemplo, en el borrador de la norma europea dEN10346:2013, por "ZA"), recubrimientos de aleación de zinc-magnesio (por ejemplo, del tipo que generalmente se indica en la técnica, por ejemplo, en el borrador de la norma europea dEN10346:2013, por "ZM") y recubrimientos de aleación de aluminio-zinc (por ejemplo, del tipo que generalmente se indica en la técnica, por ejemplo, en el borrador de la norma europea dEN 10346:2013, por "AZ"). Una ventaja complementaria de la presente invención reside en el hecho de que la temperatura de cocción es suficientemente baja por debajo de AC3 a fin de minimizar el impacto de la cocción en las propiedades mecánicas del acero del sustrato, mientras la temperatura es lo suficientemente alta para asegurar una buena adherencia y una buena terminación del recubrimiento de esmalte vítreo. El recubrimiento metálico se selecciona del grupo que consiste en aluminio, zinc, una aleación que contiene aluminio, una aleación que contiene zinc o combinaciones de los mismos. Se prefiere usar una aleación que contenga aluminio.

Cuando el recubrimiento metálico contiene aluminio, el contenido de aluminio en el recubrimiento puede variar. Preferentemente el aluminio es el componente principal de la aleación, es decir que está presente en una cantidad de más del 50 % en peso del recubrimiento. La cantidad de aluminio puede oscilar hasta el 100 % en peso, y más preferentemente en el rango de 50 a 95 % en peso del recubrimiento. Pueden incluirse elementos en una aleación de aluminio incluyendo silicio, hierro, magnesio, manganeso, cobre, zinc, estaño y combinaciones de los mismos. Aluminios adecuados que contienen productos de acero recubierto comercial son aceros aluminizados de Tipo 1 (aleaciones de aluminio-silicio), acero aluminizado de Tipo 2 (aluminio puro). Este inventor también comprobó que cuando un recubrimiento metálico tiene base de aluminio, puede usarse una temperatura inferior (650-750) para la cocción de las composiciones de imprimación para obtener una buena adherencia.

Cuando el recubrimiento metálico comprende zinc, el contenido de zinc también puede oscilar en el 50% en peso del recubrimiento hasta un 100% de puro zinc. Cuando se usa una aleación de zinc, puede incluir hierro, magnesio, silicio y/o aluminio. Convenientemente, la cantidad de zinc en un recubrimiento con contenido de zinc está en el rango de 90 a 100 % en peso. Los productos adecuados de acero recubierto de uso comercial con

contenido de zinc son acero galvanizado, acero galvanizado en caliente, acero galvanizado, acero recubierto de zinc-aluminio, y acero recubierto de zinc-aluminio-magnesio (ZM). Típicamente, la cantidad de zinc en tales recubrimientos está en el intervalo del 90 al 97% en peso, en base al recubrimiento.

5 Un recubrimiento metálico adecuado que contiene principalmente aluminio puede también comprender zinc. En dicha realización, la cantidad de aluminio está preferentemente en el rango del 40 al 80 % en peso y la cantidad de zinc está en el rango del 30 al 50 % en peso. Un acero recubierto preferido se conoce comercialmente como Galvalume ® y contiene un a 55 % en peso Al, 43.4 % en peso Zn y 1.6 % en peso de Si. Recubrimientos metálicos adecuados también pueden contener magnesio (ciertos tipos de Galvalume pueden contener magnesio).

10 Otra realización preferida incluye un recubrimiento metálico que contiene aluminio y silicio. Dado que el acero aluminizado puede recubrirse excelentemente de acuerdo con el método de la presente invención, la aleación de aluminio utilizada para el recubrimiento metálico es adecuadamente una aleación de aluminio y silicio. El contenido de silicio en dichas aleaciones puede ser desde 4 a 15% en peso, en base a la aleación. Preferentemente, el contenido de silicio varía de 5 a 11 % en peso, como ser el 10% en peso. Dichas aleaciones de aluminio-silicio pueden comprender otros elementos también. Elementos adicionales adecuados incluyen zinc, manganeso, hierro, vanadio, estroncio, calcio, titanio y combinaciones de los mismos. En tales aleaciones, la cantidad de elementos adicionales puede variar, mientras que se prefiere mantener el aluminio como componente principal, es decir, como el elemento de más del 50% en peso, en base a la aleación.

