



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 286 889**

51 Int. Cl.:
B32B 15/04 (2006.01)
C04B 9/02 (2006.01)
C23C 22/07 (2006.01)
C23C 22/82 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 22/78 (2006.01)
C04B 28/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99937168 .5**
86 Fecha de presentación : **21.07.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1115566**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2001**

54 Título: **Acondicionamiento de superficies metálicas antes de la fosfatación de las mismas.**

30 Prioridad: **21.07.1998 JP 10-204635**
12.05.1999 JP 11-131974

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

73 Titular/es: **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Nakayama, Takaomi;**
Nagashima, Yasuhiko;
Shimoda, Kensuke y
Bannai, Hirokastu

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 286 889 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

Acondicionamiento de superficies metálicas antes de la fosfatación de las mismas.

5 **Campo y antecedentes de la invención**

Esta invención se refiere en general a la técnica de los tratamientos de recubrimiento por conversión con fosfato que se ejecutan sobre las superficies de metales tales como hierro, acero, chapa de acero galvanizado, aluminio, y aleaciones de magnesio. De modo más específico, la invención se refiere a una composición y un proceso para
10 acondicionamiento de superficies metálicas antes de dichos tratamientos de conversión a fin de acelerar las reacciones de conversión, acortar el tiempo de tratamiento, y micronizar el tamaño de los cristales de recubrimiento de fosfato.

La formación de cristales de recubrimiento de fosfato densos y microfinos se considera deseable tanto dentro del
15 campo de los tratamientos de fosfato para automoción como dentro del campo de los tratamientos de fosfato asociados con el trabajo de forja. La formación de un recubrimiento de este tipo se considera deseable en el primer caso a fin de mejorar la resistencia a la corrosión después de la pintura y en último caso a fin de reducir el rozamiento durante el prensado y prolongar la vida de la herramienta de prensado. A fin de obtener cristales de recubrimiento de fosfato densos y microfinos, se ejecuta un proceso de acondicionamiento de superficies antes del tratamiento de recubrimiento por conversión con fosfato, con un objetivo puesto en la activación de la superficie metálica y producir
20 núcleos para deposición de los cristales de recubrimiento de fosfato. La secuencia de tratamiento siguiente es un ejemplo generalizado de los procesos de recubrimiento por reconversión con fosfato utilizados para producir cristales de recubrimiento de fosfato densos y microfinos:

- 25 (1) desengrasado;
- (2) lavado con agua del grifo (etapas múltiples);
- (3) acondicionamiento de la superficie;
- 30 (4) tratamiento de recubrimiento por conversión con fosfato;
- (5) lavado con agua del grifo (etapas múltiples);
- 35 (6) lavado con agua purificada.

El paso de acondicionamiento de superficies se utiliza para inducir la formación de cristales de recubrimiento con fosfato densos y microfinos. Composiciones utilizadas para este propósito se conocen, por ejemplo, por los Números de Patente de los Estados Unidos 2.874.081, 2.322.349 y 2.310.239, en los cuales se describen titanio, iones pirofosfato, iones ortofosfato, e iones sodio como los componentes constituyentes principales en el agente de acondicionamiento de superficies. Estas composiciones de acondicionamiento de superficies, conocidas como sales de Jernstedt, contienen iones titanio y titanio coloidal en solución acuosa.

El coloide de titanio llega a adsorberse en la superficie metálica cuando el metal desengrasado y lavado con agua se sumerge en o se pulveriza con una solución acuosa de la composición de acondicionamiento de superficies. El coloide de titanio adsorbido forma núcleos para deposición de los cristales de recubrimiento de fosfato en el tratamiento de recubrimiento por conversión con fosfato subsiguiente y soporta e induce por ello una aceleración de las reacciones de conversión y un dimensionamiento microfino y densificación de los cristales de recubrimiento de fosfato. Las composiciones de acondicionamiento de superficies de uso comercial actualmente emplean todas ellas sales de Jernstedt, pero se ha asociado cierto número de problemas con el uso en los procesos de acondicionamiento de superficies de los coloides de titanio obtenidos a partir de sales de Jernstedt.

Un primer problema es el deterioro con el tiempo de la composición del líquido de acondicionamiento de superficies. Las soluciones acuosas que se han preparado hasta ahora a partir de las composiciones de acondicionamiento de superficies de la técnica anterior son de hecho muy eficaces en términos de dimensionamiento microfino y la densificación de los cristales de recubrimiento de fosfato. Sin embargo, en el transcurso de pocos días después de la preparación de la solución acuosa, estos baños sufren una pérdida de actividad debido a la agregación del coloide de titanio - con indiferencia de si la composición líquida de acondicionamiento en la superficie se ha utilizado o no durante este periodo de tiempo. Esta pérdida de actividad da como resultado un engrosamiento de los cristales de recubrimiento de fosfato.

Con objeto de resolver este problema, la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público (Kokai o No Examinada) Número Sho 63/76883 (76.883/1988) ha descrito un método para mantener y resolver la actividad de acondicionamiento de superficies. En este método, se mide el tamaño medio de partícula del coloide del titanio en la composición líquida de acondicionamiento de superficies y la composición líquida de acondicionamiento de superficies se descarga continuamente a fin de mantener el tamaño medio de partícula por debajo de un valor específico constante. Adicionalmente, la composición de acondicionamiento de superficies se suministra en una cantidad suficiente para compensar la cantidad descargada. Si bien este método hace posible de hecho un tratamiento cuantitativo del factor primario relacionado con la actividad de la composición líquida de acondicionamiento de superficies, requiere también la descarga

ES 2 286 889 T3

de la composición líquida de acondicionamiento de superficies a fin de mantener la actividad. Además, este método requiere la descarga de grandes cantidades de composición líquida de acondicionamiento de superficies a fin de mantener la misma actividad de la composición líquida que en el periodo inicial después de la preparación de la solución acuosa. Esto crea problemas con relación a la capacidad de tratamiento de aguas residuales de las plantas que emplean este método, y como resultado la actividad se mantiene realmente por una combinación de descarga continua de la composición líquida de acondicionamiento de superficies y renovación total.

Un segundo problema es que la actividad y vida de la composición líquida de acondicionamiento de superficies dependen fuertemente de la calidad del agua utilizada para formación de la composición líquida de acondicionamiento de superficies. Típicamente se utiliza agua industrial para preparar los baños de acondicionamiento de superficies. Sin embargo, como es bien sabido, la mayoría de las aguas industriales contienen componentes catiónicos, v.g., calcio y magnesio, que hacen el agua “dura”, y el contenido de este componente varía en función de la procedencia del agua industrial. Es sabido que el coloide de titanio que es el componente principal de los baños de acondicionamiento de superficies de la técnica anterior lleva una carga aniónica en solución acuosa y se mantiene en un estado dispersado que no se sedimenta por las fuerzas de repulsión eléctrica correspondientes. Cuando el componente catiónico en el agua industrial está presente en gran cantidad, el coloide de titanio es neutralizado eléctricamente por el componente catiónico, de tal manera que las fuerzas eléctricas de repulsión ya no son efectivas y la actividad del coloide de titanio se anula por ello debido a la existencia de agregación y sedimentación.

La adición de fosfatos condensados tales como pirofosfatos a los baños de acondicionamiento de superficies ha sido propuesta a fin de secuestrar el componente catiónico y mantener de este modo la estabilidad del coloide de titanio. Sin embargo, cuando se añade en grandes cantidades a una composición líquida de acondicionamiento de superficies, el fosfato condensado reacciona con la superficie de la chapa de acero para formar un recubrimiento, que da como resultado la producción de defectos de conversión en el tratamiento subsiguiente de recubrimiento por conversión con fosfato. Por último, en los puntos que adolecen de concentraciones muy altas de magnesio y calcio, la composición líquida de acondicionamiento de superficies debe construirse y suministrarse con agua utilizando agua pura, lo cual es muy antieconómico.

