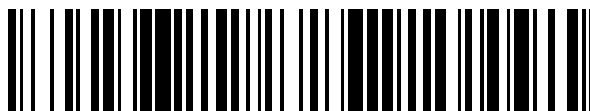


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 068**

51 Int. Cl.:

**C23C 2/06** (2006.01)

**C09D 5/08** (2006.01)

**C23C 28/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2015 E 15382364 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2975161**

54 Título: **Alambre recubierto, procedimiento de obtención del mismo y malla que lo comprende**

30 Prioridad:

**18.07.2014 ES 201431086**

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

**24.06.2020**

73 Titular/es:

**MOREDA-RIVIERE TREFILERÍAS, S.A. (100.0%)  
Avenida Príncipe de Asturias, s/n  
33211 Gijón (Asturias), ES**

72 Inventor/es:

**REINA PARIENTE, JUAN CARLOS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 769 068 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

Alambre recubierto, procedimiento de obtención del mismo y malla que lo comprende

### **Objeto de la invención**

5 La presente invención se refiere a un alambre recubierto y al procedimiento de obtención del mismo. Dicho alambre es particularmente útil para ser utilizado en el exterior.

La presente invención también se refiere a las mallas para cerramientos que comprende el alambre recubierto de la invención.

### **Antecedentes de la invención**

10 Los alambres y específicamente los alambres que van a ser utilizados en el exterior, por ejemplo, para el vallado de explotaciones agrícolas o ganaderas, deben tener unas buenas propiedades anticorrosivas, y por tanto ser duraderos.

Actualmente, estos alambres están habitualmente recubiertos en sus capas de pasivado con  $\text{Cr}^{6+}$  un elemento muy perjudicial para el medioambiente.

15 Por ejemplo, la patente europea con número de publicación EP0553164 describe una composición que incluye cromo hexavalente, que produce una capa protectora en la superficie de acero recubiertas con zinc. Asimismo, la patente europea con número de publicación EP0436408 describe un recubrimiento contra la corrosión basado en  $\text{Cr}^{6+}$  y que no requiere ninguna capa protectora adicional.

20 El alambre recubierto de la invención no contiene  $\text{Cr}^{6+}$  y por lo tanto es un recubrimiento que es menos dañino para el medioambiente, pero al mismo tiempo se consiguen muy buenos niveles anticorrosivos, lo que permite utilizar este recubrimiento en alambres expuestos a condiciones climatológicas extremas.

Con ese fin y en base a lo que se conoce en el estado de la técnica, puede deducirse que es necesario y de gran interés el desarrollo de un recubrimiento sin  $\text{Cr}^{6+}$  pero con unas características anticorrosivas adecuadas. El documento US 2011/0070429 desvela tal recubrimiento anticorrosivo libre de  $\text{Cr}^{6+}$ .

### **Descripción de la invención**

25 Los inventores han desarrollado un alambre recubierto que está libre de cromo hexavalente, con una muy buena resistencia a la corrosión, alta lubricidad, antihuellas, y con un acabado que puede ser de color. El alambre de la invención presenta sobre el núcleo de acero, una capa de galvanizado, cubierta a su vez de una composición protectora.

30 Por lo tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un alambre recubierto que comprende de manera concéntrica y del interior al exterior las siguientes capas:

- un núcleo de acero;
- una capa de galvanizado de zinc;
- una capa protectora, con un espesor comprendido entre  $1\ \mu\text{m}$  y  $4\ \mu\text{m}$ , de una composición de acuerdo con la reivindicación 1.

35 Una de las ventajas de la capa protectora es la ausencia total de  $\text{Cr}^{6+}$ . La capa protectora es duradera y tiene una resistencia a la corrosión suficientemente buena a pesar de lo delgada que es la capa.

El procedimiento para obtener el alambre de la invención es simple y se pueden obtener espesores mínimos de la capa protectora que se deposita sobre la capa de galvanización, pero con excelentes características anticorrosión.

40 Por lo tanto, un segundo aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención del alambre de la invención que comprende las etapas de:

- a) galvanización con zinc de un núcleo de acero;
- b) introducción del objeto galvanizado de la etapa a) en un baño que comprende una composición de acuerdo con la reivindicación 3 a una temperatura comprendida entre los  $20\ ^\circ\text{C}$  y los  $40\ ^\circ\text{C}$ ;
- 45 c) calentamiento del objeto obtenido en la etapa c) en un horno de secado a una temperatura comprendida entre  $250\ ^\circ\text{C}$ - $400\ ^\circ\text{C}$ .