15 El recubrimiento metálico puede aplicarse al acero por cualquier método. Dichos métodos incluyen revestimiento, plasma y pulverización por llama térmica, inmersión en caliente, electrodeposición en base de agua, electrodeposición en base de líquido iónico, deposición sin electrodos, deposición física de vapor y deposición química de vapor, en donde se prefieren los métodos de inmersión en caliente. Aunque se sabe que los recubrimientos metálicos pueden aplicarse mediante electrodeposición en base de líquido iónico, deposición física de vapor y deposición química de vapor, es novedoso el uso de artículos de acero recubiertos de este modo en la preparación de acero esmaltado. El especialista en esta técnica conocerá los varios métodos y sabrá que la inmersión en caliente incluye la limpieza del acero, la colocación en un baño con contenido de aluminio y/o zinc a una temperatura levemente por encima del punto de fundición de la composición de recubrimiento metálico; luego se retira y se enfría al aire o con nitrógeno es el método preferido. El recubrimiento metálico puede tener espesores variados, dependiendo del uso del objeto recubierto. Espesores adecuados pueden ser tan delgados como 0.1 µm, por ejemplo, cuando se aplica mediante electrodeposición o deposición de vapor químico o físico. El rango de espesor típico va de 1 a 100 µm, preferentemente de 2a 50 µm.

35 Componentes adicionales

En el campo del esmaltado, es común agregar pigmentos para fines de agregar coloración a composiciones de recubrimiento. Estos pigmentos son típicamente llamados pigmentos minerales y típicamente son óxidos de metal que no se disuelven, sino que permanecen dispersos dentro del recubrimiento. Componentes de esmaltes que proporcionan color conocidos incluyen el óxido de hierro, óxido de praseodimio, óxido de neodimio, como así también óxido de cromo, óxido de cobre, óxido de manganeso. También se pueden agregar cargas minerales. Un ejemplo de una carga mineral sería el óxido de aluminio, en forma cristalizada. Las partículas de mica son otro ejemplo, agregado y proporciona un aspecto metalizado. Estos pigmentos y cargas minerales no se disuelven. Pueden estar presentes en grandes cantidades. Por ejemplo, pueden agregarse hasta un 30% en peso.

Los pigmentos, rellenos y otros componentes adicionales pueden agregarse a las composiciones de la invención. Pueden distinguirse, tanto cualitativamente como cuantitativamente de los componentes que constituyen las composiciones de la invención mediante técnicas convencionales de caracterización de sólidos como la espectroscopía Raman, análisis de rayos X, etc. Combinando técnicas como el análisis elemental utilizando ICP-AAS (que determina la composición elemental completa) con estas técnicas que se centran en material disperso y cristalino, puede hacerse una distinción hecho entre los componentes disueltos del recubrimiento y estos componentes adicionales.

55 Preparación de la composición de la imprimación:

La composición de la imprimación de acuerdo con la invención puede ser preparada utilizando las técnicas conocidas de esmaltado o de fundición de vidrio. Para las técnicas de fusión del vidrio, puede emplear un crisol refractario convencional para preparar lo que se denomina "frita de vidrio". Comúnmente, los óxidos metálicos seleccionados se funden en una fundición a temperaturas en el rango de 1000 a 1400° C durante un período de tiempo que puede extenderse desde aproximadamente 15 minutos hasta aproximadamente 2 horas. La composición fundida se enfría posteriormente y se tritura y se obtiene así la composición de esmalte según la invención. También se pueden usar sales metálicas relacionadas, que forman el óxido respectivo a temperaturas elevadas. Para la técnica de esmaltado, el experto en la técnica puede obtener la misma composición de óxido

final eligiendo composiciones de vidrio adecuadas, ajustando sus proporciones respectivas para obtener después de pesar y moler la composición deseada después del paso de vitrificación.

5 Cuando se ha cocido la capa de revestimiento de imprimación, se obtiene un revestimiento de imprimación adherente sobre el que se puede aplicar una capa superior sin perder el aspecto de la superficie o la adhesión.

Proceso según la invención:

Tratamiento previo

10 Antes de aplicar la composición de esmalte vítreo de la presente invención al acero recubierto de metal, la superficie del mismo puede adecuadamente ser sometida a un tratamiento previo antes de aplicar la composición de esmalte vítreo a la superficie.

15 El tratamiento previo puede comprender cualquier tratamiento previo de superficies a ser recubiertas con una composición de esmalte. Dichos pretratamientos incluyen tratamiento con ácido, tratamiento con álcali, recocido, pasivación y conversión, y combinaciones de los mismos. Los tratamientos con ácidos y álcalis se usan típicamente para limpiar la superficie. En un tratamiento de recocido, el sustrato con recubrimiento metálico se mantiene a temperatura elevada y posteriormente se enfría y se modifica la condición de la superficie del sustrato recubierto de metal antes del esmaltado. En la pasivación se mejora la resistencia a la corrosión. El objetivo del pretratamiento es obtener una superficie sobre la cual el revestimiento de imprimación vitrificado se adhiera bien.

