

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 426**

51 Int. Cl.:

C23F 11/00 (2006.01)
C23F 11/08 (2006.01)
C23F 11/18 (2006.01)
C23C 22/68 (2006.01)
C04B 28/34 (2006.01)
C23C 22/22 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2014** **PCT/US2014/050707**
87 Fecha y número de publicación internacional: **19.02.2015** **WO15023660**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2014** **E 14836005 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020** **EP 3033441**

54 Título: **Recubrimientos de fosfato inorgánico resistentes a la corrosión**

30 Prioridad:

12.08.2013 US 201361865115 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2021

73 Titular/es:

LATITUDE 18, INC. (100.0%)
8711 Regatta Court
Sims, North Carolina 27880, US

72 Inventor/es:

PATEL, SAMEERKUMAR VASANTLAL;
CHALONER-GILL, BENJAMIN y
COLLINS, ANTHONY V.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 805 426 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

Recubrimientos de fosfato inorgánico resistentes a la corrosión

5 Campo Técnico

Esta descripción se refiere a recubrimientos que comprenden componentes de fosfato ácido y óxido/hidróxido metálico alcalino que inhiben la corrosión de los metales y, específicamente, a la fabricación y al método para recubrir cerámicas de fosfato sobre metal.

10

Antecedentes

15

La corrosión del acero estructural y otros metales es un problema grave en la construcción y la industria de servicios públicos. Cuando se expone a ambientes húmedos y salinos, especialmente a temperaturas elevadas, el acero se deteriora. Para minimizar o reducir el alcance de esta corrosión se usan aleaciones de acero, como las composiciones galvanizadas (recubiertas de zinc) o las composiciones cromadas. Si bien este enfoque puede resolver el problema a corto plazo, el problema persiste cuando el acero está expuesto a los entornos mencionados anteriormente durante largos periodos de tiempo. Esta invención describe recubrimientos compuestos basados en fosfato especialmente adecuados que minimizan o reducen la corrosión del acero u otros metales y hacen innecesario el uso de aleaciones de acero, como las composiciones galvanizadas (recubiertas de zinc) o las composiciones cromadas.

20

25

La fosfatación para pasivar una superficie de acero es generalmente conocida en la industria del acero. Típicamente, el acero bien pulido se sumerge en un baño de fosfato de pH entre 4-4,5 que contiene 2-3 g/L de ácido fosfórico, 2-3 g/L de dihidrógeno fosfato de amonio o zinc como tampón, y una pequeña cantidad (<0,5 g/L) de oxidante para producir una capa de pasivación de fosfato de hierro. En el proceso, sin embargo, el hidrógeno gaseoso se libera por la reacción del hierro elemental con el agua en el ambiente extremadamente ácido. Esto produce una capa de pasivación muy delgada que es porosa y no resistente a la abrasión y, como resultado, se requiere un recubrimiento adicional para hacer que la superficie del acero pasivado sea inaccesible al oxígeno atmosférico y/o resistente a la abrasión. Este proceso tiene, por lo tanto, al menos las siguientes desventajas: (i) un baño/tanque de inmersión en ácido que genera lodo tal como se forma al acumular productos de reacción, lo que hace que el baño sea menos efectivo y que cree problemas ambientales de eliminación del lodo y la solución ácida; (ii) los oxidantes usados en el proceso de pasivación producen gases tóxicos. Por ejemplo, los cloratos producen cloro, el ácido sulfónico de meta nitrobenzono produce óxido nitroso, el permanganato de potasio presenta riesgos laborales para la salud; (iii) las capas de pasivación resultantes no son resistentes a la abrasión, por lo tanto, la resistencia a la abrasión se debe aumentar con un recubrimiento(s) adicional(es).

30

35

40

El documento US 2011/143910 A1 (Wagh y otros) describe un método para producir una composición de fosfato. El método comprende proporcionar un primer componente que comprende una solución acuosa de un fosfato ácido de fórmula química $A^m(H_2PO_4)_m \cdot nH_2O$, donde A es un ion hidrógeno, catión amonio, catión metálico o mezclas de estos; donde $m=1-3$, y $n=0-6$; la solución del primer componente ajustada a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 5. El método comprende además, proporcionar un segundo componente que comprende una solución acuosa de un óxido alcalino o hidróxido alcalino representado por $B^{2m}O_m$, o $B(OH)_{2m}$, o mezclas de estos, donde B es un elemento de valencia de 2m ($m=1, 1,5$ o 2), la solución del segundo componente ajustada a un pH de entre 9-14. El primer y el segundo componente se combinan juntos.

45

Resumen

50

En la presente descripción se describe una composición precursora de cerámica de fosfato. La composición que comprende un primer componente que comprende una mezcla acuosa de un fosfato ácido de fórmula química $A^m(H_2PO_4)_m \cdot nH_2O$, donde A es un ion hidrógeno, catión amonio, catión metálico o mezclas de estos; donde $m=1-3$ y $n=0-6$; la solución del primer componente ajustada a un pH de 2 a 5, el primer componente que tiene una distribución de tamaño de partículas entre 0,04 y 60 micras; y un segundo componente configurado para la combinación y al menos una reacción parcial con el primer componente para proporcionar una cerámica de fosfato, el segundo componente que comprende una mezcla acuosa de un óxido alcalino o hidróxido alcalino representado por $B^{2m}O_m$, $B(OH)_{2m}$, o mezclas de estos, donde B es un elemento de valencia de 2m ($m=1, 1,5$ o 2), la solución del segundo componente ajustada a un pH de entre 9-14.

55

60

El 50 por ciento de la distribución de tamaño de partículas del primer componente puede ser de partículas que tengan un tamaño de partícula inferior a 50 micras, inferior a 40 micras, inferior a 30 micras o inferior a 20 micras. El tamaño de partícula mínimo es de 0,04 micras, 0,4 micras o 4 micras. Una micra es un micrómetro.

El 90 por ciento de la distribución de tamaño de partículas del primer componente puede ser de partículas que tengan un tamaño de partícula inferior a 50 micras, inferior a 40 micras o inferior a 30 micras.

65

El tamaño de partícula promedio del primer componente puede ser de 20 micras a 30 micras.

El primer componente puede comprender al menos uno de fosfato monopotásico y fosfato monocálcico, agua, y

opcionalmente de 2 a 10 % en peso de ácido fosfórico.

El segundo componente puede ser al menos uno de óxido de magnesio, óxido de calcio, hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio y agua.

La composición puede comprender, además, al menos un precursor inhibidor de la corrosión de un silicato mineral, wollastonita, talco, silicato de magnesio amorfo, silicato de calcio amorfo, tierra de diatomeas, dióxido de silicio y dióxido de silicio amorfo.

