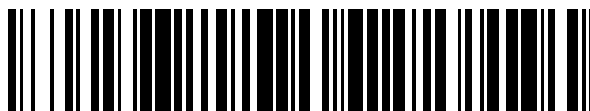


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 595**

51 Int. Cl.:

C23C 2/26 (2006.01)

C23C 2/02 (2006.01)

C23C 24/00 (2006.01)

C23C 24/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2004 E 04797122 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 1694879**

54 Título: **Procedimiento de revestimiento de una superficie metálica mediante una capa ultrafina**

30 Prioridad:

17.12.2003 BE 200300666

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

17.07.2014

73 Titular/es:

**CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES
ASBL - CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE
METALLURGIE VZW (100.0%)
Boulevard de l'Impératrice 66
B-1000 BRUXELLES , BE**

72 Inventor/es:

LE CRAZ, SÉBASTIEN

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 477 595 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 mediante una capa ultrafina.

5 Objeto de la invención

La presente invención se refiere a la mejora del procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-03/048403 gracias a la utilización de aditivos químicos que influyen en la reacción del depósito de una capa ultrafina de nanopartículas de óxido. La adición de unos compuestos de este tipo permite obtener unas capas de grosor aún más bajo que en la solicitud de patente mencionada anteriormente, es decir de grosor típicamente inferior a 100 nm.

El documento WO 03/048403 A describe un procedimiento para revestir de manera continua una banda metálica en movimiento con un revestimiento que comprende una capa nanométrica ultrafina (entre 20 y 2000 nm), a partir de una solución acuosa que contiene unas nanopartículas de óxidos, en unas condiciones de pH controlado, a una temperatura de sustrato superior a 200°C y con una duración del depósito inferior a 10 segundos.

Técnica anterior y estado de la técnica

El procedimiento descrito en la solicitud WO-A-03/048403 A1 es parte de un proyecto global de reducción de los costes de producción de bandas metálicas prepintadas. En este ámbito, los siderúrgicos desean integrar el procedimiento de lacado al final de la línea de galvanización.

La principal dificultad para obtener este resultado ha sido encontrar un tratamiento de conversión de la banda lo suficientemente rápido para ser colocado entre la galvanización y el tratamiento con pintura. El procedimiento mencionado anteriormente se concibió también como una alternativa a los tratamientos a base de cromatos.

Basado en la utilización del calor residual de la banda después de la galvanización y del centrifugado, este procedimiento no requiere ningún suministro energético exterior para funcionar.

Del lado de la instalación, ésta se realiza preferentemente en la sección descendiente que sigue al baño de cinc. Desde un punto de vista práctico, se puede instalar en lugar del depósito de agua desmineralizada que completa el enfriamiento por chorros de agua nebulizada. El sistema compacto de depósito considerado puede ser un baño o un sistema de aspersión (onda de agua, chorro por spray, etc.). Así, por medio de algunas modificaciones, la inversión para el nuevo equipamiento es limitada.

Primer enfoque: capa ultrafina

Las capas ultrafinas, típicamente inferiores a 100 nm, realizadas según el método propuesto, sólo pueden ser consideradas para unas soluciones poco concentradas en partículas, unas temperaturas bajas de banda o incluso ambas. La posibilidad de poder producir unos depósitos de este tipo, tanto para unas soluciones altamente concentradas en nanopartículas y/o a alta temperatura, sería muy apreciable para una adaptación fácil en la línea del procedimiento.

Además, este objetivo es crucial para la obtención de un depósito perfectamente adherente al metal y para una buena cohesión interna de la capa de óxido. En efecto, para una solución poco concentrada, las nanopartículas en suspensión están distanciadas las unas de las otras y son por lo tanto pocas propensas a aglomerarse correctamente durante la evaporación del disolvente.

Sin embargo, un problema generado por la utilización de soluciones mediana y altamente concentradas es la formación de grosores excesivos localizados que forman una red de "nervaduras", muy quebradiza, en la superficie del depósito de óxido, tal como se ilustra en la figura 1. Estas resultan de la precipitación preferencial en la interfaz entre la solución y la fase vapor generada durante la inmersión, tal como se describe esquemáticamente en la figura 2. Esto puede verse al mismo tiempo en las muestras realizadas en un baño (figura 2.a) o por aspersión (figura 2.b) y es nefasto para la adhesión ulterior de una pintura.

