

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 033**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/00** (2006.01)

**C09D 5/08** (2006.01)

**B05D 7/14** (2006.01)

**C23C 22/26** (2006.01)

**C23C 22/68** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2009 PCT/EP2009/057861**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2010 WO10000651**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2009 E 09772351 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 2294142**

54 Título: **Procedimiento de revestimiento de una superficie metálica por una capa híbrida**

30 Prioridad:

**02.07.2008 BE 200800368**

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

**20.11.2020**

73 Titular/es:

**CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES  
ASBL - CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE  
METALLURGIE VZW (100.0%)  
Rue Ravenstein 4  
1000 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es:

**LE CRAZ, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 795 033 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de revestimiento de una superficie metálica por una capa híbrida

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para revestir un sustrato metálico de forma simple o compleja, estático o en movimiento, mediante una capa protectora híbrida mineral/orgánica.

10 La presente invención se presenta como continuidad de los procedimientos de revestimientos descritos especialmente en las solicitudes de patente internacionales WO-A-03/048403 y WO-A-2005/059196.

Estado de la técnica

15 En el ámbito de la protección de las bandas de acero contra la corrosión, la solicitante trabaja desde hace algunos años sobre tratamientos alternativos a la cromatación. En efecto, utilizando esta última el Cr(VI), cancerígeno, se prohibió de las líneas que suministran acero para aplicaciones domésticas y, por lo tanto, se debe de desarrollar un procedimiento de sustitución.

20 Diferentes empresas trabajan sobre estos nuevos tratamientos y proponen una gran variedad de productos. Esto va desde el depósito de un óxido estable como la sílice, el circonio o el óxido de titanio, entre otros, pasando por los fosfatos hacia unos depósitos más orgánicos como los silanos.

25 Las principales dificultades de este tipo de tratamiento son un tiempo limitado para la aplicación, ya que la banda se desplaza muy rápidamente en las líneas de fabricación, la casi obligación de utilizar los equipamientos existentes para efectuar el depósito, el uso de compuestos de riesgos bajos para el operario y para el medioambiente y, finalmente, unos resultados equivalentes a la cromatación para un coste del mismo orden, lo que implica, por lo tanto, un bajo grosor (50-500 nm).

30 En la solicitud de patente WO-A-03/048403, la solicitante presenta una invención que se refiere a un procedimiento para revestir en continuo un sustrato en movimiento y a alta temperatura, mediante una capa protectora ultrafina (entre 40 y 500 nm) a partir de una solución acuosa que contiene nanopartículas de óxido de silicio, titanio, circonio, etc.

35 En la solicitud de patente WO-A-2005/059196, la solicitante presenta una mejora del procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-03/048403 gracias a la utilización de aditivos químicos que influyen de manera antagonista la reacción de depósito de una capa ultrafina de nanopartículas de óxido. La adición de tales compuestos permite obtener unas capas de grosor todavía más bajo que en la solicitud antes citada, es decir, de grosor típicamente inferior a 100 nm.

40 El documento US 2004/0054044 se refiere a un procedimiento para el recubrimiento de una superficie metálica mediante una composición. Además del agua, la composición comprende:

a) al menos un agente filmógeno orgánico que contiene al menos un polímero soluble en agua o dispersado en agua,

45 b) una cantidad de cationes y/o complejos hexafluorados de cationes seleccionados del grupo que comprende el titanio, el circonio, el hafnio, el silicio, el aluminio y el boro, y

c) al menos un compuesto inorgánico en forma de partículas que tienen un diámetro medio de partículas de 0,005 a 0,2  $\mu\text{m}$ , medido con un microscopio electrónico de barrido.

50 La superficie metálica limpia se pone en contacto con la composición acuosa y se forma una película que contiene unas partículas sobre la superficie metálica. Esta película se seca después, teniendo la película seca un grosor de capa de 0,01 a 10  $\mu\text{m}$ .

55 Objetivos de la invención

La presente invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento para recubrir un sustrato metálico de una capa híbrida de revestimiento que confiere al metal una protección muy elevada contra la corrosión.

60 La presente invención tiene también como objetivo proporcionar un procedimiento para recubrir un sustrato metálico de una capa híbrida mineral/orgánica que confiere una excelente adherencia de las pinturas, en el ámbito de una utilización que necesita una aplicación de pinturas.

