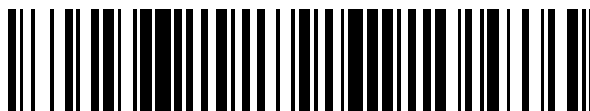


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 248**

51 Int. Cl.:

C23C 22/78 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2007** **E 07741656 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013** **EP 2007920**

54 Título: **Composición de acondicionamiento de superficies, método para producir la misma, y método de acondicionamiento de superficies**

30 Prioridad:

07.04.2006 JP 2006106388

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

03.02.2014

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)
TRAKEHNER STRASSE 3
60487 FRANKFURT, DE**

72 Inventor/es:

**INBE, TOSHIO;
WADA, YUSUKE y
FUTSUHARA, MASANOBU**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 441 248 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

Composición de acondicionamiento de superficies, método para producir la misma, y método de acondicionamiento de superficies

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de acondicionamiento de superficies y a un método para producir la misma, y a un método de acondicionamiento de superficies.

Antecedentes de la técnica

- 10 Se han fabricado carrocerías de automóviles, electrodomésticos eléctricos y similares con materiales metálicos tales como láminas de acero, láminas de acero galvanizado, y aleaciones de aluminio. En general, después de someterlos a una etapa de tratamiento de conversión química como pretratamiento, se lleva a cabo un tratamiento tal como revestimiento. Como tratamiento de conversión química, se lleva a cabo generalmente un tratamiento que usa fosfato. En el tratamiento de conversión química con fosfato, se lleva a cabo generalmente un tratamiento de acondicionamiento de la superficie como pretratamiento para permitir que se depositen cristales de fosfato finos y densos sobre la superficie de material metálico.

- 15 Los ejemplos de composiciones de acondicionamiento de superficies conocidas para uso en tal tratamiento de acondicionamiento de superficies incluyen líquidos de tratamiento que contienen partículas de fosfato de titanio denominadas sal de Jernstedt, o partículas de fosfato de metal bivalente o trivalente.

- 20 Por ejemplo, se describe una composición de acondicionamiento de superficies que incluye partículas de fosfato de por lo menos un tipo de metales bivalentes o trivalentes que tienen un diámetro de partícula de 5 μm o menos, y una sal de metal alcalino o sal de amonio, o una de sus mezclas, y que tiene un pH ajustado para ser de 4 a 13 (por ejemplo, véase el documento de patente 1).

Además, se describe una composición de acondicionamiento de superficies que incluye por lo menos un tipo de partículas de fosfato seleccionadas de partículas de fosfato que incluyen uno o más tipos de metales bivalentes y/o trivalentes, y una variedad de acelerador (por ejemplo, véase el documento de patente 2).

- 25 [Documento de patente 1] Solicitud de patente japonesa sin examinar, Primera publicación No. He 10-245685.

[Documento de patente 2] Solicitud de patente japonesa sin examinar, Primera publicación No. 2000-096256.

- 30 El documento EP 1 566 466 A1 describe una composición de acondicionamiento de superficies que contiene finas partículas de fosfato de cinc junto con por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos en base a copolímeros que contienen grupo carboxilato, poliaminoácidos y ésteres de fosfato de ciertas fórmulas. El documento EP 1 378 586 A1 describe una composición de acondicionamiento de superficies similar basada en finas partículas de fosfato de cinc. El documento US 6.361.623 B1 protege un método para formar un revestimiento de conversión de fosfato con una composición líquida de acondicionamiento de superficies y una disolución fosfatante que contiene calcio. El documento JP 2002-060960 A se refiere a un método para producir una lámina de acero galvanizado ennegrecida que se trata con un acondicionador de superficie alcalescente que
- 35 contiene partículas de hidróxido de titanio y una disolución de fosfato que contiene níquel y cinc.

Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

- 40 Sin embargo, según el desarrollo de nuevos materiales y la simplificación de las etapas de tratamiento en los últimos años, puede haber un caso en el que tales líquidos de tratamiento para acondicionamiento de superficies no se pueden tratar satisfactoriamente. Por consiguiente, se han demandado mejoras adicionales de los rendimientos de la composición de acondicionamiento de superficies, y mejoras de las propiedades físicas de la película revestida por tratamiento de conversión química obtenida por este tratamiento de conversión química.

- 45 Por ejemplo, se conocen láminas de acero de alta resistencia como materiales metálicos resistentes de conversión, y es difícil obtener de ellos una película de revestimiento de conversión que tenga excelente resistencia a la corrosión por un tratamiento de conversión química convencional. Adicionalmente, en el caso en el que se someten concurrentemente múltiples tipos de materiales metálicos diferentes al tratamiento de conversión química, la capacidad de la conversión química se deteriora significativamente en la vecindad de la porción en la que están en contacto. Por otra parte, como el nivel demandado para la resistencia a la corrosión se ha elevado recientemente también, se ha deseado la formación de una película de revestimiento de cristal de fosfato más densa.

- 50 Además, cuando se han preparado partículas finas de fosfato de cinc hasta la fecha, el fosfato de cinc se pulverizó usando un dispersante polimérico polar, en general, por ello se ha requerido un sustancial periodo de tiempo para

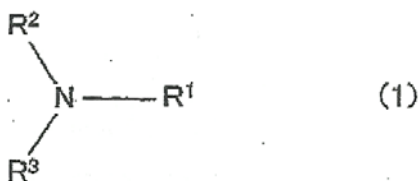
efectuar la pulverización. Además, de este modo la película de revestimiento de conversión resultante es más densa que la película de revestimiento de conversión obtenida con un agente de acondicionamiento de superficies que incluye partículas de fosfato de titanio denominada sal de jernstedt; sin embargo, han estado implicados problemas de irregularidad de la película de revestimiento de conversión y susceptibilidad en la generación de óxido.

- 5 La presente invención se realizó teniendo en cuenta el actual estado mencionado anteriormente, y un objetivo de la invención es proporcionar una composición de acondicionamiento de superficies que tiene una función de acondicionamiento de superficies que es incluso superior comparada con composiciones convencionales para acondicionamiento de superficies.

Medios para resolver los problemas

- 10 Los presentes inventores investigaron a conciencia los problemas anteriormente mencionados para encontrar una solución. Consecuentemente, se encontró que los anteriormente mencionados problemas se pueden resolver por medio de una composición de acondicionamiento de superficies en la que por lo menos un tipo de partículas de compuesto de cinc seleccionadas del grupo que consiste en partículas de óxido de cinc, partículas de hidróxido de cinc, y partículas de carbonato básico de cinc se dispersan y estabilizan por ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado, y un compuesto de amina que tiene una estructura específica. Por consiguiente, se consiguió la presente invención. Más específicamente, los aspectos de la presente invención son para proporcionar lo siguiente.

- 20 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de acondicionamiento de superficies para su uso en acondicionamiento de superficies de un metal previamente a ser sometido a un tratamiento de conversión química basado en fosfato, en el que la composición de acondicionamiento de superficies tiene un pH de 3 a 12, e incluye por lo menos un tipo de partículas de compuesto de cinc seleccionadas del grupo que consiste en partículas de óxido de cinc, partículas de hidróxido de cinc, y partículas de carbonato básico de cinc; ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado; y un compuesto de amina representado por la siguiente fórmula (1) general y en el que las partículas de compuesto de cinc se dispersan y estabilizan por el ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado, y el compuesto de amina.



- 25 en la que, R^1 , R^2 , y R^3 cada uno independientemente representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y que tiene un grupo funcional hidrófilo en su cadena principal. Sin embargo, R^1 , R^2 , y R^3 no son todos un átomo de hidrógeno.

- 30 En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de acondicionamiento de superficies según el primer aspecto en el que las partículas de compuesto de cinc se dispersan y estabilizan por un medio de dispersión en una disolución acuosa que contiene el ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado, y el compuesto de amina, y tiene un pH de 7 a 13.

- 35 En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de acondicionamiento de superficies según el primer o segundo aspecto en el que el ácido fosfórico condensado es ácido pirofosfórico.

En un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de acondicionamiento de superficies según uno cualquiera del primer a tercer aspecto en el que las partículas de compuesto de cinc tienen un diámetro medio de partícula de 0,05 μm a 3 μm .

- 40 En un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de acondicionamiento de superficies según uno cualquiera del primer a cuarto aspecto en el que el grupo funcional hidrófilo es un grupo hidroxilo.

En un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de acondicionamiento de superficies según uno cualquiera del primer a quinto aspecto en el que el compuesto de amina es alcanolamina terciaria.

- 45 En un séptimo aspecto de la presente invención, una composición de acondicionamiento de superficies según uno cualquiera del primer a sexto aspecto adicionalmente incluye por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido orgánico aromático, un compuesto fenólico y una resina fenólica.

En un octavo aspecto de la presente invención, una composición de acondicionamiento de superficies según uno cualquiera del primer a séptimo aspecto adicionalmente incluye por lo menos uno seleccionado del grupo que

consiste en un compuesto de arcilla, finas partículas de un óxido, y un agente espesante soluble en agua.

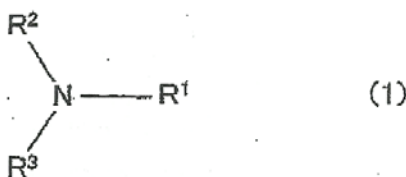
En un noveno aspecto de la presente invención, una composición de acondicionamiento de superficies según uno cualquiera del primer a octavo aspecto adicionalmente incluye por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en una resina que contiene grupo carboxilo soluble en agua, un sacárido, y un compuesto de ácido fosfórico.

En un décimo aspecto de la presente invención, una composición de acondicionamiento de superficies según uno cualquiera del primer a noveno aspecto adicionalmente incluye un agente de quelación y/o un tensioactivo.

En un décimo primer aspecto de la presente invención, una composición de acondicionamiento de superficies según uno cualquiera del primer a décimo aspecto incluye adicionalmente un ion complejo de circonio y/o un ion metálico oxidado.