Un tercer problema implica las condiciones de temperatura y pH que deben utilizarse durante el proceso de acondicionamiento de las superficies. Específicamente, la actividad de acondicionamiento de superficies no puede generarse a una temperatura que exceda de 35°C y un pH fuera de 8,0 a 9,5 debido a agregación del coloide de titanio. Esto ha exigido el uso de temperaturas e intervalos de pH muy específicos cuando se utilizan las composiciones de acondicionamiento de superficies de la técnica anterior. Esto ha hecho imposible también conseguir la limpieza y activación de las superficies metálicas sobre una base de largo plazo utilizando una composición líquida simple formulada por la adición de composición de acondicionamiento de superficies a un desengrasador.

Un cuarto problema es el límite inferior de la clasificación de tamaños microfina de los cristales de recubrimiento de fosfato que pueden obtenerse por la actividad de la composición líquida de acondicionamiento de superficies. La actividad de acondicionamiento de superficies se obtiene por la adsorción del coloide de titanio sobre la superficie metálica para formar núcleos para la deposición de los cristales de recubrimiento de fosfato. Así pues, se obtendrán cristales de recubrimiento de fosfato más finos y más densos a medida que llegan a adsorberse números mayores de partículas de titanio coloidal sobre la superficie metálica durante el proceso de acondicionamiento de superficies.

Partiendo de esto, se podría extraer inicialmente la conclusión de que el número de partículas de coloide de titanio en la composición líquida de acondicionamiento de superficies debería aumentarse simplemente, es decir, que la concentración del coloide de titanio debería aumentarse. Sin embargo, cuando se aumenta esta concentración, se incrementa también la frecuencia de las colisiones entre las partículas de titanio coloidal en la composición líquida de acondicionamiento de superficies, y estas colisiones causan agregación y precipitación del coloide de titanio. En la actualidad, el límite superior en la concentración de coloide de titanio utilizable es ≤ 100 partes por millón en peso, lo que se abrevia usualmente en lo sucesivo como “ppm”, y ha sido imposible en la técnica anterior obtener dimensionamiento microfino adicional de los cristales de recubrimiento de fosfato simplemente por aumento de la concentración de coloide de titanio más allá de este nivel.

Estos problemas han dado como resultado la aparición de métodos que utilizan agentes de acondicionamiento de superficies distintos de las sales de Jernstedt. Por ejemplo, las Solicitudes de Patente Japonesa Expuestas al Público (Kokai o No Examinadas) Números Sho 56-156778 (156.778/1981) y Sho 57-23066 (23.066/1982) describen métodos de acondicionamiento de superficies en los cuales la superficie de una banda de acero se pulveriza a presión con una suspensión que contiene la sal fosfato insoluble de un metal bivalente o trivalente. Sin embargo, dado que estos métodos manifiestan sus efectos únicamente cuando la suspensión se pulveriza a presión contra la pieza de trabajo, los mismos no pueden utilizarse en muchos casos para acondicionamiento de superficies en plantas de tratamiento por recubrimiento de conversión con fosfato existentes donde este acondicionamiento de la superficie se lleva a cabo por inmersión o pulverización ordinarias.

La Solicitud de Patente Japonesa Publicada (Kokoku o Examinada) Número Sho 40-1095 (1.095/1965) ha descrito un método de acondicionamiento de superficies en el cual se sumerge chapa de acero galvanizado en una suspensión muy concentrada de la sal fosfato insoluble de un metal bivalente o trivalente. Los ejemplos de trabajo proporcionados para este método se limitan a chapa de acero galvanizado y tienen que utilizar concentraciones muy altas de sal fosfato

ES 2 286 889 T3

insoluble de al menos 30 gramos por litro, lo que se abrevia usualmente en lo sucesivo como “g/l”, en un mínimo a fin de obtener actividad de acondicionamiento de superficies.

En suma, por tanto, a pesar de los diversos problemas asociados con las sales de Jernstedt y las diversas tácticas que se han propuesto para resolver estos problemas, hasta ahora no ha aparecido una tecnología capaz de reemplazar el uso de las sales de Jernstedt en las operaciones prácticas de fosfatación. Composiciones de acondicionamiento basadas en dispersiones de fosfatos de metales bivalentes o trivalentes se conocen por los documentos EP-A-0117599 y GB-A-1137449.

La presente invención trata de resolver al menos uno de los problemas descritos anteriormente en esta memoria para la técnica anterior y tiene como objetivo la introducción de una nueva composición líquida de acondicionamiento de superficies muy estable a lo largo del tiempo y un proceso que puede utilizarse para conseguir al menos uno de una aceleración de las reacciones de conversión, un acortamiento del tiempo de tratamiento en los tratamientos de recubrimiento por conversión con fosfato, e inducción de cristales de recubrimiento de fosfato de tamaño microfino.

Breve resumen de la invención

Los autores de la invención descubrieron que el polvo sólido de fosfato metálico bivalente o trivalente de un tamaño y concentración particulares (i) se adsorberá sobre la superficie de una pieza metálica de trabajo en una solución acuosa que contiene un componente acelerante particular para formar núcleos para la deposición subsiguiente de cristales de recubrimiento de fosfato y (ii) proporcionará mejoras adicionales en la velocidad de reacción del tratamiento de conversión con fosfato. De acuerdo con ello, la invención de la composición principal es una composición líquida de acondicionamiento de superficies que contiene característicamente al menos un polvo de fosfato seleccionado de fosfatos que contienen al menos un metal bivalente y/o trivalente y tienen una solubilidad suficientemente baja en agua para mantenerse en estado sólido cuando se dispersan como un polvo fino en la composición líquida de acondicionamiento de superficies y contiene también como componente acelerante al menos una selección de monosacáridos, polisacáridos, y derivados de los mismos.

Descripción detallada de la invención y sus realizaciones preferidas

El componente acelerante total tiene preferiblemente una concentración de 1 a 2000 ppm (0,001 a 2,0 partes por mil) en dicha composición líquida de acondicionamiento de superficies.

El polvo de fosfato citado anteriormente incluye partículas con tamaños no mayores que 5 micrómetros, abreviado usualmente en lo sucesivo como “ μm ”, a una concentración de 0,001 a 30 g/l, más preferiblemente al menos, con preferencia creciente en el orden indicado, 0,01, 0,10, 0,30, 0,50, 0,70, 0,90 ó 0,99 g/l. Además e independientemente, el metal bivalente y/o trivalente presente en aquél es preferiblemente al menos una selección de Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Ca, y Al.

En una realización preferida, dicha composición líquida de acondicionamiento de superficies contiene también sal de metal alcalino, sal de amonio, o una mezcla de sal de metal alcalino y sal de amonio. Esta sal de metal alcalino o sal de amonio es preferiblemente al menos una selección de sales ortofosfato, sales metafosfato, sales ortosilicato, sales metasilicato, sales carbonato, sales bicarbonato, sales nitrato, sales nitrito, sales sulfato, sales borato, y sales de ácidos orgánicos, e independientemente está presente con preferencia en una concentración de 0,5 a 20 g/l.

Un proceso de acuerdo con la presente invención para acondicionamiento de superficies metálicas antes del tratamiento de recubrimiento por conversión con fosfato de las mismas comprende característicamente efectuar el contacto entre la superficie metálica y una composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la invención como se ha descrito arriba.

La composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención tiene una estabilidad mucho mejor a pH alto y a temperatura elevada que el titanio coloidal de la técnica anterior y, como consecuencia, por la adición de esta composición líquida de mejorador alcalino más agente tensioactivo no iónico o aniónico o mezcla de los mismos, puede utilizarse también en un proceso para realizar simultáneamente el desengrasado y acondicionamiento de la superficie en el cual la superficie metálica se limpia y activa a la vez.

A continuación se proporciona un ejemplo de las operaciones separadas de un tratamiento de recubrimiento por conversión con fosfato en el cual la composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención se utiliza para desengrasado y acondicionamiento de la superficie en una sola operación de proceso:

- (1) desengrasado y acondicionamiento de la superficie en una sola operación de proceso;
- (2) tratamiento de recubrimiento por conversión con fosfato;
- (3) lavado con agua del grifo (etapas múltiples); y
- (4) lavado con agua pura.

ES 2 286 889 T3

El uso de la composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención para efectuar el desengrasado y acondicionamiento de la superficie en una sola operación de proceso hace posible la omisión del paso de lavado con agua entre el desengrasado y el acondicionamiento de la superficie - una característica no disponible hasta ahora en la técnica anterior. Además, dado que la composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención puede utilizarse en un intervalo amplio de pH y puede tolerar la adición de diversas sales de metal alcalino, el desengrasado y acondicionamiento de la superficie en una sola operación de proceso que se identifica como operación de proceso (1) anterior puede ir precedido por una limpieza preliminar o un desengrasado preliminar dependiendo del estado de contaminación de la superficie particular de la pieza metálica de trabajo.

Los componentes esenciales en la presente invención son el componente acelerante y el polvo de fosfato metálico seleccionado de fosfatos que contienen al menos un metal bivalente y/o trivalente (abreviado usualmente en lo sucesivo simplemente como el "polvo de fosfato"). Este polvo de fosfato, que es un componente igual o similar al empleado en los baños de conversión con fosfato y recubrimientos de conversión con fosfato, no afectará negativamente a la composición líquida de conversión con fosfato aun cuando sea arrastrado en la misma. Otra ventaja de este polvo de fosfato es que el mismo no afecta tampoco negativamente a la eficiencia del recubrimiento de conversión con fosfato aun cuando se vea incorporado en el recubrimiento de fosfato por formación de los núcleos en el recubrimiento de conversión con fosfato. Los compuestos siguientes pueden proporcionarse como ejemplos del polvo de fosfato utilizado por la presente invención:

$Zn_3(PO_4)_2$, $Zn_2Fe(PO_4)_2$, $Zn_2Ni(PO_4)_2$, $Ni_3Mn(PO_4)_2$, $Zn_2Mn(PO_4)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$, $Mn_2Fe(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Zn_2Ca(PO_4)_2$, $FePO_4$, $AlPO_4$, $CoPO_4$, $CO_3(PO_4)_2$, y los hidratos suficientemente insolubles en agua de la totalidad de estas sales fosfato.

El tamaño de partícula del polvo de fosfato utilizado en la presente invención es preferiblemente no mayor que, con preferencia creciente en el orden indicado, 5,0, 4,0, 3,5, 3,0, 2,5, 2,0, y 1,7 μm a fin de inducir también una dispersión estable del material insoluble en la solución acuosa. Al mismo tiempo, sin embargo, la presencia en la composición líquida de acondicionamiento de las superficies de la presente invención de polvo de fosfato adicional con tamaños de partícula mayores que 5 μm no tiene tampoco influencia desfavorable alguna de ningún tipo sobre los efectos ventajosos de la presente invención, que aparecerán una vez que la concentración de micropartículas de tamaño $\leq 5 \mu m$ de en la composición líquida de acondicionamiento de superficies alcance una cierta concentración.

El tamaño de partícula deseado, y posiblemente otras características deseables, del polvo de fosfato sólido utilizado en una composición de acuerdo con la invención, se obtienen fácilmente y por tanto preferiblemente por molienda, muy preferiblemente molienda en molino de bolas, de una suspensión del fosfato sólido en agua en la cual un componente acelerante como se ha definido arriba se disuelve hasta que se alcanza el tamaño de partícula deseado. Si se utiliza un molino de bolas, las bolas son preferiblemente de un material cerámico muy duro, muy preferiblemente dióxido de circonio, y tienen independientemente con preferencia un diámetro que no es mayor que, con preferencia creciente en el orden indicado, 5, 3, 2,0, 1,5, 1,0, 0,80, 0,70, 0,60, o 0,50 milímetros.

No sólo el polvo de fosfato utilizado en la presente invención forma núcleos para deposición de los cristales de fosfato, sino que este polvo actúa también para acelerar las reacciones de deposición. La concentración del polvo de fosfato es preferiblemente de 0,001 a 30 g/l a fin de formar núcleos para la deposición de cristales de fosfato y acelerar las reacciones de deposición de los cristales de fosfato iniciales. Una concentración de polvo de fosfato menor que 0,001 g/l (i) no puede acelerar satisfactoriamente las reacciones de deposición de cristales de fosfato iniciales, debido a la cantidad correspondientemente pequeña de polvo de fosfato adsorbida sobre la superficie metálica y (ii) tampoco acelerará satisfactoriamente las reacciones debido al número correspondientemente pequeño de partículas de fosfato metálico bivalente o trivalente que funcionan como núcleos. Una concentración de polvo de fosfato que exceda de 30 g/l es simplemente antieconómica, debido a que no se obtiene aceleración adicional alguna de las reacciones de conversión con fosfato para concentraciones superiores a 30 g/l.

Los autores de la presente invención han descubierto que la actividad de acondicionamiento de superficies aparece en presencia de cualquiera de los componentes acelerantes de la presente invención como se describe en esta memoria, aun cuando el tratamiento se lleve a cabo por inmersión a bajas concentraciones del polvo de fosfato y sin la aplicación de fuerza física alguna a la superficie metálica que sea mayor que la fuerza suministrada por las operaciones de proceso convencionales, tales como inmersión, agitación, pulverización, bombeo, o análogas que se utilizan convencionalmente con los activadores de titanio coloidal de la técnica anterior. La presente invención opera simplemente por contacto entre la pieza de trabajo y la composición líquida de acondicionamiento de superficies, y por tanto opera por un mecanismo de reacción que es enteramente diferente del de la técnica anterior que requiere una fuerza física energética para acelerar las partículas sólidas de sal de fosfato hacia la superficie que se acondiciona.

La concentración del componente acelerante en la composición es preferiblemente de 1 a 2000 ppm (0,001 a 2,0 partes por mil). A concentraciones inferiores a 1 ppm (0,001 parte por mil) no puede producirse usualmente una actividad de acondicionamiento de superficies satisfactoria por simple contacto entre la pieza metálica de trabajo y la composición líquida de acondicionamiento de superficies. No sólo no puede esperarse efecto adicional de ningún tipo para concentraciones que excedan de 2000 ppm (2,0 partes por mil), sino que tales concentraciones pueden dar como resultado una adsorción excesiva por el componente acelerante en la superficie de la pieza metálica de trabajo y por consiguiente inhiban la actividad de conversión con fosfato.

ES 2 286 889 T3

El sacárido que constituye la unidad estructural básica de los monosacáridos, polisacáridos, y derivados de los mismos utilizados como acelerantes en la presente invención pueden seleccionarse de, por ejemplo, fructosa, tagatosa, psicosa, sorbosa, eritrosa, treosa, ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, halosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, y talosa. (Para los propósitos de la presente invención, una sustancia que produce dos o más unidades de sacárido por hidrólisis de cada molécula se designa como un polisacárido, y un sacárido que por sí mismo no puede hidrolizarse ulteriormente para producir un sacárido de peso molecular inferior se designa como un monosacárido.)