65

Breve descripción de las figuras

5 La figura 1 representa una muestra galvanizada, revestida en continuo según el procedimiento de la presente invención y colocada en niebla salina (grosor de capa de revestimiento medido por XPS: 120 nm). A la izquierda, la foto se toma después de 24h y a la derecha después de 48h.

La figura 2 representa una muestra tratada en continuo según la invención y pintada, después embutida y sumergida en agua hirviendo durante 4h.

10 La figura 3 representa una muestra tratada en continuo según la invención y pintada y plegada 1T (*T-bend test*).

La figura 4 muestra la cinética de polimerización de una diamina y de un diepoxi para obtener un prepolímero según la invención, midiéndose dicha cinética por la evolución de la viscosidad a lo largo del tiempo (a temperaturas de 30, 40 y 50°C respectivamente).

15 Principales elementos característicos de la invención

La presente invención divulga un procedimiento para revestir un sustrato metálico de forma simple o compleja, estático o en movimiento, mediante una capa híbrida mineral/orgánica ultrafina, de grosor comprendido entre 50 y 500 nm, depositada sobre el sustrato, caracterizado por las etapas siguientes:

- se prepara una primera solución acuosa constituida de nanopartículas de óxido,
- 25 - se prepara por polimerización un compuesto orgánico, denominado pre-polímero, procedente de la reacción de policondensación obtenida mezclando un compuesto de una primera categoría seleccionado del grupo constituido de una poliamina, de un polialcohol y de una mezcla de estos, y un compuesto de una segunda categoría, seleccionado del grupo constituido de un poliácido carboxílico, de un polianhídrico carboxílico, de un poliepoxi, de un poliisocianato, y de una mezcla cualquiera de al menos dos de estos;

30 - se mide la viscosidad del prepolímero para determinar el estado de avance de la polimerización;

- cuando la viscosidad del prepolímero alcanza un valor comprendido entre 3000 y 25000 mpa s (cP), se disuelve el prepolímero en dicha primera solución acuosa que tiene un pH comprendido entre 9 y 13, a fin de obtener una segunda solución acuosa, lo que detiene la polimerización;

35 - se deposita la segunda solución acuosa sobre el sustrato que se encuentra a una temperatura inferior a 50°C, realizándose el depósito sobre banda metálica en línea continua por escurrido de la solución depositada sobre las caras de la banda mediante un juego de rodillos escurridores, o realizándose el depósito sobre banda metálica en línea continua mediante un sistema de rodillos revestidores, o también realizándose el depósito sobre cualquier otro producto metalúrgico distinto de las bandas por aspersión controlada o inmersión;

40 - se seca la solución depositada con aire caliente, por inducción o con infrarrojos, de manera que la duración total de depósito y de secado sea inferior a 10 segundos, de manera que la evaporación del agua que resulta del secado permitirá que finalice la polimerización del prepolímero.

45 Los modos de realización particulares de la invención comprenden al menos una o varias de las características siguientes:

50 - el sustrato a revestir es un metal desnudo, preferentemente el acero, el acero inoxidable (o inox), el aluminio, el magnesio, el zinc o el cobre, o bien un primer metal revestido de un segundo metal, preferentemente una banda de acero recubierta de una capa de zinc, de aluminio, de magnesio, de estaño o de una aleación de al menos dos de estos metales;

55 - las nanopartículas de óxido se seleccionan entre el grupo constituido de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> y cualquier mezcla de al menos dos de estos óxidos, tienen un tamaño comprendido entre 1 y 20 nm y se encuentran dispersas en la solución en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 10%, y preferentemente entre el 1 y el 10%;

60 Las proporciones en masa x en nanopartículas y en prepolímero son tales que 0,5 < x < 2, con

$$x = \frac{\text{masa}_{\text{nanopartículas}}}{\text{masa}_{\text{polímero}}}$$

Descripción de una forma de realización preferida de la invención

La presente invención tiene como objeto un procedimiento de recubrimiento de una banda metálica por una capa híbrida mineral/orgánica, denominada "silicalloy".

5 La capa híbrida según la invención está formada por depósito de una solución de base 100% acuosa. La solución antes citada comprende una mezcla de nanopartículas de sílice, por ejemplo (una distribución en tamaño entre 1 y 20 nm) y de uno o varios prepolímeros, todo en medio básico (pH comprendido entre 9 y 13).