Se conoce, por el documento JP-A-63 072887, un procedimiento de producción de una banda de acero por inmersión en caliente que presenta una excelente resistencia a la corrosión y una buena resistencia mecánica, tal que, antes del secado de la primera capa constituida de cinc o de aluminio, se pulveriza en la superficie de la banda una solución acuosa que contiene sílice y/o aluminio disuelto, silicato de litio, etc., para formar una capa de óxido que comprende SiO_2 , Al_2O_3 o Li_2SiO , individualmente o en una mezcla. Sin embargo, se forma también sobre la capa de óxido una película de cromato para aumentar la resistencia a la corrosión y la adherencia de la capa de óxido, al contrario que en el procedimiento de la solicitud anterior WO-A-03/048403, que estaba libre de cromo hexavalente. Esto muestra que una buena adherencia de las nanopartículas está lejos de ser evidente.

El documento JP-A-62 166667 divulga un procedimiento de formación de una capa de óxido en la superficie de una banda de acero revestida por inmersión en caliente en una capa de Zn o de aleación Zn-Al, para prevenir la decoloración en gris oscuro de la banda. Una solución que contiene uno o varios de los óxidos ZrO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , $ZrBiO_4$ y Sb_2O_3 se pulveriza sobre la banda después de la inmersión y cuya temperatura es $\geq 100^\circ C$ a una concentración en el intervalo 1-100 mg/m². El agua se evapora por el calor intenso de la banda de acero, con formación de la película de óxido. Se forma entonces una película de cromato sobre la capa de óxido mencionada anteriormente. Se señala que el control del grosor de la capa no está considerado ni descrito, aunque es crucial para la buena adherencia del depósito. Parece ser que la capa de cromato está ahí para compensar esta laguna.

10 Segundo enfoque: una mejor estabilidad de la solución en función de la temperatura

Sumergiéndose en el baño, la banda transfiere su calor a la solución coloidal. Con el fin de evitar un sobrecalentamiento de ésta y por lo tanto una degradación del baño, se prevé evidentemente evacuar el exceso de energía gracias a una circulación exterior y a un intercambiador de calor. Ahora bien, a pesar de la presencia de esta instalación, se ha constatado una degradación de la solución. Parece ser que es responsable de esto el exceso de calor almacenado en la interfaz metal-solución, que provoca la precipitación de la solución.

Con el fin de poder garantizar un tiempo de vida útil del baño satisfactorio, es indispensable encontrar un método para permitir la utilización de la solución incluso hasta la ebullición del disolvente.

20 Tercer enfoque: un margen mayor de maniobra

Es posible adaptar el equipamiento de enfriamiento que precede al tanque que contiene la solución coloidal o las rampas de pulverización con el fin de poder asegurar una temperatura de entrada constante a lo largo del tiempo. El control de este parámetro es necesario para asegurar un grosor constante del depósito de nanopartículas sobre el sustrato.

Sin embargo, para ser competitivo con respecto a un tratamiento de banda fría colocada en el mismo sitio, además de la gestión del baño, que es común, sería preferible poder liberarse de las exigencias sobre la precisión de la temperatura, o reducirlas. Así, con el fin de ser menos apremiante para el usuario, este procedimiento debería poder funcionar con una incertidumbre bastante elevada sobre el valor de la temperatura.

Otro inconveniente de un tratamiento denominado "depósito por inmersión" como éste con respecto a un procedimiento en frío es que es, además de estar influenciado por un cambio de temperatura del sustrato, sensible a una variación de grosor de la banda. En efecto, a una temperatura dada, para un material dado, la cantidad de energía térmica almacenada está en función del volumen del cuerpo, por lo tanto del grosor en el caso de un producto plano. Ahora bien, sobre una línea de galvanización, se pueden tratar unas bandas de acero de grosores diferentes.