En un décimo segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de acondicionamiento de superficies para su uso en el acondicionamiento de una superficie de un metal previamente a ser sometido a un tratamiento de conversión química basado en fosfato, en el que el método incluye una etapa de poner en contacto con la superficie del metal una composición de acondicionamiento de superficies según uno cualquiera del primer a décimo primer aspecto.

En un décimo tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la producción de una composición de acondicionamiento de superficies para su uso en el acondicionamiento de superficies de un metal previamente a ser sometido a un tratamiento de conversión química basado en fosfato, en el que el método incluye una etapa de permitir que por lo menos un tipo de partícula de compuesto de cinc seleccionado del grupo que consiste en partículas de óxido de cinc, partículas de hidróxido de cinc, y partículas de carbonato básico de cinc para ser dispersadas y estabilizadas por un medio de dispersión en una disolución acuosa que tiene un pH de 7 a 13 y que contiene ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado, y un compuesto de amina representado por la siguiente fórmula (1) general.



en la que, R^1 , R^2 , y R^3 cada uno independientemente representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y que tiene un grupo funcional hidrófilo en su cadena principal. Sin embargo, R^1 , R^2 , y R^3 no son todos un átomo de hidrógeno.

Efecto de la invención

Según la presente invención, se puede proporcionar una composición de acondicionamiento de superficies que tiene una función de acondicionamiento de superficies incluso superior comparada con composiciones convencionales de acondicionamiento de superficies.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra una imagen de SEM de partículas de fosfato de cinc de la presente realización;

La Fig. 2 muestra una imagen de SEM de partículas de fosfato de cinc convencionales;

La Fig. 3 muestra un espectro de difracción de rayos X según el Ejemplo 1; y

La Fig. 4 muestra un espectro de difracción de rayos X según el Ejemplo 3.

Modo preferido para llevar a cabo la invención

Las realizaciones de la presente invención se explican a continuación con detalle.

Composición de acondicionamiento de superficies

La composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización es para uso en el acondicionamiento de superficies de un metal previamente a ser sometido a tratamiento de conversión química basado en fosfato, y se caracteriza por incluir partículas de compuesto de cinc que se dispersaron y estabilizaron.

Más específicamente, la composición incluye por lo menos un tipo de partícula de compuesto de cinc seleccionada del grupo que consiste en partículas de óxido de cinc, partículas de hidróxido de cinc, y partículas de carbonato básico de cinc, que son muy distintas desde el punto de vista de no ser partículas de fosfato de cinc incluidas en composiciones convencionalmente generales para acondicionamiento de superficies. La composición de

5 acondicionamiento de superficies según la presente realización se diluye arbitrariamente con agua para dar un líquido de tratamiento de acondicionamiento de superficies (baño de tratamiento), que se utiliza en acondicionamiento de superficies de un metal previamente a ser sometido a un tratamiento de conversión química basado en fosfato.

pH

10 La composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización tiene un pH de 3 a 12. Cuando el pH de la composición de acondicionamiento de superficies es mayor de 12, el cinc se puede disolver, dando como resultado un deterioro de la función de acondicionamiento de superficies. Mientras que en el caso en el que el pH es menor de 3, la función de acondicionamiento de superficies se puede deteriorar también. Además, al ajustar el pH, por ejemplo, se puede usar NaOH u otros compuestos comúnmente usados para ajustar el pH para que caiga dentro

15 del intervalo anterior. En otras palabras, es aceptable el pH que cae dentro del intervalo en el que el cinc es insoluble. Aunque se pueden conseguir rendimientos favorables cuando el pH es aproximadamente 12, se requiere una cantidad de álcali extremadamente grande. Cuando el pH es menor de 7, la lámina de hierro se puede oxidar, y se puede disminuir la fuerza repulsiva entre las partículas, por lo que la estabilidad y las propiedades de conversión química es probable que se deterioren. Por consiguiente, se prefiere que el pH sea de 7 a 11.

20 Partícula de compuesto de cinc

Como se describe anteriormente, las partículas de compuesto de cinc incluidas en la composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización se seleccionan por lo menos del grupo que consiste en partículas de óxido de cinc, partículas de hidróxido de cinc, y partículas de carbonato básico de cinc. En otras palabras, se proporciona una completamente nueva composición de acondicionamiento de superficies en la que no

25 se usan partículas de fosfato de cinc como principal ingrediente como en las composiciones de acondicionamiento de superficies convencionales, pero las anteriormente mencionadas partículas de compuesto de cinc se usan como ingredientes principales. Estas partículas de compuesto de cinc se dispersan y estabilizan por coordinación del ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado, y compuesto de amina que tiene una estructura específica descrita más tarde.

30 Se prefiere que las partículas de compuesto de cinc sean partículas finas que tienen un diámetro medio de partícula de 0,05 μm a 3 μm . Además, su forma es casi esférica y uniforme (véase, Fig. 1). Según las composiciones de acondicionamiento de superficies convencionales, en el caso en el que las partículas de fosfato de cinc que son finas tienen un diámetro medio de partícula tan pequeño como de 0,05 μm a 3 μm , se requirió usar una sal de metal alcalino, partículas finas negativamente cargadas de un óxido, y un dispersante especial, tal como un polímero

35 orgánico soluble en agua para el propósito de prevenir la agregación, sedimentación y similares; sin embargo, tal dispersante no es esencial en la composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización. De este modo, se posibilita la estabilización de la dispersión sin usar un dispersante tal como un sacárido, ácido fosfónico orgánico, acetato de vinilo, poli(ácido acrílico), o similares. Sin embargo, el uso de tal dispersante no está descartado, sino que se puede usar también tal dispersante. Aunque se prefiere el uso de tal dispersante a la luz de la mejora adicional de la dispersabilidad de las partículas de compuesto de cinc, tal dispersante puede disminuir la resistencia a la corrosión cuando se incorpora en una película de revestimiento. Por lo tanto, se prefiere que el dispersante no se use, o se use en una pequeña cantidad cuando se use.

Más particularmente, dado que las partículas de compuesto de cinc usadas en la presente invención tienen una forma uniforme casi esférica, no se requiere el uso de un dispersante como se describe anteriormente. En otras

45 palabras, las partículas de fosfato de cinc incluidas en composiciones de acondicionamiento de superficies convencionales tienen una forma no uniforme porque son producidas pulverizando finamente fosfato de cinc comercialmente disponible (véase, Fig. 2), pero en contraste, dado que las partículas de compuesto de cinc de la presente realización tienen una forma que es casi esférica y uniforme, la fuerza repulsiva entre las partículas de compuesto de cinc que están presentes en la composición de acondicionamiento de superficies actúa

50 eficientemente, dando como resultado por ello una dispersión estable sin tener en cuenta si son partículas finas. Por lo tanto, la composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización puede evitar la aparición de agregación y sedimentación sin el uso del dispersante especial como se describe anteriormente.

Como en lo precedente, la partícula de compuesto de cinc usada en la presente realización tiene un diámetro medio de partícula de 0,05 μm a 3 μm , pero preferentemente de 0,1 μm a 0,5 μm . Cuando el diámetro medio de partícula de

55 la partícula de compuesto de cinc es menor de 0,05 μm , se necesita un particular método de dispersión, y además, se puede requerir un largo periodo de tiempo para la dispersión. Sin embargo, las propiedades de conversión química así como la estabilidad es menos probable que se alteren. En contraste, cuando las partículas de compuesto de cinc tienen un diámetro medio de partícula de más de 3 μm , no se puede formar una película de revestimiento de cristales de fosfato de cinc finos. La expresión "estabilidad de dispersión" a la que nos referimos

aquí indica que las partículas de compuesto de cinc no se agregan o sedimentan, aunque hayan estado almacenadas durante un tiempo predeterminado.

Las partículas de compuesto de cinc de la presente realización que tienen un pequeño diámetro de partícula, y tienen una forma casi esférica se obtienen fácilmente llevando a cabo la dispersión y estabilización por un medio de dispersión en una disolución acuosa neutra o básica que contiene el ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado, y el compuesto de amina que tiene una estructura específica descrita después. Específicamente, se obtienen permitiendo que las anteriormente mencionadas partículas de compuesto de cinc se dispersen usando un medio de dispersión tal como dispersión por bolas para la dispersión y estabilización en una disolución acuosa que contiene el ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado, y el compuesto de amina que tiene una estructura específica en una cantidad específica y tiene un pH de 7 a 13.

Con respecto a la relación de mezcla de las partículas de compuesto de cinc, y el ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado, se prefiere que la relación en masa de elemento de cinc/elemento de fósforo caiga dentro del intervalo de 0,3 a 30. Cuando esta relación en masa es menos de 0,3, se puede reducir la eficiencia de la dispersión porque se requiere una gran cantidad de álcali para mantener el pH. Además, cuando la relación en peso es mayor de 30, las partículas de compuesto de cinc puede que no se dispersen suficientemente. Esta relación en masa es más preferentemente de 1 a 10.

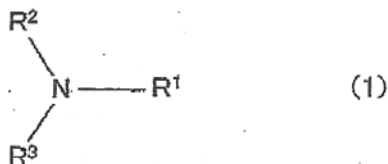
El medio de dispersión usado en la presente realización no está particularmente limitado, sino que se pueden emplear medios de dispersión convencionalmente conocidos. Los ejemplos específicos del medio incluyen molinos de bolas tipificados por el tipo de disco, y homogeneizadores de alta presión del tipo de pin, máquinas de dispersión ultrasónica y similares.

La disolución acuosa tiene un pH de 7 a 13, y preferentemente de 7,5 a 10. Cuando el pH es menor de 7, las partículas de compuesto de cinc se pueden disolver, conduciendo al progreso de la reacción con el coexistente ácido fosfórico o ácido fosfórico condensado por lo que se puede producir fosfato de cinc. En contraste, cuando el pH es mayor de 13, se requiere un componente alcalino fuerte en una gran cantidad, por lo que se puede deteriorar la dispersabilidad.