10 El prepolímero es un compuesto orgánico procedente de la reacción de policondensación entre dos categorías de compuestos:

- categoría 1: una di-, tri-, tetra- o poli amina, un di-, tri-, tetra- o poli-alcohol o una mezcla de estos últimos;

15 - categoría 2: un di-, tri-, tetra- o poli-ácido carboxílico, un di-, tri-, tetra- o poli-anhídrico carboxílico, un di-, tri-, tetra- o poli-epoxi, un di-, tri-, tetra- o poli-isocianato o una mezcla de dos o más de estos últimos.

20 El tiempo de reacción varía según los compuestos en función de su categoría, su proporción, la temperatura de esta mezcla y el estado de polimerización deseado. Este último se vigila midiendo la viscosidad. En la figura 4, se puede ver la evolución de esta viscosidad en función del tiempo, a diferentes temperaturas, para una mezcla de una diamina A y de un diepoxi B en proporción estequiométrica.

25 El prepolímero así formado y con la viscosidad deseada, comprendida entre 3000 y 25000 mPa s (cP), se disuelve después en el resto de la solución, lo que detiene la polimerización. El prepolímero terminará de reticular durante la aplicación de la solución, gracias a la evaporación del agua y la temperatura de aplicación. El tiempo de cocción sigue siendo inferior a 10 segundos.

30 La solución fría ( $T < 50^{\circ}\text{C}$ ) se aplica sobre una chapa fría ( $T < 50^{\circ}\text{C}$ ) mediante sistemas de aplicación por rodillos. Estos últimos pueden ser simples rodillos escurridores que dejan pasar sólo la cantidad necesaria o bien un sistema de rodillos revestidores ("roll-coater"). La solución aplicada se seca después con aire caliente, por inducción o con infrarrojos, para obtener al final un revestimiento de grosor comprendido entre 50 y 500 nm según los casos.

*Resultado de ensayos*

35 La figura 1 muestra dos imágenes de una muestra de acero galvanizado, revestida mediante una capa según la presente invención, realizándose el revestimiento en este caso en continuo sobre una línea piloto y dejándose en niebla salina durante 120h. Las dos fotografías se toman a intervalos respectivos de 24 y 48h.

40 En la figura 2, se puede ver una placa pintada con un sistema de pinturas (pintura de fondo + acabado para edificio). La placa se ha rayado en cruz, embutida por la parte trasera y depositada 4h en agua hirviendo. No se observa ninguna delaminación una vez seca la placa.

45 La figura 3 muestra una muestra pintada con el mismo sistema de pinturas y plegada 1T según la norma del *T-bend test* (ISO 17132:2007). No hay fisura aparente en el plegado.

**Ejemplo de preparación**

50 En un matraz de 500 ml, se vierten 200 ml de agua desmineralizada, después se añaden 50 ml de una dispersión acuosa de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ , comercial, al 20% en masa. Se añade potasa para alcanzar un pH de 11. Después, en otro matraz de 100 ml, se mezclan 3,5 g de 4,4'-metilenciclohexanamina (grado técnico 95%) con 6,5 g de glicerol diglicidil éter (grado técnico) y se coloca esta mezcla en un baño termostatzado a  $35^{\circ}\text{C}$ . Se mide, con la ayuda de un viscosímetro rotativo o de vibración, la viscosidad de la mezcla (indirectamente el avance de la polimerización) en tiempo real. Una vez que la viscosidad de esta mezcla alcanza 5000 mPa s (Cp) (después de 5h en el presente caso), el prepolímero formado se disuelve lentamente en el primer matraz que contiene las nanopartículas de óxido de estaño. Finalmente, el pH se vuelve a controlar y se reajusta si es necesario.

60 A título de ejemplo, para una aplicación en línea, la solución, realizada como se ha descrito anteriormente, a una temperatura de aproximadamente  $20^{\circ}\text{C}$ , se envía gracias a una bomba sobre una banda de acero galvanizado que se desplaza. Se escurre después mediante unos rodillos de caucho. El exceso del líquido se recupera y se recicla. En cuanto al líquido que permanece en la banda (entre 1 y 2  $\text{ml}/\text{m}^2$ ), éste se calienta mediante lámparas infrarrojas. En 2 a 3 segundos, la superficie del metal alcanza  $90\text{-}100^{\circ}\text{C}$ , el agua se evapora y el prepolímero puede terminar de reticular (a esta temperatura, el prepolímero termina de reticular en algunos segundos).