El documento JP 01-011983 A describe el revestimiento de una banda de acero obtenida por inmersión en caliente en un baño de cinc o de aleación cinc-aluminio fundido, a una temperatura superior a $100^\circ C$, por pulverización de una solución de óxidos, tales como ZrO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , $ZrBiO_4$ y Sb_2O_3 , a una densidad de capa de 1-100 mg/m² aproximadamente, siendo el agua de la solución evaporada por el calor intenso de la banda de acero para formar una película de óxido. Se forma entonces una película de cromato sobre la película de óxido. Se puede evitar así el deterioro del aspecto plata/blanco de la banda de acero obtenida por inmersión en caliente tras el cambio de coloración hacia el gris oscuro.

El documento US nº 5.853.850 A describe el revestimiento de una banda de acero revestida de una película de lubricante para obtener una excelente fosfatabilidad, por formación de un revestimiento que contiene un ácido silícico o un silicato sobre la banda de acero, lo que confiere una rugosidad de superficie determinada a la banda, estando el contenido del ácido silícico o del silicato en el revestimiento comprendido entre 1 y 200 mg/mm² (con respecto al peso de sílice seco).

El documento JP 09-296277 A describe una banda de acero galvanizado revestida de una capa de conversión química y después de una resina orgánica de grosor superior a 100 micrones por medio de una capa adhesiva, siendo la capa de conversión química una película de revestimiento formada aplicando una solución que contiene sílice coloidal de tipo húmedo, en la que el tamaño medio de las partículas de sílice está comprendido entre 4 y 10 nm y efectuando un secado, estando el peso de sílice de revestimiento comprendido entre 20 y 100 mg/m², expresados en términos de SiO_2 .

60 **Objetivos de la invención**

La presente invención pretende proporcionar un procedimiento para recubrir un metal de una película de óxido protector ultrafino, de silicio.

Un objetivo complementario de la invención es permitir una flexibilidad máxima del procedimiento con respecto a la temperatura de entrada de la banda en el baño.

5 Otro objetivo de la invención es garantizar una reproducibilidad del depósito en términos de grosor de peso ligero o pesado de capa.

Otro objetivo de la invención es garantizar una duración de vida útil de la solución conforme a las exigencias del metalúrgico.

10 Principales elementos característicos de la invención

Un primer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para revestir de manera continua un sustrato en movimiento como una banda metálica de acero, siendo el revestimiento formado una película ultrafina de grosor comprendido entre 10 y 100 nm, depositada sobre el sustrato:

- 15
- a partir de una solución que contiene unas nanopartículas de óxidos de silicio o sílice, SiO_2 , y al menos un aditivo químico denominado refinador,
 - en condiciones de pH básico controlado comprendido entre 9 y 13,
 - 20 - estando dicho sustrato a una temperatura superior a 120°C ,
 - siendo la duración total del depósito inferior a 5 segundos, y preferentemente inferior a 1 segundo,

25 caracterizado por que el refinador está seleccionado del grupo de compuestos constituidos por el catecol y sus derivados, los boratos, los carbonatos e hidrogenocarbonatos de sodio y de potasio, el hidróxido de amonio y las aminas solubles en agua.

30 En el ámbito de la invención, el sustrato que se va a revestir es bien un metal sin revestimiento, preferentemente acero, acero inoxidable (o inox), aluminio, cinc o cobre, bien un metal revestido de un segundo metal, preferentemente una banda de acero recubierta de una capa de cinc, de aluminio, de estaño o de una aleación de al menos dos de estos metales.

35 Las nanopartículas en solución comprenden además unos óxidos, TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , Sb_2O_5 , Y_2O_3 , ZnO , SnO_2 , o unas mezclas de estos óxidos, estos son hidrófilos y/o hidrófobos, tienen un tamaño comprendido entre 1 y 100 nm y se encuentran en la solución en un contenido comprendido entre el 0,1 y el 10%, y preferentemente entre el 0,1 y el 1%.

40 La concentración en refinador está comprendida entre 1 y 20 g por litro (g/l) de solución, preferentemente entre 5 y 10 g/l.

45 Aún según la invención, el pH de la solución está adaptado para permitir el decapado de óxidos superficiales sobre el sustrato metálico durante su contacto con la solución, para conferir a las partículas una carga eléctrica máxima para evitar cualquier aglomerado en la solución y para hacer las partículas lo más reactivas posible sin desestabilizar la solución.