Tanto el primer componente como el segundo componente pueden estar presentes en una cantidad al menos del 60 % en peso al 80 % en peso.

La composición puede comprender, además, un modificador de reología/agente de suspensión, el modificador de reología/agente de suspensión es al menos uno de goma guar, goma diutan, goma welan y goma xantana presente en una cantidad de 0,15-15 por ciento en peso.

En una primera modalidad se proporciona un método para proporcionar protección contra la corrosión a una superficie metálica como se describe en las reivindicaciones adjuntas. El método comprende poner en contacto una superficie metálica con un primer componente y un segundo componente en cualquier orden o en combinación; en donde el primer componente comprende una mezcla acuosa de un fosfato ácido de fórmula química $A^m(H_2PO_4)_m \cdot nH_2O$, donde A es un ion hidrógeno, catión amonio, catión metálico o mezclas de estos; donde $m=1-3$ y $n=0-6$; la solución del primer componente ajustada a un pH de 2 a 5; y en donde el segundo componente comprende una mezcla acuosa de un óxido alcalino o hidróxido alcalino representado por $B^{2m}O_m$, $B(OH)_{2m}$, o mezclas de estos, donde B es un elemento de valencia de $2m$ ($m=1, 1,5$ o 2), la solución del segundo componente ajustada a un pH entre 9-14.

El primer componente comprende al menos uno de fosfato monopotásico y fosfato monocálcico, agua, y opcionalmente de 2 a 10 % en peso de ácido fosfórico.

En un aspecto, solo o en combinación con cualquiera de los aspectos anteriores de la primera modalidad, el segundo componente es al menos uno de óxido de magnesio, óxido de calcio, hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio, y agua.

En un segundo aspecto, solo o en combinación con cualquiera de los aspectos anteriores de la primera modalidad, el segundo componente comprende, además, al menos uno de un silicato mineral, wollastonita, talco, silicato de magnesio amorfo, silicato de calcio amorfo, tierra de diatomeas, dióxido de silicio y dióxido de silicio amorfo.

En un tercer aspecto, solo o en combinación con cualquiera de los aspectos anteriores de la primera modalidad, cualquiera del primer componente o el segundo componente está presente en una cantidad al menos del 60 % en peso al 80 % en peso.

En un cuarto aspecto, solo o en combinación con cualquiera de los aspectos anteriores de la primera modalidad, el método comprende, además, un modificador de reología/agente de suspensión, el modificador de reología/agente de suspensión es al menos uno de goma guar, goma diutan, goma welan y goma xantana presentes en una cantidad de 0,15-15 por ciento en peso.

En un quinto aspecto, solo o en combinación con cualquiera de los aspectos anteriores de la primera modalidad, se proporciona un producto producido por el método.

También se describe en la presente descripción un compuesto de fosfato inorgánico, de la fórmula general:

i) $B^s(A_{3-m}PO_4)_s$; en donde A tiene una valencia de $m=1$ o 2 ; y B tiene una valencia de $s=1$ o 2 ;

ii) $B^s(A_{(2/m)}PO_4)_s$; en donde A tiene una valencia de $m=1$ o 2 ; B tiene una valencia de $s=1$ o 2 ;

iii) $^{(2/m)}A_3B_m(PO_4)_2$; en donde A tiene una valencia de $m=1$ o 2 ; ; B tiene una valencia de 3 ; o

iv) $B(AOPO_4)_s$; en donde A tiene una valencia de 4 y $s=1$ o 2 ; y B tiene una valencia de 1 o 2 ;

El fosfato inorgánico i-iv puede tener menos de 0,000001 a 10 por ciento de fosfato ácido inorgánico cristalino sin reaccionar de un tamaño de partícula promedio de más de 60 micras.

El fosfato inorgánico puede ser al menos uno de los siguientes: $MgKPO_4$; $Mg(ZnPO_4)_2$ $Mg(K_2PO_4)_2$; Mg_2KPO_4 ; $Mg(ZnPO_4)_2$; $Mg(K_2PO_4)_2$; $Al_2Mg_3(PO_4)_2$; $Mg(ZrOPO_4)_2$; $Mg[Zr(OH)_2 PO_4]_2$; y fosfato de calcio/magnesio.

Menos del 0,000001 al 10 por ciento del fosfato ácido inorgánico cristalino sin reaccionar puede tener una distribución de tamaño de partículas promedio de más de 50 micras, menos de 40 micras o menos de 30 micras.

El fosfato inorgánico puede tener una densidad inferior a 1,8 g/cm o inferior a 1,5 g/cm³.

Breve descripción de las figuras

5 La figura 1 es una ilustración de una capa de protección contra la corrosión de una composición de recubrimiento de cerámica de fosfato.

La figura 2 es una ilustración de una capa de protección contra la corrosión de una composición de recubrimiento de cerámica de fosfato como se describe en la presente descripción.

10

Descripción detallada

En general, en la presente descripción se describen formulaciones de múltiples componentes que comprenden al menos un primer componente de fosfato ácido y al menos un segundo componente alcalino, el primer y el segundo componente que son adecuados para proporcionar, después de la combinación, una composición de fosfato inorgánico.

15

Como se usa en la presente descripción, la frase "mezcla acuosa" se refiere a una combinación de al menos una cantidad de agua y al menos uno del fosfato ácido poco soluble o el componente básico. Por ejemplo, la mezcla acuosa puede contener principalmente agua y componentes suspendidos, dispersos o en mezcla, y también puede contener componentes no acuosos tales como alcoholes y otros disolventes. Preferentemente, el agua es la fase líquida principal. La cantidad de sólidos (por ejemplo, el fosfato ácido poco soluble o el componente básico y/u otros sólidos) presentes en la mezcla acuosa puede estar entre el 1 % en peso y el 80% en peso, preferentemente 50-80 % en peso de sólidos.

20

Como se usa en la presente descripción, las frases "componente de fosfato ácido poco soluble" y "precursor de fosfato ácido" y "componente ácido" y "componente de fosfato ácido" y "Parte A" se usan indistintamente a menos que se indique de otra forma. Como se usa en la presente descripción, la frase "componente de fosfato ácido poco soluble" se refiere a fosfatos ácidos inorgánicos de fórmula química $A^m(H_2PO_4)_n \cdot nH_2O$, donde A es un catión metálico, o mezclas de estos; donde $m=1-3$ y $n=0-6$. Tales fosfatos inorgánicos tienen típicamente constantes de baja solubilidad características de la baja solubilidad acuosa, por ejemplo, constantes de solubilidad (Ksp) de al menos 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} o más pequeñas. En un aspecto, la frase "componente de fosfato ácido poco soluble" excluye el ácido fosfórico o los fosfatos de amonio, sin embargo, las cantidades no estequiométricas (por ejemplo, menos del 10 por ciento en peso de la del componente de fosfato ácido) de ácido fosfórico se pueden usar para ajustar el pH de las composiciones precursoras de fosfato acuosas. Como las constantes del producto de solubilidad pueden ser dependientes del pH, la frase anterior incluye la adición de pequeñas cantidades de ácido fosfórico a la mezcla acuosa del componente de fosfato ácido poco soluble para proporcionar una constante del producto de solubilidad objetivo con relación a la del componente básico.

