

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 279**

51 Int. Cl.:

C23C 22/10 (2006.01)

C23C 22/14 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

C23C 22/74 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2014 PCT/US2014/021106**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014 WO14138361**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2014 E 14760796 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2964805**

54 Título: **Recubrimiento de conversión a alta temperatura sobre sustratos de acero y de hierro**

30 Prioridad:

06.03.2013 US 201361773393 P

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

14.11.2019

73 Titular/es:

**QUAKER CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
901 E Hector Street
Conshohocken, PA 19428, US**

72 Inventor/es:

MURPHY, JAMES, E.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 731 279 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

Recubrimiento de conversión a alta temperatura sobre sustratos de acero y de hierro

5 **Antecedentes de la invención**

Un coste significativo del trabajo en caliente del hierro y del acero es la pérdida de rendimiento debido a la oxidación continua de las superficies durante los procesos de conformación o laminación. En muchas etapas de estas operaciones, el óxido de hierro (también denominado cascarilla) se inactiva intencionadamente bien por medios mecánicos o con agua a alta presión para evitar los defectos de "cascarilla de laminación" o "cascarilla imprimada". La pérdida de rendimiento del producto terminado se produce no solo en la retirada de la cascarilla, sino en condiciones de almacenamiento. En muchos casos, las placas, los serpentines, los elementos tubulares, los productos planos y las piezas conformadas se almacenan en entornos no protegidos. Los óxidos de hierro a baja temperatura (herrumbre) se forman cuando estos productos quedan al aire libre, dando como resultado una pérdida de rendimiento adicional.

Un método por el que se reduce la formación de cascarilla y de herrumbre sobre un sustrato, tal como un sustrato ferrífero, es formar un recubrimiento de conversión, tal como un recubrimiento de fosfato de hierro, sobre la superficie del sustrato. Los recubrimientos de conversión a baja temperatura se suelen formar a 60 °C haciendo reaccionar una solución al 5 % de una composición de recubrimiento de conversión para formar 269 mg/m² (25 mg/pie²) (después de 30 segundos en un baño) de fosfato de hierro que protege el sustrato del óxido de hierro y proporciona una superficie de lubricación para operaciones aguas abajo y/o ayuda a que la pintura se adhiera a la superficie. Tales recubrimientos a baja temperatura, por lo general, deben formarse usando un tanque de inmersión o un sistema de pulverización que implica un ciclo largo de pulverización de las zonas para acumular una cantidad eficaz del recubrimiento.

El documento US3458364 sugiere un tartrato de sodio y potasio que puede ser particularmente útil. Se divulga un ejemplo que usa fosfato de sodio, la temperatura usada es de hasta 149 °C (300 °F).

Existe la necesidad de métodos y composiciones para formar de forma eficaz recubrimientos de conversión sobre superficies ferríferas a altas temperaturas y con altas tasas de conversión sin necesidad de inmersión.

30 **Sumario de la invención**

Por consiguiente, la presente invención proporciona un método de acuerdo con la reivindicación 1 para formar recubrimientos de conversión sobre sustratos ferríferos a altas temperaturas.

En realizaciones adicionales, la superficie del sustrato ferrífero está a una temperatura de al menos 593 °C (1100 °F). En otras realizaciones adicionales, la superficie del sustrato ferrífero está a una temperatura que varía de aproximadamente 204 °C (400 °F) a aproximadamente 816 °C (1500 °F). En más realizaciones adicionales, la superficie del sustrato ferrífero está a una temperatura que varía de aproximadamente 316 °C (600 °F) a aproximadamente 649 °C (1200 °F).

En realizaciones adicionales y de acuerdo con cualquiera de las anteriores, la composición líquida usada para formar el recubrimiento de conversión comprende aproximadamente el 4,0 - 95,0 % de ácido fosfórico.

45 En otras realizaciones adicionales y de acuerdo con cualquiera de las anteriores, la composición líquida comprende, además, aproximadamente el 0,2 - 10,0 % de éster de fosfato de sodio.

En más realizaciones adicionales y de acuerdo con cualquiera de las anteriores, la composición líquida comprende, además, aproximadamente el 0,2 - 10,0 % de éster de fosfato de potasio.

50 En otras realizaciones adicionales y de acuerdo con cualquiera de las anteriores, la composición líquida comprende, además, uno o más de las siguientes en cualquier combinación: (i) agua 5,0 - 96,0 %; (ii) hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio 0,0 - 1,0 %; (iii) clorato de sodio o fluoruro de sodio 0,01 - 5,0 %; (iv) sulfonato de sodio, sulfonato de potasio o sulfonato de amonio 0,01 - 5,0 %; (v) poliglicol éter de amina o dodecilsulfato de amonio, sodio o potasio 0,0 - 1,0 %; (vi) poliglicol éter o pentaetilenglicol monododecil éter 0,0 - 1,0 %.

En más realizaciones adicionales y de acuerdo con cualquiera de las anteriores, la composición líquida comprende, además, un acelerador, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico o alguna combinación de los mismos.

60 En otras realizaciones adicionales y de acuerdo con cualquiera de las anteriores, la composición líquida comprende, además, cationes de manganeso divalentes disueltos.

65 En un aspecto adicional y de acuerdo con cualquiera de los anteriores, el contacto entre la composición líquida y la superficie del sustrato ferrífero se realiza mediante una aplicación por pulverización de la composición líquida a la superficie de dicho sustrato ferrífero.

En una realización adicional y de acuerdo con cualquiera de las anteriores, el recubrimiento de conversión se forma a un peso de recubrimiento que varía entre aproximadamente 538 y aproximadamente 1.076 mg/m² (50 y 100 mg/pie²), en la que, para la presente solicitud, 1 pie equivale a 30,5 cm.

- 5 En un aspecto adicional, la presente invención divulga un método para formar un recubrimiento de conversión sobre un sustrato ferrífero poniendo en contacto una superficie de dicho sustrato ferrífero con una composición líquida que comprende fósforo, en el que la composición líquida se aplica a una temperatura de al menos 204 °C (400 °F) o al menos 593 °C (1100 °F).
- 10 En un aspecto adicional más, la presente invención divulga un método para formar un recubrimiento de conversión sobre un sustrato poniendo en contacto una superficie del sustrato con una composición líquida que comprende fósforo, en el que la superficie del sustrato está a una temperatura de al menos 204 °C (400 °F).

Breve descripción de varias vistas de los dibujos

- 15 El sumario anterior, así como la siguiente descripción detallada de determinadas realizaciones de la invención, se entenderán mejor cuando se lean junto con las siguientes realizaciones ilustrativas y los dibujos adjuntos.

20 La Fig. 1 es una fotografía de muestras de paneles de acero sumergidas en soluciones de recubrimiento de conversión.

La Fig. 2 muestra los resultados de EDS de las muestras de paneles de acero sumergidas.

25 La Fig. 3 muestra imágenes de SEM de muestras de paneles de acero sumergidas en una solución de recubrimiento de conversión al 100 %.

La Fig. 4 muestra imágenes de SEM de muestras de paneles de acero sumergidas en una solución de recubrimiento de conversión al 25 %.

30 La Fig. 5 muestra imágenes de SEM de muestras de paneles de acero sumergidas en una solución de recubrimiento de conversión al 5 %.

Descripción detallada de la invención

35 Cabe destacar que, tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno/una" y "el" o "la" incluyen referencias en plural, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a "una polimerasa" se refiere a un agente o mezclas de tales agentes y la referencia a "el método" incluye la referencia a etapas y métodos equivalentes conocidos por los expertos en la materia, y así sucesivamente.

40 A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que el que entiende comúnmente una persona normalmente experta en la técnica a la que pertenece la presente invención.

45 Cuando se proporciona un intervalo de valores, se entiende que cada valor intermedio, a la décima parte de la unidad del límite inferior, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario, entre el límite superior e inferior de ese intervalo y cualquier otro valor indicado o intermedio en ese intervalo indicado queda englobado dentro de la invención. También queda englobado dentro de la invención que los límites superior e inferior de estos intervalos más pequeños pueden incluirse, de forma independiente, en los intervalos más pequeños, sujetos a cualquier límite específicamente excluido en el intervalo indicado. Cuando el intervalo indicado incluye uno o ambos de los límites, los intervalos que excluyen cualquiera o ambos de aquellos límites incluidos están también incluidos en la invención.

50 En la siguiente descripción, se exponen numerosos detalles específicos para proporcionar una comprensión más completa de la presente invención. Sin embargo, será evidente para el experto en la materia que puede llevar a la práctica la presente invención sin uno o más de estos detalles específicos. En otros ejemplos, las características y los procedimientos bien conocidos de los expertos en la materia no se han descrito con el fin de evitar complicar la invención.

60 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "que comprende/n" pretende significar que las composiciones y los métodos incluyen los elementos mencionados, pero no excluyen otros. La expresión "que consiste/n esencialmente en", cuando se usa para definir composiciones y métodos, significará que se excluyen otros elementos de cualquier importancia esencial para la composición o el método. La expresión "que consiste/n en" debe significar que se excluyen más de los elementos traza del resto de ingredientes de las composiciones reivindicadas y las etapas de proceso importantes. Las realizaciones definidas por cada una de estas expresiones de transición están dentro del ámbito de la presente invención. Por consiguiente, se pretende que los métodos y las composiciones puedan incluir etapas y componentes adicionales (que comprendan) o, como alternativa, que incluyan etapas y composiciones sin

65

importancia (que consistan esencialmente en) o, como alternativa, que pretendan solamente las etapas de método o las composiciones indicadas (que consistan en).

