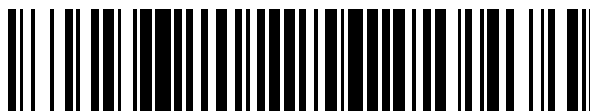


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 853 205**

51 Int. Cl.:

C23C 2/26 (2006.01)

C23C 22/53 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2017 PCT/EP2017/054509**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.08.2017 WO17144721**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2017 E 17707552 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020 EP 3420114**

54 Título: **Capa de pátina sobre producto galvanizado y método para ello**

30 Prioridad:

25.02.2016 EP 16157254

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

15.09.2021

73 Titular/es:

RAUTARUUKKI OYJ (100.0%)

Panuntie 11

00620 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

SAARIMAA, VILLE;

KALEVA, AARETTI;

VÄISÄNEN, PASI;

MARKKULA, ANTTI;

LEVÄNEN, ERKKI;

HEINONEN, SAARA y

NIKKANEN, JUHA-PEKKA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 853 205 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

Capa de pátina sobre producto galvanizado y método para ello

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un producto que tiene un recubrimiento que comprende zinc, y una capa de pátina. El producto comprende hierro o acero y tiene un recubrimiento que comprende zinc, es decir, zinc puro o de alta pureza o una aleación de zinc, y una capa de pátina encima del recubrimiento que comprende zinc. La presente invención también se refiere a un método para producir de manera artificial una capa de pátina sobre al menos una parte de un producto que tiene un recubrimiento que comprende zinc.

Antecedentes de la invención

- 10 La pátina es una capa delgada que se forma de manera natural sobre la superficie del cobre, bronce y metales ferrosos, es decir, aceros y hierros, al exponerse ambientalmente a elementos atmosféricos tales como el aire y la precipitación, en forma de lluvia, nieve, rocío, hielo, humedad, condensación, etc. Las pátinas, que pueden comprender diversos compuestos químicos tales como óxidos, carbonatos, sulfuros o sulfatos, pueden proporcionar una cubierta protectora a materiales que de otro modo se dañarían por la corrosión o la intemperie.

- 15 La galvanización es un proceso de aplicar un recubrimiento protector de zinc a un metal ferroso, es decir, hierro o acero, para evitar la oxidación. El método de galvanización más común es la galvanización por inmersión en caliente, en la que se sumergen partes de metal ferroso en un baño de zinc fundido. La galvanización protege la superficie del metal ferroso de dos maneras: forma un recubrimiento de zinc resistente a la corrosión que evita que sustancias corrosivas lleguen a la parte más delicada del metal, y el zinc sirve como ánodo de sacrificio de modo que incluso si se raya el recubrimiento, el metal expuesto todavía estará protegido por el zinc restante.

- 20 Una capa de pátina se forma de manera natural sobre un metal ferroso galvanizado que está expuesto a elementos atmosféricos durante su uso en las siguientes fases: el zinc en la superficie del metal ferroso galvanizado reacciona con el oxígeno en el aire para formar óxido de zinc, ZnO , el agua o la humedad de la precipitación atmosférica reacciona con el óxido de zinc para formar hidróxido de zinc, $Zn(OH)_2$, y el oxígeno y el dióxido de carbono en el aire reacciona con el hidróxido de zinc para formar carbonato de zinc básico, también conocido como hidrocincita, que es mineral de carbonato blanco que consiste en $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$.

- 25 Por lo general, la formación natural de una capa de pátina sobre un metal ferroso galvanizado puede tardar varios años dependiendo de las condiciones ambientales. Esta formación natural de una capa de pátina es desventajosa, ya que es necesario esperar hasta que se haya formado una capa de pátina antes de poder pintar un metal ferroso galvanizado para garantizar que la pintura se adhiera correctamente a la superficie del acero de metal ferroso. Normalmente, el metal ferroso galvanizado se pasiva para proteger la capa de zinc relativamente sensible de la corrosión. La pintura aplicada a una superficie de un metal ferroso galvanizado pasivado puede perder su adherencia a lo largo del tiempo, ya que una capa de pasivación recién aplicada de este tipo no es una superficie óptima para pintar.

- 30 Una capa de pátina formada de manera natural puede no ser uniforme en cuanto a su grosor y/o estructura, y puede contener impurezas, es decir, contaminantes captados de su alrededor, tales como polvo, suciedad, aceite, grasa y/o sal marina o elementos traza de polución del aire causada por la industria o el tráfico, por ejemplo. Sin embargo, una pátina formada de manera natural proporciona un buen sustrato para pintar. Además, el recubrimiento de color continuo de metal ferroso galvanizado normalmente requiere varios pretratamientos químicos, que pueden resultar innecesarios al menos en parte al permitir que se forme una capa de pátina y aplicar pintura directamente sobre la capa de pátina.

- 35 La patente estadounidense n.º US 3.767.478 describe la formación de una pátina lisa, uniforme y resistente a la corrosión sobre una superficie de zinc mediante abrasión o granulación de manera mecánica de otro modo de la superficie y, posteriormente, formación de un recubrimiento de fosfato de zinc uniforme $Zn_3(PO_4)_2$ sobre la misma, preferiblemente en presencia de un ion níquel. Esta solución implica la formación de una capa protectora que tiene una composición química y una estructura diferentes a las de una capa de pátina formada de manera natural.