50 Estos alambres están esencialmente destinados a usos agrícolas que están especialmente expuestos a agentes corrosivos, tales como fertilizantes, fungicidas, elevada humedad o la combinación de algunos de estos elementos. Con ese fin, es particularmente interesante la resistencia a la corrosión para prolongar al máximo la vida de los mismos. Los alambres de la invención son especialmente utilizados en invernaderos, viñas tipo parral y viñas tipo espaldera.

Por ejemplo, el alambre de la invención se utiliza para realizar mallas anudadas y mallas de simple torsión, para cerramientos agrícolas y cerramientos de autopistas, alambre de espino para cierres en explotaciones agrícolas y para reforzar la seguridad de zonas industriales o militares.

5 El alambre recubierto presenta un coeficiente de fricción bajo, lo que favorece la transformación posterior del alambre en mallas por conformado. Esta superficie lubricada es de gran ayuda en las operaciones de deformación mecánica, ya sea durante su proceso de aplicación en el bobinado y rozamiento con poleas, tanto como en operaciones posteriores durante el tejido de mallas.

Por lo tanto, un tercer aspecto de la invención se refiere a mallas para cerramientos que comprende el alambre recubierto de la invención.

10 **Descripción de las figuras**

La FIG. 1 muestra el tiempo de inicio de la oxidación blanca y de la oxidación roja de las muestras del ejemplo comparativo, ejemplo 2 en un alambre galvanizado (1) y en un alambre de la invención (2).

15 La FIG. 2 muestra la velocidad de inicio de corrosión del Zn de las muestras del ejemplo comparativo, ejemplo 2 en un alambre galvanizado (1) y en el alambre de la invención (2). Se representa el inicio de la corrosión del Zinc en % frente al tiempo de exposición en horas (h) en una cámara de niebla salina.

La FIG. 3 muestra la pérdida de peso de Zn en g/m<sup>2</sup>, de las muestras del ejemplo comparativo, ejemplo 2 en un alambre galvanizado (1) y en el alambre de la invención (2), frente al tiempo de exposición (h) en una cámara de niebla salina.

**Descripción detallada de la invención**

20 Como se menciona en párrafos precedentes, el primer aspecto de la invención se refiere a un alambre recubierto, en el que el mismo comprende de manera concéntrica y del interior al exterior las siguientes capas:

- un núcleo de acero;
  - una capa de galvanizado de zinc;
  - una capa protectora, con un espesor comprendido entre 1 µm y los 4 µm, de una composición que comprende de
- 25 acuerdo con la reivindicación 1.

En una realización particular del alambre recubierto definido en el primer aspecto de la invención la capa de galvanizado comprende de manera concéntrica y del interior al exterior:

- una capa de una aleación de hierro y zinc que comprende entre un 21 % y un 28 % de hierro, con un espesor comprendido entre los 2 µm y los 6 µm;
- 30 una capa de una aleación de hierro y zinc que comprende entre un 6 % y un 11 % de hierro, con un espesor comprendido entre los 20 µm y los 40 µm;
- una capa de una aleación de hierro y zinc que comprende entre un 4 % y un 6 % de hierro, con un espesor comprendido entre los 15 µm y los 30 µm;
- una capa de zinc, con un espesor comprendido entre los 25 µm y los 40 µm.

35 La capa protectora que protege la capa de galvanizado presenta agentes reticulantes en medio ácido. Los agentes reticulantes se seleccionan entre: sales de titanio, sales de circonio e hidróxido de cobalto o mezclas de los mismos. Más preferentemente, se seleccionan entre sales de titanio y sales de circonio. Así mismo, en una realización preferida el medio ácido se selecciona entre: ácido orto fosfórico o ácido sulfúrico. De acuerdo con la invención, los agentes reticulantes y el medio ácido son ácido hexafluorotitanico, hidróxido de cobalto y ácido ortofosfórico.

40 La capa protectora comprende de 0,1 % al 12 % de tricloruro de cromo; del 0,5 % al 10 % de ácido hexafluorotitanico, del 0,1 al 2,5 % de ácido ortofosfórico, del 0,7 % al 15 % de hidróxido de cobalto; del 65 % al 85 % de polímero acrílico y del 4 % al 6 % de un pigmento.