5 Todas las designaciones numéricas, por ejemplo, pH, temperatura, tiempo, concentración y peso molecular, incluyendo los intervalos, son aproximaciones que varían (+) o (-) en incrementos de 0,1. Debe entenderse, aunque no siempre se indique explícitamente, que todas las designaciones numéricas están precedidas por el término "aproximadamente". El término "aproximadamente" también incluye el valor exacto "X", además de incrementos poco importantes de "X", tales como "X + 0,1" o "X - 0,1". También debe entenderse, aunque no siempre se indique explícitamente, que los reactivos descritos en el presente documento son meramente ilustrativos y que los equivalentes de los mismos se conocen en la técnica.

I. Visión de conjunto de la invención

15 La presente invención se refiere a un método de acuerdo con la reivindicación 1 para formar recubrimientos de conversión sobre la superficie de un sustrato mediante la puesta en contacto de una composición líquida con la superficie del sustrato a una temperatura alta (*es decir*, 400 °F o superior). En la siguiente descripción, 400 °F equivale a 204 °C.

20 La presente invención proporciona métodos para formar recubrimientos de conversión sobre un sustrato ferrífero o de acero a una temperatura alta. De acuerdo con la presente solicitud, el recubrimiento de conversión se forma poniendo en contacto la superficie del sustrato con una composición líquida que contiene fósforo, de modo que se forma un recubrimiento de fosfato sobre la superficie del sustrato. En realizaciones específicas, la puesta en contacto forma el recubrimiento de fosfato instantáneamente debido a la alta temperatura a la que se aplica la composición líquida a la superficie del sustrato.

25 El sustrato (o al menos la superficie del sustrato) está a una alta temperatura y/o la composición líquida está a una alta temperatura. En realizaciones adicionales, tanto la superficie del sustrato como la composición líquida están a una alta temperatura. En otras realizaciones adicionales, el sustrato y la composición líquida están a las mismas temperaturas, sustancialmente las mismas temperaturas, o diferentes temperaturas altas, pero en las que estas altas temperaturas son una temperatura de 204 °C (400 °F) o superior.

Tal como se analizará más detalladamente en el presente documento, la composición líquida puede contener, además, tensioactivos, aceleradores y otros componentes útiles para formar un recubrimiento de conversión.

35 II. Métodos para formar recubrimientos de conversión

40 En un aspecto, la presente invención se refiere a métodos para formar un recubrimiento de conversión sobre un sustrato a temperaturas de 204 °C (400 °F) o superiores. Aunque los métodos de recubrimientos de conversión a baja temperatura (*es decir*, la aplicación de una composición de recubrimiento de conversión a temperaturas de aproximadamente 60-100 °C (140-212 °F)) se usan frecuentemente para recubrir superficies con un recubrimiento de conversión, tales métodos de recubrimientos de conversión a baja temperatura requieren, en general, al menos 30 segundos en un baño de inmersión para acumular un recubrimiento eficazmente protector.

45 Por el contrario, los métodos de la presente invención forman recubrimientos de conversión a temperaturas altas, dando como resultado la formación instantánea del recubrimiento de conversión sobre la superficie del sustrato tras el contacto con la composición de conversión. Por las expresiones "formación instantánea" o formación del recubrimiento "instantáneamente", tal como se usan en el presente documento, se entiende que un recubrimiento de conversión se forma en milisegundos tras el contacto el sustrato con la composición de recubrimiento. En realizaciones ilustrativas, el recubrimiento de conversión se forma en menos de 20 milisegundos, después de la puesta en contacto del sustrato con la composición de recubrimiento. En realizaciones ilustrativas adicionales, el recubrimiento de conversión se forma en menos de 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0,5 milisegundos, después de la puesta en contacto del sustrato con la composición de recubrimiento. En otras realizaciones adicionales, el recubrimiento de conversión se forma en un plazo de 0,1 - 500, 0,5 - 450, 1 - 400, 5 - 350, 10 - 300, 20 - 250, 30 - 200, 40 - 150, 50 - 100, 25-90, 30-80, 35-70, 40-60, 45-50 milisegundos, después de la puesta en contacto del sustrato con la composición de recubrimiento. El sustrato puede permanecer en contacto con el recubrimiento de conversión durante cualquier período de tiempo, pero, de forma típica, es de 0,1- 500 milisegundos o aproximadamente 0,5, 2,0, 3,0, 5,0, 10,0, 20 segundos, 30 segundos, 60 segundos o entre 10 y 60 segundos o menos de 40 segundos o menos de 60 segundos. En algunas realizaciones, el tiempo de contacto es mayor de 1, 5, 10, o 20 segundos.

60 La tasa de reacción del recubrimiento de conversión se duplica, de forma típica, por cada aumento de 10 °C, por lo que, a las temperaturas de funcionamiento empleadas en los métodos de la presente invención, la reacción del recubrimiento será instantánea, tal como se ha analizado anteriormente. En la siguiente descripción, la conversión a grados centígrados se realiza usando la ecuación $[^{\circ}\text{C}] = ([^{\circ}\text{F}] - 32) \times 5/9$. En algunos aspectos, la alta temperatura a la que se produce la reacción del recubrimiento es al menos de 260 °C (500 °F), 316 °C (600 °F), 371 °C (700 °F), 426 °C (800 °F), 482 °C (900 °F), 537 °C (1000 °F), 593 °C (1100 °F), 649 °C (1200 °F), 704 °C (1300 °F), 760 °C (1400 °F), 816 °C (1500 °F), 871 °C (1600 °F), 926 °C (1700 °F), 982 °C (1800 °F), 1037 °C (1900 °F), 1093 °C (2000 °F). En

realizaciones adicionales, los métodos de la presente invención incluyen formar recubrimientos de conversión a temperaturas en el intervalo de 204 °C (400 °F)-1371 °C (2500 °F), 232 (450)-1315 °C (2400 °F), 260 °C (500 °F)-1260 °C (2300 °F), 343 °C (650 °F)-1204 °C (2200 °F), 371 °C (700 °F)-1148 °C (2100 °F), 398 °C (750 °F)-1093 °C (2000 °F), 426 °C (800 °F)-1037 °C (1900 °F), 454 °C (850 °F)-982 °C (1800 °F), 482 °C (900 °F)-926 °C (1700 °F),
 5 510 °C (950 °F)-871 °C (1600 °F), 537 °C (1000 °F)-816 °C (1500 °F), 565 °C (1050 °F)-760 °C (1400 °F), 593 °C (1100 °F)-704 °C (1300 °F), 621 °C (1150 °F)-649 °C (1200 °F), 316 °C (600 °F)-704 °C (1300 °F), 321 °C (610 °F)-676 °C (1250 °F), 326 °C (620 °F)-649 °C (1200 °F), 332 °C (630 °F)-621 °C (1150 °F), 337 °C (640 °F)-593 °C (1100 °F), 343 °C (650 °F)-565 °C (1050 °F), 348 °C (660 °F)-537 °C (1000 °F), 354 °C (670 °F)-510 °C (950 °F),
 10 360 °C (680 °F)-482 °C (900 °F), 371 °C (700 °F)-454 °C (850 °F), 343 °C (650 °F)-426 °C (800 °F). En otras realizaciones adicionales, los métodos de la presente invención incluyen formar los recubrimientos de conversión a aproximadamente 218 °C (425 °F), 232 °C (450 °F), 246 °C (475 °F), 260 °C (500 °F), 273 °C (525 °F), 287 °C (550 °F), 301 °C (575 °F), 316 °C (600 °F), 329 °C (625 °F), 343 °C (650 °F), 357 °C (675 °F), 371 °C (700 °F), 385 °C (725 °F), 398 °C (750 °F), 412 °C (775 °F), 426 °C (800 °F), 440 °C (825 °F), 454 °C (850 °F), 468 °C (875 °F), 482 °C (900 °F), 496 °C (925 °F), 510 °C (950 °F), 523 °C (975 °F), 537 °C (1000 °F), 551 °C (1025 °F), 565 °C (1050 °F),
 15 579 °C (1075 °F), 593 °C (1100 °F), 607 °C (1125 °F), 621 °C (1150 °F), 635 °C (1175 °F), 649 °C (1200 °F), 662 °C (1225 °F), 676 °C (1250 °F), 690 °C (1275 °F), 704 °C (1300 °F), 718 °C (1325 °F), 732 °C (1350 °F), 746 °C (1375 °F), 760 °C (1400 °F), 773 °C (1425 °F), 787 °C (1450 °F), 801 °C (1475 °F), 816 °C (1500 °F).

En aspectos adicionales y de acuerdo con cualquiera de los anteriores, los métodos de la presente invención incluyen formar los recubrimientos de conversión en los que es el sustrato (o la superficie o una parte del sustrato o su superficie) el que se encuentra a cualquiera de las altas temperaturas analizadas en el presente documento para la reacción del recubrimiento de conversión. En algunos aspectos y de acuerdo con cualquiera de los anteriores, es la composición aplicada al sustrato o la superficie del sustrato la que está a las altas temperaturas analizadas en el presente documento para la reacción del recubrimiento de conversión. En otros aspectos adicionales y de acuerdo con cualquiera de los anteriores, tanto el sustrato como la composición aplicada al sustrato están a las altas temperaturas analizadas en el presente documento para la reacción del recubrimiento de conversión. Tal como se apreciará, el sustrato y/o la composición aplicada al sustrato para formar el recubrimiento de conversión pueden estar, ambos, a la misma temperatura o a diferentes temperaturas.