Se cree que el ácido fosfórico condensado se coordina fácilmente con la partícula de compuesto de cinc desde el punto de vista de la estructura química cuando se compara con ácido fosfórico; sin embargo cuando el grado de condensación es demasiado alto, no se puede esperar una mejora de la estabilidad de dispersión por el contrario porque se vuelve difícil estar coordinado. Por lo tanto, como ácido fosfórico condensado, se usa preferentemente uno que tiene un bajo grado de condensación, y se usa preferentemente cualquier ácido pirofosfórico en particular. Cuando se usa ácido pirofosfórico, se consigue superior estabilidad de dispersión comparado con el caso en el que se usa ácido fosfórico. Se especula que esto es el resultado del hecho de que el ácido pirofosfórico tiene un efecto de quelación que captura los componentes de endurecimiento tales como iones magnesio e iones calcio en agua del grifo. Por lo tanto, cuando se usa ácido pirofosfórico, se puede evitar también la agregación y sedimentación de las partículas de compuesto de cinc en el caso en el que los componentes de endurecimiento en el agua del grifo contaminan la composición de acondicionamiento de superficies.

Compuesto (a) de amina

Las partículas de compuesto de cinc se dispersan y estabilizan por el compuesto (a) de amina representado por la siguiente fórmula (1) general. La estabilidad de dispersión de las partículas de compuesto de cinc se puede mejorar, y se puede formar la más densa película de fosfato de cinc, dispersando las partículas de compuesto de cinc descritas anteriormente en presencia de este compuesto (a) de amina, y ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado descritos anteriormente.



en la que, R^1 , R^2 , y R^3 cada uno independientemente representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y que tiene un grupo funcional hidrófilo en su cadena principal. Sin embargo, R^1 , R^2 , y R^3 no son todos un átomo de hidrógeno.

Con respecto al mecanismo por el que el compuesto (a) de amina que tiene la anterior estructura consigue una propiedad favorable como dispersante, se especula que es el resultado de su estructura química. Específicamente, el compuesto (a) de amina descrito anteriormente tiene un átomo de nitrógeno que incluye un par de electrones

solitario, y tiene un bajo peso molecular, por lo tanto, se especula que el átomo de nitrógeno se coordina sobre la superficie de la partícula de fosfato de cinc, mejorando por ello la estabilidad de la dispersión. Cuando el compuesto (a) de amina tiene grupos funcionales hidrófilos adicionales en su cadena principal, la estabilidad de dispersión se mejora adicionalmente.

- 5 La composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización es ventajosa porque se puede almacenar durante un prolongado periodo de tiempo, incluso en el estado de líquido concentrado porque las partículas de compuesto de cinc exhiben alta estabilidad de dispersión. La estabilidad del líquido de tratamiento de acondicionamiento de superficies (baño de tratamiento) obtenido diluyendo la composición de acondicionamiento de superficies es también favorable. Además, es superior en conseguir un efecto para proporcionar propiedades de conversión química favorable en la reacción de conversión química, y de este modo se puede formar una película de revestimiento de conversión de una cantidad suficiente incluso en el caso en el que se aplica a materiales metálicos resistentes a la conversión tales como láminas de acero de alta resistencia y similares.

- 10 El anteriormente mencionado compuesto (a) de amina no está particularmente limitado con tal de que sea un compuesto de amina representado por la anteriormente mencionada fórmula (1) general. El grupo hidrófilo en la fórmula (1) general no está particularmente limitado, pero puede ser, por ejemplo, un grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo ácido sulfónico, grupo amino y similares. Entre estos, es preferible un grupo hidroxilo, y se usa particular y preferentemente alcanolamina terciaria.

- 15 Los ejemplos específicos del compuesto (a) de amina incluyen trietilamina, etilendiamina, 2-etildiamina, tri-n-butilamina, n-propilamina, trietilentetramina, hidracina, taurina, dihidrazida de ácido adipico y similares, así como ácidos aminocarboxílicos tales como NTA (ácido nitrilotriacético), DTPA (ácido dietilentriaminopentacético), EDTA (ácido etilendiaminotetracético), HIDA (ácido hidroxiliminodiacético), DHEG (dihidroxietilglicina), y similares.

- 20 Además, los ejemplos de compuestos de amina particularmente preferibles que tienen un grupo hidroxilo incluyen, por ejemplo, compuestos de hidroxiamina alifática tales como monoetanolamina, dietanolamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina y aminoetiletanolamina; compuestos de amina aromática tales como resol modificado con amina y novolak modificado con amina, y similares. Estos compuestos de amina se pueden usar solos, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación. De estos, a la luz de la excelente adsorptividad a las partículas de compuesto de cinc, resistencia a la agregación secundaria, y excelente estabilidad de dispersión en líquidos, se prefieren los compuestos de hidroxiamina alifática, y son más preferidos dietanolamina, dimetiletanolamina y trietanolamina.

- 25 Con respecto al contenido del compuesto (a) de amina, se prefiere que el límite inferior sea 0,01% en masa, y el límite superior sea 1000% en masa en base a la masa de las partículas de compuesto de cinc. Cuando el contenido es menor de 0,01% en masa, no se espera una mejora adicional de la estabilidad de dispersión porque la cantidad de adsorción a las partículas de compuesto de cinc se vuelve insuficiente, y además, no se puede esperar una mejora adicional del acondicionamiento de superficies. El contenido mayor de 1000% en masa no es económico porque no se puede conseguir ningún efecto que exceda del efecto deseado. El límite inferior es más preferentemente 0,1% en masa, mientras que el límite superior es más preferentemente 100% en masa.

- 30 Con respecto a la cantidad del compuesto (a) de amina añadido, se prefiere que el límite inferior sea 0,1% en masa, y el límite superior sea 50% en masa en el líquido concentrado. Cuando la cantidad es menos de 0,1% en masa, la estabilidad de dispersión puede no mejorar satisfactoriamente. Cuando la cantidad es mayor de 50% en masa, se puede deteriorar la dispersabilidad debido a la influencia del exceso de aditivo, y no sería económico incluso si la dispersión fuese satisfactoria. El límite inferior es más preferentemente 0,5% en masa, mientras que el límite superior es más preferentemente 20% en masa.

- 35 Con respecto al contenido del compuesto (a) de amina, se prefiere que el límite inferior sea 1 ppm y el límite superior sea 10000 ppm en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies. Cuando el contenido es menor de 1 ppm, la cantidad de absorción de las partículas de compuesto de cinc puede ser insuficiente, por lo que es posible que ocurra la agregación secundaria. El contenido mayor de 10000 ppm no es económico porque no se puede conseguir ningún efecto que exceda del deseado. El límite inferior es más preferentemente 10 ppm, mientras que el límite superior es más preferentemente 5000 ppm.

Compuesto (b): Ácido orgánico aromático, Compuesto fenólico, Resina fenólica

- 40 La composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización preferentemente contiene por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido orgánico aromático, un compuesto fenólico, y una resina fenólica. El compuesto (b) tiene un efecto que permite que las partículas de compuesto de cinc se dispersen y estabilicen, similar al compuesto (a) de amina y al ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado descrito anteriormente. Además, tiene una propiedad particularmente superior como agente de acondicionamiento de superficies en el tratamiento de conversión química de sustratos basados en aluminio. Más específicamente, aunque los agentes de acondicionamiento de superficies convencionales que contienen las partículas de fosfato de cinc no consiguen un efecto suficiente en el tratamiento del sustrato basado en aluminio, el agente de

acondicionamiento de superficies según la presente realización puede formar una película de revestimiento de conversión favorable.

Esto puede ser causado por las siguientes razones. Cuando una película de revestimiento pasivo constituida por un compuesto representado por la fórmula general: $\text{Al}(\text{OH})_x$ se forma sobre la superficie de sustratos generales basados en aluminio, la función de acondicionamiento de superficies tiende a estar marcadamente deteriorada cuando el acondicionamiento de superficies se lleva a cabo usando la composición de acondicionamiento de superficies. Se especula que es el resultado de la prevención de la reacción de la película de revestimiento pasivo de tal capa de hidróxido de aluminio o similares.

En contraste, debido a que el anteriormente mencionado compuesto (b) es un compuesto que tiene una alta afinidad por el aluminio metálico, se especula que el uso del compuesto (b) permite que las partículas de compuesto de cinc se adhieran establemente a la superficie del sustrato, mejorando de este modo la función de acondicionamiento de superficies. Además, debido a que el compuesto (b) tiene una función para quelar los componentes catiónicos en el agua del grifo, se puede mantener la estabilidad dependiente del tiempo del baño de tratamiento.

El ácido orgánico aromático no está particularmente limitado, sino que se usan preferentemente ácido benzoico, ácido salicílico, ácido gálico, ácido lignosulfónico y ácido tánico. Entre estos, se usan preferente en particular ácido gálico, ácido lignosulfónico y ácido tánico.

El compuesto fenólico no está particularmente limitado con tal de que sea un compuesto que tiene un grupo hidroxilo fenólico. Por ejemplo, se prefieren preferentemente fenol, catecol, pirogalol, catequina y flavonoide. De estos, se usa preferente en particular catequina.

El flavonoide anteriormente mencionado no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen flavona, isoflavona, flavonol, flavanona, flavanol, antoncianidina, aurona, calcona, galato de epigalocatequina, galocatequina, teaflavina, daidzeina, genistina, rutina, miricitrina, y similares.

Los ejemplos de resina fenólica incluyen polímeros que tienen el ácido orgánico aromático y/o el compuesto fenólico como cadena principal básica (por ejemplo, compuestos polifenólicos que incluyen tanino, catequina y similares, polivinilfenol así como resol soluble en agua, resinas novolak y similares), y lignina y similares.