Aplicación de la composición de la imprimación:

25 La composición de la imprimación utilizado en el método de la presente invención se aplica (en una única capa o en múltiples capas) para proporcionar un recubrimiento de imprimación con un espesor en el rango de 3 a 120 μm , preferentemente de 4 a 100 μm . Los recubrimientos de esmalte con estos espesores proporcionan una adhesión adecuada y al mismo tiempo demuestran una excelente resistencia al calor y a los químicos corrosivos. Más preferentemente, el recubrimiento de imprimación está provisto de un espesor en el rango de 5 a 40 μm . El espesor relativamente bajo permite un cocido eficiente y evita la deformación del acero del sustrato.

35 La composición de imprimación vitrificada de la presente invención, aun cuando se aplica a ambos lados opuestos de un sustrato metálico y cocido, proporciona una excelente adherencia al acero recubierto de metal sin las deficiencias de la escapa de pescado. El recubrimiento de esmalte obtenido puede ser considerado suficiente para algunas aplicaciones. Sin embargo, la actual invención resulta de particular interés si se aplica una capa de acabado. Una capa de acabado (en una única capa o en varias capas) puede ser deseable para aplicar diferentes composiciones vítreas, por ejemplo, en vista de un color deseado o cualquier otra propiedad, o si se desea un recubrimiento de un esmalte de mayor espesor. De acuerdo con la presente invención, y en particular si el recubrimiento de imprimación tiene un espesor en el rango de 5 a 40 μm , se aplica preferentemente una capa de acabado al recubrimiento de imprimación en la superficie del sustrato de acero recubierto de metal. La capa de acabado puede aplicarse a la composición del esmalte de acuerdo con la invención antes o después de la cocción de ésta última. En este último caso, el sustrato debe ser vitrificado por segunda vez. La composición de acabado puede ser la misma o ser diferente, siempre que sea adecuada para la vitrificación a una temperatura relativamente baja, preferentemente el rango de temperatura del primer paso de vitrificación.

45 La capa de acabado puede tener un espesor en el mismo rango que la capa de imprimación, es decir, de 3 a 300 μm . El sistema de esmalte de múltiples capas que se obtiene tiene preferentemente un espesor total que oscila entre los 20 y los 350 μm y más preferentemente 25 a 100 μm .

55 La composición de la imprimación puede ser aplicada al acero recubierto de metal del método de la invención de cualquier modo convencional. Esa manera de aplicación incluye métodos de aplicación en húmedo, incluyendo revestimiento, inmersión, barnizado por flujo, recubrimiento con rodillo, cepillado, serigrafía y pulverización. La composición de la imprimación de acuerdo con la invención puede por lo tanto ser incluida en un vehículo. Dicho vehículo es adecuadamente agua, que permite pulverizar la composición o ser usada para inmersión. Alternativamente, la composición puede ser incluida en una resina de polímero para los fines que se explicarán más adelante. El vehículo por lo tanto depende de la técnica con la que se aplique la composición de la imprimación al sustrato de acero recubierto de metal. El vehículo comprende típicamente agua y/o compuestos orgánicos, tales como emulsionantes, agentes de suspensión y resinas poliméricas. Se entiende que estos compuestos orgánicos no se consideran parte de la composición de la imprimación, ya que generalmente se desintegran (es decir, se oxidan y forman gases durante la cocción). Los métodos de aplicación por lo tanto pueden incluir el uso de engobes, es decir un lodo que se ha obtenido de la mezcla de fritas de vidrio, aditivos y agua. Los aditivos pueden comprender compuestos para el control de la viscosidad, como electrolitos y polímeros como polímeros de tipo celulosa. Después de la aplicación del engobe, la capa de la composición de

imprimación se deja secar antes de la cocción. El secado puede realizarse por cualquier medio conocido, como el calentamiento de la capa de revestimiento de imprimación mediante aire caliente, por ejemplo, a una temperatura en el rango de 30 a 90°C. Otros métodos también son posibles, como secado con infrarrojos y secado por microondas.

5 La composición de la imprimación también puede ser aplicada mediante métodos de aplicación secos. Un método muy conveniente es la aplicación electrostática seca, es decir la deposición de polvo de la composición de imprimación seca cargada electrostáticamente.

10 Una manera adecuada de proporcionar la composición de la imprimación de acuerdo con el método de la invención reside en la preparación de una composición líquida que comprende una resina polimérica y la composición de la imprimación. La composición líquida se aplica a continuación a la superficie del sustrato de acero recubierto de metal para formar una capa de resina y una composición de imprimación. Esta capa luego se
 15 seca o se cura para obtener una capa que comprende el polímero y la composición de la imprimación. Ejemplos de dichas capas se describen en US6455625 y US 5325580. El polímero puede materiales con base de ser acrilato, resinas epoxídicas o poliésteres. Las resinas adecuadas comprenden una resina termo endurecible o una mezcla de una resina termo endurecible y una resina termoplástica, y esta resina termo endurecible o la mezcla se cura después de que se ha aplicado la capa que comprende el polímero y la composición de la imprimación a la superficie del sustrato de acero recubierto de metal. Por lo tanto, la presente invención también
 20 proporciona un artículo de acero pre esmaltado que comprende un sustrato de acero recubierto de metal en donde se ha aplicado un recubrimiento que comprende una resina polimérica y la composición de la imprimación de acuerdo con la presente invención. Cuando el artículo de acero pre esmaltado se somete a cocción, la resina polimérica se cocerá adecuadamente a la temperatura de cocción.