25

30

35

Como se usa en la presente descripción, las frases "componente de óxido metálico básico poco soluble y de hidróxido metálico básico poco soluble" y "componente básico poco soluble" y "componente alcalino poco soluble" y "precursor alcalino poco soluble" se usan indistintamente a menos que se indique de otra forma. Las frases "componente básico poco soluble" y "componente alcalino poco soluble" y "precursor alcalino poco soluble" incluyen materiales que son poco solubles, por ejemplo, que tienen constantes del producto de solubilidad bajas en medios acuosos, por ejemplo, constantes de solubilidad (Ksp) de al menos 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} o más pequeñas. En un aspecto, las frases "componente de óxido metálico básico poco soluble y de hidróxido metálico básico poco soluble" y "componente básico poco soluble" y "componente alcalino poco soluble" y "precursor alcalino poco soluble" son exclusivas de materiales que son fácilmente solubles, por ejemplo, que tienen constantes del producto de solubilidad altas en medios acuosos. En un aspecto, el fosfato ácido poco soluble tiene una constante del producto de solubilidad que es mayor que la del componente básico poco soluble cuando se usa para formar el recubrimiento de fosfato ácido/básico.

40

45

Las formulaciones y métodos especialmente adecuados descritos en la presente descripción se basan en un aspecto en composiciones de fosfato inorgánico ácidas básicas. Se cree que principios similares son aplicables para otras composiciones de pares ácido/básico distintas de los fosfatos inorgánicos. Los ejemplos de los recubrimientos de fosfato inorgánico proporcionados en la presente descripción incluyen un recubrimiento de fosfato de potasio y magnesio, y un recubrimiento de fosfato de potasio y calcio. Estas composiciones se describen en la presente descripción para recubrimientos sobre aceros, aluminio y otros metales como inhibidores de corrosión. Cuando se aplica a una superficie metálica como un recubrimiento de pasta, aerosol o vapor, las composiciones reaccionan en dependencia de sus constantes del producto de solubilidad, por ejemplo, donde el componente más soluble (por ejemplo, preferentemente el componente ácido) reacciona con los iones asociados con el volumen de la superficie metálica sustancialmente o hasta cierto punto antes que el componente menos soluble (por ejemplo, el componente básico). Después de las reacciones del componente más soluble con los iones del volumen de la superficie metálica, el segundo componente reacciona, lo que proporciona una zona de superficie de aleación que está químicamente unida a la superficie metálica e incluye los productos de reacción de los iones asociados con la superficie metálica (por ejemplo, iones de metal), y en combinación los componentes ácidos/básicos que se unen a estos y forman una capa/recubrimiento delgados de la superficie metálica. La capa unida es dura e inhibe la corrosión de la superficie metálica. Se puede usar una variedad de formulaciones a base de fosfato para recubrir y prevenir o minimizar la corrosión de las superficies metálicas.

50

55

60

65

La superficie metálica puede ser prístina, pulida y/o contener corrosión preexistente. Al seleccionar el componente ácido

y el componente básico en función de su solubilidad en los medios usados para aplicarlos a la superficie metálica, se forman los productos de reacción antes mencionados que proporcionan un recubrimiento anticorrosivo mejorado para el volumen del metal.

5 Las presentes composiciones se pueden configurar como composiciones precursoras de fosfato inorgánico atomizables y pulverizables que se pueden pulverizar con un grosor relativamente delgado. Las composiciones pueden contener altos contenidos de sólidos y aun así mantener los sólidos hasta el fraguado, lo que evita que los sólidos migren o se desplacen desde el punto de aplicación, por ejemplo, hacia abajo de una pared, viga, superficie curva o desde una superficie de
10 techo. Dichas composiciones cerámicas de fosfato recubiertas mediante la pulverización producen recubrimientos de cerámica de fosfato de fraguado rápido de alta resistencia que proporcionan protección contra la corrosión y/o que se pueden usar como una capa base en combinación con un recubrimiento o pintura poliméricos, tal como un recubrimiento o pintura a base de uretano o acrílico. Dichas composiciones de recubrimiento mediante la pulverización de fosfato pueden ser adecuadas para el recubrimiento mediante pulverización sobre superficies metálicas, por ejemplo, elementos
15 estructurales tales como tanques y otras estructuras de almacenamiento, así como también bastidores de vehículos de transporte, tales como automóviles, trenes, bicicletas, vehículos aeroespaciales, camiones y autobuses.

La selección adecuada del tamaño de partícula de uno o más de los materiales precursores proporciona una mejor protección contra la corrosión con relación a los recubrimientos de fosfato convencionales. La selección adecuada de la solubilidad de uno o más de los materiales precursores proporciona una mejor protección contra la corrosión con relación
20 a los recubrimientos de fosfato convencionales. Es probable que los cristales densos, duros y grandes entren en solución y/o reaccionen más lentamente y, por lo tanto, puede que no se disuelvan y/o reaccionen completamente durante la formación del recubrimiento de cerámica y/o inhibir o alterar la formación de la capa pasiva en la superficie metálica. Si se quedan después de que el recubrimiento se haya formado, los cristales densos, duros y grandes es probable que causen corrosión si se encuentran cerca de la superficie metálica. Por supuesto, el uso de precursores de fosfato ácido que son completamente solubles o que se solubilizan rápidamente provoca una generación de calor exotérmico excesivo
25 y/o reacciona violentamente, lo que da como resultado malas propiedades de recubrimiento. Por lo tanto, la combinación de la selección adecuada del tamaño de partícula y la solubilidad de uno o más de los materiales precursores como se describe en la presente descripción proporciona una mejor protección contra la corrosión con relación a los recubrimientos de fosfato convencionales. Los cristales sin reaccionar del precursor de fosfato ácido (por ejemplo, primer componente) que, por ejemplo, no se disuelven en la formulación antes de la formación, o que no reaccionan con una cantidad estequiométrica del componente básico, eventualmente se disolverán y dejarán un vacío en el recubrimiento y/o si están en contacto con una superficie metálica comienzan con una reacción ácido metal que puede provocar picaduras y otros problemas relacionados con la corrosión.