Como se ha mencionado anteriormente, el segundo aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de recubrimiento de objetos de acero.

45 La etapa de galvanizado consiste en aplicar un revestimiento de zinc a una pieza de acero con el fin de protegerla de la corrosión. Las formas de aplicar los revestimientos de zinc son principalmente, la galvanización en caliente, la deposición electrolítica, la metalización de zinc y las pinturas ricas en zinc. En una realización preferida, la galvanización es galvanización por inmersión en caliente. Esta galvanización en caliente es más eficaz y económica. En la galvanización en caliente se obtiene el recubrimiento de zinc sobre el acero, mediante la inmersión en un baño

50 de zinc fundido.

Preferentemente la etapa de galvanizado por inmersión en caliente se realiza en un baño de zinc a una temperatura comprendida entre 350 °C y 500 °C y que después etapa a) se disminuye la temperatura del objeto galvanizado en la etapa a) a una temperatura comprendida entre 70 °C y 120 °C; antes de introducir el objeto galvanizado en el baño de la etapa b). A esta temperatura se produce una reacción química entre el hierro del acero y el zinc que da

lugar a la formación de aleaciones de zinc-hierro sobre la superficie de acero. Preferentemente, la concentración de la composición en el baño de la etapa b) del procedimiento de la invención debe ser del 4 % al 6 %.

Por último, el tercer aspecto de la invención, la malla para cerramiento comprende el alambre recubierto en cualquiera de las realizaciones particulares definidas anteriormente.

## 5 Ejemplos

### Ejemplo 1. Procedimiento de obtención del alambre de la invención

La capa protectora del alambre de la invención se aplicó en continuo en la misma instalación de galvanizado del alambre.

10 Después del escurrido del zinc y antes del enrollado, el alambre galvanizado se enfrió con chorros de enfriamiento antes de entrar en un baño con la composición de la capa protectora. La composición fue 5 % de tricloruro de  $\text{Cr}^{3+}$ , 3 % de ácido hexafluorotánico, 2 % de ácido ortofosfórico, 5 % de hidróxido de cobalto, 80 % de polímero acrílico y 5 % de pigmento verde.

El alambre antes de entrar al baño está a 20 °C, la concentración de la composición protectora en el baño es del 5 %.

15 Después del baño, los alambres pasaron a unos rodillos de escurrido y a un horno de secado de 725 °C.

La instalación debe tener de un sistema de refrigeración del baño para impedir que se supere los 35 °C y evitar que el baño se descomponga.

### Ejemplo 2. Ejemplo comparativo entre un alambre galvanizado y un alambre de la invención

20 El presente ejemplo comparativo compara la resistencia a la corrosión de un alambre de la invención (2), y de un alambre sin la capa protectora (1) final presente en el alambre de la invención, solo con la capa de galvanizado, presente también en el alambre de la invención.

El ejemplo comparativo muestra la mayor resistencia a la corrosión ambiental por medio de ensayos comparativos de corrosión acelerada en cámara de niebla salina Neutra de acuerdo con la norma ISO-7253.

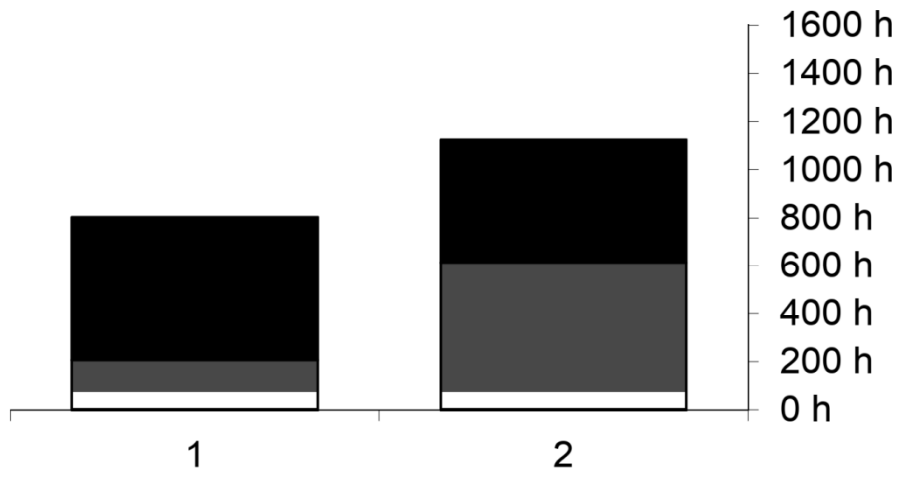
25 Se recogen valores y se representa en la FIG. 1 el tiempo al que comienza y se desarrolla la oxidación blanca y la oxidación roja. La oxidación blanca representa la oxidación de la capa en contacto con el aire, la capa más superficial y la oxidación roja representa la oxidación en el núcleo metálica.