Según la invención, el pH de las soluciones a base de nanopartículas de SiO_2 es básico y está comprendido entre 9 y 13.

50 Ventajosamente, el pH de la solución está adaptado para que la solución sea estable en el tiempo.

Según una primera forma de realización preferida de la invención, el depósito se realiza mediante inmersión de duración controlada del sustrato en un taque de inmersión que contiene la solución.

55 Según una segunda forma de realización preferida de la invención, el depósito se realiza por proyección de la solución sobre el sustrato por medio de un pulverizador, es decir un dispositivo, asistido o no, con gas bajo presión, que proyecte unas gotitas de la solución.

60 Según una tercera forma de realización preferida de la invención, el depósito se realiza por depósito de la solución sobre el sustrato mediante un rodillo.

Ventajosamente, la solución que entre en contacto con la banda se mantiene a una temperatura inferior a 100°C y preferentemente inferior a 80°C .

65 Más ventajosamente, la temperatura del sustrato al principio del depósito es superior a 125°C e inferior a 250°C .

Cuando el sustrato posee ya un revestimiento metálico antes del tratamiento, la temperatura del sustrato al inicio del depósito es ventajosamente superior a 125°C e inferior de 30 a 100°C a la temperatura de fusión del metal de revestimiento.

5 Cuando el sustrato presenta un revestimiento metálico efectuado por inmersión, como por galvanización por inmersión, el depósito se efectúa ventajosamente justo después del depósito del revestimiento metálico, antes de que el sustrato se enfríe.

10 Preferentemente, en el caso de un sustrato sujeto a una oxidación demasiado elevada para que esta sea eliminada durante el depósito, se protege el sustrato de contactos excesivos con el aire gracias a un gas neutro como el nitrógeno (N₂) o el argón.

15 Más preferentemente, el depósito se limita en el tiempo haciendo variar la altura de inmersión en el caso de un depósito en una solución o la longitud rociada en el caso de una proyección de la solución por pulverizadores.

Todavía según la invención, la solución es una solución acuosa o comprende cualquier otro disolvente que pueda dispersar eficazmente dichas nanopartículas.

20 Se añaden ventajosamente a la solución de nanopartículas unos agentes para la mejora de la resistencia a la corrosión y/o la adherencia con el sustrato o la pintura, y/o para favorecer el deslizamiento durante la formación.

25 Se puede prever en el procedimiento de la invención que el sustrato revestido pueda ser aclarado después del postratamiento mediante agua o una solución a base de silanos orgánicos o de ácido carboxílico que contiene una función que puede formar una unión fuerte con el orgánico.

Preferentemente, el procedimiento de la invención comprende unas etapas:

- de medición y de regulación del pH de manera continua,
- para asegurar la renovación de la solución y la eliminación de los productos excedentes de la reacción,
- para asegurar la mezcla homogénea del baño, con el fin de evitar turbulencias en su superficie.

35 Según una forma de realización ventajosa, se controla la temperatura de la banda y del baño, el tiempo de estancia de la banda en el baño, la concentración en nanopartículas en el baño y el pH del baño. Asimismo, llegado el caso, se controla ventajosamente la temperatura de la banda, el tiempo de rociado, la concentración en nanopartículas en la solución proyectada, el caudal de proyección y el pH.

40 Un segundo objeto de la presente invención se refiere a un producto metalúrgico plano o largo, preferentemente una banda, cable, perfil o tubo, revestido de una capa protectora ultrafina de grosor inferior a 100 nm, mediante el método descrito anteriormente, comprendiendo dicha capa protectora al menos unas nanopartículas de óxido SO₂, caracterizado por que el grosor de dicho producto metalúrgico, eventualmente el de inicio antes de la realización de un perfilo o un tubo, está comprendido entre 0,15 y 5 mm.

Breve descripción de las figuras

45 La figura 1, ya mencionada, representa una imagen de microscopia electrónica por barrido de una superficie tratada según la invención, siendo una capa de SiO₂ depositada con una concentración del 2% en masa.

50 Las figuras 2.a y 2.b, ya mencionadas, representan esquemáticamente las zonas de precipitación potenciales durante la aplicación del procedimiento de la invención, respectivamente en baño (1) o por spray (b).