35 Ahora se ha determinado que la selección adecuada del tamaño de partícula acorde con la solubilidad del componente precursor de fosfato ácido reduce o elimina efectivamente la corrosión causada por los mismos precursores, así como también proporciona un recubrimiento anticorrosivo mejorado para la superficie metálica.

40 El tamaño de partícula promedio del material precursor de fosfato ácido es de menos de 20 micras.

Los precursores de ácido de fosfato (o fosfato ácido) de tamaño de partícula muy pequeño se pueden lograr con molienda u otras técnicas de conmutación solas o en combinación con tensioactivos. El presente método es particularmente ventajoso con ciertos componentes de baja solubilidad o "poco solubles", por ejemplo, fosfato de monopotasio (MKP) sólido en forma de partículas.

45 A manera de ejemplo, el tamaño de partícula del componente de fosfato ácido puede determinar si el recubrimiento de cerámica resultante proporcionará protección contra la corrosión o si contribuirá realmente a la corrosión localizada después del recubrimiento. Cualquiera que sea el componente de fosfato sólido elegido, se prefiere que entre completamente en solución y/o reaccione con el componente básico antes o durante la formación. Si bien es conveniente y, de hecho beneficiosa, parte de la química del componente de fosfato y de la superficie metálica, si el componente de fosfato sin reaccionar se localiza en la cerámica sólida y cerca de la superficie metálica, y en este entorno localizado el componente básico está sustancialmente ausente o en una cantidad no estequiométrica con relación al componente ácido, es probable que se produzca corrosión y/o picaduras de la superficie de acero con el paso del tiempo y a través de la entrada de agua. Este problema se ve exacerbado por la presencia de partículas grandes sin reaccionar (por ejemplo,
50 más de 70 micras, y especialmente partículas de diámetro promedio de más de 100-1000 micras) de los componentes de fosfato ácido presentes en toda la cerámica endurecida que finalmente reaccionan con el residual básico y/o agua que se ha filtrado en el recubrimiento, lo que deja en la cerámica una estructura porosa que promueve aún más el egreso de agua. Con el balance de esto es la observación de que las partículas muy pequeñas de los componentes ácidos y básicos tienden a reaccionar con bastante rapidez, lo cual reduce el tiempo de formación y la caducidad, lo que ha desviado el interés en buscar formulaciones de tamaño de partículas extremadamente pequeñas sin la necesidad de químicos adicionales para retrasar o inhibir de cualquier otra manera las tasas de reacción rápida y los fenómenos exotérmicos que probablemente ocurrirían de cualquier otra manera.

65 Lo anterior se representa esquemáticamente en la Figura 1, que representa una formulación química convencional de fosfato que tiene partículas del componente ácido 600 de más de 70 micras y el componente básico 700 combinados como un recubrimiento 400 sobre la superficie metálica 500. Después de la formación y durante un período de tiempo

menor que la vida útil promedio del objeto metálico que tiene la superficie recubierta, los componentes básicos cristalinos sin reaccionar y los componentes ácidos del recubrimiento 405 reaccionan o se disuelven, lo que deja vacíos porosos 650 de tamaño aproximado o ligeramente más pequeño o mayor que el de los cristales presentes en la formación. De particular preocupación son los cristales de fosfato ácido que quedan cerca 610 de la interfaz de recubrimiento de la superficie metálica, los cuales son capaces de experimentar la reacción ácido metal y generar gas de hidrógeno. Estos cristales de fosfato ácido sin reaccionar, localizados en particular, contribuyen a la picadura 625 y otros tipos de corrosión de la superficie metálica y no son deseables en un recubrimiento diseñado para la protección contra la corrosión. Por lo tanto, se proporciona en la presente descripción en al menos una modalidad de la presente descripción eliminar o reducir la cantidad de cristales grandes de fosfato ácido sin reaccionar que pueden estar presentes en el recubrimiento anticorrosivo antes y durante la formación y subsecuentemente a partir de entonces.

Por lo tanto, como se representa en la Figura 2, la formulación química de fosfato de la presente descripción, que tiene partículas del componente ácido 602 de menos de 20 micras, y el componente básico 702 se combinan y se funden como un recubrimiento 402 sobre la superficie metálica 500. Después de la formación y durante un período de tiempo menor que la vida útil promedio del objeto metálico que tiene la superficie recubierta, los componentes básicos cristalinos sin reaccionar y los componentes ácidos del recubrimiento 405 reaccionan o se disuelven, lo que deja vacíos porosos 652 significativamente más pequeños de tamaño aproximado al de los cristales presentes en el fraguado o ligeramente más pequeños o más grandes y con sustancialmente menos cristales presentes en la interfaz de recubrimiento de la superficie metálica para evitar o eliminar las picaduras posteriores al recubrimiento u otros tipos de corrosión de la superficie metálica.

En diversos aspectos, se proporciona una formulación de múltiples componentes, que comprende al menos un componente ácido y al menos un componente alcalino. Ambos componentes de la formulación de múltiples componentes se proporcionan como soluciones, emulsiones, dispersiones, pastas o sus combinaciones. Cada uno de los componentes se puede producir por separado y almacenar por separado, se y puede dispensar por separado o en combinación. Los componentes finalmente se combinan antes o durante la aplicación y se les permite reaccionar para formar una composición de fosfato inorgánico.

En la presente descripción también se describe una composición precursora de cerámica de fosfato que comprende un primer componente que comprende una mezcla acuosa de un fosfato ácido que tiene una distribución de tamaño de partículas entre 0,04 y 60 micras. En otro aspecto, el 50 % de la distribución de tamaño de partículas del primer componente es de partículas de menos de 50 micras, menos de 40 micras, menos de 30 micras o menos de 20 micras. En otro aspecto, el 90 % de la distribución de tamaño de partículas del primer componente es de partículas que tienen un tamaño de partícula de menos de 40 micras, menos de 30 micras o menos de 20 micras. En otro aspecto más, el tamaño de partícula promedio del primer componente está entre 20 micras y 30 micras. Los presentes recubrimientos proporcionan una excelente resistencia a la corrosión y también una resistencia mejorada a las picaduras y otros fenómenos relacionados con la corrosión, así como también proporcionan una cerámica de fosfato más densa y menos porosa en virtud de la reducción en el tamaño de los vacíos típicamente creados por la reacción posterior a la formación y/o la disolución de los cristales de fosfato ácido.