En un aspecto adicional y de acuerdo con cualquiera de los anteriores, el sustrato usado en los métodos de la presente solicitud puede ser de cualquier material adecuado para su recubrimiento con un recubrimiento de conversión. Tales sustratos incluyen, sin limitación, sustratos de hierro, cinc, cadmio y aluminio (y aleaciones de los mismos). Los sustratos de uso en la presente invención son sustratos feríferos (que contienen, producen o proporcionan hierro). En realizaciones adicionales, los sustratos usados en los métodos de la presente solicitud comprenden hierro o una aleación de hierro, tal como acero.

Tal como se apreciará, los sustratos de la invención pueden ser de cualquier forma o tamaño adecuados para su puesta en contacto con una composición de recubrimiento de la invención. En realizaciones ilustrativas no limitativas, los sustratos de la invención son láminas planas, placas, tubos, formas esféricas (incluyendo, sin limitación, los rodamientos) o sustratos de forma irregular que comprenden múltiples componentes. Cualquiera que sea su forma, todo o parte de los sustratos de uso en la presente invención son adecuados para su recubrimiento de acuerdo con cualquiera de los métodos analizados en el presente documento.

En un aspecto adicional más y de acuerdo con cualquiera de los anteriores, el recubrimiento de conversión formado mediante los métodos de la solicitud incluye cualquier recubrimiento que proporcione resistencia a la corrosión y a la herrumbre. En realizaciones ilustrativas, tales recubrimientos de conversión incluyen, sin limitación, recubrimientos de conversión de cromato, recubrimientos de conversión de fosfato, pavonado, recubrimientos de óxido negro, permanganato, basados en estannato, basados en cerio, lantano, vanadio, recubrimientos de conversión de praseodimio, tratamientos basados en ácido tánico, recubrimientos basados en orgánico (silano) y recubrimientos de anodización. Aunque, por motivos de claridad, el análisis del presente documento se refiere a los recubrimientos de fosfato, se apreciará que los métodos analizados en el presente documento se pueden aplicar para formar una amplia diversidad de recubrimientos de conversión conocidos en la técnica.

En realizaciones específicas y de acuerdo con cualquiera de las anteriores, la presente invención se refiere a la formación de recubrimientos de conversión de fosfato sobre un sustrato ferífero a alta temperatura. En otras realizaciones adicionales, la presente invención se refiere a la formación de un recubrimiento de fosfato de hierro sobre un sustrato ferífero a una temperatura de acuerdo con cualquiera de las descripciones anteriores. En más realizaciones adicionales, la presente invención se refiere a la formación de un recubrimiento de fosfato de hierro sobre un sustrato ferífero a una temperatura de al menos 204 °C (400 °F)-1371 °C (2500 °F), 232 (450)-1315 °C (2400 °F), 260 °C (500 °F)-1260 °C (2300 °F), 343 °C (650 °F)-1204 °C (2200 °F), 371 °C (700 °F)-1148 °C (2100 °F), 398 °C (750 °F)-1093 °C (2000 °F), 426 °C (800 °F)-1037 °C (1900 °F), 454 °C (850 °F)-982 °C (1800 °F), 482 °C (900 °F)-926 °C (1700 °F), 510 °C (950 °F)-871 °C (1600 °F), 537 °C (1000 °F)-816 °C (1500 °F), 565 °C (1050 °F)-760 °C (1400 °F), 593 °C (1100 °F)-704 °C (1300 °F), y 621 °C (1150 °F)-649 °C (1200 °F). En otras realizaciones adicionales, los métodos de la presente invención incluyen métodos de formación a al menos 204 °C (400 °F), 260 °C (500 °F), 316 °C (600 °F), 371 °C (700 °F), 426 °C (800 °F), 482 °C (900 °F), 537 °C (1000 °F), 593 °C (1100 °F), 649 °C (1200 °F), 704 °C (1300 °F), 760 °C (1400 °F), 816 °C (1500 °F), 871 °C (1600 °F), 926 °C (1700 °F), 982 °C

(1800 °F), 1037 °C (1900 °F), 1093 °C (2000 °F). En realizaciones adicionales, los métodos de la presente invención incluyen formar un recubrimiento de fosfato de hierro sobre un sustrato ferrífero a una temperatura en el intervalo de 204 °C (400 °F)-1371 °C (2500 °F), 232 (450)-1315 °C (2400 °F), 260 °C (500 °F)-1260 °C (2300 °F), 343 °C (650 °F)-1204 °C (2200 °F), 371 °C (700 °F)-1148 °C (2100 °F), 398 °C (750 °F)-1093 °C (2000 °F), 426 °C (800 °F)-1037 °C (1900 °F), 454 °C (850 °F)-982 °C (1800 °F), 482 °C (900 °F)-926 °C (1700 °F), 510 °C (950 °F)-871 °C (1600 °F), 537 °C (1000 °F)-816 °C (1500 °F), 565 °C (1050 °F)-760 °C (1400 °F), 593 °C (1100 °F)-704 °C (1300 °F), 621 °C (1150 °F)-649 °C (1200 °F), 316 °C (600 °F)-704 °C (1300 °F), 321 °C (610 °F)-676 °C (1250 °F), 326 °C (620 °F)-649 °C (1200 °F), 332 °C (630 °F)-621 °C (1150 °F), 337 °C (640 °F)-593 °C (1100 °F), 343 °C (650 °F)-565 °C (1050 °F), 348 °C (660 °F)-537 °C (1000 °F), 354 °C (670 °F)-510 °C (950 °F), 360 °C (680 °F)-482 °C (900 °F), 371 °C (700 °F)-454 °C (850 °F), 343 °C (650 °F)-426 °C (800 °F). En otras realizaciones adicionales, los métodos de la presente invención incluyen métodos para formar un recubrimiento de fosfato de hierro sobre un sustrato ferrífero a una temperatura de aproximadamente 176 °C (350 °F), 190 °C (375 °F), 204 °C (400 °F), 218 °C (425 °F), 232 °C (450 °F), 246 °C (475 °F), 260 °C (500 °F), 273 °C (525 °F), 287 °C (550 °F), 301 °C (575 °F), 316 °C (600 °F), 329 °C (625 °F), 343 °C (650 °F), 357 °C (675 °F), 371 °C (700 °F), 385 °C (725 °F), 398 °C (750 °F), 412 °C (775 °F), 426 °C (800 °F), 440 °C (825 °F), 454 °C (850 °F), 468 °C (875 °F), 482 °C (900 °F), 496 °C (925 °F), 510 °C (950 °F), 523 °C (975 °F), 537 °C (1000 °F), 551 °C (1025 °F), 565 °C (1050 °F), 579 °C (1075 °F), 593 °C (1100 °F), 607 °C (1125 °F), 621 °C (1150 °F), 635 °C (1175 °F), 649 °C (1200 °F), 662 °C (1225 °F), 676 °C (1250 °F), 690 °C (1275 °F), 704 °C (1300 °F), 718 °C (1325 °F), 732 °C (1350 °F), 746 °C (1375 °F), 760 °C (1400 °F), 773 °C (1425 °F), 787 °C (1450 °F), 801 °C (1475 °F), 816 °C (1500 °F) o mayor. Tal como se ha analizado anteriormente, a tales temperaturas, el recubrimiento de fosfato de hierro se forma instantáneamente. En realizaciones ilustrativas, el recubrimiento de fosfato de hierro se forma en menos de 20 milisegundos, después de la puesta en contacto del sustrato con la composición de recubrimiento. En realizaciones ilustrativas adicionales, el recubrimiento de conversión se forma en menos de 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 0,1, 0,5 milisegundos, después de la puesta en contacto del sustrato con la composición de recubrimiento. En otras realizaciones adicionales, el recubrimiento de conversión se forma en un plazo de 0,1 - 500, 0,5 - 450, 1 - 400, 5 - 350, 10 - 300, 20 - 250, 30 - 200, 40 - 150, 50 - 100 milisegundos, después de la puesta en contacto del sustrato con la composición de recubrimiento. Las composiciones de recubrimiento de uso en la formación de los recubrimientos de fosfato de hierro incluyen cualquier composición de recubrimiento conocida en la técnica y analizada con más detalle en el presente documento.

En aspectos adicionales y de acuerdo con cualquiera de los anteriores, se forma un recubrimiento de conversión sobre un sustrato a una temperatura alta poniendo en contacto el sustrato con una composición líquida. La composición líquida puede comprender numerosos componentes, tal como se conoce en la técnica y se analiza con más detalle en el presente documento. En la presente invención, la composición líquida aplicada al sustrato a temperatura alta comprende al menos el 0,2 % de éster de fosfato de sodio y/o al menos el 0,2 % de éster de fosfato de potasio.

En otros aspectos adicionales y de acuerdo con cualquiera de los anteriores, el tipo de recubrimiento de conversión formado a una temperatura alta, tal como se analiza en el presente documento, y el peso del recubrimiento dependerán de las concentraciones y del contenido de la composición de recubrimiento de conversión y la superficie disponible del sustrato disponible para la reacción. En realizaciones ilustrativas, el recubrimiento de conversión es un recubrimiento de fosfato de hierro formado sobre un sustrato ferrífero a temperaturas altas con un peso que varía entre aproximadamente 538 (50)-1.076 (100), 592 (55)-1.022 (95), 645 (60)-968 (90), 699 (65)-914 (85), 753 (70)-861 (80) mg/m² (mg/pie²). En realizaciones adicionales, el recubrimiento, que en determinadas realizaciones puede ser un recubrimiento de fosfato de hierro, tiene un peso que varía entre aproximadamente 322 (30)-3.229 (300), 376 (35)-2.690 (250), 430 (40)-2.152 (200), 484 (45)-1.614 (150), 538 (50)-1.506 (140), 592 (55)-1.399 (130), 645 (60)-1.291 (120), 699 (65)-1.184 (110), 753 (70)-1.076 (100), 807 (75)-968 (90) mg/m² (mg/pie²).