25 Vitrificación:

Los recubrimientos de esmalte se obtienen una vez que se haya aplicado la composición de la imprimación. El paso de vitrificación puede ser realizado en un horno común. El paso de vitrificación se realiza preferentemente a una temperatura desde alrededor de 650 hasta aproximadamente 750°C. Por ejemplo, el artículo puede cocerse
 30 durante 4 a 6 minutos a 675°C, de 3 a 5 minutos a 710°C, o de 3 a 3.5 minutos a 740°C. Un rango preferido de temperatura para cocción oscila entre 670-740°C para crear una adherencia y una compatibilidad óptimas.

Aplicación de la composición de acabado:

35 La aplicación de la composición de acabado puede realizarse mediante los mismos utilizados para la aplicación de la composición de la imprimación. La composición de acabado puede aplicarse después de que la composición de la imprimación se haya vitrificado. El sustrato de acero recubierto de metal recubierto con la imprimación se cuece nuevamente para vitrificar la composición de acabado. Esto se hace generalmente al mismo rango de temperatura mencionado antes. También es posible aplicar la composición de acabado a la
 40 composición de la imprimación y antes del paso de vitrificación de esta última. Esto tiene la ventaja de que se obtiene un sustrato de acero relativamente flexible, que aún puede formarse pero que ya está pre esmaltado y solamente requiere un paso de vitrificación final.

El artículo esmaltado:

45 El artículo puede ser adecuadamente seleccionado de grupos que consisten en: productos de línea blanca, productos de línea marrón, estructuras arquitectónicas y electrodomésticos. Los ejemplos incluyen equipos de video y computación, puertas y marcos de puertas, artículos para cocinar, placas de cocción, paneles frontales y puertas de cocinas individuales, hornos de microondas e interiores de hornos, tambores de secadoras, tambores
 50 de máquinas lavarropa, paneles de revestimiento de dispositivos de calefacción individuales, reflectores de calefacción, paneles blancos, tejas para techos, ollas y sartenes, paneles corrugados para intercambiadores de calor, paneles para revestimiento, paneles de techo, paneles publicidad, calderas y calentadores de agua eléctricos, lavabos, bañeras, placas de ducha y muchos otros, como en el campo de las aplicaciones estructurales, incluyendo cañerías, tablestacas, formas de trabajo y placas.

55 A continuación, se ilustrará la invención mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

60 Las composiciones de esmalte se prepararon triturando en húmedo las fritas de esmalte suave que normalmente se dedicaban a un esmaltado de aluminio a baja temperatura, tal como 5068, 5549, GL4317 que se obtienen de la Ferro Enamels Division a lo que los inventores agregaron otros compuestos minerales para modificar la composición. Se usaron sílice, titanía, alúmina, ácido bórico y bórax, óxido de hierro, óxido de cromo, dióxido de manganeso, óxido de vanadio, óxido de cobre, como así también fosfatos o hidróxidos de metales
 65 correspondientes. La composición de óxido final se analizó mediante Plasma Inductivo Acoplado (Inductive

Coupled Plasma) después de disolver el polvo o mediante SEM-EDX directamente sobre los revestimientos después de vitrificar.

5 El pH del engobe de esmalte se reguló en un pH entre 8 y 12, agregando por ejemplo ya sea ácido bórico, ácido molibdico o hidróxido de sodio o potasio, cuando sea necesario. Se obtuvieron suspensiones estables usando bentone EW, bentonita, sílice de humo, CMC tipo KG 25 o KG 1000 de Zschimmer & Schwarz, para obtener un contenido seco que varía entre 30 y 70%.

10 Con el fin de obtener un revestimiento formable, se agregó un polímero a la suspensión, que permite obtener un recubrimiento deformable (híbrido) después del curado. Pueden usarse muchos tipos de polímeros, como ser poliuretanos, poliésteres, acrílicos. La proporción de polímero, relativa al polvo de vidrio, se varió de 10 a 50 por 100 partes en peso. Se aplicaron suspensiones usando recubrimientos desnudos, para obtener una película húmeda de aproximadamente 10 a 50 micrómetros, pero se puede aplicar tecnología de inmersión, pulverización, serigrafía o recubrimiento con rodillo.