El tanino anteriormente mencionado es un nombre genérico de compuestos aromáticos que tienen una estructura complicada que tiene muchos grupos hidroxilo fenólico, y que está ampliamente distribuido en el reino vegetal. El tanino puede ser tanino hidrolizado o tanino condensado. Los ejemplos de tanino incluyen tanino de hamamelis, tanino de caqui, tanino de té, tanino de quejigo, tanino de nuez de agallas, tanino de mirobálano, tanino de dividivi, tanino de algarrobbilla, tanino de valonia, tanino de catequina, y similares. El tanino puede ser también tanino hidrolizado obtenido por descomposición con un procedimiento tal como hidrólisis o similares del tanino encontrado en una planta. Adicionalmente, los ejemplos del tanino que se puede usar incluyen también los comercialmente disponibles tales como por ejemplo, "Extracto de ácido tánico A", "ácido tánico B", "Ácido tánico N". "Ácido tánico industrial", "Ácido tánico purificado", "Ácido tánico Hi", "Ácido tánico F", "Ácido tánico oficial" (todos fabricados por Daiippon Pharmaceutical Co., Ltd.), "Ácido tánico:AL" (fabricado por Fuji Chemical Industry Co., Ltd.) y similares. Se pueden usar concurrentemente dos o más tipos de tanino. Para referencia, la lignina anteriormente mencionada es un compuesto de red polimérica que implica un derivado de fenol, al que está unido un grupo propilo como unidad base.

Con respecto al contenido total del compuesto (b), se prefiere que el límite inferior sea 0,01% en masa, y que el límite superior sea 1000% en masa en base a la masa de las partículas de compuesto de cinc en el tratamiento de superficies de material metálico. Cuando el contenido es menor de 0,01% en masa, la cantidad de adsorción a las partículas de compuesto de cinc se vuelve insuficiente; por lo tanto, no se puede anticipar el efecto de estabilizar la dispersión y el efecto de adsorción de las partículas de compuesto de cinc al material metálico, y de este modo, puede que no se consiga el efecto de acondicionamiento de superficies. El contenido mayor de 1000% en masa no es económico porque no se puede conseguir ningún efecto que exceda del efecto deseado. El límite inferior es más preferentemente 0,1% en masa, mientras que el límite superior es más preferentemente 100% en masa.

Con respecto a la cantidad total del compuesto (b) añadido, se prefiere que el límite inferior sea 0,1% en masa, y el límite superior sea 50% en masa en el líquido concentrado. Cuando la cantidad es menor de 0,1% en masa, la dispersión puede que no se ejecute satisfactoriamente. Cuando la cantidad es mayor de 50% en masa, la dispersabilidad se puede deteriorar debido a la influencia del exceso de aditivo, y no sería ventajosa económicamente, incluso si la dispersión fuera satisfactoria. El límite inferior es más preferentemente 0,5% en masa, mientras que el límite superior es más preferentemente 20% en masa.

Con respecto al contenido total del compuesto (b), se prefiere que el límite inferior sea 1 ppm, y el límite superior sea 10000 ppm en el líquido de tratamiento de acondicionamiento de superficies (baño de tratamiento). Cuando el contenido es menor de 1 ppm, la cantidad de adsorción a las partículas de compuesto de cinc puede ser insuficiente, por lo que es probable que ocurra agregación secundaria. El contenido mayor de 10000 ppm no es económico

porque no se puede conseguir ningún efecto que exceda del efecto deseado. El límite inferior es más preferentemente 10 ppm, mientras que el límite superior es más preferentemente 5000 ppm.

Compuesto (c): Compuesto de arcilla, Partícula fina de un óxido, Agente espesante soluble en agua

- 5 Se prefiere que la composición de acondicionamiento de superficies según la presente invención contenga adicionalmente por lo menos un compuesto (c) seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de arcilla, finas partículas de un óxido, y agente espesante soluble en agua.

10 El compuesto (c) mejora enormemente la propiedad de conversión química por medio de la adición a la composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención. Además, se especula que es responsable de la estabilización por medio de interacciones tales como adsorción con las partículas de compuesto de cinc, contribuyendo por ello a la estabilidad durante el almacenamiento en el estado de un líquido de dispersión acuosa (líquido concentrado antes de uso en el acondicionamiento de superficies) durante un periodo prolongado de tiempo, estabilidad del baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies, y estabilidad contra los componentes de endurecimiento tales como iones calcio, iones magnesio, y similares derivados de agua del grifo.

15 Adicionalmente, se especula que las partículas de compuesto de cinc se vuelven más resistentes a la sedimentación cuando se compara con el caso en el que el compuesto (c) no se usa porque se supone que el efecto de espesamiento es el resultado del compuesto (c) dado que el compuesto (c) interacciona con las partículas de compuesto de cinc. Por lo tanto, incluyendo adicionalmente el compuesto (c), se pueden formar cristales de más densa película de revestimiento de conversión sobre la superficie de varios materiales metálicos. En particular, con respecto a láminas de acero laminado en frío, y láminas de acero galvanizado, se prefiere a la luz de la capacidad para cubrir uniforme y finamente toda la cara del material metálico.

20 El compuesto de arcilla anteriormente mencionado no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen esmectitas tales como montmorillonita, beidelita, saponita, y hectorita; caolinitas tales como caolinita, y hallosita; vermiculitas tales como vermiculita dioctahédrica, y vermiculita trioctahédrica; micas tales como feniolita, mica tretrasilícica, moscovita, illita, sericita, flogopita, y biotita; hidrotalcita; pirofilotita; polisilicatos laminares tales como kanemita, makaita, illerita, magadiita, y kenaita, y similares. Estos compuestos de arcilla pueden ser un mineral natural, o un mineral sintético obtenido por síntesis hidrotérmica, un procedimiento de fusión, un procedimiento en fase sólida o similares.

25 Además, se prefiere que el diámetro medio de partícula del compuesto de arcilla en el estado dispersado en agua sea 0,1 μm o menos. Cuando se emplea un compuesto de arcilla que tiene un diámetro medio de partícula en el estado disperso en agua de más de 0,1 μm , se puede deteriorar la estabilidad de la dispersión. Adicionalmente, la relación media de aspecto (valor medio de tamaño máximo/tamaño mínimo) del compuesto de arcilla es más preferentemente 10 o más, y aún más preferentemente 20 o más. Cuando la relación de aspecto media es menos de 10, la estabilidad de la dispersión se puede deteriorar. El diámetro medio de partícula anteriormente mencionado en el estado disperso en agua se puede determinar por TEM o SEM después de la liofilización del líquido de dispersión en agua. Además, se pueden usar concurrentemente dos o más de estos.

30 Adicionalmente, se pueden usar también cuando se necesiten compuestos de intercalación del compuesto de arcilla anteriormente mencionado (cristales apilados y similares), así como aquellos sometidos a un tratamiento de intercambio de iones, y a modificación de la superficie tal como tratamiento de copulación de silano, un tratamiento de formación de composite con un aglomerante orgánico, o silimares. Estos compuestos de arcilla se pueden usar solos, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación. Los ejemplos de productos comercialmente disponibles de la saponita incluyen saponita sintética ("Sumecton SA"), nombre comercial, fabricado por KUNIMINE INDUSTRIES CO., LTD), y similares. Los ejemplos de productos comercialmente disponibles de la hectorita natural incluyen "BENTON EW" y "BENTON AD" (fabricados ambos por ELEMENTIS plc), y similares. Los ejemplos de productos disponibles comercialmente de hectorita sintética incluyen nombres comerciales "Laponite B, S, RD, RDS, XLG, XLS" fabricados por ROOKWOOD Aditives Ltd., y similares. Estos están en el estado de un polvo blanco, y forman fácilmente un sol ("Laponite S, RDS, XLS") o gel ("Laponite B, RD, XLG") por la adición a agua. Además, se puede ejemplificar también "Lucentite SWN" de CO-OP Chemical Co., Ltd. Estas hectorita natural y hectorita sintética se pueden usar solas, o se pueden usar dos o más de ellas en combinación.

35 Las partículas finas anteriormente mencionadas de un óxido no están particularmente limitadas, y sus ejemplos incluyen partículas de sílice, partículas de alúmina, partículas de titania, partículas de circonia, partículas de óxido de niobio y similares. Las partículas de óxido apropiadamente tienen un diámetro medio de partícula de aproximadamente 1 nm a 300 nm. Estas se pueden usar solas o se pueden usar dos o más de ellas en combinación. Entre estas, a la vista de las propiedades isotrópicas, se pueden usar preferentemente partículas de alúmina o un compuesto de ácido silícico.

50 El agente espesante soluble en agua anteriormente mencionado no está particularmente limitado, uno de sus ejemplos incluye una dispersión hinchada de amida grasa, amida basada en ácido graso tal como acrilamida, y agentes espesantes basados en poliamida tales como fosfato de poliaminoamida de cadena larga, agentes

espesantes basados en uretano, y poli(óxido de etileno). Entre estos, a la luz de la baja probabilidad de inhibir la conversión química, se usan preferentemente acrilamida, poli(ácido acrílico), copolímeros de ácido acrílico.

Con respecto al contenido del compuesto (c), se prefiere que el límite inferior sea 0,01% en masa, y el límite superior sea 1000% en masa en base a la masa de las partículas de compuesto de cinc. Cuando el contexto es menos de 0,01% en masa, la cantidad de adsorción a las partículas de compuesto de cinc se vuelve insuficiente, por lo que el efecto de adsorción de las partículas al material metálico puede no ser suficiente, lo que puede conducir a anticipar incorrectamente el efecto de la adición. El contenido mayor de 1000% en masa no es económico porque no se puede conseguir ningún efecto que exceda del efecto deseado. El límite inferior es más preferentemente 0,1% en masa, mientras que el límite superior es más preferentemente 100% en masa.