- 40 El documento US 6.231.686 se refiere a un método de tratamiento de un objeto metálico que tiene una capa exterior que incluye zinc. El método incluye aplicar al objeto un material de tratamiento en forma de una solución alcalina o un gas. El material de tratamiento reacciona para formar una capa de reacción sobre la capa exterior. La capa de reacción incluye un producto de reacción de zinc. Se aplica al objeto un recubrimiento protector tal como un lubricante, en donde la capa de reacción está presente en una cantidad eficaz para aumentar la lubricidad del objeto. En otra realización, el objeto metálico incluye una capa exterior que incluye zinc que puede estar sustancialmente no oxidado. Se dispone una capa de reacción que comprende carbonato de zinc sobre la capa exterior. La capa de reacción está presente en una cantidad eficaz para aumentar la lubricidad del objeto durante un proceso de formación. Puede haber un recubrimiento protector en contacto con la capa de reacción. La capa de pátina, que consiste en hidrocincita, se forma utilizando un compuesto de bicarbonato.

El artículo titulado "Long-term use of galvanized steel in external applications. Aspects of patina formation, zinc runoff, barrier properties of surface treatments, and coatings and environmental fate", de David Lindström *et al.*, publicado en Environmental Monitoring and Assessment; An International Journal Devoted to Progress in the use of Monitoring Data in Assessing Environmental Risks to Man and the Environment, vol. 173, n.º 1 - 4, 7 de marzo de 2010 (07-03-2010), páginas 139-153, XP019872054, ISSN: 1573-2959, DOI: 10.1007/S10661-010-1377-8 describe las tasas de escorrentía a largo plazo de zinc de superficies de acero galvanizado patinado de manera natural con el enfoque principal en acero galvanizado por inmersión en caliente expuesto hasta durante diez años en condiciones atmosféricas urbanas no protegidas.

El documento US 2005/003091 se refiere a la producción de recubrimientos protectores de color oscuro mediante el decapado de objetos planos laminados, hechos de zinc titanio, para su uso en la construcción. Los objetos planos se decapan en un baño de decapado acuoso que contiene un ácido mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico y se pasivan tras el aclarado mediante la aplicación de una capa protectora. Se utilizan objetos planos laminados, tales como los hechos de una aleación de zinc y titanio. La aleación comprende principalmente zinc de alta pureza con adicionalmente un contenido de cobre del 1,0 al 2,0% en peso, un contenido de titanio del 0,06 al 0,2% en peso y un contenido máximo de aluminio del 0,015% en peso.

Sumario de la invención

Un objeto de la invención es proporcionar un producto mejorado que comprende un recubrimiento que comprende zinc y una capa de pátina, según se define en la reivindicación 1.

Este objetivo se logra mediante un producto, tal como un producto que comprende hierro o acero, que tiene un recubrimiento que contiene zinc, es decir, dicho producto comprende un recubrimiento que contiene zinc puro, zinc de alta pureza (es decir, al menos el 95% de zinc), o una aleación de zinc, tal como zinc aleado con aluminio o magnesio. El recubrimiento que comprende zinc puede aplicarse usando cualquier método adecuado, tal como galvanizado, galvanizado por inmersión en caliente, electrogalvanizado, pulverización, recubrimiento por pulverización térmica o revestimiento mecánico. La capa de pátina es una capa de pátina formada de manera artificial que comprende carbonato de zinc que tiene la fórmula química $ZnCO_3$, es decir, una mena mineral de zinc también conocida como Smithsonita, o carbonato de zinc que tiene la fórmula química $ZnCO_3$ y carbonato de zinc básico $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ que tiene una estructura de tipo aguja, también conocido como hidrocincita. La capa de pátina formada de manera artificial también comprende al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc. El al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc constituye parte de la estructura de la capa de pátina formada de manera artificial.

Por lo tanto, la capa de pátina no es una capa de pátina formada de manera natural, sino que se ha formado de manera artificial antes de entregarse a un usuario final y ponerse en uso. Una capa de pátina formada de manera natural siempre contiene o consiste en carbonato de zinc básico que tiene la fórmula química $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, que también se conoce como hidrocincita. Una capa de pátina que comprende carbonato de zinc que tiene la fórmula química $ZnCO_3$ no se formará de manera natural durante la exposición atmosférica de un producto que tenga un recubrimiento que comprenda zinc. Además, una capa de pátina formada de manera natural no tiene una estructura de tipo aguja (como el carbonato de zinc básico formado de manera artificial que tiene la fórmula química $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), o una estructura de tipo esfera (como el carbonato de zinc formado de manera artificial que tiene la fórmula química $ZnCO_3$) o una combinación de estas estructuras. En cambio, una capa de pátina formada de manera natural es una capa porosa que no tiene una estructura de tipo aguja y/o de tipo esfera. La capa de pátina formada de manera artificial comprende carbonato de zinc básico que tiene la fórmula química $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, es decir, hidrocincita, que tiene una estructura de tipo aguja.

Según una realización de la invención, la capa de pátina también comprende uno o más de otros compuestos de carbonato de zinc.

La capa de pátina formada de manera artificial se produce en condiciones controladas en las que impurezas tales como polvo, suciedad, aceite, grasa, sal marina y/o cualquier impureza de la polución del aire causada por la industria o el tráfico, por ejemplo, que se incorporan a la capa de pátina durante su formación artificial, se eliminarán o se reducirán sustancialmente en comparación con capas de pátina formadas de manera natural.

Por tanto, el producto según la presente invención comprende una capa de pátina que es más uniforme y de mayor calidad, es decir, más pura e ideal, que una capa de pátina formada de manera natural. Esta capa de pátina formada de manera artificial se forma ventajosamente mucho más rápido que una capa de pátina formada de manera natural.