En el caso de los monosacáridos, los sacáridos estructurales básicos descritos anteriormente se utilizarán como tales; en el caso de los polisacáridos, pueden utilizarse homopolisacáridos o heteropolisacáridos de los sacáridos estructurales básicos mencionados anteriormente; por último, pueden proporcionarse derivados de los anteriores por la sustitución del átomo de hidrógeno de al menos uno de los hidroxilos en el sacárido básico por un resto sustituyente tal como $-\text{NO}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, y $-\text{CH}_2\text{COOH}$. También pueden utilizarse combinaciones de varias especies de monosacáridos, polisacáridos, y derivados de los mismos.

Los efectos ventajosos de la invención son independientes de la configuración y rotación óptica del sacárido estructural básico, y la invención puede utilizar por tanto cualquier combinación de D-monosacáridos y L-monosacáridos, y rotaciones ópticas tanto dextrorrotatorias como levorrotatorias. Tampoco se creará problema alguno por el uso de la sal de sodio o de amonio de los monosacáridos, polisacáridos, y derivados de los mismos mencionados anteriormente a fin de mejorar la solubilidad en agua de los mismos. Además, cuando las estructuras precedentes son deficientemente solubles en agua, pueden utilizarse las mismas después de disolución preliminar en un disolvente orgánico que es miscible con el agua.

La composición líquida del acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención puede contener también una sal de metal alcalino o sal de amonio o una mezcla de las mismas. Sales de metal alcalino y sales de amonio adecuadas se ilustran por sales ortofosfato, sales metafosfato, sales ortosilicato, sales metasilicato, sales carbonato, sales bicarbonato, sales nitrato, sales nitrito, sales sulfato, sales borato, y sales de ácidos orgánicos. La invención puede utilizar también combinaciones de dos o más selecciones de las sales de metal alcalino y sales de amonio citadas anteriormente.

Las sales de metal alcalino y de amonio utilizadas por la presente invención serán en general equivalentes a los mejoradores alcalinos utilizados en agentes de limpieza comerciales. Como consecuencia, las actividades asociadas con los mejoradores alcalinos en agentes de limpieza comerciales, es decir, la aptitud para ablandar el agua dura y la actividad de limpieza con respecto a aceite, proporcionarán actividad como agente de limpieza así como mejoras adicionales en la estabilidad de la composición líquida de la composición líquida de acondicionamiento de superficies utilizada por la presente invención.

La concentración de la sal de metal alcalino o sal de amonio es deseablemente de 0,5 a 20 g/l. La actividad de ablandamiento y la actividad limpiadora con aguas duras no serán usualmente satisfactorias para concentraciones inferiores a 0,5 g/l, mientras que concentraciones que excedan de 20 g/l son simplemente antieconómicas debido a que no se obtiene beneficio adicional alguno para tales concentraciones.

Al contrario que las tecnologías de la técnica anterior, la composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención tiene la capacidad de conservar sus efectos y actividades prácticamente en cualquier ambiente de utilización. Así, la presente invención proporciona al menos una, y en casos favorables la totalidad, de las ventajas siguientes con respecto a las tecnologías de la técnica anterior:

- (1) estabilidad mayor de larga duración;
- (2) menos deterioro en la actividad de acondicionamiento cuando componentes de dureza tales como Ca y Mg aumentan en concentración en la composición líquida;
- (3) capacidad para ser utilizada a temperaturas más altas;
- (4) posibilidad de ser mezclada con diversas sales de metal alcalino sin reducción sustancial de su actividad de acondicionamiento; y
- (5) mayor estabilidad en un intervalo de pH más amplio.

La composición líquida de acuerdo con la presente invención puede utilizarse por tanto para realizar el desengrasado y el acondicionamiento de la superficie en una sola operación de proceso, aunque las tecnologías de la técnica anterior han sido incapaces de mantener continuamente calidades estables en este tipo de uso. Además de las sales de metal alcalino o de amonio arriba descritas, la composición líquida de acuerdo con la presente invención puede tolerar también la adición de otros mejoradores alcalinos inorgánicos conocidos, mejoradores orgánicos, y agentes tensioactivos para el propósito de mejorar la eficiencia limpiadora en dicho desengrasado + acondicionamiento de la superficie en una sola operación de proceso. Además, con indiferencia de la ejecución del desengrasado y el acondicionamiento de la superficie en una sola operación de proceso, puede añadirse un agente secuestrante y/o fosfato condensado conocido para mitigar cualquier influencia desfavorable del componente catiónico arrastrado en la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

ES 2 286 889 T3

Un proceso de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención puede llevarse a cabo simplemente efectuando el contacto entre la superficie metálica y una composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la invención como se ha descrito arriba; factores tales como el tiempo de contacto y la temperatura de la composición líquida de acondicionamiento de superficies no son usualmente críticos. Adicionalmente, el proceso de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención puede aplicarse a cualquier metal sobre el cual se ejecute el tratamiento con fosfato, v.g., hierro y acero, chapa de acero galvanizado, aluminio, aleaciones de aluminio, y aleaciones de magnesio.

El tratamiento de conversión con fosfato ejecutado después del tratamiento de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención puede emplear cualquier metodología, v.g., inmersión, pulverización, electrolisis, y análogas. El recubrimiento de fosfato particular depositado no es crítico con tal que el mismo sea un recubrimiento de conversión con fosfato, v.g., un recubrimiento de conversión con fosfato de cinc, fosfato de manganeso, o fosfato de calcio/cinc.

El uso de una composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención se describirá con mayor detalle a continuación mediante ejemplos prácticos y ejemplos comparativos. El tratamiento de fosfatación utilizado en los ejemplos es un tratamiento de fosfatación con cinc para aplicaciones bajo la pintura, pero este tratamiento se proporciona simplemente como un ejemplo de tratamientos de fosfatación y no limita en modo alguno las aplicaciones de la composición líquida de acondicionamiento de superficies de la presente invención.

Sustratos

Las designaciones y propiedades de las chapas de muestra utilizadas como superficie sustrato tratadas en los ejemplos prácticos y ejemplos comparativos fueron como sigue (“JIS” significa “Japanese Industrial Standard” y “g/m²” significa “gramos por metro cuadrado”):

SPC (chapa de acero laminado en frío de acuerdo con JIS G-3141);

EG (chapa de acero electrolgalvanizada en ambas superficies, con peso de adición total de cinc de 20 g/m²);

GA (chapa de acero, recocida con posterioridad al galvanizado con inmersión en caliente en ambas superficies, con peso de adición total de cinc = 45 g/m²);

Zn-Ni (chapa de acero, aleación Zn/Ni electrochapada en ambas superficies, peso de chapado = 20 g/cm²);

Al (chapa de aluminio de acuerdo con JIS 5052); y

MP (chapa de aleación de magnesio de acuerdo con JIS H-4201).

Secuencia de operaciones del proceso

Se trató cada una de las chapas de muestra utilizando la secuencia siguiente a no ser que se indique explícitamente otra cosa: desengrasado alcalino - lavado con agua - tratamiento de acondicionamiento de superficies - formación del recubrimiento de fosfato de cinc - lavado con agua - lavado con agua desionizada.

Tanto en los ejemplos prácticos como en los ejemplos comparativos, el desengrasado alcalino utilizaba una pulverización durante 120 segundos a 42°C de una solución de concentrado FINECLEANER[®] L4460 (un producto comercial de Nihon Parkerizing Co., Ltd.) que se había diluido con agua del grifo a 2% del concentrado.