55 La figura 3 representa gráficamente la evolución, medida por XPS, del grosor de revestimiento de sílice sobre acero galvanizado utilizado según la presente invención, en función de la temperatura. El revestimiento se obtiene por inmersión en una solución al 2% en SiO₂, con y sin influencia de un refinador, en este caso el borato de sodio (5 g/l).

Descripción de una forma de realización preferida de la invención

60 La innovación aportada en el ámbito de la presente invención se basa en el principio de obtención de capas ultrafinas de nanopartículas de óxidos de silicio, estando el grosor de dichas capas limitado por la incorporación en el baño de aditivos químicos antagonistas a la reacción de depósito, que son denominados por lo tanto "refinadores" por el solicitante.

65 El fenómeno de precipitación durante el depósito y la estabilidad del baño proceden de los mismos principios químicos. En efecto, la precipitación por inmersión es una competición entre dos mecanismos opuestos. Está, por un lado, la fuerza que permite la estabilidad de la solución y por lo tanto la ruptura de las uniones entre nanopartículas y, por otro lado, la que permite la precipitación.

Para controlar estos fenómenos tanto como sea posible, se introducen en la solución unos compuestos que comprenden ciertos elementos químicos muy particulares.

5 El papel de estos compuestos es catalizar la disolución de la capa ultrafina y por lo tanto luchar contra la precipitación masiva y caótica, es decir eliminar la red de nervaduras en la superficie del óxido por ejemplo. Estos compuestos son denominados por el solicitante "refinadores" ya que permiten disminuir el peso de la capa del depósito. Son de alguna forma, desde un punto de vista químico, unos "venenos" para la reacción de depósito.

10 El descubrimiento de estos compuestos antagonistas para la reacción permite considerar unas calidades de depósito equivalentes o mejores que las obtenidas por unos tratamientos convencionales en frío.

Pueden permitir, en un intervalo de temperatura de banda muy amplio, obtener un grosor de depósito de nanopartículas homogéneo (véase la figura 3) y por lo tanto un control productivo del peso de capa del depósito. Es
15 asimismo interesante observar que la adición de estas especies químicas permite un depósito a una temperaturas más bajas, eventualmente que descienden hasta 120°C.

Pueden también permitir, según su concentración en el baño, obtener unas capas de grosor ultrafino para cualquier
20 concentración en nanopartículas.

Este tipo de compuesto debe ser soluble en el disolvente, en los intervalos de pH de las soluciones coloidales considerados y no provocar una desestabilización de la suspensión. Además, gracias a su capacidad para romper las uniones entre nanopartículas, pueden aumentar el campo de estabilidad de las soluciones coloidales, bien de temperatura, bien de pH o de ambos.
25

Para ser productivo, se necesita que la eficacia de estos compuestos aumente con la temperatura.

Según la presente invención, son unas especies minerales u orgánicas que están asociadas a uno o varios tipos de nanopartículas.
30

Según la presente invención, para el depósito de nanopartículas de sílice, las especies más eficaces son el catecol, los boratos, los carbonatos e hidrogenocarbonatos de sodio y de potasio, el hidróxido de amonio y las aminas solubles en agua.

35 Una vez realizado el depósito, el excedente de nanopartículas no aglomeradas bajo el efecto de los refinadores y los refinadores residuales en sí pueden ser rápidamente eliminados por un aclarado.