La capa de pátina formada de manera artificial protegerá el producto de la corrosión durante el transporte, el almacenamiento y el uso del producto y sirve como un buen sustrato para operaciones de post-patinado tales como pintura. Las operaciones de post-patinado pueden realizarse, sin pretratamiento o limpieza en muchos casos, tan pronto como la capa de pátina se haya formado de manera artificial o tan pronto como el producto se suministre a un usuario final, o tan pronto como el producto se haya montado listo para su uso. Una capa formada de manera artificial de este tipo también puede eliminar, al menos en parte, la necesidad de pretratamientos químicos en operaciones de post-patinado tales como recubrimiento de color en continuo.

La capa de pátina formada de manera artificial tiene propiedades químicas equivalentes o mejores que una capa de pátina formada de manera natural, pero excluirá irregularidades estructurales debido a la falta de impurezas tales como polvo, suciedad, aceite, grasa, sal marina y/o cualquier impureza de la polución del aire. No es tóxico, no es combustible y, por lo tanto, es respetuoso con el medio ambiente. Además, la escorrenría de zinc no tendrá lugar durante la formación de pátina artificial (como ocurre durante la formación de pátina natural cuando un producto que tiene un recubrimiento que comprende zinc se expone a elementos atmosféricos). Esta falta de escorrenría prolonga la vida útil del producto según la invención, ya que el producto que tiene una capa de pátina formada de manera artificial tendrá, en consecuencia, un recubrimiento más grueso que comprende zinc y, por lo tanto, una resistencia a la corrosión prolongada en comparación con un producto que tenga una capa de pátina formada de forma natural. La capa de pátina formada de manera artificial tiene menos grupos OH y/o menos agua absorbida que la capa de pátina formada de manera natural.

La palabra "capa", tal como se usa en este documento, pretende significar cualquier cantidad de material de cualquier grosor uniforme o no uniforme que se distribuya de manera uniforme o no uniforme sobre un área de un sustrato, es decir, sobre al menos una parte de, o la totalidad de la superficie de un producto. Una capa de pátina puede concretamente formarse de manera artificial sobre al menos parte del recubrimiento de un producto que comprende zinc de cualquier forma o patrón deseado dependiendo del uso final del producto, o incluso por razones estéticas. El recubrimiento que comprende zinc también puede formarse sobre al menos parte, o en la totalidad de una cualquiera o más superficies de un producto.

El producto según la presente invención puede tener cualquier forma, peso o tamaño. Puede estar en forma de cualquier producto plano, tubular o perfilado, tal como tira, lámina, placa, alambre o perfil; puede ser un producto laminado en caliente o laminado en frío.

El producto puede utilizarse para cualquier aplicación adecuada, tal como aplicaciones en las industrias de automoción, construcción, marina, ingeniería o producción de metales. El producto puede constituir, por ejemplo, al menos una parte de un vehículo, una construcción de ingeniería civil, tal como un puente, parte de un edificio, tal como un techo, una fachada, un silo, un remolque, un monumento, etc.

Según una realización de la invención, el al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc es preferiblemente un ion de al menos uno de los siguientes: cobre, hierro, plata, paladio, platino, oro, titanio, molibdeno, wolframio, estaño, plomo, tántalo, níquel, indio, cadmio o berilio.

La presente invención también se refiere a un método para producir de manera artificial una capa de pátina sobre al menos parte de una superficie de un producto que tiene un recubrimiento que comprende zinc para producir de ese modo un producto según cualquiera de las realizaciones de la invención. La expresión "producir de manera artificial" pretende significar que la capa de pátina no se produce de manera natural al exponer al menos parte del producto que tiene un recubrimiento que comprende zinc a elementos atmosféricos).

El método se define en la reivindicación 5 y comprende la etapa de tratar al menos parte de la superficie de un producto que tiene un recubrimiento que comprende zinc con dióxido de carbono en forma sólida, líquida o supercrítica, o en cualquier combinación de estas formas, agua y al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc en condiciones controladas, por ejemplo, en un entorno controlado, a temperatura, presión y tiempo controlados, con el fin de proporcionar una capa de pátina formada de manera artificial (en lugar de una capa de pátina formada de manera natural) sobre la superficie del producto que tiene un recubrimiento que comprende zinc, mediante lo cual la capa de pátina comprende carbonato de zinc que tiene la fórmula química $ZnCO_3$ y carbonato de zinc básico que tiene la fórmula química $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ que tiene una estructura de tipo aguja. La capa de pátina formada de manera artificial también comprende al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc. El al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc constituye parte de la estructura de la capa de pátina formada de manera artificial. La etapa de tratar al menos parte de la superficie de un producto implica someter al menos parte de la superficie a una temperatura de al menos 273 K, o una temperatura de 273-293 o 293-343 K, 300-340 K o 310-330 K, y a una presión de 6-30 MPa, o 6-20 MPa o 6-20 MPa durante un tiempo de exposición predeterminado.

La formación artificial de una capa de pátina se inicia mediante la reducción del metal que es más noble que el zinc, tal como el cobre (de Cu^{2+} a Cu), y la correspondiente oxidación del zinc en el recubrimiento que comprende zinc (de Zn a Zn^{2+}).

La expresión "condiciones controladas" significa en cualquier lugar donde se fabriquen productos que tengan un recubrimiento que comprenda zinc, tal como una fábrica o una acería. Las condiciones controladas garantizan que la capa de pátina formada de manera artificial que se forma comprenderá carbonato de zinc que tiene la fórmula química $ZnCO_3$, es decir, una mena mineral de zinc también conocida como Smithsonita, o carbonato de zinc que tiene la fórmula química $ZnCO_3$ y carbonato de zinc básico ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), también conocido como hidrocincita, y al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc. La capa de pátina formada de manera artificial producida usando un método de este tipo comprende carbonato de zinc básico que tiene la fórmula química ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), es decir, hidrocincita, que tiene una estructura de tipo aguja. La capa de pátina formada de manera artificial también puede comprender uno o más de otros compuestos de carbonato de zinc.