El tratamiento de acondicionamiento de superficies se realizó por inmersión de la pieza de trabajo en la composición líquida particular de acondicionamiento de superficies descrita más adelante en cada uno de los ejemplos prácticos y ejemplos comparativos.

Con objeto de formar el recubrimiento de fosfato de cinc, tanto en los ejemplos prácticos como en los ejemplos comparativo, se diluyó concentrado PALBOND[®] L3020 (un producto comercial de Nihon Parkerizing Co., Ltd.) con agua del grifo hasta 4,8% y las concentraciones de los componentes, la acidez total, la acidez libre, y la concentración de acelerante se ajustaron a las concentraciones de uso general actualmente para tratamientos de fosfato de cinc en automóviles. La composición líquida resultante se puso en contacto con los sustratos por inmersión de los mismos en la composición líquida de acondicionamiento de superficies durante 120 segundos a 42°C.

Tanto el lavado con agua del grifo como el lavado con agua pura utilizaron una pulverización de 30 segundos a la temperatura ambiente.

Ensayos para evaluación de los recubrimientos de fosfato de cinc

Se midieron el aspecto del recubrimiento (“CA”), el peso de recubrimiento (“CW”), el tamaño de los cristales de recubrimiento (“CS”), y (únicamente en el caso de los sustratos SPC) la “relación P”, por los métodos descritos

ES 2 286 889 T3

inmediatamente a continuación, sobre los recubrimientos de fosfato de cinc formados después del tratamiento de acondicionamiento de superficies.

5 Aspecto del recubrimiento (CA): la presencia/ausencia de lagunas de recubrimiento y falta de uniformidad se evaluó visualmente y se registró en la escala siguiente:

++ : aspecto uniforme, de buena calidad;

+ : no uniforme en algunas regiones, pero sin lagunas visualmente aparentes;

10 Δ : presencia de algunas lagunas pequeñas junto con falta de uniformidad;

x : fracción sustancial de área de lagunas; y

15 xx : ausencia de recubrimiento de conversión presente.

20 Peso de recubrimiento (CW): el peso de la chapa de muestra se midió después de la formación del recubrimiento de fosfato de cinc para dar el valor W1 (en gramos, lo que se abrevia usualmente en lo sucesivo como "g"). El recubrimiento de fosfato de cinc se desprendió luego (composición de líquido de desprendimiento y condiciones dadas más adelante) y se midió de nuevo el peso para dar W2 (asimismo en g). El peso del recubrimiento se calculó a partir de la ecuación siguiente:

$$\text{Peso de recubrimiento (g/m}^2\text{)} = (W1 - W2)/(\text{área de la superficie}).$$

25 Para las chapas de acero laminado en frío el líquido de desprendimiento era una solución de ácido crómico (es decir, CrO₃) al 5% en agua, y las condiciones de desprendimiento eran 75°C, 15 minutos, por inmersión.

30 Para la chapa de acero galvanizado, la composición del líquido de desprendimiento era una solución que contenía 2% en peso de dicromato de amonio, 49% en peso de una solución de amoniaco al 28% en peso en agua, y 49% en peso de agua pura, y las condiciones de desprendimiento eran temperatura ambiente (es decir, 18-23°C), 15 minutos, por inmersión.

35 Para la aleación de magnesio y aluminio: la cantidad de fósforo elemental en el recubrimiento de fosfato de cinc se cuantificó utilizando un analizador de fluorescencia de rayos X y el peso de adición total del recubrimiento se calculó a partir del contenido de P, suponiendo que el recubrimiento era hopeíta.

40 Tamaño de los cristales de recubrimiento (CS): el tamaño de los cristales se determinó por inspección de una imagen del recubrimiento de fosfato de cinc obtenida utilizando un microscopio electrónico de barrido ("SEM") con un aumento de 1500 veces.

45 "Relación P": Este valor se determinó por medida de la intensidad de rayos X de los cristales de fosfolita ("p") y la intensidad de los rayos X de los cristales de hopeíta ("h") en el recubrimiento de fosfato de cinc, utilizando un instrumento de difracción de rayos X. La "relación P" se calculó a partir de la ecuación siguiente, utilizando los valores de intensidad de rayos X así obtenidos: "relación P" = p/(p + h).

50 La Tabla 1 consigna las composiciones de baños de acondicionamiento de superficies proporcionados como ejemplos de la reivindicación 1 de la presente invención. La Tabla 2 consigna las composiciones de los diversos baños de acondicionamiento de superficies proporcionados como ejemplos comparativos (con inclusión de algunos con detalles explicados más adelante. Los monosacáridos, polisacáridos, y derivados de los mismos utilizados en los ejemplos prácticos y ejemplos comparativos eran productos comerciales obtenidos de, por ejemplo, Daicel Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Dai-ichi Kogyo Seiyoku Kabushiki Kaisha, Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, y Dainippon Seiyoku Kabushiki Kaisha. Este componente se seleccionó teniendo en cuenta factores tales como el tipo de sacárido estructural básico, grado de polimerización, sustituyentes, y grado de sustitución. Los sustituyentes se ilustran para el caso de la glucosa, un sacárido estructural básico, utilizando la estructura química siguiente:

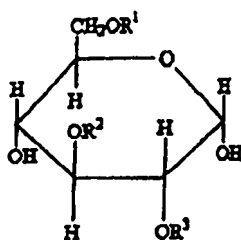


TABLA 1

Componente, tipo y detalles		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Sal fosfato	Producto químico	PHOS	PHOS	PHOS	PHOS	PHOS
	Concentración, g/l	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Tamaño de partícula, μm	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Monosacárido, polisacárido, o derivado del mismo	Monosacárido(s) base	Glucosa	Glucosa	Glucosa	Glucosa	Fructosa
	Sustituyente(s)	-CH ₂ COOH, -NO ₂	-CH ₂ COOH, -NO ₂	-CH ₂ COOH	Ninguno	Ninguno
	Grado de sustitución	$\leq 1,8$	$\leq 1,8$	0,7	0	0
	Grado de polimerización	≤ 3.000	≤ 3.000	≤ 100	1	≤ 100
	Concentración, partes por mil	0,005	1,0	0,010	2,0	2,0
Sal alcalina	Producto químico	Ninguno	Ninguno	NaNO ₂	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Ninguno
	Concentración, g/l	Ninguna	Ninguna	0,5	0,5	Ninguna
Agente tensioactivo	Producto químico	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
	Concentración, g/l	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Condiciones de tratamiento	Temperatura, °C	20	20	20	20	20
	Tiempo, segundos	30	30	30	30	30

Nuevas Abreviaturas en la Tabla 1

"PHOS" significa "fosfolita"; "ZPTH" significa "Zn₃(PO₄)₂·4H₂O"; "SCHO" significa "scholzita"; "(EO)₁₁NPE" significa "un agente tensioactivo fabricado por etoxilación de nonil-fenol para añadir un promedio de 11 residuos óxido de etileno por molécula"; "ppt" significa "partes por mil en peso".