Con respecto a la cantidad del compuesto (c) añadido, se prefiere que el límite inferior sea 0,1% en masa y el límite superior sea 50% en masa en el líquido concentrado. Cuando la cantidad es menos de 0,1% en masa, la dispersión puede no ser satisfactoria. Cuando la cantidad es mayor de 50% en masa, la dispersabilidad se puede deteriorar debido a la influencia del aditivo en exceso, y no sería económico incluso si la dispersión fuera satisfactoria. El límite inferior es más preferentemente 0,5% en masa, mientras que el límite superior es más preferentemente 20% en masa.

Con respecto al contenido del compuesto (c), se prefiere que el límite inferior sea 1 ppm y el límite superior sea 1000 ppm en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies. Cuando el contenido es menos de 1 ppm, la cantidad de adsorción a las partículas de compuesto de cinc puede ser insuficiente; por lo tanto, la adsorción y similares de las partículas de compuesto de cinc a la superficie del material metálico puede no estar facilitada. El contenido mayor de 1000 ppm no es económico porque no se puede conseguir ningún efecto que exceda del efecto deseado. El límite inferior es más preferentemente 10 ppm, mientras que el límite superior es más preferentemente 500 ppm.

Se prefiere incluir todos los compuestos de (a) a (c), como se describe anteriormente, a la luz de la estabilización adicional de las partículas de compuesto de cinc en una disolución acuosa, adsorción de las partículas a la placa base, y estabilidad en el líquido concentrado.

Además, se pueden añadir varios componentes para su uso en la composición de acondicionamiento de superficies a la composición de acondicionamiento de superficies anteriormente mencionada, además de los compuestos como se describe anteriormente.

Compuesto (d)

La anteriormente mencionada composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización puede incluir adicionalmente por lo menos un compuesto (d) seleccionado del grupo que consiste en resina que contiene grupo carboxilo soluble en agua, una sacarina, y un compuesto de ácido fosfónico.

El compuesto (d) tiende a estar negativamente cargado en una disolución, y la adhesión o similares del mismo a superficie de las partículas de compuesto de cinc puede dar como resultado repulsión electromagnética. Se especula que la reagregación de las partículas de compuesto de cinc se suprime como consecuencia, facilitando la adhesión sobre la superficie de material metálico del núcleo cristalino a una densidad uniforme, y de este modo es capaz de formarse una película de revestimiento de fosfato de una cantidad suficiente sobre la superficie de material metálico en el tratamiento de conversión química.

El compuesto (d) anteriormente mencionado no solo suprime la sedimentación de las partículas de compuesto de cinc en la composición de acondicionamiento de superficies, sino que también suprime la sedimentación de las partículas de compuesto de cinc en la dispersión líquida acuosa de partículas de compuesto de cinc (líquido concentrado antes de su uso en el acondicionamiento de superficies). Por consiguiente, se puede mantener la estabilidad de almacenamiento de tiempo prolongado del líquido concentrado.

La resina que contiene grupo carboxilo soluble en agua no está particularmente limitada con tal de que sea una resina soluble en agua, y sus ejemplos incluyen resinas obtenidas por polimerización de una composición de monómero que contiene un monómero insaturado etilénico que contiene un grupo carboxilo tal como ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, y similares. La resina que contiene grupo carboxilo soluble en agua es preferentemente una resina que se obtiene por polimerización de radicales de una composición de monómero etilénico insaturado y tiene un valor de ácido de 10 a 500. Usando tal resina, la estabilidad de la dispersión de partículas de compuesto de cinc se puede mejorar adicionalmente. La resina que contiene grupo carboxilo soluble en agua puede ser un producto comercialmente disponible; por ejemplo, se puede usar "Aron A12SL" (fabricada por Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.).

El anteriormente mencionado sacárido no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen polisacáridos, derivados de polisacárido, y sales de metal alcalino tales como sales de sodio y sales de potasio de los mismos, y similares.

Los ejemplos del polisacárido incluyen celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, metiletilcelulosa, hemicelulosa, almidón, metilalmidón, etilalmidón, metiletilalmidón, agar, carragenano, ácido algínico, ácido péptico, goma guar, goma de semilla de tamarindo, goma de algarroba, konjac manano, dextrano, goma de xantano, pululán, goma gelán, quitina, quitosan, sulfato de condroitina, heparina, ácido hialurónico, y similares. Además, los ejemplos del derivado de polisacárido incluyen polisacáridos carboxialquilados o hidroxialquilados descritos anteriormente tales como carboximetilcelulosa (CMC) e hidroxietilcelulosa, ácido almidón-glucósido, derivados de agar, derivados de carragenano, y similares.

Los ejemplos del compuesto de ácido fosfónico incluyen ácido fosfónico, y productos obtenidos por la unión directa de un átomo de carbono con un átomo de fósforo, así como sus sales de amina o sales de amonio, excluyendo ésteres de ácido fosfórico.

En las composiciones de acondicionamiento de superficies como se describe anteriormente, el contenido del compuesto (d) es preferentemente de 0,01% a 1000% en masa por masa de las partículas de compuesto de cinc. Cuando el contenido es menor de 0,01% en masa el efecto de prevenir la sedimentación puede no ser suficiente. El contenido mayor de 1000% en masa no es económico porque no se puede conseguir ningún efecto que exceda del efecto deseado. La concentración es más preferentemente de 0,1% a 100% en masa.

Además, el contenido del compuesto (d) en el líquido concentrado es preferentemente de 0,1% a 100% en masa.

El contenido del compuesto (d) es preferentemente de 1 ppm a 1000 ppm en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies. Cuando el contenido es menor de 1 ppm, el efecto de prevenir la sedimentación puede no ser suficientemente conseguido. El contenido mayor de 1000 ppm no es económico porque no se puede conseguir ningún efecto que exceda del efecto deseado. La concentración es más preferentemente de 10 ppm a 500 ppm.

Compuesto (e)

La composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización puede incluir adicionalmente un compuesto (e) que es un agente de quelación y/o un tensioactivo. Incluyendo el compuesto (e), se puede impartir superior estabilidad de dispersión, y se pueden mejorar también las propiedades en la estabilidad de dispersión. Más específicamente, incluso en el caso en el que componentes de endurecimiento tales como iones magnesio, iones calcio, y similares en el agua del grifo contaminan la composición de acondicionamiento de superficies, se puede mantener la estabilidad del baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies sin la agregación de las partículas de compuesto de cinc. Por consiguiente, el anteriormente mencionado agente de quelación indica un compuesto que tiene la capacidad de capturar los iones de magnesio e iones calcio en una disolución acuosa.

El agente de quelación anteriormente mencionado no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen ácido cítrico, ácido tartárico, EDTA, ácido glucónico, ácido succínico y ácido málico, y compuestos y derivados de los mismos.

El contenido del agente de quelación es preferentemente de 1 ppm a 10000 ppm en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies. Cuando el contenido es menor de 1 ppm, los componentes de endurecimiento en el agua del grifo no pueden ser suficientemente quelados, por lo que los policationes metálicos tales como iones calcio, que sirven como componente de endurecimiento, pueden provocar que se agreguen las partículas del compuesto de cinc. El contenido mayor de 10000 ppm no puede conseguir ningún efecto que exceda del efecto deseado, y las propiedades de conversión química se pueden deteriorar por medio de una reacción con ingredientes activos en el líquido de conversión química. El contenido es más preferentemente de 10 ppm a 1000 ppm.

Como tensioactivo anteriormente mencionado, se puede usar más preferentemente un tensioactivo aniónico o un tensioactivo no iónico.

El tensioactivo no iónico anteriormente mencionado no está particularmente limitado, pero se prefieren tensioactivos no iónicos que tienen un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de por lo menos 6, y sus ejemplos incluyen polioxietileno-alquil-éter, polioxialquilen-alquil-éter, derivados de polioxietileno, copolímeros de bloques de oxietileno-oxipropileno, ésteres de ácido graso y sorbitán, ésteres de ácido graso y polioxietileno-sorbitán, ésteres de ácido graso y polioxietileno-sorbitol, ésteres de ácido graso y glicerina, ésteres de ácido graso y polioxietileno, polioxietilenoalquilamina, alquilalcanoamida, nonilfenol, alquilnonilfenol, polioxietilenglicol, óxido de alquilamina, acetilendiol, polioxietilen-nonilfenol-éter, tensioactivos basados en silicio tales como silicona modificada con polioxietilen-alquilfenol-éter, tensioactivos basados en flúor preparados por substitución de por lo menos un átomo de nitrógeno en un grupo hidrófobo de un tensioactivo basado en hidrocarburo por un átomo de flúor, y similares. Entre estos, son particularmente preferidos polioxietilen-alquil-éter y polioxialquilen-alquil-éter a la luz de conseguir adicionalmente el efecto ventajoso de la presente invención.

El tensioactivo aniónico anteriormente mencionado no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen sales de ácido graso, sales de éster de ácido alquilsulfúrico, sales de éster de ácido alquiletersulfúrico,

alquilbencenosulfonato, alquilnaftalenosulfonato, alquilsulfosuccinato, alquildifenileterdisulfonato, polibisfenolsulfonato, alquilfosfato, sales de éster de ácido polioxietilalquilsulfúrico, sales de éster de ácido polioxietilalquilalilsulfúrico, alfaolefinasulfonato, sales de ácido metiltaurina, poliaspartato, etercarboxilato, condensados de formalina-ácido naftalenosulfónico, ésteres de ácido polioxietilenoalquilsulfórico, sales de éster de ácido alquileterfosfórico, y similares. Entre ellas se prefieren las sales de éster de ácido alquileterfosfórico a la luz de conseguir el efecto ventajoso de la presente invención.