La composición de cerámica de fosfato comprende un componente de fosfato ácido que comprende una solución acuosa, suspensión o mezcla de un fosfato ácido, por ejemplo, de fórmula química $Am(H_2PO_4)_m \cdot nH_2O$, donde A es un ion hidrógeno, catión amonio, catión metálico o mezclas de estos; donde $m=1-3$ y $n=0-6$; la solución del primer componente ajustada a un pH de 2 a 5; un componente básico que comprende, por ejemplo, una solución acuosa, suspensión o mezcla de un óxido alcalino o hidróxido alcalino representado por B_2mOm , $B(OH)_2m$, o mezclas de estos, donde B es un elemento de valencia de 2m ($m=1, 1,5$ o 2) la solución del segundo componente ajustada a un pH entre 9-14; y un modificador de reología/agente de suspensión en una cantidad capaz de proporcionar dilución por cizallamiento del primer componente o del segundo componente y, además, capaz de suspender un alto contenido de sólidos del primer componente o del segundo componente para la atomización. Opcionalmente, los pigmentos y/o el material agregado pueden estar presentes en una cantidad en al menos uno del fosfato ácido y del componente básico, capaces de impartir un color y/o textura observables. La composición anterior se puede configurar como un recubrimiento en aerosol pulverizable que puede proporcionar un recubrimiento delgado similar a la pintura para impartir resistencia a la corrosión a las superficies metálicas. El modificador de reología/agente de suspensión puede ser al menos uno de goma guar, goma diutan, goma welan y goma xantana. Mediante el uso de un modificador de reología/agente de suspensión opcional en una cantidad capaz de proporcionar dilución por cizallamiento del componente básico y, además, capaz de suspender un alto contenido de sólidos del componente ácido o del componente básico para la atomización, se obtienen excelentes recubrimientos similares a la pintura para impartir resistencia a la corrosión a las superficies metálicas.

Los procesos y artículos preparados mediante el recubrimiento con la formulación mencionada anteriormente se describen en la presente descripción y dichos artículos recubiertos superan muchos, si no todos, los problemas relacionados con los procesos de pasivación convencionales del hierro, los aceros, el aluminio y otros metales que se corroen. Los presentes procesos también proporcionan un método más económico y ecológico para recubrir el acero y otras superficies metálicas con recubrimientos a base de fosfato inorgánico ácidos básicos que no solo pasivan la capa, sino que también proporcionan resistencia a la abrasión junto con una buena estética en una sola etapa.

Los presentes recubrimientos descritos en la presente descripción pueden comprender, en parte, la formación de

polifosfatos y, en particular, polifosfatos formados por fosfatos en las regiones interfaciales de la superficie del sustrato en el presente recubrimiento. El polifosfato puede proporcionar resistencia a la abrasión e impermeabilidad al agua y la humedad, lo que mejora la resistencia a la abrasión, así como también mejora la resistencia a la corrosión en la superficie del sustrato.

En un aspecto, una composición de fosfato ácido comprende dos componentes, uno ácido con un pH entre 3 y 4,5, y el otro, un componente alcalino con un pH entre 10 y 11. Estos dos componentes se ponen en contacto con la superficie del sustrato, donde se combinan y forman un recubrimiento. Por ejemplo, una composición de fosfato monopotásico (KH_2PO_4) y un hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, o su salmuera) con o sin rellenos como la wollastonita (CaSiO_3) o cenizas volantes se puede combinar y poner en contacto con una superficie metálica corroída (por ejemplo, acero). Una vez que las composiciones entran en contacto con la superficie, se forma un recubrimiento que se une instantáneamente al sustrato. Si bien no desea atarse a ninguna teoría en particular, se cree que el contacto por el fosfato ácido y un óxido o hidróxido alcalino, o componentes minerales de óxido proporciona una capa de pasivación inicial (sub-, base o capa inferior), así como también capa protectora contra la corrosión.

En ciertos aspectos de la presente descripción, la superficie metálica es la de un metal de transición o su aleación, por ejemplo, hierro, cromo, aluminio, cobre, etc.

Componente de fosfato ácido - El componente de fosfato ácido consiste en un representante de fosfato ácido de la fórmula, $\text{A}^m(\text{H}_2\text{PO}_4)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde A es un elemento m-valente como el sodio (Na, $m=1$), potasio (K, $m=1$), magnesio (Mg, $m=2$), calcio (Ca, $m=2$), aluminio (Al, $m=3$) etc. A también puede ser una fase de óxido reducida cuando se usan óxidos de mayor valencia. Por ejemplo, para el hierro, que existe en estado de valencia de +2 y +3 (FeO y Fe_2O_3 como óxidos), A puede ser el metal de menor estado de oxidación. También puede ser un catión de óxidos de óxido metálico de cuatro valentes como ZrO^{2+} , en cuyo caso $m=2$. $n\text{H}_2\text{O}$ en la fórmula anterior es simplemente el agua ligada, donde n puede ser de 0 a 6.

Es posible usar hidrofosfatos de metales trivalentes como el aluminio, el hierro y el manganeso representados por la fórmula $\text{AH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde A es un metal de transición que incluye aluminio, hierro, manganeso, itrio, escandio y todos los lantánidos como el lantano, el cerio, etc.

En caso de que el pH del precursor ácido sea más alto que lo necesario para la presente reacción, se puede agregar ácido fosfórico y se puede ajustar el pH para reducir el pH. Un pH preferido seleccionado está entre 3 y 4, y el pH de máxima preferencia está entre 3 y 3,5, ya sea al elevar el pH del ácido fosfórico o el de un fosfato ácido como el dihidrógeno fosfato de magnesio ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) o trihidrógeno fosfato de aluminio ($\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2$) al neutralizar parcialmente mediante el uso de un óxido alcalino, hidróxido o un mineral, o al acidificar un dihidrógeno fosfato como el fosfato monopotásico (KH_2PO_4) que tiene un pH > 3,5 al agregar una cantidad pequeña, pero apropiada, de ácido fosfórico o un fosfato ácido de pH bajo como $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ o trihidrógeno fosfato de aluminio $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2$. Los ejemplos descritos más adelante en este documento proporcionan la técnica de ajustar este pH.

A menudo, el sólido de fosfato ácido usado como precursor es solo parcialmente soluble. El precursor de fosfato ácido se muele (molienda en húmedo o en seco u otra técnica de molienda o de reducción de tamaño) para que las partículas pasen a través del tamiz de malla 635 (menos de 20 micras). En un aspecto, el fosfato ácido tiene una constante del producto de solubilidad que es mayor que la del componente básico usado en la formación del recubrimiento de fosfato ácido/básico.