Es asimismo interesante subrayar que para continuar en una lógica de respeto del medioambiente, los compuestos utilizados no son cancerígenos.
40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para revestir de manera continua un sustrato en movimiento, tal como una banda metálica de acero, siendo el revestimiento formado una película ultrafina de grosor comprendido entre 10 y 100 nm, depositada sobre el sustrato:
- a partir de una solución que contiene unas nanopartículas de óxidos de silicio o sílice, SiO₂, y al menos un aditivo químico denominado refinador,
 - 10 - en condiciones de pH básico controlado comprendido entre 9 y 13,
 - estando dicho sustrato a una temperatura superior a 120°C,
 - 15 - siendo la duración total del depósito inferior a 5 segundos, y preferentemente inferior a 1 segundo,
- caracterizado por que el refinador está seleccionado de entre el grupo de compuestos constituido por el catecol y sus derivados, los boratos, los carbonatos e hidrogenocarbonatos de sodio y de potasio, el hidróxido de amonio y las aminas solubles en agua.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el sustrato que se debe revestir es bien un metal sin revestimiento, preferentemente el acero, el acero inoxidable (o inox), el aluminio, el cinc o el cobre, o bien un primer metal revestido de un segundo metal, preferentemente una banda de acero recubierta de una capa de cinc, de aluminio, de estaño o de una aleación de al menos dos de estos metales.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución contiene además unas nanopartículas que comprenden unos óxidos seleccionados de entre TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂, Sb₂O₅, Y₂O₃, ZnO, SnO₂, o unas mezclas de estos óxidos, que son hidrófilos y/o hidrófobos, presentan un tamaño comprendido entre 1 y 100 nm y se encuentran en la solución en un contenido comprendido entre 0,1 y 10%, y preferentemente entre 0,1 y 1%.
- 30 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la concentración en refinador está comprendida entre 1 y 20 g por litro (g/l) de solución, preferentemente entre 5 y 10 g/l.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el pH de la solución se adapta para permitir el decapado de óxidos superficiales sobre el sustrato metálico durante su contacto con la solución, para conferir a las partículas una carga eléctrica máxima para evitar cualquier aglomerado en la solución y para hacer las partículas lo más reactivas posible sin desestabilizar la solución.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el pH de la solución está adaptado para que la solución sea estable en el tiempo.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el depósito se realiza por inmersión de duración controlada del sustrato en un tanque de inmersión que contiene la solución.
- 45 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el depósito se realiza por proyección de la solución sobre el sustrato mediante un pulverizador, es decir un dispositivo, asistido o no, con gas bajo presión, que proyecta unas gotitas de la solución.
- 50 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el depósito se realiza por depósito de la solución sobre el sustrato mediante un rodillo.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución que entra en contacto con la banda se mantiene a una temperatura inferior a 100°C, y preferentemente inferior a 80°C.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la temperatura del sustrato al inicio del depósito es superior a 125°C e inferior a 250°C.
- 60 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, cuando el sustrato presenta ya un revestimiento metálico antes del tratamiento, la temperatura del sustrato al inicio del depósito es superior a 125°C e inferior de 30 a 100°C a la temperatura de fusión del metal de revestimiento.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que, cuando el sustrato presenta un revestimiento metálico efectuado por inmersión, como por galvanización por inmersión, el depósito se efectúa justo después del depósito del revestimiento metálico, antes de que el sustrato se enfríe.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que, en el caso de un sustrato sujeto a una oxidación demasiado elevada para que ésta sea eliminada durante el depósito, se protege el sustrato de contactos excesivos con el aire gracias a un gas neutro, tal como el nitrógeno o el argón.
- 5 15. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, caracterizado por que el depósito está limitado en el tiempo, haciendo variar la altura de inmersión en el caso de un depósito en una solución o la longitud rociada en el caso de una proyección de la solución por unos pulverizadores.
- 10 16. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución es una solución acuosa o comprende cualquier otro disolvente que pueda dispersar eficazmente dichas nanopartículas.
- 15 17. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se añaden a la solución de nanopartículas unos agentes para la mejora de la resistencia a la corrosión y/o la adherencia con el sustrato o la pintura, y/o para favorecer el deslizamiento durante la formación.
- 20 18. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el sustrato revestido puede ser aclarado después del postratamiento mediante agua o una solución a base de silanos orgánicos o de ácido carboxílico que contiene una función susceptible de formar una unión fuerte con el orgánico.
- 25 19. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende unas etapas:
- de medición y de regulación del pH de manera continua,
 - para asegurar la renovación de la solución y la eliminación de los productos excedentes de la reacción,
 - para asegurar la mezcla homogénea del baño, con el fin de evitar turbulencias en su superficie.
- 30 20. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que se controla la temperatura de la banda y del baño, el tiempo de estancia de la banda en el baño, la concentración en nanopartículas en el baño y el pH del baño.
- 35 21. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que se controla la temperatura de la banda, el tiempo de rociado, la concentración en nanopartículas en la solución proyectada, el caudal de proyección y el pH.
22. Producto metalúrgico plano o largo, preferentemente banda, cable, perfil o tubo, revestido de una capa protectora ultrafina de grosor inferior a 100 nm, mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, comprendiendo dicha capa protectora al menos unas nanopartículas de óxido SiO₂, caracterizado por que el grosor de dicho producto metalúrgico, eventualmente el grosor de inicio antes de la realización de un perfil o un tubo, está comprendido entre 0,15 y 5 mm.