Con respecto al contenido del tensioactivo, se prefiere que el límite inferior sea 3 ppm, y el límite superior sea 500 ppm en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies. Cuando el contenido cae dentro del intervalo anterior, se puede conseguir favorablemente el efecto de la presente invención. El límite inferior es más preferentemente 5 ppm, mientras que el límite superior es más preferentemente 300 ppm. El tensioactivo se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

Ion (f)

Se prefiere que la composición de acondicionamiento de superficies contenga adicionalmente un ion complejo de Zr y/o un ion (f) metálico oxidado. El ion (f) se puede usar preferentemente a la luz de la eliminación de productos de segregación sobre la superficie de la placa base. El ion metálico oxidado al que nos referimos aquí indica un ion metálico que tiene una valencia superior en un metal que tiene una pluralidad de valencias. Los ejemplos específicos incluyen iones metálicos oxidados de Fe, Mn, Co, Ni, Ce, y similares.

La fuente del ion complejo de Zr no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen hidrófluoruro de circonio, y carbonato de circonio y amonio; circonio hidroxilado, oxicarbonato de circonio, carbonato básico de circonio, borato de circonio, oxalato de circonio, sulfato de circonio, nitrato de circonio, nitrato de circonilo, cloruro de circonio y similares; y compuestos de circonio orgánicos tales como dilaurilato de dibutilcirconio, dioctato de dibutilcirconio, naftenato de circonio, octilato de circonio y acetilacetona-circonio, y similares. Entre estos, se usan preferentemente hidrófluoruro de circonio y nitrato de circonilo a la luz de los productos de segregación eliminante sobre la superficie de la placa base.

La fuente del ion metálico oxidado de Fe no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen sales férricas solubles en agua tales como sulfato de hierro (III), nitrato de hierro (III), y perclorato de hierro (III); sales ferrosas solubles en agua tales como sulfato de hierro (II), y nitrato de hierro (II), y similares. Entre estos, se usa preferentemente nitrato férrico a la luz de la oxidación de la superficie de la placa base.

La fuente del ion metálico oxidado de Mn no está limitada particularmente, y sus ejemplos incluyen sales de ácido orgánico tales como acetato de manganeso, benzoato de manganeso, lactato de manganeso, formiato de manganeso, y tartrato de manganeso; productos halogenados tales como cloruro de manganeso, y bromuro de manganeso; sales de ácido inorgánico tales como nitrato de manganeso, carbonato de manganeso, fosfato de manganeso, sulfato de manganeso, y fosfato de manganeso; alcóxidos tales como metóxido de manganeso; y acetilacetona manganeso (II), acetilacetona manganeso (III), dióxido de manganeso, óxido de manganeso, y similares. Entre estos, se puede usar preferentemente permanganato de potasio a la luz de la oxidación de la superficie de la placa base.

La fuente del ion metálico oxidado de Co no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen nitrato de cobalto, sulfato de cobalto y similares.

La fuente del ion metálico oxidado de Ni no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen carbonatos tales como carbonato de níquel (II), carbonato básico de níquel (II), carbonato ácido de níquel (II); fosfatos tales como fosfato y pirofosfato de níquel (II); nitratos tales como nitrato de níquel (II) y nitrato básico de níquel; sulfatos tales como sulfato de níquel (II); óxidos tales como óxido de níquel (II), tetraóxido de triníquel, y óxido de níquel (III); acetatos tales como acetato de níquel (II) y acetato de níquel (III); oxalatos tales como oxalato de níquel (II); y amidosulfato de níquel, acetilacetona níquel (II), hidróxido de níquel (II), y similares.

La fuente del ion metálico oxidado de Ce no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen nitrato de cerio, sulfato de cerio, y similares.

Con respecto al contenido del ion (f), se prefiere que el límite inferior sea 0,01% en masa y el límite superior sea 10% en masa en el líquido concentrado. Cuando el contenido es menor de 0,01% en masa, el efecto puede que no se consiga, mientras que el contenido mayor de 10% en masa puede dar como resultado inestabilidad del líquido concentrado.

Con respecto al contenido del ion (f), se prefiere que el límite inferior sea 0,1 ppm y el límite superior sea 1000 ppm en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies. Cuando el contenido es menor de 0,1 ppm, puede que no se consiga el efecto, mientras que el contenido mayor de 1000 ppm no conseguirá efectos adicionales.

Se puede añadir también un compuesto de nitrito de metal bivalente o trivalente a la composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización según sea necesario para suprimir aún más la

generación de óxido.

En la composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización se puede mezclar adicionalmente alcóxido metálico, un agente desespumante, un agente de prevención de oxidación, un agente antiséptico, un agente espesante, un generador de alcalinidad tal como silicato de sodio, y similares en un intervalo que no inhiba el efecto de la presente invención, además de los componentes que se describen anteriormente. Para compensar el desengrasado irregular, se pueden añadir varios tensioactivos para mejorar la humectabilidad.

La composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización puede incluir también un disolvente de dispersión para permitir que las partículas de compuesto de cinc se dispersen. Los ejemplos del disolvente de dispersión incluyen disolventes acuosos que contienen 80% en más de agua, y se pueden usar varios disolventes orgánicos solubles en agua distintos de agua; sin embargo, el contenido del disolvente orgánico se prefiere que sea tan bajo como sea posible, lo que puede dar cuenta de preferentemente no más del 10% en masa, y más preferentemente no más del 5% en masa. Se puede proporcionar también un líquido de dispersión sin incluir ningún disolvente de dispersión distinto de agua.

El disolvente orgánico soluble en agua no está particularmente limitado, y sus ejemplos preferidos incluyen disolventes basados en alcohol tales como metanol, etanol, isopropanol, y etilenglicol; disolventes basados en éter tales como etilenglicol-monopropil-éter, butilglicol, y 1-metoxi-2-propanol; disolventes basados en cetona tales como acetona, y alcohol de diacetona; disolventes basados en amida tales como dimetilacetamida, y metilpirrolidona; disolventes basados en éster tales como acetato de etilcarbitol, y similares. Estos se pueden usar solos, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación.

A la composición de acondicionamiento de superficies según la presente realización se puede añadir adicionalmente un sal alcalina tal como sosa calcinada para el propósito de estabilizar las partículas de compuesto de cinc, y formar una fina película de revestimiento de conversión en la etapa de tratamiento de conversión química de fosfato de cinc que se va a llevar a cabo subsecuentemente.

Método de acondicionamiento de superficies

El método de acondicionamiento de superficies según la presente invención está caracterizado por incluir la etapa de poner en contacto la anteriormente mencionada composición de acondicionamiento de superficies con una superficie de material metálico. Por consiguiente, una cantidad suficiente de las partículas finas del compuesto de cinc se pueden adherir a la superficie de no solo materiales basados en hierro y basados en cinc, sino también a los materiales metálicos resistentes a la conversión tales como aluminio y láminas de acero de alta resistencia. Por consiguiente, se puede formar una película de revestimiento de conversión favorable en la etapa de tratamiento de conversión química.

El procedimiento para poner en contacto la composición de acondicionamiento de superficies con la superficie de material metálico en el método de acondicionamiento de superficies según la presente realización no está particularmente limitado, pero se puede emplear libremente un método convencionalmente conocido tal como inmersión, rociado y similares.

El material metálico sometido al acondicionamiento de superficies no está particularmente limitado, pero el procedimiento se puede aplicar a varios metales generalmente sometidos al tratamiento de conversión de fosfato, tales como láminas de acero galvanizado, materiales metálicos basados en aluminio tales como aluminio o aleaciones de aluminio; aleaciones de magnesio; y materiales metálicos basados en hierro tales como láminas de acero laminadas en frío y láminas de acero de alta resistencia. Particularmente, se puede aplicar apropiadamente a láminas de acero laminado en frío y láminas de acero de alta resistencia.

Además, usando la composición de acondicionamiento de superficies como se describe anteriormente, se puede llevar a cabo también una etapa de acondicionamiento de superficies en combinación con el desengrasado. Por consiguiente, la etapa para lavar con agua después de un tratamiento desengrasante se puede omitir. En la etapa anteriormente mencionada de acondicionamiento de superficies en combinación con un desengrasante, se puede añadir un conocido generador de alcalinidad inorgánico, un generador orgánico y similares con el propósito de incrementar la detergencia. Además, se puede añadir un conocido fosfato condensado o similares. En el acondicionamiento de superficies como se describe anteriormente, el tiempo de contacto de la composición de acondicionamiento de superficies con la superficie de material metálico, y la temperatura de la composición de acondicionamiento de superficies no están particularmente limitados, sino que el procedimiento se puede efectuar en condiciones convencionalmente conocidas.

Después de llevar a cabo el acondicionamiento de superficies, se lleva a cabo a continuación el tratamiento de conversión química de fosfato para permitir la producción de una lámina metálica tratada por conversión química con fosfato. El procedimiento para el tratamiento de conversión química con fosfato no está particularmente limitado, pero se puede emplear uno cualquiera de varios procedimientos conocidos tales como tratamiento por inmersión, un tratamiento de rociado, o un tratamiento electrolítico. Se pueden efectuar múltiples tipos de estos tratamientos en

combinación. Además, con respecto a la película de revestimiento cristalino de fosfato depositada sobre la superficie de material metálico, no está particularmente limitado con tal de que sea un fosfato metálico, y sus ejemplos incluyen fosfato de cinc, fosfato de hierro, fosfato de manganeso, fosfato de calcio y similares, pero de ningún modo limitado a ellos. En el tratamiento de conversión química con fosfato, el tiempo de contacto del agente de tratamiento de conversión química con la superficie de material metálico y la temperatura del agente de tratamiento de conversión química no están particularmente limitados, sino que se pueden llevar a cabo en condiciones convencionalmente conocidas.