No habrá impurezas en la capa de pátina formada de manera artificial o habrá muchas menos impurezas en la capa de pátina formada de manera artificial que en una capa de pátina formada de manera natural. Concretamente, la capa de pátina formada de manera artificial contiene ninguna o muy pocas de las siguientes impurezas: polvo, suciedad, aceite, grasa, sal marina y/o cualquier impureza de la contaminación del aire. Este método se realiza preferiblemente antes de que el producto salga de la fábrica, es decir, antes de que se entregue a un usuario final, o antes de que se someta a una etapa posterior de fabricación o acabado, tal como pintar. Sin embargo, el método puede realizarse en cualquier momento adecuado durante la fabricación, almacenamiento, entrega, uso, reparación y/o mantenimiento del producto. Según una realización de la invención, la etapa de tratar al menos parte de una superficie de un producto también comprende añadir un tensioactivo, tal como etanol, para reducir la tensión superficial entre el agua y el dióxido de carbono y mejorar así la formación de emulsión de dióxido de carbono.

Según una realización de la invención, el método se realiza en un proceso en continuo de fabricación en línea en el que el producto se produce sin interrupción, por lo que un material está sustancialmente en movimiento continuo mientras se somete a un proceso de recubrimiento para formar un recubrimiento que comprende zinc sobre al menos parte del producto, y/o patinado artificial y/o una o más reacciones químicas, tratamientos mecánicos y/o tratamientos térmicos. Alternativamente, o adicionalmente, al menos parte del método según la presente invención puede llevarse a cabo utilizando producción en discontinuo en la que uno o más productos se crean fase por fase a lo largo de una serie de estaciones de trabajo.

Según una realización de la invención, la etapa de tratar al menos parte de una superficie de un producto implica someter al menos parte de la superficie a una temperatura de al menos 273 K, o una temperatura de 273-293 o 293-343 K, 300-340 K o 310-330 K, y a una presión de 6-30 MPa, o 6-20 MPa o 6-20 MPa durante un tiempo de exposición predeterminado.

Según una realización de la invención, el tiempo de exposición predeterminado es de hasta 60 minutos, o 5-50 minutos o 5-30 minutos o 10-30 minutos o hasta que se haya formado una capa de pátina que tenga las propiedades deseadas sobre al menos parte de la superficie. En un proceso en continuo de fabricación en línea, puede ser suficiente un tiempo de exposición de una fracción de un segundo o hasta de 10 segundos.

Según una realización no reivindicada de la invención, el método comprende la etapa de disminuir la presión a una velocidad, tal como 6-30 MPa por 10 minutos o por 20 minutos o por 30 minutos o más, después de que haya transcurrido el tiempo de exposición predeterminado. Esto puede hacerse disminuyendo la presión en una cámara de presión en la producción en discontinuo, o simplemente sacando un producto de una sección de patinado artificial de un proceso en continuo de fabricación en línea a una velocidad predeterminada.

Según una realización de la invención, dicho recubrimiento que comprende zinc se aplica utilizando uno de los siguientes métodos: galvanizado, galvanizado por inmersión en caliente, electrogalvanizado, pulverización, recubrimiento por pulverización térmica o revestimiento mecánico.

Según una realización de la invención, el al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc es preferiblemente un ion de al menos uno de los siguientes: cobre, hierro, plata, paladio, platino, oro, titanio, molibdeno, wolframio, estaño, plomo, tántalo, níquel, indio, cadmio o berilio.

Es fundamental que se utilice al menos un tipo de ion metálico que sea más noble que el zinc para formar de manera artificial la capa de pátina ya que se debe crear un par galvánico sobre la superficie recubierta, ya que esto conduce a la disolución electroquímica del zinc durante la formación de una pátina. Concretamente, el zinc se corroerá a ion metálico en el precursor metálico que se use, es decir, el compuesto que contiene al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc. Según una forma de realización de la invención, el precursor es preferiblemente no soluble en agua, aunque alternativamente puede ser soluble en agua.

El dióxido de carbono está en al menos una de las siguientes formas: fase líquida, forma sólida, supercrítica, es decir, a una temperatura y presión por encima de su punto crítico (304,25 K y 7,39 MPa), donde no existen fases líquidas y gaseosas diferenciadas. El dióxido de carbono puede estar en una mezcla de formas dependiendo del tiempo de reacción y la estructura deseada de la capa de pátina.

El dióxido de carbono supercrítico tiene la densidad de un líquido pero las propiedades de un gas. A alta presión y temperatura elevada, el dióxido de carbono (CO₂) se disuelve en agua (H₂O). El pH de esta agua carbonatada disminuye porque el equilibrio químico $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (ácido carbónico) se desplaza hacia el ácido carbónico. Si bien no se desea ceñirse a ninguna teoría, parece que el ácido carbónico desempeña un papel importante en la disolución del zinc metálico antes de la formación de carbonatos de zinc. No hay formación de carbonato en ausencia de agua o dióxido de carbono. El metal que es más noble que el zinc impulsará la reacción ya que también provocará la disolución del zinc metálico.

Se puede adaptar una morfología deseada de la capa de pátina formada de manera artificial, tal como una estructura de tipo aguja o de tipo esfera, y/o una relación deseada de ZnCO₃ respecto a otros componentes de la capa de pátina producida de manera artificial, tal como Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ y otros compuestos de carbonato de zinc usando diferentes tiempos de reacción, temperaturas, precursores y presiones de dióxido de carbono.