En aspectos adicionales y de acuerdo con cualquiera de los anteriores, la presente invención proporciona métodos de aplicar una composición líquida a un sustrato para formar un recubrimiento de conversión sobre una o más superficies de ese sustrato a una alta temperatura. En algunas realizaciones, la composición se aplica en una aplicación en baño por inmersión del sustrato en la composición líquida. En algunas realizaciones, el sustrato se inunda con la composición líquida. En algunas realizaciones, la composición se pulveriza sobre el sustrato (o una parte del sustrato) usando métodos conocidos en la técnica, tales como con un cabezal de pulverización tradicional, o mediante una aplicación por atomización con aire. La pulverización en exceso se puede eliminar con diseños del cabezal conocidos en la técnica. En las realizaciones en las que el sustrato está a las altas temperaturas descritas en el presente documento, los métodos de la invención se pueden llevar a cabo usando una aplicación por pulverización, a diferencia de los métodos de conversión a baja temperatura, ya que los métodos de conversión a baja temperatura generalmente se basan en la temperatura de la solución para controlar la temperatura a la que se forma el recubrimiento de conversión y la aplicación por pulverización generalmente no es factible a temperaturas superiores al punto de ebullición del agua. Por tanto, los métodos de la invención proporcionan una ventaja con respecto a los métodos de conversión a baja temperatura, particularmente en el recubrimiento de sustratos con superficies o formas irregulares que no se prestan fácilmente por sí mismos a las aplicaciones tradicionales en tanque de inmersión (baño) o lavadores de pulverización. En realizaciones adicionales, las composiciones de recubrimiento de la invención se aplican a un sustrato, incluyendo un sustrato ferrífero, a una temperatura de acuerdo con cualquiera de las temperaturas analizadas en el presente documento, en las que la aplicación de la composición de recubrimiento es mediante un solo banco de pulverizadores con cabezales individuales desde la parte superior a la inferior.

En aspectos adicionales y de acuerdo con cualquiera de los anteriores, las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar en cualquier punto en diversos procesos de fabricación, en particular, en puntos de los procesos de fabricación en los que el sustrato está tan libre como sea posible de cascarilla. Tales puntos pueden incluir, sin limitación: después de que un lingote, desbaste cuadrado o desbaste plano salga del molde; después de que una tira salga de una máquina de colada continua; después de pasar una sola vez a través de un laminador desbastador; después del último paso por el desbastador reversible, laminador reversible o de acabado reversible; después de cualquier operación de eliminación de cascarilla, incluyendo una caja de serpentines; después de la última parada de un tren de acabado.

Tal como se apreciará, los métodos analizados en el presente documento se pueden usar para formar un único recubrimiento de conversión sobre un sustrato o los métodos se pueden repetir múltiples veces en las mismas condiciones o en condiciones variables tanto de composición de recubrimiento como de temperatura, para alterar la característica del recubrimiento de conversión aplicado y/o para añadir múltiples recubrimientos al mismo sustrato.

En realizaciones adicionales y de acuerdo con cualquiera de las anteriores, las composiciones de recubrimiento de la invención se aplican a un sustrato después de que una o más superficies del sustrato se hayan limpiado previamente o se hayan procesado de otra forma para retirar la cascarilla usando métodos conocidos en la técnica.

En realizaciones específicas, la presente invención proporciona métodos para formar un recubrimiento de conversión sobre una superficie, en las que tales métodos no son métodos de recubrimiento a baja temperatura (por ejemplo, 60-100 °C (140-212 °F)). En realizaciones adicionales, los métodos de la invención incluyen la formación de recubrimientos de fosfato de hierro sobre un sustrato ferrífero usando métodos que no son métodos de recubrimiento a baja temperatura (por ejemplo, 60-100 °C (140-212 °F)).

En realizaciones adicionales, los métodos y composiciones para formar los recubrimientos de conversión conocidos en la técnica se adaptan y se usan para formar recubrimientos de conversión a temperaturas de al menos 204 °C (400 °F)-1371 °C (2500 °F), 232 (450)-1315 °C (2400 °F), 260 °C (500 °F)-1260 °C (2300 °F), 343 °C (650 °F)-1204 °C (2200 °F), 371 °C (700 °F)-1148 °C (2100 °F), 398 °C (750 °F)-1093 °C (2000 °F), 426 °C (800 °F)-1037 °C (1900 °F), 454 °C (850 °F)-982 °C (1800 °F), 482 °C (900 °F)-926 °C (1700 °F), 510 °C (950 °F)-871 °C (1600 °F), 537 °C (1000 °F)-816 °C (1500 °F), 565 °C (1050 °F)-760 °C (1400 °F), 593 °C (1100 °F)-704 °C (1300 °F) y 621 °C (1150 °F)-649 °C (1200 °F). Tales métodos incluyen, sin limitación, métodos, tales como los descritos en los documentos US3458364; US4950339; US7294210; WO1984002722; US20040062873; US2856322; US4865653; US20060237098; US5891268; US5976272; US6638370; US20030104228; US7294211; US20020142178; US20030066632; US2257313A; Lin, C.S. et al. ((2006) Journal of the Electrochemical Society, 153(3): B90-B96); Sudagar, J.; et al. ((2012) Transactions of the Institute of Metal Finishing, 90(3):129-136); Yang et al. ((2007) Materials Chemistry and Physics, 101, 2-3, 480-485).

III. Composiciones de recubrimiento

Tal como se ha analizado anteriormente, la presente invención proporciona métodos para formar un recubrimiento de conversión sobre un sustrato a temperaturas altas. Tal como se apreciará, el tipo de recubrimiento de conversión formado depende de los componentes de la composición aplicada al sustrato. Las composiciones usadas para formar los recubrimientos de conversión de la invención se denominan en el presente documento "composiciones de conversión", "composiciones de recubrimiento", "compuestos de conversión", "composiciones de conversión" y los equivalentes gramaticales de los mismos.

En un aspecto, las composiciones de conversión de la invención comprenden cualquier componente de uso en la formación de un recubrimiento sobre un sustrato, en el que dicho recubrimiento evita la corrosión, evita la herrumbre, aumenta la dureza de la superficie y mejora la capacidad de la pintura para adherirse a una superficie. En aspectos adicionales, las composiciones de conversión de la invención comprenden, sin limitación, metales en polvo, óxidos de metal, cromato, fosfato, cinc, titanio, magnesio, permanganato, estannato, cesio, lantano, niobio, circonio, hafnio, selenio y tántalo. Las composiciones de conversión de la invención pueden incluir, además, aceleradores y/o tensioactivos. Los aceleradores de uso en la invención pueden incluir, sin limitación, nitrato, nitrito, clorato, ácido nitrobenzenosulfónico, hidroxilamina y peróxido de hidrógeno.

Las composiciones de conversión de la presente invención son composiciones líquidas que comprenden al menos el 0,2 % de éster de fosfato de sodio y/o al menos el 0,2 % de éster de fosfato de potasio. En realizaciones ilustrativas, las composiciones de conversión líquidas de la invención comprenden ácido fosfórico, éster de fosfato de sodio, éster de fosfato de potasio o alguna combinación de los mismos. En realizaciones adicionales, las composiciones de conversión líquidas incluyen, además, sin limitación, agua, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, clorato de sodio, fluoruro de sodio, sulfonato de potasio, sulfonato de sodio, sulfonato de amonio, poliglicol éter de amina, pentaetilenglicol monododecil éter o alguna combinación de los mismos. Las composiciones de conversión de la invención también pueden incluir un acelerador, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, cationes de manganeso divalentes disueltos, un agente de pasivación (incluyendo, sin limitación, nitritos metálicos y dicromatos metálicos), iones adyuvantes (incluyendo, sin limitación, sodio, cinc, cadmio, hierro, cobre, plomo, níquel, cobalto, antimonio, amonio, cloruro, bromuro, nitrato y clorato), disolventes (incluyendo, sin limitación, agua, alcoholes, cetonas o alguna mezcla de uno o más disolventes) o alguna combinación de los mismos.

En aspectos adicionales y de acuerdo con cualquiera de los anteriores, las composiciones de conversión, tal como se usan de acuerdo con la reivindicación 1, incluyen uno o más de los siguientes componentes en las concentraciones indicadas en cualquier combinación:

- 5 (a) ácido fosfórico 4,0 - 95,0 %
- (b) éster de fosfato de sodio 0,2 -10,0 %
- 10 (c) éster de fosfato de potasio 0,2 - 10,0 %
- (d) agua 5,0 - 96,0 %
- (e) hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio 0,0 - 1,0 %
- 15 (f) clorato de sodio o fluoruro de sodio 0,01 - 5,0 %
- (g) sulfonato de sodio, sulfonato de potasio o sulfonato de amonio 0,01 - 5,0 %
- 20 (h) poliglicol éter de amina o dodecilsulfato de amonio, sodio o potasio 0,0 - 1,0 %
- (i) poliglicol éter o pentaetilenglicol monododecil éter 0,0 - 1,0 %.