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para revestir un sustrato metálico de forma simple o compleja, estático o en movimiento, mediante una capa de revestimiento híbrida mineral/orgánica ultrafina de grosor comprendido entre 50 y 500 nm, depositada sobre el sustrato, caracterizado por las etapas siguientes:
- 5
- se prepara una primera solución acuosa constituida de nanopartículas de óxido;
  - 10 - se prepara por polimerización un compuesto orgánico, denominado prepolímero, procedente de la reacción de policondensación obtenida mezclando un compuesto de una primera categoría seleccionado del grupo constituido de una poliamina, de un polialcohol y de una mezcla de estos y un compuesto de una segunda categoría, seleccionado del grupo constituido de un poliácido carboxílico, de un polianhídrico carboxílico, de un poliepoxi, de un poliisocianato y de una mezcla cualquiera de al menos dos de estos;
  - 15 - se mide la viscosidad del prepolímero para determinar el estado de avance de la polimerización;
  - cuando la viscosidad del prepolímero alcanza un valor comprendido entre 3000 y 25000 mPa s (cP), se disuelve el prepolímero en dicha primera solución acuosa que tiene un pH comprendido entre 9 y 13, a fin de obtener una segunda solución acuosa;
  - 20 - se deposita la segunda solución acuosa sobre el sustrato, que se encuentra a una temperatura inferior a 50°C, realizándose el depósito sobre banda metálica en línea continua por escurrido de la solución depositada sobre las caras de la banda mediante un juego de rodillos escurridores, o realizándose el depósito sobre banda metálica en línea continua mediante un sistema de rodillos revestidores, o realizándose también el depósito sobre cualquier otro producto metalúrgico distinto de las bandas por aspersion controlada o inmersión;
  - 25 - se seca la solución depositada con aire caliente, por inducción o con infrarrojos, de manera que la duración total de depósito y de secado sea inferior a 10 segundos.
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el sustrato a revestir es un metal desnudo, preferentemente acero, acero inoxidable (o inox), aluminio, magnesio, zinc o cobre, o bien un primer metal revestido de un segundo metal, preferiblemente una banda de acero recubierta de una capa de zinc, de aluminio, de magnesio, de estaño o de una aleación de al menos dos de estos metales.
- 35 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las nanopartículas de óxido se seleccionan entre el grupo constituido de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> y de cualquier mezcla de al menos dos de estos óxidos, tienen un tamaño comprendido entre 1 y 20 nm y se encuentran en la solución en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 10%, y preferentemente entre el 1 y el 10%.
- 40 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las proporciones en masa x en nanopartículas y en prepolímero están comprendidas entre 0,5 y 2.

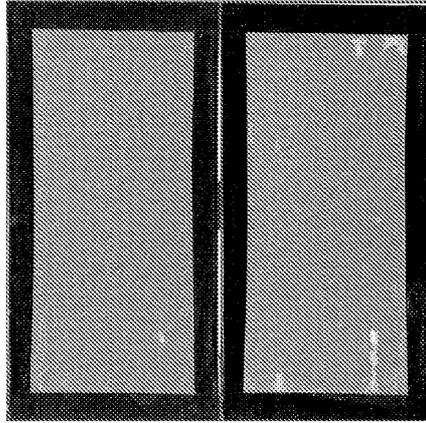


FIG. 1

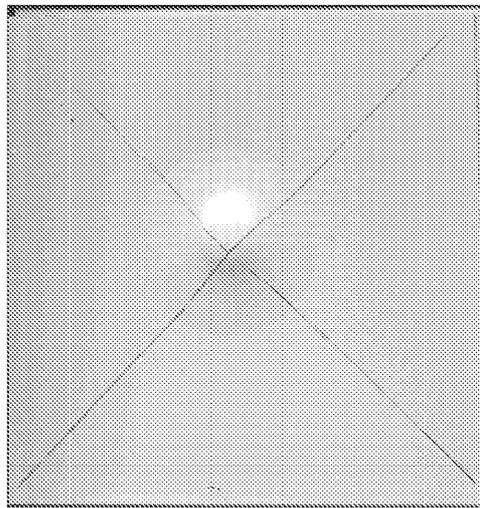


FIG. 2

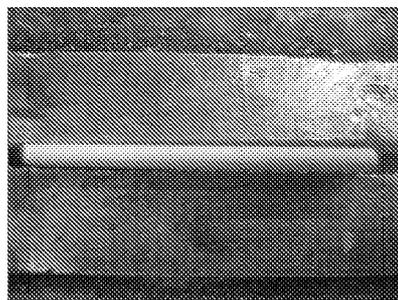


FIG. 3

Cinética de polimerización entre diamina A y diepoxi B  
en función de la temperatura