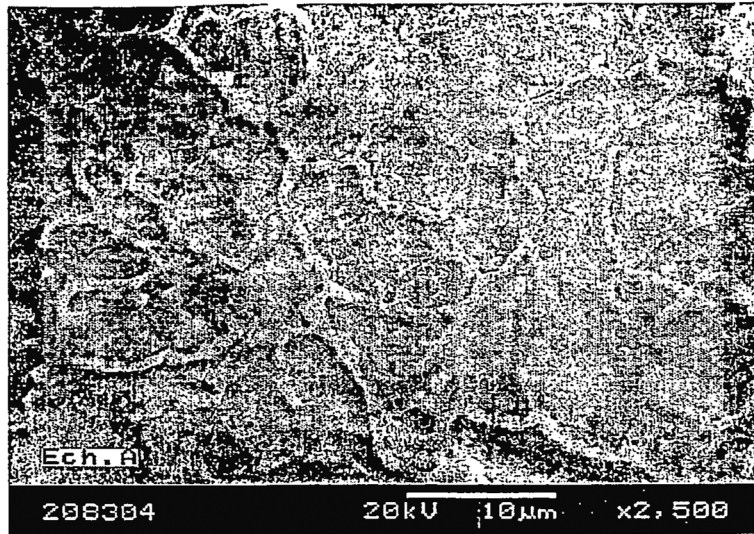


FIG. 1

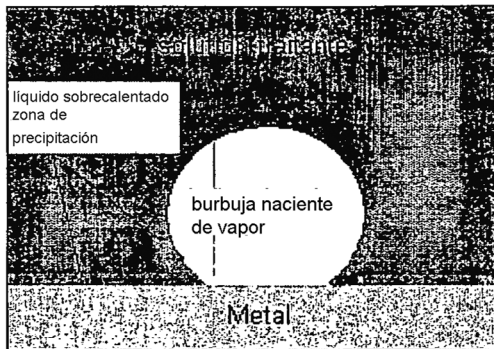


FIG. 2.a

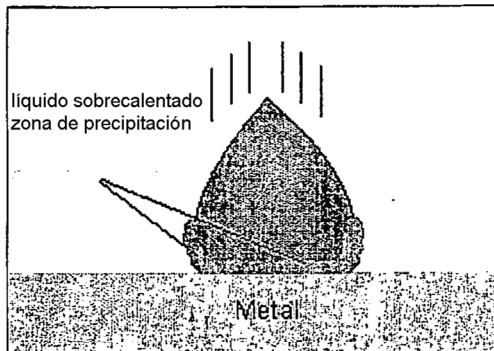


FIG. 2.b

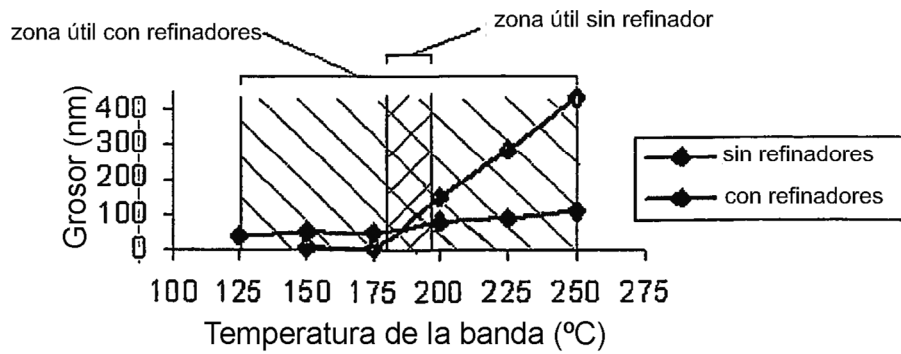


FIG. 3