25 Las siguientes secciones proporcionan detalles adicionales de los componentes anteriormente enumerados. Tal como se apreciará, uno o más de estos componentes se puede incluir en las composiciones de recubrimiento de la invención en cualquier combinación y aplicarse a un sustrato de acuerdo con cualquiera de los métodos descritos en el presente documento.

30 De acuerdo con cualquiera de los anteriores, las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir el componente (a) ácido fosforoso en una concentración de aproximadamente el 2,0 - 98,0, 4,0 - 95,0, 6,0 - 90,0, 8,0 - 80,0, 10,0 - 70,0, 15,0 - 60,0, 20,0 - 50,0, 25,0 - 40,0 %. Las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, ácido fosfórico en una concentración de al menos el 2,0, 5,0, 10,0, 15,0, 20,0, 25,0, 30,0, 35,0, 40,0, 45,0, 50,0, 55,0, 60,0, 65,0, 70,0, 75,0, 80,0, 85,0, 90,0, 95,0 %.

35 De acuerdo con reivindicación 1, las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir el componente (b) éster de fosfato de sodio en una concentración de aproximadamente el 0,2-20,0, 0,2-19,0, 0,4 -18,0, 0,6 - 17,0, 0,8 - 16,0, 1,0 -15,0, 1,5 - 14,4, 2,0 - 14,0, 2,5 - 13,4, 3,0 - 13,0, 3,5 - 12,4, 4,0 - 12,0, 4,5 - 11,6, 5,0 - 11,0, 6,0 - 10,0, 7,0 - 9,0 %. Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1 incluyen éster de fosfato de sodio en una concentración de al menos el 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6, 3,8, 4,0, 4,2, 4,4, 4,6, 4,8, 5,0, 5,2, 5,4, 5,6, 5,8, 6,0, 6,2, 6,4, 6,6, 6,8, 7,0, 7,2, 7,4, 7,6, 7,8, 8,0, 8,2, 8,4, 8,6, 8,8, 9,0, 9,2, 9,4, 9,6, 9,8, 10,0, 10,2, 10,4, 10,6, 10,8, 11,0, 11,2, 11,4, 11,6, 11,8, 12,0, 12,2, 12,4, 12,6, 12,8, 13,0, 13,2, 13,4, 13,6, 13,8, 14,0, 14,2, 14,4, 14,6, 14,8, 15,0, 15,2, 15,4, 15,6, 15,8, 16,0, 16,2, 16,4, 16,6, 16,8, 17,0, 17,2, 17,4, 17,6, 17,8, 18,0, 18,2, 18,4, 18,6, 18,8, 19,0, 19,2, 19,4, 19,6, 19,8, 20,0 %

45 De acuerdo con reivindicación 1, las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir el componente (c) éster de fosfato de potasio en una concentración de aproximadamente el 0,2-20,0, 0,2-19,0, 0,4 -18,0, 0,6 - 17,0, 0,8 -16,0, 1,0 -15,0, 1,5 - 14,4, 2,0 - 14,0, 2,5 - 13,4, 3,0- 13,0, 3,5 - 12,4, 4,0 - 12,0, 4,5 - 11,6, 5,0 - 11,0, 6,0 - 10,0, 7,0 - 9,0 %. Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1 incluyen éster de fosfato de potasio en una concentración de al menos el 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6, 3,8, 4,0, 4,2, 4,4, 4,6, 4,8, 5,0, 5,2, 5,4, 5,6, 5,8, 6,0, 6,2, 6,4, 6,6, 6,8, 7,0, 7,2, 7,4, 7,6, 7,8, 8,0, 8,2, 8,4, 8,6, 8,8, 9,0, 9,2, 9,4, 9,6, 9,8, 10,0, 10,2, 10,4, 10,6, 10,8, 11,0, 11,2, 11,4, 11,6, 11,8, 12,0, 12,2, 12,4, 12,6, 12,8, 13,0, 13,2, 13,4, 13,6, 13,8, 14,0, 14,2, 14,4, 14,6, 14,8, 15,0, 15,2, 15,4, 15,6, 15,8, 16,0, 16,2, 16,4, 16,6, 16,8, 17,0, 17,2, 17,4, 17,6, 17,8, 18,0, 18,2, 18,4, 18,6, 18,8, 19,0, 19,2, 19,4, 19,6, 19,8, 20,0 %

55 De acuerdo con cualquiera de los anteriores, las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, el componente (d) agua en una concentración de aproximadamente el 5,0 - 96,0, 3,0-98,0, 3,5-93,0, 4,0-88,0, 4,5-83,0, 5,0-78,0, 5,5-73,0, 6,0-68,0, 6,5-63,0, 7,0-58,0, 7,5-53,0, 8,0-48,0, 8,5-43,0, 9,0-38,0, 9,5-33,0, 10,0-28,0, 10,5-23,0, 11,0-18,0, 11,5-13,0 %. Las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, agua en una concentración de al menos el 5,0, 10,0, 15,0, 20,0, 25,0, 30,0, 35,0, 40,0, 45,0, 50,0, 55,0, 60,0, 65,0, 70,0, 75,0, 80,0, 85,0, 90,0, 95,0 %.

60 De acuerdo con cualquiera de los anteriores, las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, el componente (e) hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio en una concentración de aproximadamente el 0,0 - 1,0, 0,0-2,0, 0,2-1,9, 0,4-1,8, 0,6-1,7, 0,8-1,6, 1,0-1,5, y 1,2-1,4 %. Las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, el componente (e) en una concentración de al menos el 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0 %.

De acuerdo con cualquiera de los anteriores, las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, el componente (f) clorato de sodio o fluoruro de sodio en una concentración de aproximadamente el 0,01 - 5,0, 0,00-10,0, 0,05-9,5, 0,25-9,0, 0,45-8,5, 0,65-8,0, 0,85-7,5, 1,05-7,0, 1,25-6,5, 1,45-6,0, 1,65-5,5, 1,85-5,0, 2,05-4,5, 2,25-4,0, 2,45-3,5, 2,65-3,0 %. Las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, el componente (f) en una concentración de al menos el 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,60, 0,65, 0,70, 0,75, 0,80, 0,85, 0,90, 0,95, 1,00, 1,05, 1,10, 1,15, 1,20, 1,25, 1,30, 1,35, 1,40, 1,45, 1,50, 1,55, 1,60, 1,65, 1,70, 1,75, 1,80, 1,85, 1,90, 1,95, 2,00, 2,05, 2,10, 2,15, 2,20, 2,25, 2,30, 2,35, 2,40, 2,45, 2,50, 2,55, 2,60, 2,65, 2,70, 2,75, 2,80, 2,85, 2,90, 2,95, 3,00, 3,05, 3,10, 3,15, 3,20, 3,25, 3,30, 3,35, 3,40, 3,45, 3,50, 3,55, 3,60, 3,65, 3,70, 3,75, 3,80, 3,85, 3,90, 3,95, 4,00, 4,05, 4,10, 4,15, 4,20, 4,25, 4,30, 4,35, 4,40, 4,45, 4,50, 4,55, 4,60, 4,65, 4,70, 4,75, 4,80, 4,85, 4,90, 4,95, 5,00, 5,05, 5,10, 5,15, 5,20, 5,25, 5,30, 5,35, 5,40, 5,45, 5,50, 5,55, 5,60, 5,65, 5,70, 5,75, 5,80, 5,85, 5,90, 5,95, 6,00 %.

De acuerdo con cualquiera de los anteriores, las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, el componente (g) sulfonato de sodio, sulfonato de potasio o sulfonato de amonio en una concentración de aproximadamente el 0,01 - 5,0, 0,00-10,0, 0,05-9,5, 0,25-9,0, 0,45-8,5, 0,65-8,0, 0,85-7,5, 1,05-7,0, 1,25-6,5, 1,45-6,0, 1,65-5,5, 1,85-5,0, 2,05-4,5, 2,25-4,0, 2,45-3,5, 2,65-3,0 %. Las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, el componente (g) en una concentración de al menos el 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,60, 0,65, 0,70, 0,75, 0,80, 0,85, 0,90, 0,95, 1,00, 1,05, 1,10, 1,15, 1,20, 1,25, 1,30, 1,35, 1,40, 1,45, 1,50, 1,55, 1,60, 1,65, 1,70, 1,75, 1,80, 1,85, 1,90, 1,95, 2,00, 2,05, 2,10, 2,15, 2,20, 2,25, 2,30, 2,35, 2,40, 2,45, 2,50, 2,55, 2,60, 2,65, 2,70, 2,75, 2,80, 2,85, 2,90, 2,95, 3,00, 3,05, 3,10, 3,15, 3,20, 3,25, 3,30, 3,35, 3,40, 3,45, 3,50, 3,55, 3,60, 3,65, 3,70, 3,75, 3,80, 3,85, 3,90, 3,95, 4,00, 4,05, 4,10, 4,15, 4,20, 4,25, 4,30, 4,35, 4,40, 4,45, 4,50, 4,55, 4,60, 4,65, 4,70, 4,75, 4,80, 4,85, 4,90, 4,95, 5,00, 5,05, 5,10, 5,15, 5,20, 5,25, 5,30, 5,35, 5,40, 5,45, 5,50, 5,55, 5,60, 5,65, 5,70, 5,75, 5,80, 5,85, 5,90, 5,95, 6,00 %.