Se puede agregar agua al componente precursor para reducir su viscosidad, o se pueden usar otros tipos de agentes reductores de la viscosidad. Los aditivos comerciales que evitan el crecimiento de algas también se pueden agregar a este precursor para que no se produzca el crecimiento de algas durante el almacenamiento de este precursor.

El componente básico o precursor comprende uno o más óxidos básicos, hidróxidos y minerales básicos. El componente básico generalmente consiste en un óxido apenas soluble, o preferentemente un hidróxido con una constante del producto de solubilidad menor que la del precursor de fosfato ácido. En un aspecto, un tamaño de partícula de menos de 230 micras o de un tamaño acorde con el del componente ácido discutido más arriba. El óxido puede estar representado por la fórmula B^{2m}O_m o $\text{B}(\text{OH})_{2m}$, donde B es un metal de valencia 2m. Todos los óxidos metálicos divalentes ($m=1$), y algunos óxidos metálicos trivalentes en estado reducido entran en esta categoría de óxidos de constantes del producto de solubilidad pequeñas. Ejemplos de óxidos divalentes son, entre otros, el óxido de magnesio, el óxido de bario, el óxido de zinc, el óxido de calcio y el óxido de cobre. Ejemplos de óxidos trivalentes en estado reducido son el óxido de hierro (FeO) y el óxido de manganeso (MnO). En aspectos preferidos de la presente descripción se usa un exceso molar de 0 a 10 del componente básico con relación al componente ácido. Por ejemplo, se puede usar exceso molar 0-10 de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ basado en fosfato ácido MKP. En un aspecto, la relación molar de componentes ácidos:básicos puede estar entre 0,9: 1,0 y 1,0:3,0; preferentemente 1,0:2,0; y con la máxima preferencia 1,0: 1,8. Por ejemplo, la composición que comprende $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{KH}_2\text{PO}_4 = 1,8:1,0$ proporciona volúmenes iguales de las Partes A y B durante la pulverización. En otros aspectos, los recubrimientos mediante la pulverización de las presentes composiciones que tienen una relación molar de 1:2 o 1:1,5 (ácido:básico) con la mezcla, se pulverizan bien y protegen contra la corrosión de manera efectiva.

Composiciones de recubrimiento de fosfato inorgánico

Se puede usar una variedad de composiciones de fosfato como los recubrimientos inhibidores de la corrosión acorde con el espíritu y el alcance de lo que se describe en la presente descripción, se proporcionan los siguientes tres ejemplos ilustrativos no limitativos:

- 5 1. Recubrimiento de fosfato de magnesio y potasio formado por la combinación y/o reacción del óxido de magnesio (MgO) y el fosfato monopotásico (KH_2PO_4), que en presencia de agua se combinan para producir cerámica de fosfato de potasio y magnesio, que comprende $MgKP04.6H_2O$. El fosfato de magnesio y potasio también se denominará en lo sucesivo "MKP".
- 10 2. Recubrimiento de hidrógeno fosfato de magnesio (newberita) formado por la combinación y/o reacción del óxido de magnesio (MgO) y la solución de ácido fosfórico (solución H_3PO_4), que cuando se mezcla bien y se deja secar se combina para producir un recubrimiento de hidrógeno fosfato de magnesio que comprende $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.
- 15 3. Recubrimiento de hidrógeno fosfato de magnesio (newberita) formado por la combinación y/o reacción de las composiciones de dihidrógeno fosfato de magnesio, generalmente tiene un pH acuoso entre 2,5 y 5,0. El hidrógeno fosfato de magnesio también se denominará en lo sucesivo "MHP". Las soluciones de MHP con un pH de 3 o ligeramente superior generalmente se consideran más efectivas en la producción de productos resistentes a la corrosión y, al menos por esa razón, tienden a ser preferidas.
- 20 Ante las condiciones ambientales, las mezclas acuosas de las composiciones de fosfato de magnesio y potasio y las composiciones de hidrógeno fosfato de magnesio exhiben una consistencia similar a una pasta que se puede diluir por cizallamiento para ser atomizable para la pulverización. Cuando estas composiciones se aplican a una superficie, por ejemplo, de acero, como recubrimientos, se cree que se produce una o más reacciones, y/o la una o más reacciones se producen a velocidades diferentes, y una capa delgada de las composiciones anteriores se une a la superficie metálica.
- 25 Las partes restantes de los recubrimientos distales a la superficie metálica se pueden unir sin apretar y se pueden raspar fácilmente, pero la capa o recubrimiento es delgada, permanece y es muy dura, resistente a la abrasión e inhibe la corrosión de la superficie. Así, en un aspecto, esta capa delgada proporciona la protección de la superficie metálica contra la corrosión. Se observan resultados similares cuando estas composiciones se aplican a la superficie de otros metales además del acero, como el aluminio. Se cree que se observarían los mismos efectos para el cobre, el níquel, el tungsteno, el vanadio y otros metales de transición propensos a la oxidación a un pH entre 2 y 11, y potenciales de 2eV a -2eV.
- 30

Los componentes precursores de cerámica de fosfato anteriores se pueden utilizar para formar un compuesto de fosfato inorgánico. El compuesto de fosfato inorgánico puede comprender menos del 1 %, menos del 0,1 %, menos del 0,01 %, menos del 0,001 %, menos del 0,0001 %, menos del 0,00001 %, menos del 0,000001 % de un fosfato ácido inorgánico cristalino sin reaccionar de un tamaño de partícula promedio de más de 60 micras, 50 micras, 40 micras, 30 micras o 20 micras. El fosfato ácido inorgánico sin reaccionar residual se puede determinar mediante el uso de una cantidad de técnicas que incluyen, pero que no se limitan a, cristalografía de rayos X, espectroscopía Raman, espectroscopía FT-IR, microscopía óptica, mediciones de porosidad, mediciones de densidad y similares. En un aspecto, el fosfato inorgánico preparado de acuerdo con la presente descripción tiene una densidad de menos de $1,8 \text{ g/cm}^3$. En otro aspecto, el fosfato inorgánico preparado de acuerdo con la presente descripción tiene una densidad de menos de $1,5 \text{ g/cm}^3$.

Los presentes recubrimientos resistentes a la corrosión se pueden formular para proporcionar propiedades estéticas, como el color, el brillo adecuado y la textura. Este efecto se puede lograr, por ejemplo, mediante la adición de pigmentos, agregados de color, vidrio triturado, arena, etc., a las presentes formulaciones de fosfato ácido/óxido/hidróxido metálico alcalino. Por ejemplo, el recubrimiento resultante que comprende vidrio triturado preparado por los procesos descritos en la presente descripción proporciona una superficie vítrea muy densa. Se pueden agregar pigmentos cerámicos adecuados adicionales para producir pinturas con color. El vidrio soluble en combinación con las presentes composiciones más arriba también se puede usar en formulaciones para el recubrimiento de objetos sólidos, para proporcionar recubrimientos sólidos vítreos muy densos que tienen resistencia a la corrosión.