Los resultados de la oxidación blanca y de la oxidación roja representados en la FIG 1, muestran que tanto de la oxidación blanca como de la roja es posterior en los alambres de la invención.

30 La FIG. 2 muestra que la velocidad de inicio de corrosión del zinc sobre las muestras es más lenta en el alambre de la invención (2). La FIG. 3 muestra que la pérdida de peso de zinc del alambre es menor en el alambre de la invención (2). Las ventajas del recubrimiento quedan demostradas.

**REIVINDICACIONES**

1. Alambre recubierto que comprende, de manera concéntrica y del interior al exterior, las siguientes capas:
- un núcleo de acero;
  - una capa de galvanizado de zinc;
  - 5 una capa protectora, con un espesor comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$ , de una composición que comprende: entre un 0,1 % y un 12 % de tricloruro de cromo, entre un 0,5 % y un 10 % de ácido hexafluorotitanico, entre un 0,1 % y un 2,5 % de ácido ortofosfórico, entre un 0,7 % y un 15 % de hidróxido de cobalto, entre un 65 % y un 85 % de polímero acrílico y entre un 4 % y un 6 % de pigmento.
2. Alambre recubierto, de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa de galvanizado comprende, de manera concéntrica y del interior al exterior las siguientes capas:
- 10 una capa de una aleación de hierro y zinc que comprende entre un 21 % y un 28 % de hierro, con un espesor comprendido entre los 2  $\mu\text{m}$  y los 6  $\mu\text{m}$ ;
  - una capa de una aleación de hierro y zinc que comprende entre un 6 % y un 11 % de hierro, con un espesor comprendido entre los 20  $\mu\text{m}$  y los 40  $\mu\text{m}$ ;
  - 15 una capa de una aleación de hierro y zinc que comprende entre un 4 % y un 6 % de hierro, con un espesor comprendido entre los 15  $\mu\text{m}$  y los 30  $\mu\text{m}$ ;
  - una capa de zinc, con un espesor comprendido entre los 25  $\mu\text{m}$  y los 40  $\mu\text{m}$ .
3. Procedimiento de recubrimiento de los alambres recubiertos de las reivindicaciones 1-2, **caracterizado porque** comprende las etapas de:
- 20 a) galvanización con zinc de un núcleo de acero;
  - b) introducción del objeto galvanizado de la etapa a) en un baño que comprende una composición que a su vez comprende: un polímero acrílico; un pigmento, el tricloruro de cromo y el ácido hexafluorotitanico y el hidróxido de cobalto en ácido ortofosfórico, a una temperatura comprendida entre 20 °C y 40 °C;
  - 25 c) calentamiento del objeto obtenido en la etapa c) en un horno de secado a una temperatura comprendida entre 250 °C y 400 °C.
4. Procedimiento de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** la etapa a) se realiza a una temperatura entre 350 °C y 500 °C, y **porque** después etapa a) se disminuye la temperatura del objeto galvanizado en la etapa a) a una temperatura comprendida entre 70 °C y 120 °C; antes de introducir el objeto galvanizado en el baño de la etapa b).
- 30 5. Malla para cerramiento que comprende el alambre recubierto definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-2.