Según una realización de la invención, el agua es agua desionizada, agua corriente, agua de mar, agua de lago o cualquier otro electrolito acuoso adecuado que permita que se forme una capa de hidróxido de zinc durante la formación artificial de una capa de pátina.

5 Según una realización de la invención, el método comprende preferiblemente al menos una de las siguientes etapas: limpiar y/o raspar una superficie del producto que tiene un recubrimiento que comprende zinc antes de formar de manera artificial la capa de pátina sobre la superficie recubierta. Sin embargo, no siempre es necesario limpiar y/o raspar la superficie recubierta del producto.

10 Según una realización de la invención, el método comprende las etapas de disolver un precursor metálico que comprende el al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc, que puede ser soluble o no soluble en agua, en un disolvente, y luego mezclar el disolvente que contiene el precursor metálico con el agua para tratar la superficie recubierta de un producto. El disolvente puede ser un disolvente orgánico, tal como etanol, metanol u otro alcohol o un aldehído o una cetona. Cabe señalar que la expresión "disolvente" pretende incluir un único disolvente, o cualquier mezcla de disolventes.

Breve descripción de los dibujos

15 La presente invención se explicará adicionalmente a continuación en el presente documento por medio de ejemplos no limitativos con referencia a las figuras adjuntas donde;

la figura 1 muestra la formación natural de una capa de pátina sobre una superficie galvanizada de un producto galvanizado que está expuesto a la atmósfera,

la figura 2 muestra un producto según una realización de la invención, y

20 la figura 3 es un diagrama de flujo que muestra las etapas de un método según una realización de la invención en la que se forma una pátina formada de manera artificial sobre al menos parte de una superficie recubierta de un producto.

25 Cabe señalar que los dibujos no se han dibujado necesariamente a escala y que las dimensiones de determinadas características pueden haber sido exageradas en aras de la claridad. Además, cualquier característica descrita en relación con el producto según la presente invención también puede ser una característica del método, y viceversa.

Descripción detallada de realizaciones

30 La figura 1a) muestra un producto 10, tal como un producto galvanizado, que comprende un sustrato metálico 12, tal como acero o hierro, que tiene un recubrimiento 14 que comprende zinc. Cuando el producto 10 se expone a la atmósfera durante su uso, el oxígeno del aire 16, ilustrado como un flujo de aire que fluye libremente, reaccionará con el zinc en la superficie galvanizada para formar óxido de zinc (ZnO) 18.

La figura 1b) muestra que el agua y/o la humedad de la precipitación atmosférica 20 reacciona con el óxido de zinc 18 para formar hidróxido de zinc 22 (Zn(OH)₂).

La figura 1c) muestra que el oxígeno y el dióxido de carbono en el aire 16 reacciona con el hidróxido de zinc 22 para formar carbonato de zinc básico 23 que tiene la fórmula química Zn₅(CO₃)₂(OH)₆.

35 El proceso de formación de manera natural de una pátina 23 tal como se ilustra en las figuras 1a) a c) puede llevar años dependiendo de las condiciones atmosféricas a las que se somete un producto galvanizado 10 durante su uso, transporte y/o almacenamiento. Además, una capa de pátina 23 formada de manera natural puede no ser uniforme y puede contener impurezas de su entorno, tal como polvo, suciedad, aceite, grasa, sal marina y/o elementos traza de contaminantes presentes en su entorno, ya que una capa de pátina 23 expuesto a elementos atmosféricos no se forma en condiciones controladas.

40 La figura 2 muestra un producto 10, tal como un producto 10 que comprende hierro o acero 12, es decir, un sustrato o cuerpo de hierro o acero de cualquier forma, grosor, sección transversal y tamaño deseados que tiene una o más superficies que pueden estar al menos parcialmente recubiertas. El producto 10 comprende un recubrimiento 14 uniforme o no uniforme que contiene zinc y una capa de pátina 24 formada de manera artificial que se forma encima de dicho recubrimiento 14, es decir, encima de al menos parte de dicho recubrimiento 14 o para cubrir todo el recubrimiento 14. La capa de pátina 24 formada de manera artificial comprende carbonato de zinc que tiene la fórmula química ZnCO₃, es decir, una mena mineral de zinc también conocida como Smithsonita, o carbonato de zinc que tiene la fórmula química ZnCO₃ y carbonato de zinc básico -(Zn₅(CO₃)₂(OH)₆)-, también conocido como hidrocincita. Además, la capa de pátina 24 formada de manera artificial comprende al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc, tal como cobre (Cu²⁺), hierro (Fe²⁺) o plata (Ag²⁺) que permanece(n) como consecuencia de la formación de pátina artificial.

Un producto 10 según la presente invención, tal como una lámina de acero o hierro galvanizado por inmersión en caliente, tendrá, por el contrario, una superficie recubierta que comprende una capa de pátina 24 de mejor calidad que una capa de pátina formada de forma natural, ya que se ha formado de manera artificial en condiciones controladas.

Sin embargo, la capa de pátina 24 formada de manera artificial no contendrá impurezas evitables, tales como polvo, suciedad, aceite, grasa, sal marina, etc. cuando se entregue a un usuario final.

5 Las etapas de un método para fabricar un producto 10 que comprende una capa de pátina 24 formada de manera artificial según una realización de la invención se ilustran en la figura 3, en donde las etapas del método no esenciales se muestran en rectángulos dibujados con líneas discontinuas y las etapas del método esenciales se muestran en rectángulos dibujados con líneas continuas. El método comprende las etapas de limpiar y/o raspar opcionalmente al menos parte de una superficie recubierta de un producto 10 antes y formar de manera artificial la capa de pátina 24 sobre el mismo con el fin de proporcionar una superficie más adhesiva para tratamientos posteriores, tal como pintar. Una o más impurezas, tales como un óxido de aluminio, que pueden formarse encima de la superficie recubierta, después de la galvanización, por ejemplo, pueden retirarse de la superficie recubierta antes del patinado artificial.