50 *Sección Experimental*

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de las presentes modalidades descritas, y no se deben interpretar como limitantes o restrictivas. Todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etcétera, usados en la presente descripción y se deben entender como que se modifican en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la presente descripción deben ser aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades deseadas que se buscan obtener. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de cualquiera de las reivindicaciones en cualquier solicitud que reivindique prioridad de la presente solicitud, cada parámetro numérico se debe construir a la luz de la cantidad de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo habituales. Se realizaron varios ejemplos experimentales, enumerados más abajo, para formular, recubrir y demostrar los atributos de las presentes composiciones descritas en la presente descripción.

Se puede usar una variedad de composiciones de fosfato como los recubrimientos inhibidores de la corrosión adecuada al alcance de lo descrito en la presente descripción, se proporcionan los siguientes ejemplos ilustrativos no limitativos:

Muestra	Parte A	Parte B
	Porcentaje en peso (%) de la Parte A	Porcentaje en peso de la Parte B
5 A	Fosfato monopotásico (MKP) (~63-64 %) de un tamaño de partícula promedio de 20 micras ácido fosfórico (~8 %) goma xantana (0,15 %) SiO ₂ cristalino (~1,5 %) agua restante	hidróxido de magnesio (~38-39 %) wollastonita (~20-21 %) goma xantana (0,07 %) agua restante ~27-28 %)
10 B	Fosfato monopotásico (MKP) (~63-64 %) de un tamaño de partícula promedio de 20 micras ácido fosfórico (~6 %) goma xantana (0,15 %) SiO ₂ cristalino (~1 %) caolín calcinado (~12 %) agua restante	hidróxido de magnesio (~40 %) goma xantana (0,07 %) K ₃ PO ₄ (~3,5 %) agua restante
15 Control	Fosfato monopotásico (MKP) (~63-64 %) tamaño de partícula promedio 200-700 micras ácido fosfórico (~8 %) goma xantana (0,15 %) SiO ₂ cristalino (~1,5 %) agua restante	hidróxido de magnesio (~38-39 %) wollastonita (~20-21 %) goma xantana (0,07 %) agua restante (~27-28 %)
20		

Tabla 1. Composiciones de cerámica de fosfato ilustrativas

25 Cuando se realizaron las pruebas de campo de las muestras A y B y Control en los tanques de almacenamiento mostraron que las muestras de Control que contenían un tamaño de partícula promedio mayor de MKP eran posiblemente, si no consistentemente, propensas a picaduras, agrietamiento, grietas y manchas que eran visibles ante la inspección después de cuatro meses. En contraste, las muestras A y B, que usaron un tamaño de partícula promedio de MKP más pequeño

30 no mostraron signos visibles de corrosión o picadura inducida en el recubrimiento y, además, proporcionaron una excelente resistencia a los eventos de corrosión causados por el medio ambiente, como el aerosol salino, la lluvia y la humedad.

REIVINDICACIONES

1. Un método para proporcionar protección contra la corrosión a una superficie metálica, el método comprende:
 5 poner en contacto una superficie metálica con un primer componente y un segundo componente, en cualquier orden o en combinación;
 en donde el primer componente comprende una mezcla acuosa de un fosfato ácido de fórmula química $A^m(H_2PO_4)_m \cdot nH_2O$, donde A es un ion hidrógeno, catión amonio, catión metálico o mezclas de estos; donde $m=1-3$ y $n=0-6$; la solución del primer componente se ajusta a un pH de 2 a 5; y
 10 en donde el segundo componente comprende una mezcla acuosa de un óxido alcalino o hidróxido alcalino representado por $B^{2m}O_m$, $B(OH)_{2m}$, o mezclas de estos, donde B es un elemento de valencia de 2m ($m=1, 1,5, o 2$) la solución del segundo componente se ajusta a un pH entre 9-14;
 en donde el primer componente comprende agua, al menos uno de monofosfato de potasio y fosfato monocálcico, y opcionalmente, de 2 a 10 % en peso de ácido fosfórico; y
 15 en donde el fosfato ácido del primer componente se ha preparado mediante la molienda para que las partículas pasen a través de un tamiz 635 estándar de EE. UU., con un tamaño de partícula de menos de 20 micrómetros (micras).
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el óxido alcalino o hidróxido alcalino del segundo componente es al menos uno de óxido de magnesio, óxido de calcio, hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio.
 20
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el segundo componente comprende, además, wollastonita, talco, cenizas volantes de clase C, cenizas volantes de clase F, arcilla de caolín, caolinita, metacaolín, mullita, minerales de aluminato de calcio, minerales de silicato de calcio, minerales de silicato de aluminio, minerales de silicato de aluminio calcio, o mezclas de estos, en una relación en peso entre 1:0,05 y 1: 6 del óxido alcalino o hidróxido alcalino del segundo componente.
 25
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el primer componente o el segundo componente está presente en una cantidad al menos del 60 % en peso al 80 % en peso.
- 30 5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un modificador de reología/agente de suspensión, el modificador de reología/agente de suspensión es al menos uno de goma guar, goma diutan, goma welan y goma xantana presente en una cantidad de 0,15-15 por ciento en peso.
- 35 6. Un producto recubierto mediante el método de la reivindicación 1.