15 El curado se realizó a entre 60 y 230° C, dependiendo del polímero utilizado. Los sustratos eran acero aluminizado de Tipo 1, acero aluminizado de Tipo 2, láminas Galvalume®, cortadas en láminas pequeñas de aproximadamente 100 * 300 mm, desbarbadas, previamente desengrasadas mediante limpiadores alcalinos comerciales como ridoline® C72 de Henkel o Galvaclean® S 5086 de Chemetall. Después de la aplicación, las
20 muestras se curaron primero en un horno de convección de aire forzado asentado a 160° C, durante 10 a 30 segundos (dependiendo del espesor de la película húmeda). El acero del acero recubierto de metal es acero al carbono o acero de aleación. Todos los ejemplos se probaron en DX51D + AS EN10346, DX54D + AS EN10346, DX55D + AS EN 10346, DX56D + AS EN10346 Todos los ejemplos se produjeron con aceros que normalmente están fuera del alcance de la norma EN10209. Utilizamos aceros con revestimiento metálico según se define en
25 las normas EN10346, HX260LAD + AS EN10346.

Después del curado, se verificó que el recubrimiento orgánico se adhería al sustrato y que también era flexible, utilizando un mandril cónico cuyo diámetro de flexión mínimo era de 4 mm. Después de curar la muestra, el paso de vitrificación se realizó de acuerdo con el siguiente esquema:

- 675°C , 4 a 6 minutos
- 710°C, 3 a 5 minutos
- 740°C, 3 y 3.5 minutos

35 Las muestras que mostraban una buena adherencia se recubrieron con esmalte blanco NPD787/6 de la División de Esmaltes Ferro, para conseguir una capa de aproximadamente 50 micrómetros una vez vitrificado. La frita se trituró con los mismos aditivos que se describieron antes, aplicado con una barra de recubrimiento 90, secado y cocido. Se cocieron los cupones a 710 y 740° C durante 4 minutos. Solo las composiciones de imprimación de acuerdo con la presente invención lograron obtener una capa opaca y blanca, manteniendo una buena
40 adherencia al sustrato para el sistema bicapa.

Se cuantificó la opacificación midiendo el color de las muestras, utilizando un colorímetro de tipo Hunterlab Miniscan XE Plus (tipo 4500L). Para capas opacificadas, el valor L es > 85, para capas no opacificadas <50

45 La adherencia de los esmaltes se evalúa mediante una prueba de impacto, de acuerdo con la norma EN10209. La adherencia se identifica con 1 = excelente hasta 5 = nulo. Respecto de los índices bajos, se puede observar un contacto íntimo vidrio-metal después de romper la parte superior del recubrimiento. Cuanto más alto es el índice, menos se encuentra el "enclavamiento" (interlock). Respecto del índice 5, obtenemos un desprendimiento completo de la capa de vidrio.

50

Escala de evaluación			
Adherencia		Aspecto	
1	Perfecta (excelente)	1	blanco/parejo/lustroso
2	Muy buena	2	Opaco/desperejo /no lustroso
3	Regular	3	Mayormente blanco
4	Mala	4	Algunos sectores blancos
5	Muy mala (nula, llena de rajaduras)	5	No blanco

55

60

Se comprobó que las composiciones de imprimación pueden proporcionar una buena adherencia aun cuando la capa de acabado se aplica después de la vitrificación. La Tabla 9 contiene algunos ejemplos comparativos CE1-CE4. La composición de óxido de las formulaciones que dan una buena adherencia en combinación con buena compatibilidad también se han presentado en la Tabla 9. Las sumas de los componentes ácidos, básicos e

intermedios se proporcionan respectivamente conjuntamente con las cantidades de las combinaciones de CeO₂ + Cr₂O₃+ CuO + Fe₂O₃+ MnO₂+ MoO₃+ SnO₂ + V₂O₅ + WO₃ y las cantidades combinadas de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃+ MoO₃+ SnO₂ + WO₃, en donde los ejemplos B35, B36, C+V, C14, C15 y 18-FE-8 no están de acuerdo con la presente invención.

5

Tabla 9:

		B09	B10	B35	B36	C + V	C05	C06	C07	C11	C12	C13	C14	C15	C25	C31	C32	F21	F22	G06	
		FORMULACIÓN																			
		1	1	2	2	1	2	2	2	1	1	1	2	1	2	2	2	1	1	1	
		ADH GC (710°C - 4'00")																			
		2	2	2	2	2	3	1	2	1	1	1	2	2	3	2	3	3	3	3	
		ADH GC+TC (710°C - 4'00")																			
		1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	
		OPA GC+TC (710°C - 4'00")																			
		1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	2	1	1	3	1	1	1	1	
		ADH GC+TC (740°C - 4'00")																			
	Min	2	3	1	1	2	2	1	2	2	2	3	1	2	2	2	2	2	2	2	
		OPA GC+TC (740°C - 4'00")																			
0,0	18,5	15,2	17,1	18,5	14,9	5,4	5,2	5,1	4,9	5,3	4,4	5,5	4,7	4,8	4,7	5,2	5,2	0,8	0,5	0,0	
1,6	26,2	5,3	6,2	7,0	5,0	11,5	11,0	10,2	9,5	11,0	8,4	10,9	9,2	10,2	9,5	10,2	10,2	1,6	2,1	9,8	
0,0	28,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
0,0	14,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
0,0	22,8	16,3	22,6	0,0	0,0	0,0	22,8	14,1	13,1	15,2	17,4	7,6	0,0	14,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
0,0	27,9	16,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,8	19,3	7,4	22,7	14,8	15,0	0,0	12,8	20,7	20,7	23,3	7,7	25,8	
1,9	9,7	6,3	7,3	7,9	6,3	2,6	2,5	2,3	2,2	2,5	1,9	2,5	2,1	2,3	2,2	2,3	2,3	4,1	5,4	9,0	
0,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	1,6	1,5	1,4	1,6	1,2	1,6	1,4	1,5	1,4	1,5	1,5	2,1	2,8	0,0	
0,0	13,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
0,1	1,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
8,6	22,2	8,7	10,0	10,7	8,6	11,8	11,3	10,4	9,7	11,3	8,6	11,2	9,5	10,4	9,7	10,4	10,4	12,7	16,7	9,8	
1,6	31,3	25,2	29,1	31,3	25,2	9,2	8,8	8,1	7,6	8,8	6,7	8,8	7,4	8,1	7,6	8,1	8,1	6,8	8,9	2,2	
0,0	33,4	0,0	0,0	16,6	33,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
2,0	30,3	2,3	2,3	2,5	2,0	29,9	28,6	26,8	25,2	28,7	22,3	28,9	24,4	26,5	25,0	26,9	26,9	16,3	20,9	13,6	
0,0	28,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
0,3	10,8	0,3	0,4	0,4	0,3	5,6	5,4	5,0	4,6	5,4	4,1	5,4	4,5	5,0	4,6	5,0	5,0	8,2	10,8	6,9	
0,0	19,5	0,0	0,0	0,0	0,0	19,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	19,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
0,0	9,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
0,0	5,0	4,2	4,8	5,0	4,0	2,2	2,1	1,9	1,8	2,1	1,6	2,1	1,7	1,9	1,8	1,9	1,9	0,0	0,0	0,0	
0,0	8,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	6,4	8,4	0,0	
23,0	64,9	28,0	31,9	34,3	27,7	64,9	43,6	40,7	38,1	43,7	33,7	43,7	56,4	40,4	51,3	40,8	40,8	37,8	49,2	23,0	
16,2	58,3	35,2	22,1	23,6	19,0	18,3	17,5	30,0	34,4	24,9	36,1	32,3	29,7	16,2	27,9	36,8	36,8	42,2	32,6	44,6	
13,9	53,3	36,8	45,9	42,1	53,3	16,9	38,9	29,3	27,5	31,4	30,2	24,0	13,9	43,4	20,8	22,4	22,4	20,1	18,2	32,5	
16,7	48,6	32,5	22,8	16,7	33,5	19,6	23,0	28,0	32,6	22,8	40,2	22,6	34,7	28,6	32,9	27,8	27,8	41,2	23,5	48,6	
		CeO ₂ +Cr ₂ O ₃ +CuO+Fe ₂ O ₃ +MnO ₂ +MoO ₃ +Sb ₂ O ₃ +SnO ₂ +V ₂ O ₅ +WO ₃																			
0,1	48,6	32,5	22,8	0,1	0,2	0,2	23,0	28,0	32,6	22,8	40,2	22,6	15,1	14,2	19,6	27,8	27,8	41,2	23,5	48,6	
		Total																			
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 9 continuación:

		G07	G11	I08	IB-FE-10	IB-FE-12	IB-FE-2	IB-FE-3	IB-FE-4	IB-FE-5	IB-FE-6	IB-FE-7	IB-FE-8	IB-FE-9
	FORMULACIÓN													
	ADH GC (710°C - 4'00")	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1
	ADH GC+TC (710°C - 4'00")	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
	OPA GC+TC (710°C - 4'00")	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1
	ADH GC+TC (740°C - 4'00")	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3
Min	OPA GC+TC (740°C - 4'00")	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,0	18,5	0,0	0,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
1,6	26,2	10,6	26,2	21,3	17,3	20,0	18,4	18,3	15,7	18,3	15,7	17,5	19,4	17,3
0,0	28,6	0,0	0,0	0,0	10,7	0,0	0,0	16,7	28,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	14,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	22,8	16,3	2,7	2,6	2,0	2,4	18,6	2,2	1,9	2,2	1,9	2,1	2,3	2,0
0,0	27,9	27,9	22,9	15,1	12,2	14,1	13,0	12,9	11,1	12,9	11,1	12,3	13,6	12,2
1,9	9,7	9,7	8,0	3,1	2,5	2,9	2,7	2,7	2,3	2,7	2,3	2,5	2,8	2,5
0,0	3,0	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	13,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	1,2	0,2	1,2	1,2	1,0	1,2	1,1	1,1	0,9	1,1	0,9	1,0	1,1	1,0
8,6	22,2	10,6	15,2	22,2	18,0	20,8	19,1	19,1	16,4	19,1	16,4	18,2	20,2	18,0
1,6	31,3	2,4	2,0	2,2	1,8	2,1	1,9	1,9	1,6	1,9	1,6	1,8	2,0	1,8
0,0	33,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,0	30,3	14,7	15,6	20,1	27,0	18,9	17,4	17,3	14,9	17,3	14,9	16,5	30,3	27,0
0,0	28,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,7	28,6	20,6	0,0	10,7
0,3	10,8	7,5	6,1	8,8	7,2	8,3	7,6	7,6	6,5	7,6	6,5	7,2	8,0	7,2
0,0	19,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	9,1	0,0	0,0	0,0	0,0	9,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	8,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
23,0	64,9	24,8	24,9	32,4	37,0	39,5	28,0	27,9	23,9	27,9	23,9	26,6	41,4	37,0
16,2	58,3	48,2	46,2	43,4	43,4	37,8	34,8	51,3	58,3	34,7	29,7	33,0	36,6	32,7
13,9	53,3	26,9	28,9	24,2	19,6	22,6	37,2	20,8	17,8	37,4	46,4	40,4	21,9	30,3
16,7	48,6	CeO2+Cr2O3+CuO+Fe2O3+MnO2+MoO3+Sb2O3+SnO2+V2O5+WO3	44,4	26,8	18,9	26,0	32,6	32,8	42,4	32,8	42,4	36,0	17,1	26,0
0,1	48,6	CeO2+CuO+Fe2O3+MoO3+SnO2+WO3	44,4	26,8	18,9	26,0	32,6	32,8	42,4	32,8	42,4	36,0	17,1	26,0
		Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 9 continuación:

			FORMULACIÓN	CE1	CE2	CE3	CE4
			ADH GC (710°C - 4'00")	1	1	1	1
			ADH GC+TC (710°C - 4'00")	1	1	1	1
			OPA GC+TC (710°C - 4'00")	5	5	5	5
			ADH GC+TC (740°C - 4'00")				
	Min		OPA GC+TC (740°C - 4'00")	5	5	5	5
	0,0	18,5	Al2O3	22,2	30,8	29,9	21,6
	1,6	26,2	B2O3	8,0	12,5	12,1	7,7
	0,0	28,6	CeO2	0,0	0,0	0,0	0,0
	0,0	14,4	Cr2O3	0,0	0,0	0,0	0,0
	0,0	22,8	CuO	0,0	0,0	3,0	3,0
	0,0	27,9	Fe2O3	0,0	0,0	0,0	0,0
	1,9	9,7	K2O	9,4	6,6	6,4	9,1
	0,0	3,0	Li2O	0,0	0,0	0,0	0,0
	0,0	13,4	MnO2	0,0	0,0	0,0	0,0
	0,1	1,2	MoO3	0,0	0,0	0,0	0,0
	8,6	22,2	Na2O	12,9	11,8	11,4	12,4
	1,6	31,3	P2O5	37,7	34,5	33,4	36,5
	0,0	33,4	Sb2O3	0,0	0,0	0,0	0,0
	2,0	30,3	SiO2	3,0	1,9	1,9	2,9
	0,0	28,6	SnO2	0,0	0,0	0,0	0,0
	0,3	10,8	TiO2	0,5	0,0	0,0	0,5
	0,0	19,5	V2O5	0,0	0,0	0,0	0,0
	0,0	9,1	WO3	0,0	0,0	0,0	0,0
	0,0	5,0	ZnO	6,3	0,0	0,0	6,1
	0,0	8,4	ZrO2	0,0	1,9	1,9	0,0
	23,0	64,9	Ácido	41,2	38,3	37,2	40,0
	16,2	58,3	Básico	28,6	18,4	17,8	27,7
	13,9	53,3	Intermedio	30,2	43,3	45,0	32,3
	16,7	48,6	CeO2+Cr2O3+CuO+Fe2O3+MnO2+MoO3+Sb2O3+SnO2+V2O5+WO3	0,0	0,0	3,0	3,0
	0,1	48,6	CeO2+CuO+Fe2O3+MoO3+SnO2+WO3	0,0	0,0	3,0	3,0
			Total	100	100	100	100