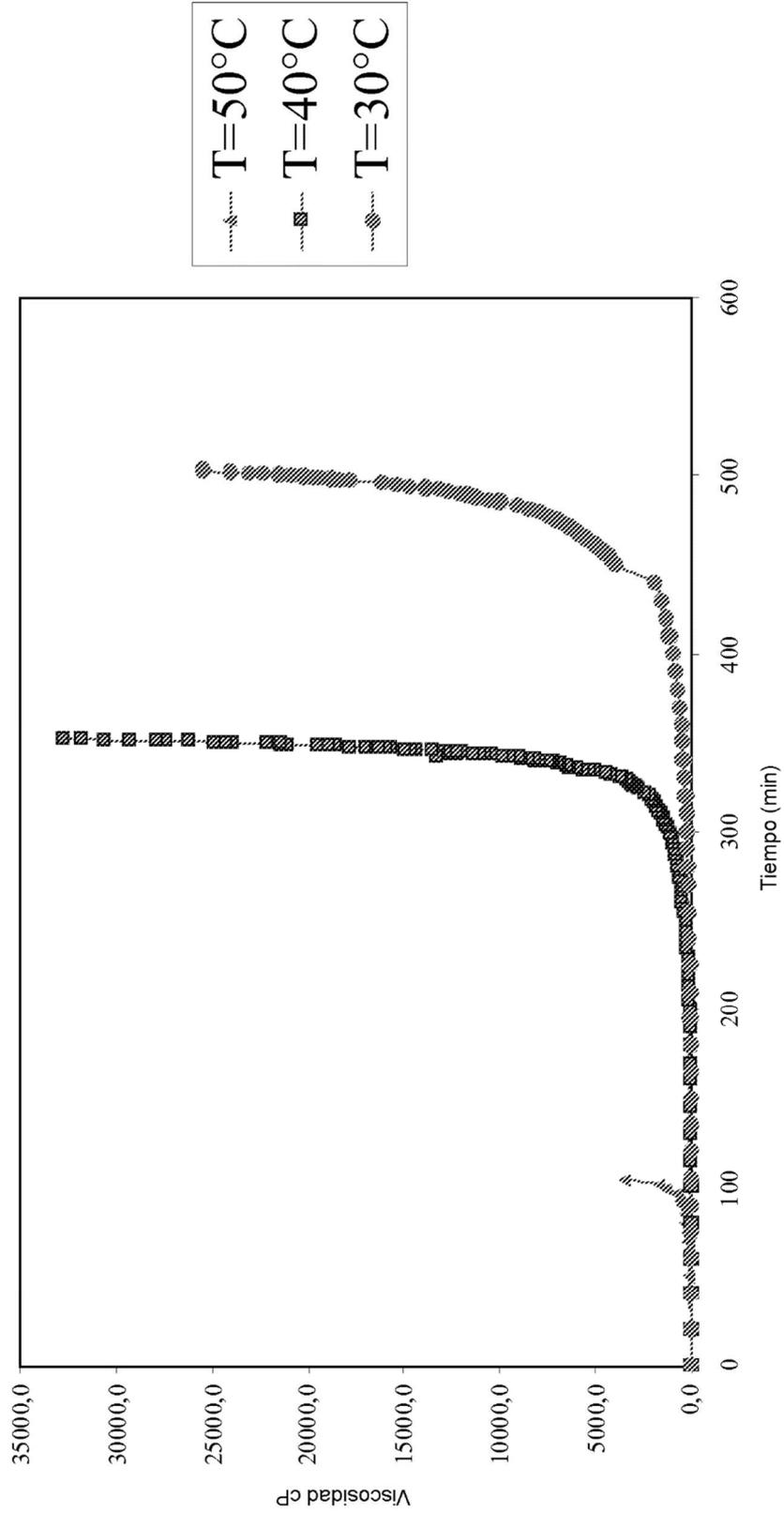


FIG. 4