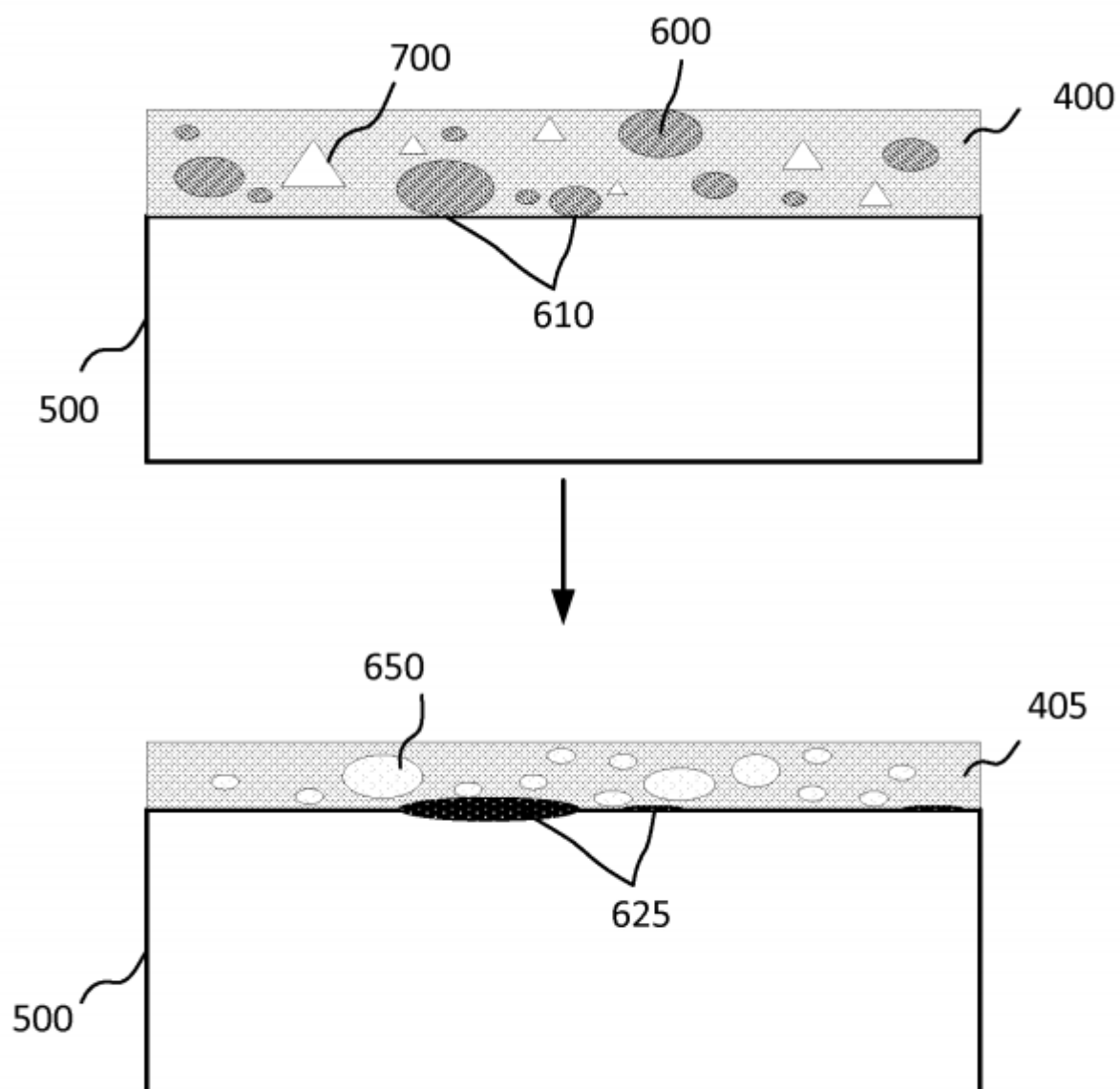


Fig. 1

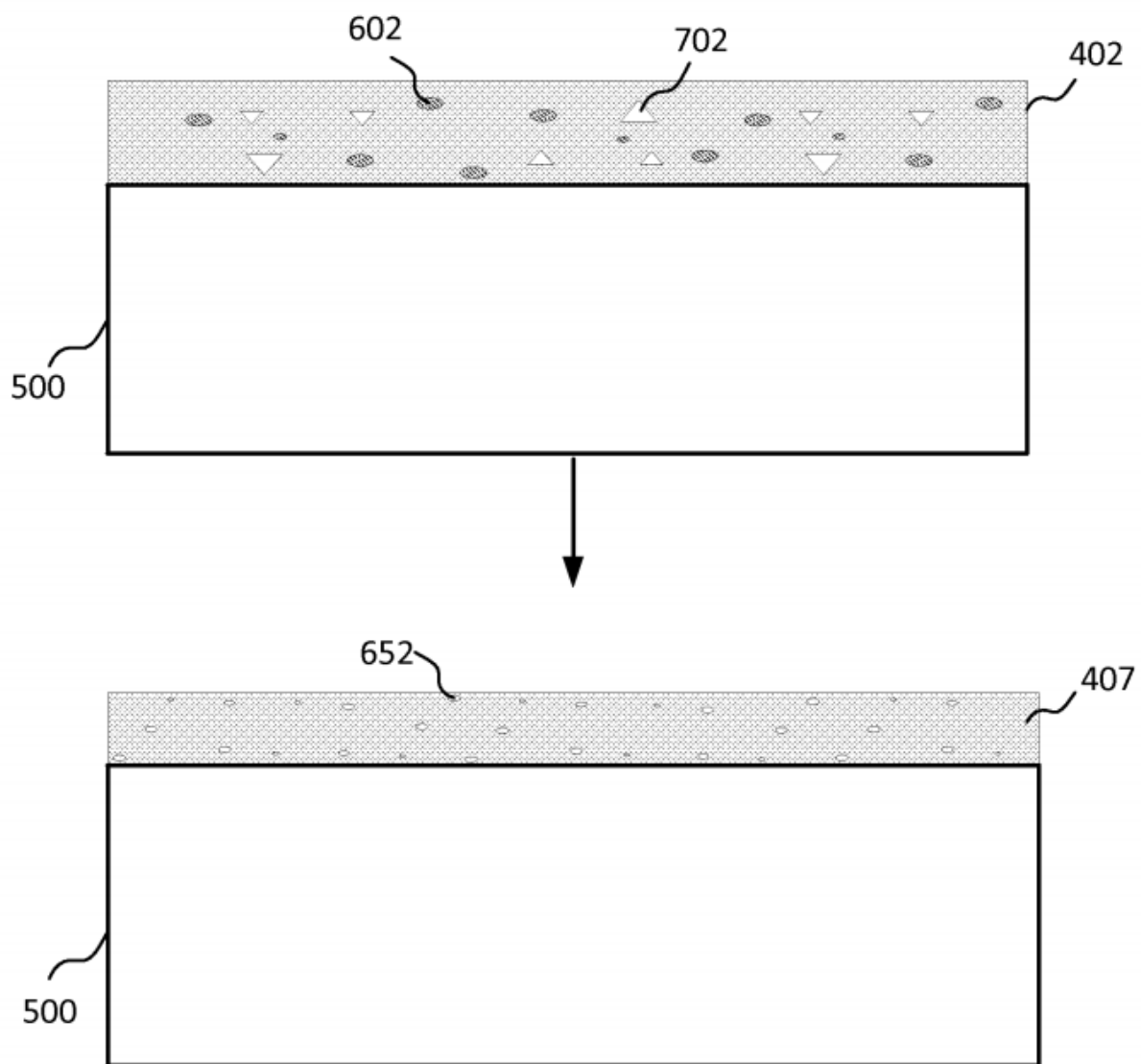


Fig. 2