De acuerdo con cualquiera de los anteriores, las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, el componente (h) poliglicol éter de amina o dodecilsulfato de amonio, sodio o potasio en una concentración de aproximadamente el 0,0 - 1,0, 0,05-4,5, 0,10-4,0, 0,15-3,5, 0,20-3,0, 0,25-2,5, 0,30-2,0, 0,35-1,5, 0,40-1,0 %. Las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, el componente (h) en una concentración de al menos el 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,60, 0,65, 0,70, 0,75, 0,80, 0,85, 0,90, 0,95, 1,00, 1,05, 1,10, 1,15, 1,20, 1,25, 1,30, 1,35, 1,40, 1,45, 1,50, 1,55, 1,60, 1,65, 1,70, 1,75, 1,80, 1,85, 1,90, 1,95, 2,00 %.

De acuerdo con cualquiera de los anteriores, las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, (i) poliglicol éter o pentaetilenglicol monododecil éter en una concentración de aproximadamente el 0,0 - 1,0, 0,05-4,5, 0,10-4,0, 0,15-3,5, 0,20-3,0, 0,25-2,5, 0,30-2,0, 0,35-1,5, 0,40-1,0 %. Las composiciones de recubrimiento de la invención pueden incluir, además, el componente (i) en una concentración de al menos el 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,60, 0,65, 0,70, 0,75, 0,80, 0,85, 0,90, 0,95, 1,00, 1,05, 1,10, 1,15, 1,20, 1,25, 1,30, 1,35, 1,40, 1,45, 1,50, 1,55, 1,60, 1,65, 1,70, 1,75, 1,80, 1,85, 1,90, 1,95, 2,00 %.

En algunas realizaciones, las composiciones de recubrimiento, tal como se han descrito anteriormente, se pueden diluir en una relación en volumen con más cantidad de agua para el uso real. En algunas realizaciones, cuando se desea que menos del 100 % de la formulación de composición de recubrimiento entre en contacto con una superficie metálica para proporcionar una capa protectora, la formulación de composición de recubrimiento se puede combinar con agua (por ejemplo, agua corriente) en una relación de volumen para conseguir porcentajes de solución de aproximadamente el 5 %; 10 %; 15 %; 20 %; 25 %; 30 %; 35 %; 40 %; 45 %; 50 %; 55 %; 60 %; 65 %; 70 %; 75 %; 80 %; 85 %; 90 %; 95 %; 99 %; de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 45 %; de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 50 %; de aproximadamente el 25 % a aproximadamente el 60 %; de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 65 %; de aproximadamente el 35 % a aproximadamente el 70 %; de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 75 %; de aproximadamente el 45 % a aproximadamente el 80 %; o de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 85 %.

En algunas realizaciones, las composiciones de recubrimiento, tal como se han descrito anteriormente, se usan en el 100 % de concentración, es decir, no se mezclan con más cantidad de agua.

55 Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó una solución de recubrimiento de conversión y se mezcló con agua en una concentración en volumen que se indica en las tablas siguientes. Los paneles de acero se pesaron, se calentaron, se sumergieron en la solución durante 30 segundos, se pesaron, se calentaron durante el tiempo y a la temperatura indicados, se enfriaron y se volvieron a pesar. Los detalles y los resultados se han incluido en los diagramas siguientes:

Solución al 30 % en H₂O corriente (en volumen)

- 1) Limpiar panel calentado sobre una placa caliente a 371 °C (700 °F) durante 30 segundos
- 2) Dejar secar y volver a pesar
- 3) Introducir en un horno de mufla a 1120 °C durante un minuto

4) Dejar enfriar y volver a pesar de nuevo

	<u>Peso</u>		
Panel de acero 1010 limpio	23,9775 g		
Panel de acero 1010 recubierto	23,9808 g	Peso del recubrimiento:	3,3 mg
Panel de acero 1010 tratado térmicamente	24,0530 g	Oxidación:	72,3 mg

Solución al 30 % en H₂O corriente (en volumen)

- 5
- 1) Limpiar panel calentado sobre una placa caliente a 371 °C (700 °F) durante 30 segundos
 - 2) Dejar secar y volver a pesar
 - 3) Introducir en un horno de mufla a 1120 °C durante una hora
 - 4) Dejar enfriar y volver a pesar de nuevo

	<u>Peso</u>		
Panel de acero 1010 limpio	24,0724 g		
Panel de acero 1010 recubierto	24,0825 g	Peso del recubrimiento:	10,1 mg
Panel de acero 1010 tratado térmicamente	25,2064 g	Oxidación:	1123,9 mg

10 **Solución al 10 % en H₂O corriente (en volumen)**

- 1) Limpiar panel calentado sobre una placa caliente a 371 °C (700 °F) durante 30 segundos
- 2) Dejar secar y volver a pesar
- 3) Introducir en un horno de mufla a 1120 °C durante una hora
- 4) Dejar enfriar y volver a pesar de nuevo

15

	<u>Peso</u>		
Panel de acero 1010 limpio	23,9579 g		
Panel de acero 1010 recubierto	23,9630 g	Peso del recubrimiento:	5,1 mg
Panel de acero 1010 tratado térmicamente	25,0319 g	Oxidación:	1068,9 mg

Solución al 20 % en H₂O corriente (en volumen)

- 20
- 1) Limpiar panel calentado sobre una placa caliente a 371 °C (700 °F) durante 30 segundos
 - 2) Dejar secar y volver a pesar
 - 3) Introducir en un horno de mufla a 1120 °C durante una hora
 - 4) Dejar enfriar y volver a pesar de nuevo

	<u>Peso</u>		
Panel de acero 1010 limpio	24,0266 g		
Panel de acero 1010 recubierto	24,0329 g	Peso del recubrimiento:	6,3 mg
Panel de acero 1010 tratado térmicamente	25,0688 g	Oxidación:	1035,9 mg

Solución al 50 % en H₂O corriente (en volumen)

- 25
- 1) Limpiar panel calentado sobre una placa caliente a 371 °C (700 °F) durante 30 segundos
 - 2) Dejar secar y volver a pesar
 - 3) Introducir en un horno de mufla a 1120 °C durante una hora
 - 4) Dejar enfriar y volver a pesar de nuevo

30

	<u>Peso</u>		
Panel de acero 1010 limpio	24,0968 g		
Panel de acero 1010 recubierto	24,1025 g	Peso del recubrimiento:	5,7 mg
Panel de acero 1010 tratado térmicamente	25,1646 g	Oxidación:	1062,1 mg

Muestra para ensayo en blanco (panel limpio y no recubierto)

- 35
- 1) Limpiar panel
 - 2) Introducir en un horno de mufla a 1120 °C durante una hora
 - 3) Dejar enfriar y volver a pesar

35

	<u>Peso</u>		
Panel de acero 1010 limpio	24,1106 g		
Panel de acero 1010 tratado térmicamente	25,3767 g	Oxidación:	1266,1 mg

40 Tal como se demuestra por los resultados de las tablas anteriores, la inmersión de los paneles calentados en la solución de recubrimiento de conversión durante 30 segundos proporcionó un recubrimiento medible sobre los paneles. Además, los paneles tratados con la solución de recubrimiento de conversión dieron como resultado una cantidad significativamente menor de oxidación después del calentamiento en el horno de mufla en comparación con los paneles no recubiertos.

Ejemplo 2

Se preparó una solución de recubrimiento de conversión y se mezcló con agua a concentraciones en volumen del 5 % de solución de recubrimiento de conversión y el 25 % de solución de recubrimiento de conversión. Se usó también el 100 % de solución de recubrimiento de conversión (es decir, no se mezcló con agua). Se calentaron los paneles de acero a 371 °C (700 °F) y, a continuación, se sumergieron en cada una de las soluciones al 5 %, 25 % y 100 %.

La Figura 1 muestra una fotografía de las muestras. De la parte superior a la parte inferior: inmersión en soluciones de recubrimiento de conversión al 5 %, 25 % y 100 %. En el lado derecho de las muestras se localizan las áreas que se sumergieron. Las áreas de la izquierda no entraron en contacto con las soluciones.

Se obtuvieron varios espectros de espectroscopía de energía dispersiva ("EDS" en inglés) de las muestras, en las manchas numeradas 1-7 de la izquierda a la derecha. Como el aspecto de la superficie de las muestras sumergidas en las soluciones al 25 % y al 100 % fue poco homogénea, se obtuvieron siete espectros de EDS. Como el aspecto de la superficie de la muestra sumergida en una solución al 5 % fue más homogénea, solo se obtuvieron cuatro espectros (aproximadamente en las posiciones 1-3-5-7). Los ajustes de la EDS fueron: acc.V 5 keV, aum. 100x, mancha 99, 33000 cps, Lsec 50.

Se descubrió que la composición de los diversos elementos fue bastante consistente yendo desde la posición 1 a la 7. Se promediaron las cantidades de los diversos elementos y se representaron gráficamente frente a la concentración del líquido sumergido. El resultado puede observarse en la figura

El elemento más abundante sobre las superficies es el oxígeno. El segundo elemento más abundante es el fósforo, lo que indica que, en las condiciones de inmersión seleccionadas, la medición del fósforo se consigue con facilidad. El fósforo está asociado en fosfatos.