10 Luego, la superficie recubierta puede colocarse o trasladarse a un entorno controlado. Por ejemplo, la superficie recubierta puede colocarse en una cámara de presión o en una estación de trabajo de patinado artificial durante la producción en discontinuo o puede trasladarse a una sección de patinado artificial a una velocidad de alimentación controlada durante un proceso en continuo de fabricación en línea. Durante el patinado artificial, la superficie recubierta se expone a dióxido de carbono, tal como dióxido de carbono que tiene una pureza de al menos el 99,8%, y puede calentarse hasta una temperatura de al menos 293 K, tal como 293-343 K y someterse a una presión de 6-30 MPa.

15 Una vez que se han alcanzado la temperatura y la presión deseadas, puede aplicarse y/o pulverizarse y/o inyectarse sobre la superficie recubierta agua que contenga un precursor metálico, es decir, cualquier compuesto que comprenda al menos un tipo de ion metálico que sea más noble que el zinc, o bien por separado o bien junto con dióxido de carbono, tras lo cual comenzará a formarse una capa de pátina 24 sobre la superficie recubierta. El precursor metálico puede ser $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ o $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$ o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Preferiblemente, el precursor no es soluble en agua, tal como $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ o $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$, y puede disolverse en primer lugar en un disolvente, tal como un disolvente orgánico, tal como etanol y luego mezclarse con agua antes de que se aplique y/o pulverice y/o inyecte sobre la superficie recubierta. Este proceso se adapta fácilmente a los entornos de producción y es especialmente adecuado para superficies complejas que se encuentran en acoplamientos y accesorios ranurados de productos 10 que tienen un recubrimiento que comprende zinc.

20 La superficie recubierta puede permanecer en el entorno controlado durante un tiempo de exposición predeterminado, tal como de desde una fracción de segundo (que puede ser suficiente durante un proceso en continuo de fabricación en línea) hasta 60 minutos. Si el producto 10 se está fabricando mediante producción en discontinuo, en una cámara de presión, por ejemplo, la presión puede disminuirse a una velocidad predeterminada, tal como a una velocidad de 6-30 MPa por 10 minutos o más después de que haya transcurrido el tiempo de exposición predeterminado. La velocidad a la que se disminuye la presión afectará a la estructura de la capa de pátina 24 formada de manera artificial. La capa de pátina 24 continuará formándose durante todo el método hasta que la superficie recubierta se retire de la cámara de presión, o de una sección de aplicación de un proceso en continuo de fabricación en línea, donde se aplica y/o inyecta y/o pulveriza sobre la superficie recubierta dióxido de carbono a una temperatura y presión deseadas, agua y al menos un ion metálico de un metal que es más noble que el zinc.

25 Después de este tratamiento, el producto 10 patinado de manera artificial puede abandonar la fábrica donde se fabrica y entregarse a un usuario final o almacenarse. La capa de pátina 24 formada de manera artificial no es soluble en agua y no se elimina por lavado de la superficie recubierta.

30 El al menos un tipo de ion metálico actúa como catalizador en la formación de una capa de pátina 24, acelera el tiempo de reacción y permanecerá en la capa de pátina 24 formada de manera artificial, lo que hace que una capa de pátina 24 formada de manera artificial se distinga de una capa de pátina formada de manera natural. Por ejemplo, la capa de pátina 24 formada de manera artificial puede contener uno o más compuestos de cobre si se ha utilizado un precursor metálico que contiene iones de cobre en su método de fabricación. La capa de pátina 24 formada de manera artificial tendrá propiedades superiores en comparación con una capa de pátina formada de manera natural ya que su estructura será más uniforme (en lugar de compacta o porosa de manera aleatoria) y se adherirá mejor a la superficie recubierta subyacente. Puede aplicarse pintura directamente a la capa de pátina 24 formada de manera artificial y no se han encontrado problemas de adhesión.

35 El método según la presente invención evita las diferentes fases de la formación natural de una capa de pátina 24 tal como se ilustra en las figuras 1a) a c) y formará una capa más pura e ideal y más firmemente adherida en comparación con una capa de pátina formada de manera natural. Una capa de pátina 24 formada de manera natural puede en concreto no ser uniforme en lo que respecta a su grosor y/o propiedades, y puede adherirse de manera laxa a la superficie recubierta subyacente, puede ser porosa y estar contaminada con impurezas.

Ejemplo

5 El método según la presente invención puede comprender la etapa de tratar una superficie galvanizada de una lámina de acero galvanizado por inmersión en caliente 10 con dióxido de carbono supercrítico y una solución de cobre al 0,53% en m (incluyendo agua) a una temperatura de 323 K y a una presión de 30 MPa durante 30 minutos, y luego disminuir la presión a una velocidad de 10 MPa por 10 minutos.

Otras modificaciones de la invención dentro del alcance de las reivindicaciones resultarán evidentes para un experto.