Después de llevar a cabo el anteriormente mencionado tratamiento de conversión química y de acondicionamiento de superficies, se puede producir una lámina revestida llevando a cabo un revestimiento adicional. En general se emplea revestimiento por electrodeposición como procedimiento de revestimiento. La pintura para uso en el revestimiento no está particularmente limitada, sino que puede ser de varios tipos generalmente usados para revestir una lámina de metal tratada por conversión química con fosfato, y sus ejemplos incluyen pinturas de epoximelamina, así como la combinación de pintura de electrodeposición catiónica, pinturas de revestimiento intermedio basadas en poliéster, y pinturas de sobrepintado basadas en poliéster, y similares. Después del tratamiento de conversión química, y previamente al revestimiento, se puede emplear un procedimiento conocido tal como una etapa de lavado.

Método para la producción de composición de acondicionamiento de superficies

El método para la producción de la composición de acondicionamiento de superficies anteriormente mencionada se caracteriza por incluir una etapa de permitir por lo menos un tipo de partículas de compuesto de cinc seleccionadas del grupo que consiste en partículas de óxido de cinc, partículas de hidróxido de cinc, y partículas de carbonato básico de cinc para ser dispersadas y estabilizadas por un medio de dispersión en una disolución acuosa que contiene el ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado, y el compuesto (a) de amina, y tiene un pH de 7 a 13. Además, llevando a cabo la dispersión y estabilización de las partículas de compuesto de cinc en esta etapa en presencia de los compuestos (b) a (e) y el ion (f) descrito anteriormente, se puede producir una composición de acondicionamiento de superficies que es superior en estabilidad de la dispersión.

Más específicamente, la composición de acondicionamiento de superficies se puede producir según los siguientes procedimientos. (i) Las partículas de compuesto de cinc anteriormente mencionadas en una cantidad especificada se añaden a agua pura, y la mezcla se somete a preagitación durante un tiempo especificado con un Disper o similares. Cuando se añaden las partículas de compuesto de cinc, se añade el compuesto (a) de amina en una cantidad especificada al mismo tiempo. (ii) La dispersión se efectúa usando un medio de dispersión tal como bolas. (iii) A continuación, se añade gradualmente ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado en una cantidad especificada según avanza el tiempo mientras se deja margen para la dispersión, seguida de dispersión adicional durante un tiempo especificado. (iv) Después de diluir el líquido de dispersión resultante de este modo con agua para dar una concentración deseada de compuesto de cinc, se produce la deseada composición de acondicionamiento de superficies ajustando el pH de la mezcla.

Ejemplos

La presente invención se explica con más detalle a continuación a modo de Ejemplos, pero no para limitar la presente invención a estos Ejemplos. En los siguientes Ejemplos, a menos que se diga lo contrario, "parte" y "%" representan "parte en masa" y "% en masa", respectivamente.

Ejemplo 1

A 35 partes en masa de agua pura se añadieron 15 partes en masa de metildietanolamina (reactivo) y 30 partes en masa de partículas de hidróxido de cinc (reactivo), y la mezcla se sometió a preagitación usando un Disper a 1500 rpm durante 5 minutos. A continuación, se inició la dispersión con un molino SG que tiene una relación de carga de bolas (1 mm) de circonia de 80%. A esta mezcla se añadió gradualmente 20 partes en masa de ácido pirofosfórico (reactivo) para que el pH no fuera menor de 7, seguido de dispersión adicional durante 180 minutos para obtener un líquido de dispersión de las partículas finas del compuesto de cinc. El líquido de dispersión resultante de este modo se vertió en un baño con agua pura para dar una concentración de compuesto de cinc de 0,1%, y la composición de acondicionamiento de superficies se obtuvo ajustando el pH a 9 con NaOH.

Ejemplo 2

A 30 partes en masa de agua pura se añadieron 15 partes en masa de metildietanolamina (reactivo) y 30 partes en masa de partículas de hidróxido de cinc (reactivo), y la mezcla se sometió a preagitación usando un Disper a 1500 rpm durante 5 minutos. A continuación, se inició la dispersión con el molino SG que tiene una relación de llenado de bolas (1 mm) de circonia de 80%. A la mezcla se añadieron gradualmente 25 partes en masa de ácido fosfórico (reactivo), seguido de adición adicional de dimetiletanolamina tal que el pH después de la adición era 10. Además, continuó la dispersión durante 180 minutos adicionales para obtener el líquido de dispersión de partículas finas de compuesto de cinc. El líquido de dispersión resultante de este modo se vertió en un baño con agua pura para dar

una concentración de compuesto de cinc de 0,1%, y se obtuvo la composición de acondicionamiento de superficies ajustando el pH a 9 con NaOH.

Ejemplo 3.

- 5 A 47,5 partes en masa de agua pura se añadieron 7,5 partes en masa de metildietanolamina (reactivo) y 30 partes en masa de partículas de carbonato básico de cinc (reactivo), y la mezcla se sometió a preagitación usando un Disper a 1500 rpm durante 5 minutos. A continuación, se inició la dispersión con el molino SG que tiene una relación de llenado de bolas (1 mm) de circonia de 80%. A esta mezcla se añadieron gradualmente 15 partes en masa de ácido pirofosfórico (reactivo), seguido de adición adicional de metildietanolamina tal que el pH después de la adición era 7,5. Además, continuó la dispersión durante 180 minutos adicionales para obtener el líquido de dispersión de partículas finas de compuesto de cinc. El líquido de dispersión resultante de este modo se vertió en un baño con agua pura para dar una concentración de compuesto de cinc de 0,1%, y se obtuvo la composición de acondicionamiento de superficies ajustando el pH a 9 con NaOH.

Ejemplo 4

- 15 A 25 partes en masa de agua pura se añadieron 30 partes en masa de partículas de carbonato básico de cinc (reactivo), y la mezcla se sometió a preagitación usando un Disper a 1500 rpm durante 5 minutos. A esta mezcla se añadió una mezcla que se había preparado de antemano neutralizando 15 partes en masa de ácido pirofosfórico (reactivo) con dimetildietanolamina (reactivo) en 10 partes en masa de agua pura para dar un pH de 7, y añadiendo agua pura para dar una cantidad total de 45 partes en masa. Por consiguiente, la mezcla se sometió a preagitación usando un Disper a 1500 rpm durante 5 minutos. A continuación, continuó la dispersión con el molino SG que tiene una relación de llenado de bolas (1 mm) de circonia de 80% durante 180 minutos para obtener el líquido de dispersión de partículas finas de compuesto de cinc. El líquido de dispersión resultante de este modo se vertió en un baño con agua pura para dar una concentración de compuesto de cinc de 0,1%, y se obtuvo la composición de acondicionamiento de superficies ajustando el pH a 9 con NaOH.

Ejemplo 5

- 25 A 34 partes en masa de agua pura se añadieron 15 partes en masa de metildietanolamina (reactivo) y 30 partes en masa de partículas de hidróxido de cinc (reactivo), y la mezcla se sometió a preagitación usando un Disper a 1500 rpm durante 5 minutos. A continuación, se inició la dispersión con el molino SG que tiene una relación de llenado de bolas (1 mm) de circonia de 80%. A esta mezcla se añadieron gradualmente 20 partes en masa de ácido pirofosfórico (reactivo) para que el pH no fuera menor de 7, seguido de dispersión adicional durante 180 minutos. Finalmente, se añadió 1 parte en masa de ácido gálico a la mezcla, por lo que se obtuvo un líquido de dispersión de partículas finas de compuesto de cinc. El líquido de dispersión resultante de este modo se vertió en baño con agua pura para dar una concentración de compuesto de cinc de 0,1%, y se obtuvo la composición de acondicionamiento de superficies ajustando el pH a 9 con NaOH.

Ejemplo comparativo 1

- 35 A agua pura se añadieron 30 partes en masa de partículas de fosfato de cinc (reactivo), 1 parte en masa de fosfato tribásico de sodio (reactivo), y 1 parte en masa de sílice en polvo fino (fabricada por NIPPON AEROSIL CO., LTD., "Aerosil 300") para hacer 100 partes en masa. A continuación, se llevó a cabo la dispersión con el molino SG que tiene una relación de llenado de bolas (1 mm) de circonia de 80% durante 180 minutos. El líquido de dispersión resultante de este modo se vertió en un baño con agua del grifo para dar una concentración de fosfato de cinc de 0,1%, y se obtuvo la composición de acondicionamiento de superficies ajustando el pH a 9 con NaOH.

Ejemplo comparativo 2

- 45 A agua pura se añadieron 30 partes en masa de partículas de fosfato de cinc (reactivo) y 1 parte en masa de carboximetilcelulosa (CMC: fabricada por Nippon Paper Chemicals Co., Ltd., "Sunrose APP84") para hacer 100 partes en masa. A continuación, se llevó a cabo la dispersión con el molino SG que tiene una relación de llenado de bolas (1 mm) de circonia de 80% durante 180 minutos. El líquido de dispersión resultante de este modo se vertió en un baño con agua del grifo para dar una concentración de fosfato de cinc de 0,1%, y se obtuvo la composición de acondicionamiento de superficies ajustando el pH a 9 con NaOH.

Ejemplo comparativo 3

- 50 A agua pura se añadieron 30 partes en masa de partículas de fosfato de cinc (reactivo) y 1 parte en masa de poli(ácido acrílico) (fabricado por Nihon Junyaku Co., Ltd., "JURYMER AC10L") para hacer 100 partes en masa. A continuación, se llevó a cabo la dispersión con el molino SG que tiene una relación de llenado de bolas (1 mm) de circonia de 80% durante 180 minutos. El líquido de dispersión resultante de este modo se vertió en un baño con agua del grifo para dar una concentración de fosfato de cinc de 0,1%, y se obtuvo la composición de acondicionamiento de superficies ajustando el pH a 9.

Ejemplo comparativo 4

Como composición de acondicionamiento de superficies basada en titanio, se vertió "Surf fine 5N10", fabricada por Nippon Paint Co., Ltd. en un baño con agua del grifo para dar una concentración de 0,1%, y se obtuvo la composición de acondicionamiento de superficies ajustando el pH a 9 con NaOH.