El sodio está presente también en grandes cantidades, que podrían haber reaccionado con fosfatos, pero también pueden estar presentes en forma seca como hidróxidos. Existen también pequeñas cantidades de materiales orgánicos en la formulación del recubrimiento de conversión y puede observarse que la naturaleza orgánica de la capa superficial aumenta con la concentración del líquido de inmersión. Las cantidades muy pequeñas de Cl y S en la formulación pueden también detectarse en la superficie. Puede observarse que la cantidad de Fe disminuye significativamente a medida que aumenta la concentración del líquido de inmersión, lo que muestra que la cobertura del panel llega a ser significativa.

Las Figuras 3, 4 y 5 muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido ("SEM" en inglés) en las posiciones 1-7 de las tres muestras. La cobertura casi completa de la superficie de la muestra sumergida en una solución de recubrimiento de conversión al 100 % es claramente visible. En la posición 7, el material suelto se deposita probablemente debido a lo que queda de la gotícula después de retraer la tira del fluido.

Para la muestra sumergida en una solución de recubrimiento de conversión al 25 %, el sustrato puede verse aquí y allá, pero los datos de EDS indican que la superficie de las posiciones 1-3 sigue aún cubierta con una capa superficial significativa, que, tal como se puede inferir, tiene una naturaleza algo más sutil, es decir, cubre la superficie muy bien, pero deja la textura original sin alterar. En las posiciones 4-7, un material polvoriento muy quebradizo parece cubrir la superficie (también visible a simple vista).

Para la muestra sumergida en una solución de recubrimiento de conversión al 5 %, el sustrato puede observarse con claridad en todas las posiciones, junto con los datos de los EDS que sugieren que la capa superficial ha quedado significativamente más fina.

Los resultados y los datos demuestran que la naturaleza y la calidad de la capa superficial que se ha depositado/reaccionado depende significativamente de la concentración del fluido de inmersión.

La presente memoria descriptiva proporciona una descripción completa de las metodologías, los sistemas y/o las estructuras y los usos de los mismos en aspectos ilustrativos de la tecnología actualmente descrita. Aunque diversos aspectos de la presente tecnología se han descrito anteriormente con cierto grado de particularidad o con referencia a uno o más aspectos individuales, los expertos en la materia podrían realizar numerosas alteraciones en los aspectos desvelados sin alejarse del ámbito de la tecnología del presente documento. Puesto que muchos aspectos pueden realizarse sin alejarse del ámbito de la tecnología descrita actualmente, el ámbito adecuado se encuentra en las reivindicaciones adjuntas posteriormente del presente documento. Sin embargo, se contemplan otros aspectos. Además, debe entenderse que cualesquiera operaciones se pueden realizar en cualquier orden, a menos que se reivindique expresamente otra cosa o se necesite inherentemente un orden específico en el lenguaje de reivindicación. Se pretende que toda la materia contenida en la descripción anterior y mostrada en los dibujos adjuntos se interprete como una mera ilustración de aspectos particulares y no suponga una limitación a las realizaciones mostradas. A menos que se indique de otro modo en el contexto o de forma explícita, todos los valores de las concentraciones proporcionados en el presente documento se dan generalmente en términos de valores de la mezcla o porcentajes sin tener en cuenta ninguna conversión que se produzca tras o después de la adición del componente particular a la

mezcla. Los cambios en los detalles o la estructura se pueden realizar sin alejarse de los elementos básicos de la presente tecnología, tal como se define en las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un recubrimiento de conversión sobre un sustrato ferrífero, comprendiendo dicho método poner en contacto una superficie de dicho sustrato ferrífero con una composición líquida que comprende al menos el 0,2 % de éster de fosfato de sodio y/o al menos el 0,2 % de éster de fosfato de potasio, en donde dicha superficie de dicho sustrato ferrífero está a una temperatura de al menos 204 °C (400 °F) y/o dicha composición líquida aplicada al sustrato está a una temperatura de al menos 204 °C (400 °F).
2. El método de la reivindicación 1, en el que dicha superficie de dicho sustrato ferrífero está a una temperatura de al menos 593 °C (1100 °F).
3. El método de la reivindicación 1, en el que, durante dicha etapa de puesta en contacto, dicha superficie de dicho sustrato ferrífero está a una temperatura que varía de 204 °C (400 °F) a 816 °C (1500 °F).
4. El método de la reivindicación 1, en el que, durante dicha etapa de puesta en contacto, dicha superficie de dicho sustrato ferrífero está a una temperatura que varía de 316 °C (600 °F) a 649 °C (1200 °F).
5. El método de la reivindicación 4, en el que dicha composición líquida comprende el 4,0 - 95,0 % de ácido fosfórico.
6. El método de la reivindicación 5, en el que dicha composición líquida comprende el 0,2 - 10,0 % de éster de fosfato de sodio.
7. El método de la reivindicación 6, en el que dicha composición líquida comprende el 0,2 - 10,0 % de éster de fosfato de potasio.
8. El método de la reivindicación 7, en el que dicha composición líquida comprende, además, uno o más de los siguientes:
- agua 5,0 - 96,0 %
 - hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio 0,0 - 1,0 %
 - clorato de sodio o fluoruro de sodio 0,01 - 5,0 %
 - sulfonato de sodio, o sulfonato de potasio o sulfonato de amonio 0,01 - 5,0 %
 - poliglicol éter de amina o dodecilsulfato de amonio, sodio o potasio 0,0 - 1,0 %
 - poliglicol éter o pentaetilenglicol monododecil éter 0,0 - 1,0 %.
9. El método de la reivindicación 8, en el que dicha composición líquida comprende, además, un acelerador, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico o alguna combinación de los mismos.
10. El método de la reivindicación 9, en el que dicha composición líquida comprende, además, cationes manganeso divalentes disueltos.
11. El método de la reivindicación 10, en el que dicha puesta en contacto se realiza mediante una aplicación por pulverización de dicha composición líquida a dicha superficie de dicho sustrato ferrífero.
12. El método de la reivindicación 11, en el que dicho recubrimiento de conversión se forma a un peso de recubrimiento que varía entre 538 y 1.076 mg/m² (50 y 100 mg/pie²).
13. El método de la reivindicación 1, en el que dicha composición líquida se aplica a una temperatura de al menos 593 °C (1100 °F).
14. El método de la reivindicación 1, en el que el sustrato está en contacto con la composición líquida durante más de 10 segundos y menos de 40 segundos.