ES 2 286 889 T3

TABLA 1 (continuación)

Componente, tipo y detalles		Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
5 10	Sal fosfato	PHOS	ZPTH	ZPTH	SCHO	SCHO
	Producto químico	PHOS	ZPTH	ZPTH	SCHO	SCHO
	Concentración, g/l	1,0	1,0	1,0	10	5,0
	Tamaño de partícula, μm	0,5	0,6	1,2	0,4	0,4
15 20 25	Monosacárido, polisacárido, o derivado del mismo	Glucosa, xilosa y galactosa	Glucosa	Glucosa	Glucosa	Glucosa
	Monosacárido(s) base	Glucosa, xilosa y galactosa	Glucosa	Glucosa	Glucosa	Glucosa
	Sustituyente(s)	Ninguno	$-\text{CH}_2\text{COOH}$	$-\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	Ninguno
	Grado de sustitución	0	≥ 2	1,9	1,0	0
	Grado de polimerización	≤ 500	≤ 200	≤ 1.000	≤ 2.000	≤ 500
	Concentración, partes por mil	0,100	0,100	0,001	0,010	0,005
30	Sal alcalina	Ninguno	Ninguno	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Producto químico	Ninguno	Ninguno	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	Concentración, g/l	Ninguna	Ninguna	5,0	1,0	10
35 40	Agente tensioactivo	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	$(\text{EO})_{11}\text{NPE}$
	Producto químico	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	$(\text{EO})_{11}\text{NPE}$
	Concentración, g/l	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	2,0
45	Condiciones de tratamiento	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	20	20	20	20
	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	20	20	20	20	40
	Tiempo, segundos	30	30	30	30	120
	Tiempo, segundos	30	30	30	30	120

En el caso de la glucosa, los tres hidroxilos en R^1 , R^2 y R^3 pueden estar eterificados. En los ejemplos considerados, el tipo de sustituyente y el grado de sustitución (número de grupos hidroxilo que han sido sustituidos por el o los sustituyentes por unidad del sacárido estructural básico) se modificaron a fin de investigar los efectos correspondientes. Se utilizaron las sales de sodio en el caso de un monosacárido, polisacárido, o derivado del mismo deficientemente soluble en agua. En el ensayo de envejecimiento, la composición líquida de acondicionamiento de superficies se dejó en reposo durante 10 días a la temperatura ambiente después de la preparación, y se utilizó posteriormente.

55 Ejemplo 1

Se produjo un precipitado por adición alternativa de 100 mililitros (en lo sucesivo abreviado usualmente como "ml") de una solución de sulfato de cinc que contenía 1,0 moles/litro (abreviado usualmente en lo sucesivo como "mol/l") de sulfato de cinc en agua como disolvente y 100 ml de una solución de 1,0 mol/l de monohidrogenofosfato de sodio en agua a un litro de una solución 0,5 mol/l de sulfato de hierro(II) en agua calentada a 50°C . La solución acuosa que contenía el precipitado se calentó durante 1 hora a 90°C a fin de madurar las partículas de precipitado, después de lo cual se realizó 10 veces una purificación por decantación. El precipitado obtenido por filtración se secó luego, se analizó por difracción de rayos X, y se confirmó que se trataba de fosfilita, que tiene la fórmula química $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que contiene algo de fosfato de hierro terciario. Por cada kilogramo (abreviado en lo sucesivo usualmente como "kg") de este polvo constituido predominantemente por fosfilita se añadieron 50 g del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del monosacárido, polisacárido, o derivado del mismo consignado en la Tabla 1 hasta 10% en peso en agua y alcohol isopropílico. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente una hora

ES 2 286 889 T3

en un molino de bolas usando bolas de dióxido de circonio con un diámetro de 0,5 milímetros (abreviado en lo sucesivo usualmente como “mm”). Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de fosfolilita en la suspensión a 1,0 g/l, y se utilizó luego la suspensión como la composición líquida de acondicionamiento de superficies. Se encontró que el tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste era 0,5 μm , utilizando un instrumento de difracción/dispersión de rayos láser para medir la distribución de tamaños de partícula (LA920 de Kabushiki Kaisha Horiba Seisakusho).

TABLA 2

Componente, tipo y detalles		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7
Sal fosfato	Producto químico	PL-ZN	PL-ZN	PHOS	PHOS	PHOS	PHOS	PHOS
	Concentración, g/l	1,0	1,0	1,0	10	1,0	1,0	5,0
	Tamaño de partícula, μm	N.m.	N.m.	0,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Monosacárido, polisacárido, o derivado del mismo	Monosacárido(s) base	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Glucosa	Ninguno	Ninguno	Ninguno
	Sustituyente(s)	Ninguno	Ninguno	Ninguno	-CH ₂ COOH, -NO ₂	Ninguno	Ninguno	Ninguno
	Grado de sustitución	Ninguno	Ninguno	Ninguno	≤ 1,8	Ninguno	Ninguno	Ninguno
	Grado de polimerización	Ninguno	Ninguno	Ninguno	≤ 3.000	Ninguno	Ninguno	Ninguno
	Concentración, partes por mil	Nula	Nula	Nula	0,005	Nula	Nula	Nula
Compuesto de Fósforo Disuelto		Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	0,50 ppmil de ATMPA	Ninguno	Ninguno
Polimero Derivado de Acetato de Vinilo		Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	0,50 ppmil de CMPVA	Ninguno
Otro Polimero		Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ver Nota 1
Sal Alcalina	Producto Químico	Ninguno	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
	Concentración, g/l	Nula	0,5	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno

Nuevas Abreviaturas y Otras Notas para la Tabla 2

CE significa *ejemplo comparativo*; *PL-Zn* significa *PREPALENE® ZN Concentrado*; *N.m.* significa *no medido*; *ATMPA* significa *ácido aminotrimetileno fosfónico*; *CMPVA* significa *poli(alcohol vinílico) modificado con carboxilo*.

Nota 1: La composición de este ejemplo comparativo contenía 0,010 partes por mil de un polimero producido por polimerización de una mezcla de monómeros que contenía 20% en peso de acrilato de etilo, 30% en peso de ácido maleico, y 50% en peso de ácido vinilsulfónico.

Nota General: Todas las composiciones de los Ejemplos de Comparación 1-7 se pusieron en contacto con los sustratos a 20°C durante 30 segundos.

Ejemplo 2

Se preparó un polvo constituido predominantemente por fosfolilita de la misma manera que en el Ejemplo 1, y se añadieron 100 g de este polvo por cada 1,0 kg del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del monosacárido, polisacárido o derivado del mismo consignado en la Tabla 1 hasta 10% en peso en agua y alcohol isopropílico. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de dióxido de circonio con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de fosfolilita en la suspensión a 1,0 g/l, y la suspensión se utilizó luego como la composición líquida de acondicionamiento de superficies. Se midió el tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste, encontrándose que era 0,5 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 1.

ES 2 286 889 T3

Ejemplo 3

Se preparó un polvo constituido predominantemente por fosfofilita de la misma manera que en el Ejemplo 1, y se añadieron a cada 1,0 kg de este polvo 100 g del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del monosacárido, polisacárido o derivado del mismo consignado en la Tabla 1 hasta 10% en peso en agua. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de dióxido de circonio con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de fosfofilita en la suspensión a 1,0 g/l. Se midió el tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste, encontrándose que era 0,5 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 1. Se añadieron luego 0,5 g/l de reactivo nitrito de sodio (sal alcalina) y se utilizó el producto resultante como la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

Ejemplo 4

Se preparó un polvo constituido predominantemente por fosfofilita de la misma manera que en el Ejemplo 1, y se añadieron 50 g de este polvo por cada 1,0 kg de producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del monosacárido, polisacárido o derivado del mismo consignado en la Tabla 1 hasta 10% en peso en agua. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de dióxido de circonio con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de fosfofilita en la suspensión a 1,0 g/l. Se midió el tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste, encontrándose que era 0,5 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 1. Se añadieron luego 0,5 g/l de reactivo sulfato de magnesio heptahidratado (sal alcalina) y el producto resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

Ejemplo 5

Se preparó un polvo constituido predominantemente por fosfofilita de la misma manera que en el Ejemplo 1, y se añadieron 50 g de este polvo por cada 1,0 kg de producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del monosacárido, polisacárido o derivado del mismo consignado en la Tabla 1 hasta 10% en peso en agua. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de dióxido de circonio con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de fosfofilita en la suspensión a 1,0 g/l, y la suspensión se utilizó luego como la composición líquida de acondicionamiento de superficies. Se midió el tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste, encontrándose que era 0,5 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 6