REIVINDICACIONES

1. Un producto (10) que tiene un recubrimiento (14) que comprende zinc, y una capa de pátina (24), caracterizado por que dicha capa de pátina (24) es una capa de pátina (24) formada de manera artificial y comprende carbonato de zinc que tiene la fórmula química $ZnCO_3$, o carbonato de zinc que tiene la fórmula química $ZnCO_3$ y carbonato de zinc básico que tiene la fórmula química $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, mediante lo cual dicho carbonato de zinc que tiene la fórmula química $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ tiene una estructura de tipo aguja, y al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc.
2. Un producto (10) según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha capa de pátina (24) también comprende uno o más de otros compuestos de carbonato de zinc.
3. Un producto (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que dicho recubrimiento (14) que comprende zinc se aplica usando uno de los siguientes métodos: galvanizado, galvanizado por inmersión en caliente, electrogalvanizado, pulverización, recubrimiento por pulverización térmica, revestimiento mecánico.
4. Un producto (10) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho al menos un tipo de ion metálico de un metal es un ion de al menos uno de los siguientes: cobre, hierro, plata, paladio, platino, oro, titanio, molibdeno, wolframio, estaño, plomo, tántalo, níquel, indio, cadmio o berilio.
5. Un método para producir de manera artificial una capa de pátina (24) sobre al menos parte de una superficie de producto (10) que tiene un recubrimiento (14) que comprende zinc, caracterizado por que dicho método comprende la etapa de tratar al menos parte de una superficie de un producto (10) con dióxido de carbono que está al menos en una de las siguientes formas: líquido, sólido, supercrítico, agua y al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc en condiciones controladas a temperatura, presión y tiempo controlados con el fin de proporcionar dicha capa de pátina (24) formada de manera artificial sobre dicha superficie de dicho producto (10), mediante lo cual dicha capa de pátina (24) comprende carbonato de zinc que tiene la fórmula química $ZnCO_3$, o carbonato de zinc que tiene la fórmula química $ZnCO_3$ y carbonato de zinc básico que tiene la fórmula química $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, mediante lo cual dicho carbonato de zinc que tiene la fórmula química $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ tiene una estructura de tipo aguja, y al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc, mediante lo cual dicha etapa de tratar al menos parte de dicha superficie de un producto (10) implica someter al menos parte de dicha superficie a una temperatura de al menos 273 K y una presión de 6-30 MPa durante un tiempo de exposición predeterminado.
6. Método según la reivindicación 5, caracterizado por que dicha etapa de tratar al menos parte de una superficie de un producto (10) también comprende añadir un tensioactivo para reducir la tensión superficial entre dicha agua y dicho dióxido de carbono.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que se lleva a cabo en un proceso en continuo de fabricación en línea, o utilizando producción en discontinuo.
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 5-7, caracterizado por que dicho tiempo de exposición predeterminado es una fracción de segundo hasta 60 minutos.
9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 5-8, caracterizado por que dicho recubrimiento (14) que comprende zinc se aplica usando uno de los siguientes métodos: galvanizado, galvanizado por inmersión en caliente, electrogalvanizado, pulverización, recubrimiento por pulverización térmica, revestimiento mecánico.
10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 5-9, caracterizado por que dicho al menos un tipo de ion metálico es un ion de al menos uno de los siguientes: cobre, hierro, plata, paladio, platino, oro, titanio, molibdeno, wolframio, estaño, plomo, tántalo, níquel, indio, cadmio o berilio.
11. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 5-10, caracterizado por que dicha agua es al menos una de las siguientes agua desionizada, agua corriente, agua de mar, agua de lago.
12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 5-11, caracterizado por que comprende al menos una de las siguientes etapas: limpiar y/o raspar una superficie de dicho producto (10) antes de formar de manera artificial dicha capa de pátina (24) sobre dicha superficie de dicho producto (10).
13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 5-12, caracterizado por que comprende las etapas de disolver un precursor metálico que comprende dicho al menos un tipo de ion metálico de un metal que es más noble que el zinc y que no es soluble en agua en un disolvente y luego mezclar dicho disolvente que contiene dicho precursor metálico con dicha agua tratar dicha superficie de un producto (10).