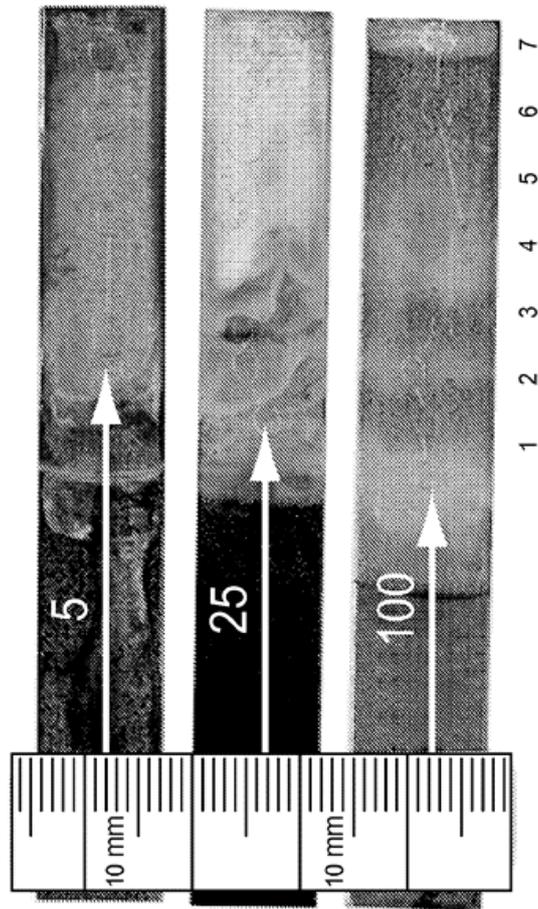


FIG. 1

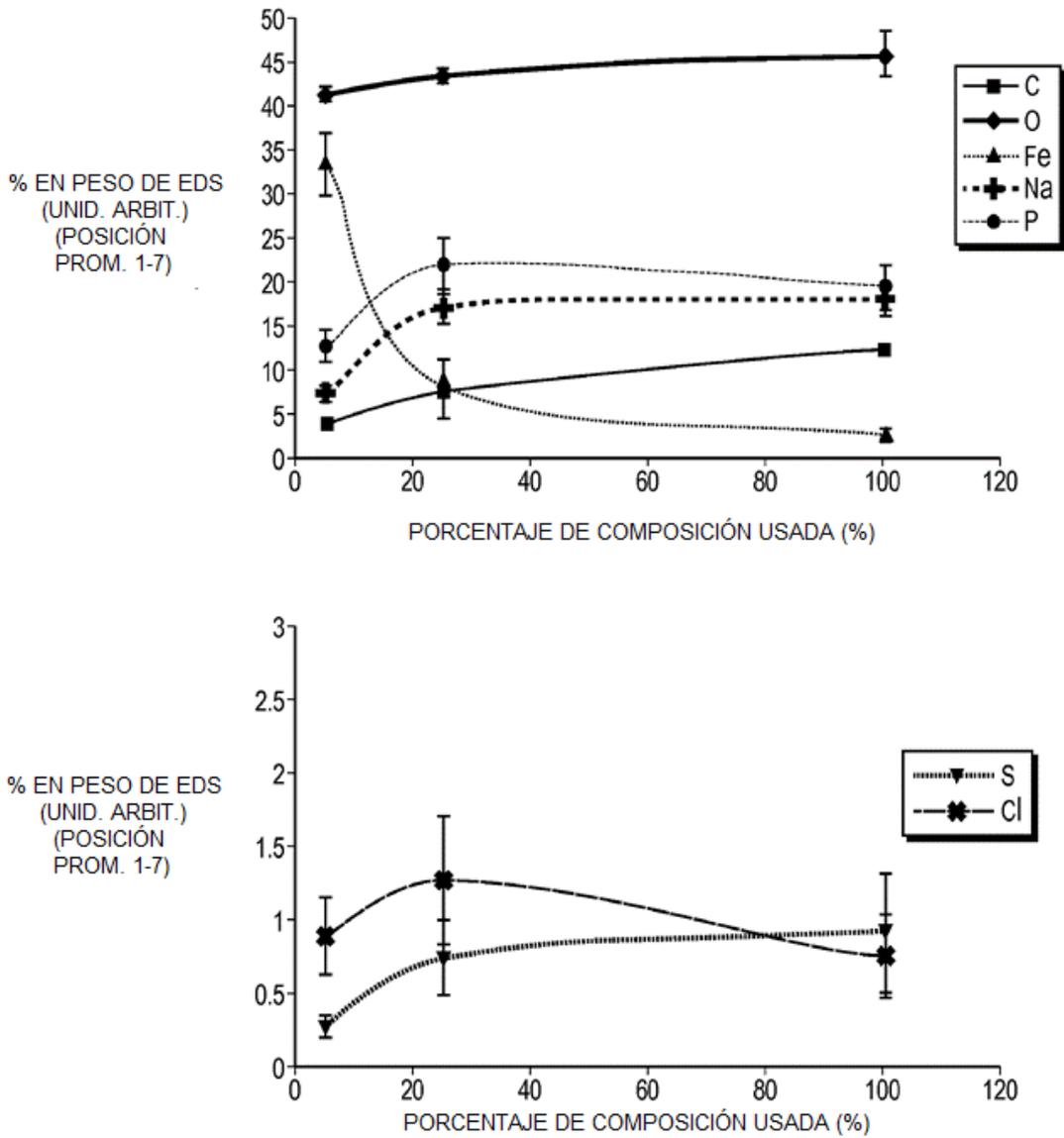
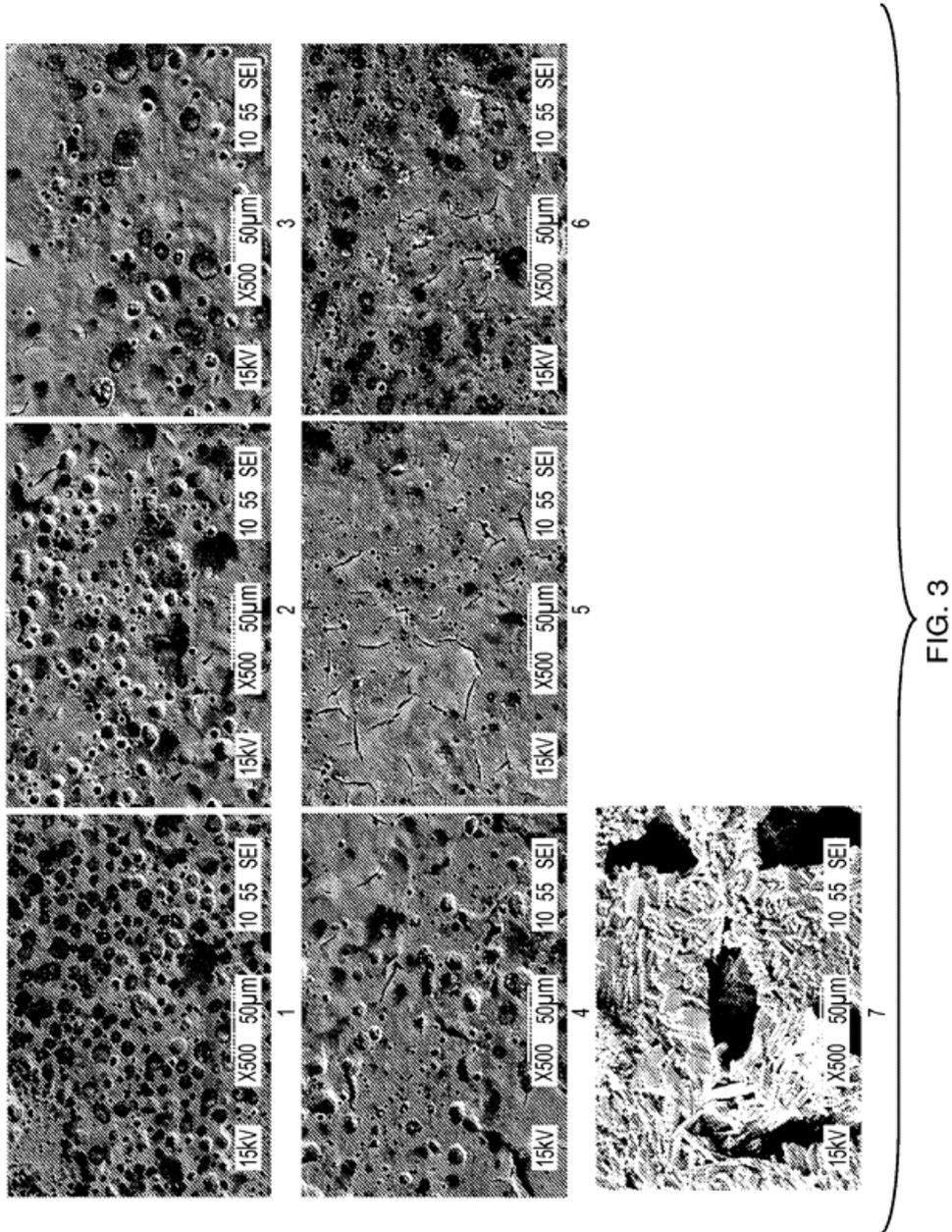


FIG. 2



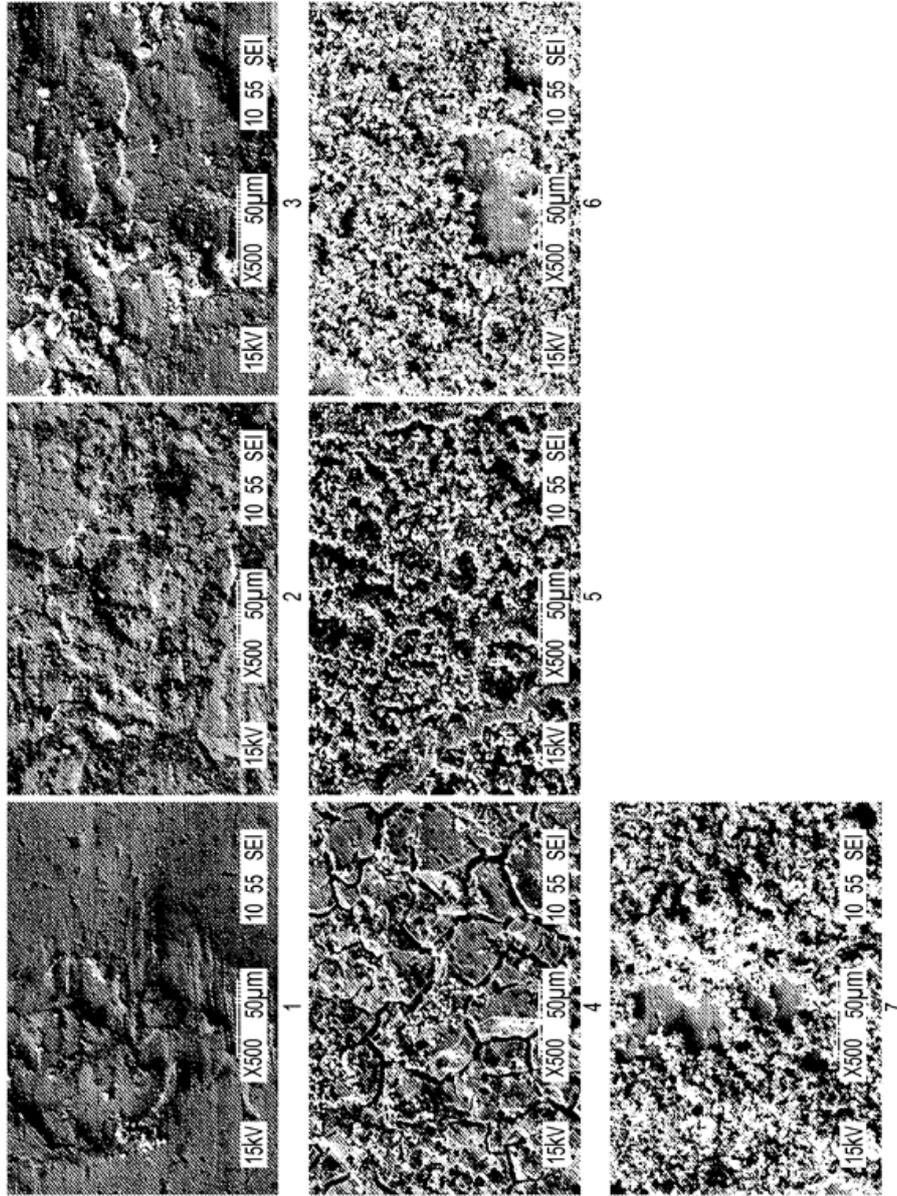


FIG. 4