Se preparó un polvo constituido predominantemente por fosfofilita de la misma manera que en el Ejemplo 1, y se añadieron 1,0 kg de este polvo por cada 1,0 kg de producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del monosacárido, polisacárido o derivado del mismo consignado en la Tabla 1 hasta 10% en peso en agua. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de dióxido de circonio con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de fosfofilita en la suspensión a 1,0 g/l, y la suspensión se utilizó luego como la composición líquida de acondicionamiento de superficies. Se midió el tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste, encontrándose que era 0,5 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 7

Se añadió 1,0 kg de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de grado reactivo por 1,0 kg del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del monosacárido, polisacárido, o derivado del mismo consignado en la Tabla 1 hasta 10% en peso en agua. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente una hora en un molino de bolas utilizando bolas de dióxido de circonio con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en la suspensión hasta 1,0 g/l, y la suspensión se utilizó luego como la composición líquida de acondicionamiento de superficies. Se midió el tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste, encontrándose que era 0,6 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 8

Se añadieron 10 g del producto suministrado por la dilución/disolución preliminar del monosacárido, polisacárido, o derivado del mismo consignado en la Tabla 1 hasta 10% en peso en agua por 1,0 kg de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de grado reactivo. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de dióxido de circonio con un diámetro de 10 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en la suspensión hasta 1,0 g/l. Se midió el tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste, encontrándose que era 1,2 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 1. Se añadieron luego 5 g/l del reactivo metasilicato de sodio (sal alcalina) y el producto resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

ES 2 286 889 T3

Ejemplo 9

Se produjo un precipitado por la adición de 200 ml de una solución de 1,0 mol/l de nitrato de cinc y luego 200 ml de una solución de 1,0 mol/l de monohidrogenofosfato de sodio a un litro de una solución de 0,1 mol/l de nitrato de calcio que se había calentado a 50°C. La solución acuosa que contenía el precipitado se calentó durante una hora a 90°C a fin de madurar las partículas de precipitado, después de lo cual se llevó a cabo una purificación por decantación 10 veces. El precipitado suministrado por la filtración se secó luego y se analizó por difracción de rayos X, confirmando que era scholzita, que tiene la fórmula química $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Para cada 1,0 kg de esta scholzita se añadieron 10 g del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del monosacárido, polisacárido, o derivado del mismo consignado en la Tabla 1 hasta 10% en peso en agua. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de dióxido de circonio con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de scholzita en la suspensión a 10 g/l. Se midió el tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste, encontrándose que era 0,4 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 1. Se añadieron también 1,0 g/l de reactivo carbonato de sodio (sal alcalina) y el producto resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

Ejemplo 10

Se produjo un precipitado por la adición de 200 ml de una solución de 1,0 mol/l de nitrato de cinc y luego 200 ml de una solución de 1,0 mol/l de monohidrogenofosfato de sodio a 1,0 litros de una solución 0,1 mol/l de nitrato de calcio que se había calentado a 50°C. La solución acuosa que contenía el precipitado se calentó durante 1 hora a 90°C a fin de madurar las partículas del precipitado, después de lo cual se realizó purificación por decantación 10 veces. El precipitado obtenido por filtración se secó luego y se analizó por difracción de rayos X, encontrándose que era scholzita ($Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$). Por cada 1,0 kg de esta scholzita se añadieron 10 g del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del monosacárido, polisacárido, o derivado del mismo consignado en la Tabla 1 hasta 10% en peso en agua. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de dióxido de circonio con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de scholzita en la suspensión a 5 g/l. Se midió el tamaño de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste, encontrándose que era 0,4 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 1. Se añadieron también 10 g/l del reactivo fosfato trisódico (sal alcalina) y 2,0 g/l de un agente tensioactivo comercial de polioxietileno-nonilfenil-éter, y el producto resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies. En este ejemplo no se realizó el paso de desengrasado; en su lugar, se ejecutaron directamente una limpieza y acondicionamiento de la superficie simultáneos sobre la muestra de prueba inalterada, que estaba contaminada con aceite antiherrumbre.

Ejemplo comparativo 1

En este ejemplo comparativo, se ejecutó el acondicionamiento de la superficie utilizando solución acuosa PREPALENE[®]ZN (producto comercial de Nihon Parkerizing Co., Ltd.), que es un acondicionador de superficies de la técnica anterior. El acondicionamiento de la superficie se realizó utilizando las condiciones estándar para uso de este producto.

Ejemplo comparativo 2

En este ejemplo comparativo, se realizó el acondicionamiento de la superficie utilizando la composición líquida proporcionada por la adición de 0,5 g/l de sulfato de magnesio heptahidratado (sal alcalina) como se consigna en la Tabla 2 a la solución acuosa de PREPALENE[®] ZN identificada arriba como un acondicionador de superficie de la técnica anterior.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un polvo constituido predominantemente por fosfofilita de la misma manera que para el Ejemplo 1. Este polvo se suspendió en agua y se molió luego en un molino de bolas utilizando bolas de dióxido de circonio con un diámetro de 0,5 mm hasta que el tamaño medio de partícula en la suspensión alcanzó 0,5 μm como se midió utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 1. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de fosfofilita en la suspensión a 1,0 g/l, y se utilizó luego la suspensión como la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

Ejemplo comparativo 4

Se preparó un polvo constituido predominantemente por fosfofilita de la misma manera que para el Ejemplo 1. Este polvo se molió durante aproximadamente 2 minutos con un mortero, se diluyó luego con agua del grifo y se filtró a través de un filtro de papel de 5 μm , desechándose el filtrado. El precipitado se secó después de ello durante 1 hora a 80°C. Por cada 1,0 kg de este polvo seco se añadieron 50 g del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del monosacárido, polisacárido, o derivado del mismo consignado en la Tabla 1 hasta 10% en peso en agua y alcohol isopropílico. El polvo seco + monosacárido, polisacárido, o derivado polímero del mismo se ajustó luego con agua del grifo para dar una concentración de polvo seco de 1,0 g/l, y la suspensión resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies. Se midió el tamaño medio de partícula de las

micropartículas en la suspensión después del ajuste, encontrándose que era 6,5 µm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 1.

La Tabla 3 consigna las propiedades de recubrimiento de los recubrimientos de conversión obtenidos por tratamiento de fosfatación con cinc que emplearon los baños de acondicionamiento de superficies preparados en preparados en los ejemplos prácticos, y la Tabla 4 consigna las propiedades de recubrimiento de los recubrimientos de conversión obtenidos por tratamientos de fosfatación con cinc que emplearon baños de acondicionamiento de superficies preparados en los ejemplos comparativos.