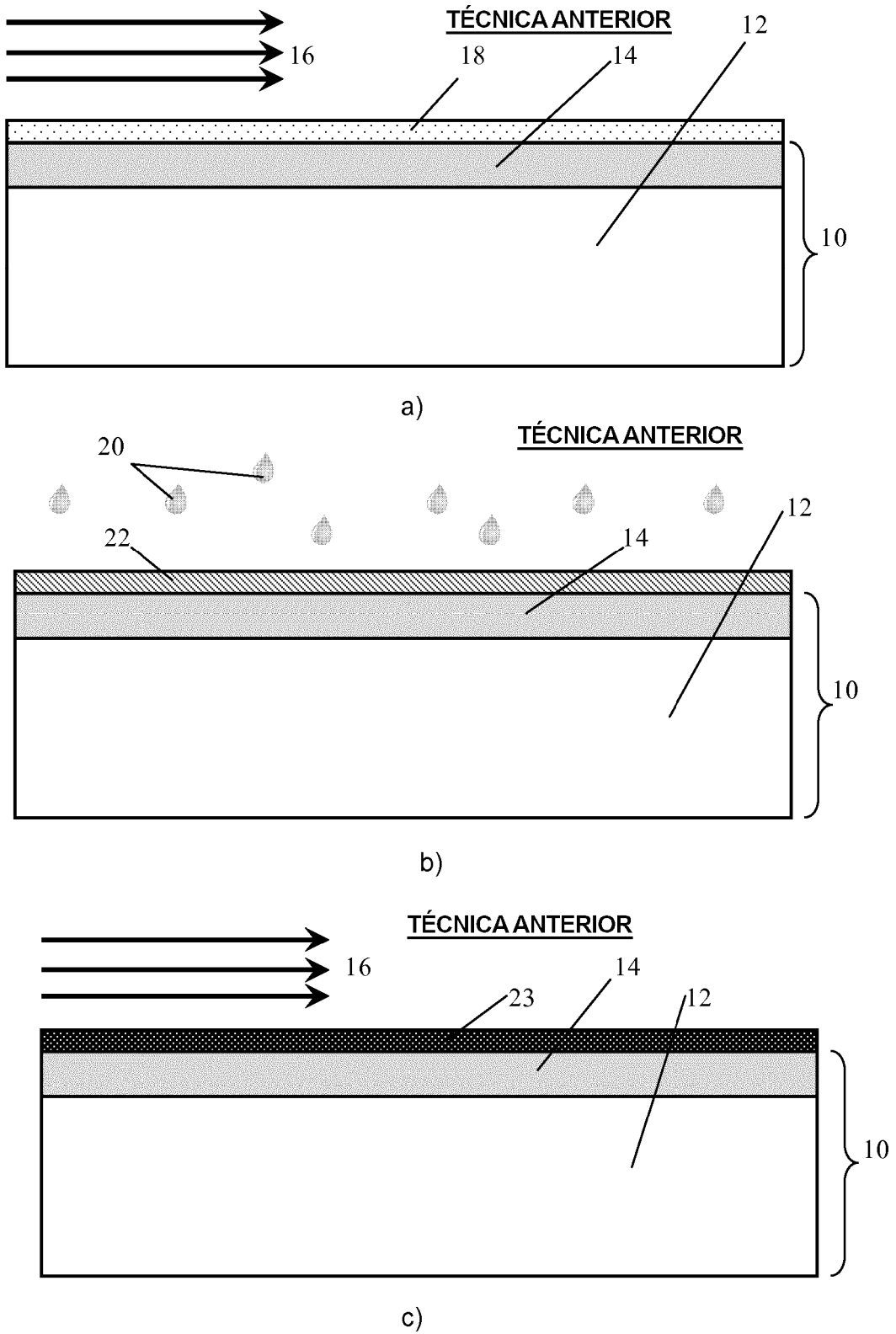


Fig. 1

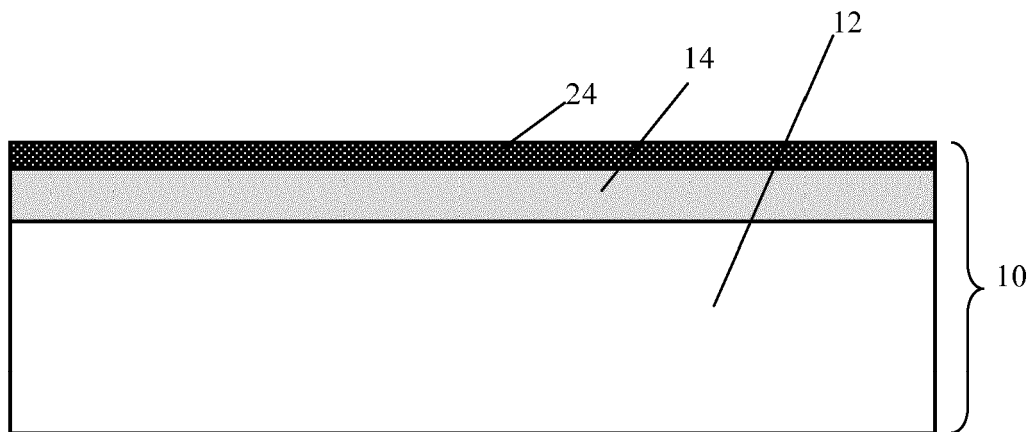


Fig. 2

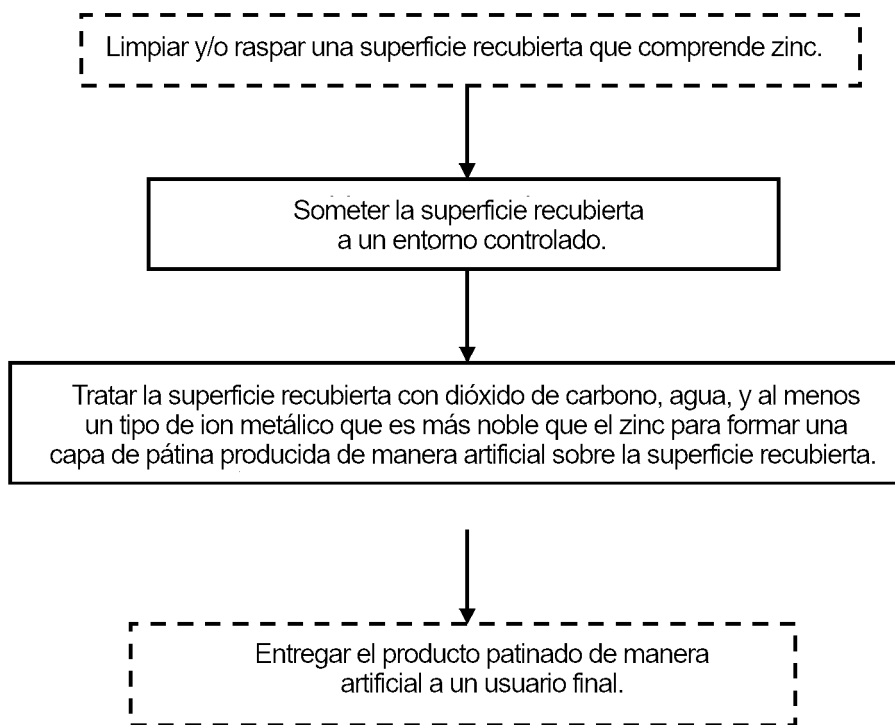


Fig. 3