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para producir un sustrato de acero recubierto de metal provisto de un recubrimiento de una composición de imprimación que comprende la aplicación de una capa de la composición de la imprimación aplicada al sustrato de acero recubierto de metal, en donde la composición de la imprimación comprende
- 10 - uno o más componentes básicos (B) seleccionados del grupo que consiste en CuO, K₂O, Li₂O, Na₂O, CeO₂ y ZnO;
 - uno o más componentes con acidez intermedia (IN) seleccionados del grupo que consiste en Al₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, Sb₂O₃ y Fe₂O₃;
 - uno o más componentes ácidos (A) seleccionados del grupo que consiste en MnO₂, MoO₃, P₂O₅, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃ y ZrO₂; y
- 15 en donde todos los % en peso provienen de la composición de imprimación total y de la suma total de las cantidades excluyendo las impurezas y después de la normalización es el 100 % en peso, en donde todos los componentes se expresan como óxidos, en donde la suma de las cantidades de CeO₂ + Cr₂O₃ + CuO + Fe₂O₃ + MnO₂ + MoO₃ + SnO₂ + Sb₂O₃ + V₂O₅ + WO₃ es entre 18.9 y 48.6 % en peso, y en donde la suma de las cantidades de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ es entre 18.9 y 48.6 % en peso, y se cuece el sustrato recubierto de metal con la composición de la imprimación.
- 20 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de la imprimación no contiene más de 5 % en peso de Sb₂O₃, preferentemente no más de 1 % en peso de Sb₂O₃.
- 25 3. El método para producir un sustrato de acero recubierto de metal esmaltado, en donde el sustrato de acero recubierto de metal producido mediante el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 se vitrifica cociendo la capa de la composición de imprimación a una temperatura en el rango de 650 °C a 750 °C.
- 30 4. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1-3, que además comprende el paso de la aplicación de una capa de una composición de acabado a la composición de la imprimación.
- 35 5. El método para producir un sustrato de acero recubierto de metal esmaltado, en donde el sustrato de acero recubierto producido mediante el método de acuerdo con la reivindicación 4 se vitrifica cociendo la capa de la composición de acabado a una temperatura en el rango de 650 °C a 750 °C.
- 40 6. El método de acuerdo con cualquier de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la capa de la composición de imprimación tiene un espesor de 3 a 120 µm.
7. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, en donde in la composición de la imprimación, contiene menos de 0.1, preferentemente menos de 0.05 % en peso de NiO y/o CoO.
- 45 8. Composición de imprimación que comprende
- uno o más componentes básicos (B) seleccionados del grupo que consiste en CuO, K₂O, Li₂O, Na₂O, CeO₂ y ZnO;
 - uno o más componentes con acidez intermedia (IN) seleccionados del grupo que consiste en Al₂O₃, B₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, Sb₂O₃ y Fe₂O₃;
 - uno o más componentes ácidos (A) seleccionados del grupo que consiste en MnO₂, MoO₃, P₂O₅, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃ y ZrO₂; y
- 50 en donde todos los % en peso provienen de la composición de imprimación total y de la suma total de las cantidades excluyendo las impurezas y después de la normalización es el 100 % en peso, en donde todos los componentes se expresan como óxidos, en donde la suma de las cantidades de CeO₂ + Cr₂O₃ + CuO + Fe₂O₃ + MnO₂ + MoO₃ + SnO₂ + Sb₂O₃ + V₂O₅ + WO₃ es entre 18.9 y 48.6 % en peso, y en donde la suma de las cantidades de CeO₂ + CuO + Fe₂O₃ + MoO₃ + SnO₂ + WO₃ es entre 18.9 y 48.6 % en peso.
- 55 9. La composición de imprimación de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la composición de la imprimación no contiene más del 5 % en peso Sb₂O₃, preferentemente no más de 1 % en peso Sb₂O₃.
- 60 10. El uso de una composición de imprimación según se define en las reivindicaciones 8-9 para proporcionar una adherencia y/o compatibilidad mejorada cuando se aplica a un sustrato de acero recubierto de metal y vitrificado a una temperatura en el rango de 650 a 750 °C.

ES 2 764 465 T3

11. Artículo que comprende un sustrato de acero recubierto de metal y la composición de la imprimación que puede obtenerse mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 5 12. Artículo que comprende un sustrato de acero recubierto de metal, y la composición de imprimación vitrificada que puede obtenerse mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
13. Artículo de acuerdo con la reivindicación 11 que además comprende un acabado, preferentemente un acabado blanco.
- 10 14. Artículo de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, seleccionado del grupo que consiste en productos de línea blanca, productos de línea marrón, estructuras arquitectónicas y electrodomésticos.