TABLA 3

Tiempo de Uso	Medida o Ensayo y Unidad en Caso Aplicable	Sus ---	Resultado de la Medida o Ensayo para el Número de Ejemplo:										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Inmediatamente después de la preparación	CA	SPC	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
		EG	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
		GA	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
		Al	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
		Zn-Ni	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
		MP	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
	CW, g/m ²	SPC	1.6	1.7	1.5	1.6	1.6	1.6	1.5	1.7	1.4	1.5	
		EG	1.7	1.9	1.8	1.7	1.8	1.7	1.6	1.7	1.6	1.7	
		GA	2.2	2.4	2.4	2.3	2.6	2.7	2.5	2.4	2.6	2.4	
		Al	1.9	1.8	1.8	1.9	1.6	1.7	1.7	1.6	1.7	1.7	
		Zn-Ni	1.6	1.7	1.6	1.5	1.6	1.6	1.7	1.8	1.6	1.8	
		MP	2.5	2.6	2.5	2.7	2.6	2.7	2.5	2.6	2.6	2.7	
	CS, µm	SPC	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	≤ 1	1-2	
		EG	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	
		GA	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	1-2	2-3	
		Al	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	
		Zn-Ni	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	
		MP	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	
PPR	SPC	95	96	97	96	93	92	92	91	90	91		
Después de reposo durante 10 días	CA	SPC	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
	CW, g/m ²	SPC	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	1.5	1.7	1.5	1.5	
	CS, µm	SPC	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	
	PPR	SPC	96	96	95	97	95	92	91	91	92	90	

Nueva Abreviatura en la Tabla 3

"PPR" significa "100 x 'relación P'"

Los resultados presentados en las Tablas 3 y 4 confirman que la estabilidad a lo largo del tiempo, que ha sido un problema para las tecnologías de la técnica anterior, se mejora sustancialmente en el caso de los baños de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención. El efecto del monosacárido, polisacárido o derivado del mismo sobre la actividad de acondicionamiento de superficies queda subrayado también por los resultados del Ejemplo Comparativo 3, Ejemplo 1 y Ejemplo 2. Adicionalmente, el Ejemplo Comparativo 3, aunque inferior también al Ejemplo 1 inmediatamente después de la preparación de la composición líquida de acondicionamiento de superficies, tenía sin embargo en dicho punto una actividad de acondicionamiento de superficies que era al menos igual a la del Ejemplo Comparativo 1 (técnica anterior).

En cambio, en el caso del Ejemplo Comparativo 3, la molienda del fosfato del metal bivalente o trivalente resultó muy difícil y se produjo un sedimento del fosfato del metal bivalente o trivalente se produjo en la composición líquida de tratamiento después del transcurso de 10 días. Estos problemas con el Ejemplo Comparativo 3 eran debidos a la ausencia de cualquier componente acelerante como se ha descrito arriba para la invención y la re-agregación resultante del fosfato de metal bivalente o trivalente. Adicionalmente, aunque esta serie de ejemplos exploró variaciones en el tipo de monosacárido, polisacárido, o derivado del mismo, en el tipo de sal alcalina, y en la temperatura de tratamiento, no se observaron por ello cambio alguno en la actividad y se produjeron cristales densos y microfinos que eran iguales a o superiores a los cristales producidos por las tecnologías de la técnica anterior.

TABLA 4

Tiempo de uso	Medida o ensayo y unidad en caso aplicable	Sustrato	Resultado de la Medida o Ensayo para el Ejemplo Comparativo						
			Número:						
			1	2	3	4	5	6	7
Inmediatamente después de la preparación	Ca	SPC	++	x	+	xx	xx	xx	xx
		EG	++	Δ	++	Δ	Δ	Δ	Δ
		GA	++	+	++	Δ	Δ	Δ	Δ
		Al	x	xx	Δ	xx	xx	xx	xx
		Zn-Ni	++	++	++	Δ	Δ	Δ	Δ
		MP	+	x	++	+	+	+	+
	CW, g/m ²	SPC	2,4	3,8	2,0	N.m.	N.m.	N.m.	N.m.
		EG	2,7	3,2	2,8	3,8	3,9	3,8	4,0
		GA	3,1	3,5	3,3	4,4	4,2	4,3	4,7
		Al	0,9	N.m.	1,3	N.m.	N.m.	N.m.	N.m.
		Zn-Ni	2,5	3,3	2,7	3,6	3,4	3,5	3,5
		MP	3,6	1,8	2,8	3,3	3,4	3,5	3,3
	CS, μm	SPC	3-4	>10	2-3	N.m.	N.m.	N.m.	N.m.
		EG	3-4	7-8	2-3	>10	>10	>10	>10
		GA	5-6	7-10	3-4	>10	>10	>10	>10
		Al	4-5	N.m.	2-3	N.m.	N.m.	N.m.	N.m.
		Zn-Ni	3-4	6-9	2-3	>10	>10	>10	>10
		MP	5-6	8-10	3,4	5-6	5-6	5-6	5-6
PPR	SPC	93	N.m.	95	N.m.	N.m.	N.m.	N.m.	
Después de reposo durante 10 días	CA	SPC	x	xx	Δ	xx	xx	xx	xx
	CW, g/m ²	SPC	3,3	N.m.	2,8	N.m.	N.m.	N.m.	N.m.
	CS, μm	SPC	7-8	N.m.	3-4	N.m.	N.m.	N.m.	N.m.
	PPR	SPC	N.m.	N.m.	92	N.m.	N.m.	N.m.	N.m.

Beneficios de la invención

La composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención como se describe anteriormente en esta memoria proporciona una mejora sustancial en estabilidad a lo largo del tiempo, lo que ha sido un problema con la tecnología del coloide de titanio de la técnica anterior, y respalda y permite también un dimensionamiento microfino adicional de los cristales de recubrimiento de fosfato que ha sido inalcanzable por la técnica anterior. Como consecuencia, la tecnología que utiliza la composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención será más económica que la tecnología de la técnica anterior y podrá proporcionar todavía propiedades al menos tan satisfactorias como la tecnología de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición acuosa líquida, adecuada para el acondicionamiento de superficies metálicas antes del tratamiento de recubrimiento de las mismas por conversión con fosfato, comprendiendo dicha composición líquida además de agua:

10 (A) un componente de polvo sólido no disuelto pero dispersado establemente, que comprende fosfatos que contienen al menos un metal bivalente o trivalente, estando comprendida la concentración de componente (A) que tiene un tamaño de partícula no mayor que $5 \mu\text{m}$ en el intervalo de 0,001 a 30 g/l; y

(B) un componente acelerante seleccionado de monosacáridos, polisacáridos y derivados de dichos sacáridos.

15 2. Una composición líquida de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:

(C) un componente alcalinizante disuelto de sal de metal alcalino y/o sal de amonio.

20 3. Una composición líquida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual la concentración de componente (A) que tiene un tamaño de partícula no mayor que $1,7 \mu\text{m}$ está comprendida en el intervalo de 0,10 a 30 g/l.

4. Una composición líquida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual:

25 - la concentración de componente (B) está comprendida en el intervalo de 0,001 a 2,0 partes por mil; y

- si está presente componente C, la concentración del mismo está comprendida en el intervalo de 0,5 a 20 g/l.

30 5. Un método de preparación de una composición líquida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual al menos parte del material sólido destinado a formar el componente (A) se muele para dar un polvo en solución acuosa del material del componente (B) a fin de formar con ello dicho componente de polvo dispersado establemente en la misma, y después de ello, o bien se utiliza dicha mixtura después de la molienda como dicha composición líquida o se mezcla dicha mixtura después de la molienda con uno o más líquidos distintos para formar la composición líquida.

35 6. Un proceso para acondicionar una superficie metálica antes del tratamiento de recubrimiento por conversión con fosfato de la misma, en el cual dicha superficie metálica se pone en contacto con una composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o como se obtiene por el método de la reivindicación 5.

40 7. Un proceso para aplicar un recubrimiento por conversión con fosfato a una superficie metálica, en el cual dicha superficie metálica se acondiciona primeramente por el proceso de la reivindicación 6 y después de ello la superficie así acondicionada se somete a la formación de un recubrimiento de conversión con fosfato sobre ella.

45 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el cual, a fin de activar y limpiar simultáneamente dicha superficie, la composición líquida de acondicionamiento de superficies empleada comprende adicionalmente un agente tensioactivo no iónico y/o un agente tensioactivo aniónico.

50

55

60

65