**FIG. 1**

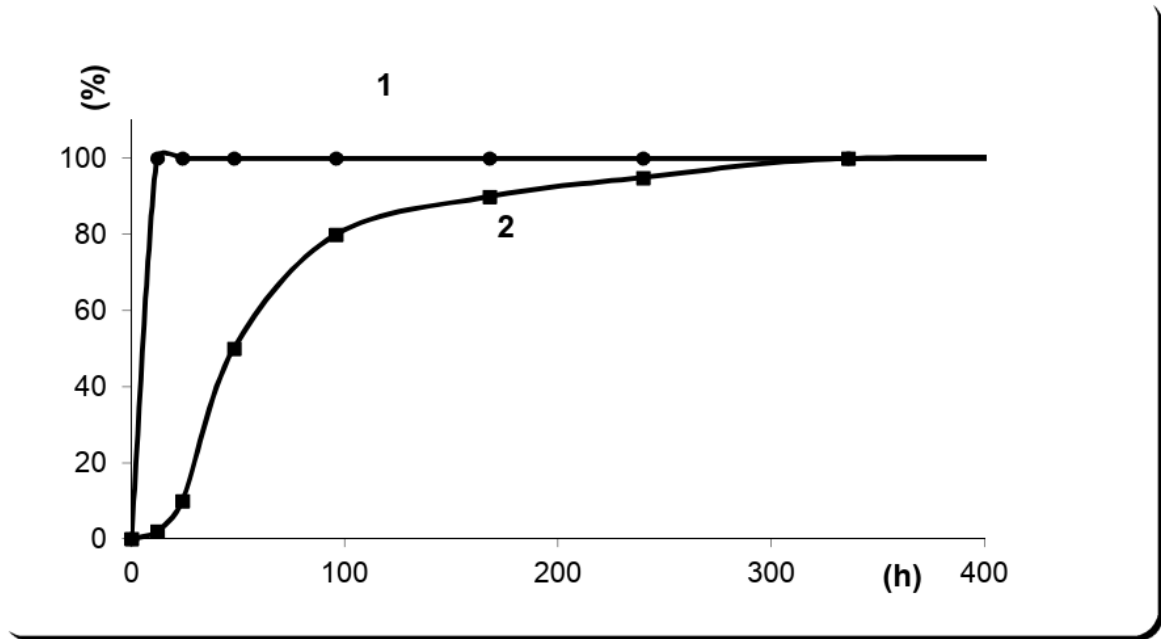


FIG. 2

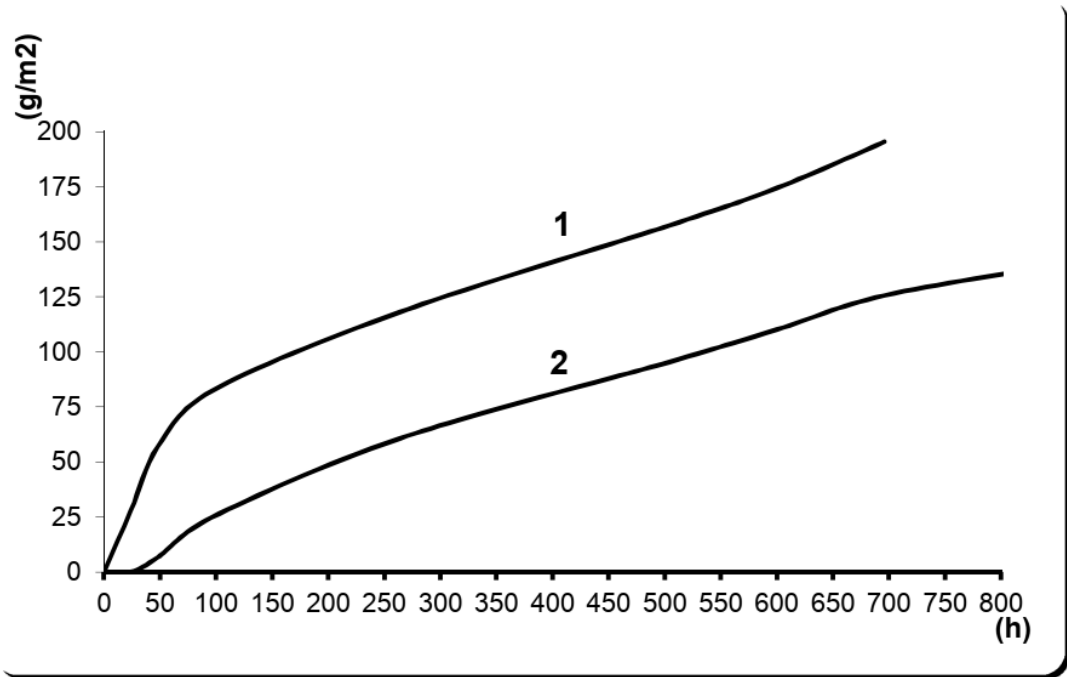


FIG. 3