5 Ejemplo comparativo 5

A agua pura se añadieron 30 partes en masa de partículas de fosfato de cinc (reactivo), 3 partes en masa de un dispersante basado en poli(ácido acrílico) (fabricado por Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), "Aron A6020") y 1 parte en masa de bentonita (reactivo) para hacer un total de 100 partes en masa. A continuación, se llevó a cabo la dispersión con el molino SG que tiene una relación de llenado de bolas (1 mm) de circonia de 80% durante 180 minutos. El líquido de dispersión resultante de este modo se vertió en un baño con agua del grifo para dar una concentración de fosfato de cinc de 0,1%, y se obtuvo la composición de acondicionamiento de superficies ajustando el pH a 9 con NaOH.

Producción de la placa de ensayo 1

Se preparó una lámina de acero laminado en frío (SPC) (70 mm x 150 mm x 0,8 mm), una lámina de acero de alta resistencia (70 mm x 150 mm x 1,0 mm), así como una lámina de aluminio (70 mm x 150 mm x 1,0 mm) y una lámina de acero galvanizado (GA) (70 mm x 150 mm x 0,8 mm), que se habían depositado sobre cada mitad y fijado por sujeción con clips en dos lados para proporcionar una parte de aluminio eléctricamente modificada (una parte en la que las láminas de aluminio y acero galvanizado estaban en contacto). Cada una se sometió a un tratamiento de desengrasado usando un agente desengrasante ("SURFCLEANER EC92", nombre comercial, fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) a 40°C durante 2 minutos. A continuación, usando cada una de las composiciones de acondicionamiento de superficies de los Ejemplos 1 a 5 y los Ejemplos comparativos 1 a 5 obtenidas como se describe anteriormente, se llevó a cabo el tratamiento de acondicionamiento de superficies a temperatura ambiente durante 30 segundos. Las constituciones de las composiciones de acondicionamiento de superficies obtenidas como en el caso anteriormente mencionado se muestran en la Tabla 1. Subsecuentemente, cada lámina metálica se sometió a un tratamiento de conversión química usando un líquido de tratamiento de fosfato de cinc ("SURFDINE 6350", nombre comercial, fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) por un método de inmersión a 35°C durante 2 minutos, seguido de lavado con agua, lavado con agua pura, y secado para obtener una lámina de ensayo.

Ensayo de evaluación

Según los siguientes métodos, se determinó el diámetro medio de partícula, estabilidad de dispersión, y propiedades de trabajo de las composiciones de acondicionamiento de superficies resultantes, y se efectuaron varias evaluaciones de las láminas de ensayo obtenidas de este modo.

Diámetro medio de partícula de las partículas de fosfato de cinc

Con respecto al diámetro medio de partícula de las partículas de fosfato de cinc incluidas en las composiciones de acondicionamiento de superficies obtenidas en los Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos comparativos 1 a 5, se efectuó la determinación usando un fotómetro electroforético de dispersión de luz ("Photal ELS-800", nombre comercial, fabricado por OTSUKA ELECTRONICS CO. LTD.). Los resultados se muestran en la Tabla 1

Cristal de fosfato de cinc

Se verificó si se generaron o no cristales de fosfato de cinc en los Ejemplos por determinación difractiva de rayos X. Para la determinación, se usó un difractómetro de rayos X "GeigerFlex RAD-2B" fabricado por Rigaku Corporation. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Cantidad de película de revestimiento de conversión

Usando un aparato de medida de rayos X fluorescente ("XRF-1700", nombre comercial, fabricado por Shimadzu Corporation), se midió la masa de la película de revestimiento de conversión con la cantidad del elemento P incluido en la película de revestimiento de conversión obtenida en los Ejemplos y Ejemplos comparativos como marcador. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Cristal de la película de revestimiento.

Se evaluó visualmente el aspecto de los cristales de la película de revestimiento de conversión obtenida en los Ejemplos y Ejemplos comparativos en base a los siguientes estándares. Además, se midió el tamaño de los cristales de la película de revestimiento de conversión formada con un microscopio electrónico "JSM-5600LV" fabricado por JEOL DATUM LTD. Los resultados se muestran en la tabla 1.

A: uniforme y finamente formados en toda la cara

B: más o menos formados sobre toda la cara

C: no formados en partes

D: casi ninguna película de revestimiento de conversión formada

Propiedades de trabajo

5 Con respecto a las propiedades de trabajo, se efectuó la evaluación a la luz de la irregularidad de conversión química, generación de óxido, y diámetro medio de partícula logrado por dispersión durante un corto periodo de tiempo. Los estándares de evaluación o método de evaluación de cada evaluación eran como sigue. La evaluación de la irregularidad de conversión química y la generación de óxido se efectuó usando la película de revestimiento de conversión formada sobre SPC.

10 Irregularidad de conversión química.

A: Se encontró irregularidad entre partes sometidas al tratamiento de conversión química con agitación vigorosa y otras partes.

B: se encontró ligera irregularidad entre partes sometidas al tratamiento de conversión química con agitación y otras partes.

15 C: casi no se encontró irregularidad entre partes sometidas al tratamiento de conversión química con agitación y otras partes.

Generación de óxido

A: no se generó óxido

B: se generaron ligeras manchas de óxido

20 C: se generaron manchas de óxido en toda la superficie

Diámetro medio de partícula logrado por dispersión durante un corto periodo de tiempo

25 Sobre cada uno de los Ejemplos y Ejemplos comparativos, se midió el diámetro medio de partícula 60 minutos después del inicio de la dispersión usando un fotómetro electroforético de dispersión de luz ("Photal ELS-800", nombre comercial, fabricado por OTSUKA ELECTRONICS CO., LTD.). En la tabla "-" representa que la evaluación no se realizó.

Estabilidad de dispersión

30 Las composiciones de acondicionamiento de superficies obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se dejaron reposar a 40°C durante 30 días, y se evaluó a continuación el aspecto y rendimiento según los siguientes estándares. La evaluación se realizó a una concentración de 30% y 45%, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

A: no se encontró ningún aspecto anormal, sin alteración del rendimiento de conversión química del producto inicial

B: separación visible, sin alteración del rendimiento de conversión química del producto inicial.

C: se encontró sedimentación, falló la conversión química

-: no se evaluó.

35 Resistencia a la corrosión

40 Las películas de revestimiento de conversión (se usó SPC) obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se sellaron con una cinta, se efectuaron cortes transversales con un cúter, por lo que se efectuó un ensayo de CCT. Más específicamente, en un dispositivo de ensayo de pulverización salina mantenido a una temperatura de 35°C con una humedad del 95%, se pulverizó continuamente durante 2 horas una disolución acuosa al 5% de NaCl mantenida a una temperatura de 35°C. A continuación, después de secar en las condiciones de una temperatura de 60°C con una humedad de 20 a 30% durante 4 horas, la pieza de ensayo se mantuvo en condiciones húmedas a 50°C con una humedad de 95% o mayor durante 2 horas. Estas etapas se especificaron como un ciclo, y se midió la anchura de la ampolla de la película revestida después de 200 ciclos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Compuesto de cinc	Ácido	Amina	Aditivo	pH	Diámetro de partícula (µm)	XD (difracción de rayos X)	SPC		Placa de acero de alta resistencia	Parte de Al eléctricamente modificada		Propiedades de trabajo			estabilidad		Resistencia a la corrosión
								Cristal de película de revestimiento	Cantidad de película de revestimiento		Cristal de película de revestimiento	Cantidad de película de revestimiento	Irregularidad de la película de revestimiento	Óxido	Dispersión durante un corto periodo	30%	45%	
Ejemplo 1	Hidróxido de cinc (30)	Ácido pirófosfórico (20)	MDEA (15)	-	9	0,3	ZnO ancho	A	1,2	A	A	1,3	A	A	0,5	-	-	8
Ejemplo 2	Hidróxido de cinc (30)	Ácido fosfórico (25)	MDEA (15)	DMEA (10) pH ajustado	9	0,39	ZnO ancho	B	1,9	B	B	1,1	A	A	0,52	A	A	9
Ejemplo 3	Carbonato básico de cinc (30)	Ácido pirófosfórico (15)	MDEA (7,5)	DMEA (7,5) pH ajustado	9	0,41	$Zn_2(OH)_2(CO_3)_2$	B	1,9	B	B	1	A	A	0,55	A	A	9
Ejemplo 4	Carbonato básico de cinc (30)	Ácido pirófosfórico DMEA neutralizado, pH 7 (45)	MDEA (15)	-	9	0,34	$Zn_2(OH)_2(CO_3)_2$	B	1,9	B	B	1	A	A	0,52	A	A	9
Ejemplo 5	Hidróxido de cinc (30)	Ácido pirófosfórico (20)		Ácido gálico (1)	9	0,38	Amorfo	A	1,2	A	A	1,2	A	A	0,57	A	A	9
Ejemplo comparativo 1	Fosfato de cinc (30)	Ácido fosfórico tri básico Na (20)	-	SiO ₂ (1)	9	8	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot (H_2O)_4$	No se encontró adhesión	No se encontró adhesión	No se encontró adhesión	No se encontró adhesión	No se encontró adhesión	No se encontró adhesión	No se encontró adhesión	-	B	Solidificado	-
Ejemplo comparativo 2	Fosfato de cinc (30)	-	-	CMC (1)	9	0,7	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot (H_2O)_4$	B	2,3	Óxido C	No se encontró adhesión	No se encontró adhesión	B	B	1,35	A	Solidificado	12
Ejemplo comparativo 3	Fosfato de cinc (30)	-	-	Poli(ácido acrílico) (1)	9	0,6	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot (H_2O)_4$	B	2,2	Óxido C	No se encontró adhesión	No se encontró adhesión	B	C	1,29	A	Solidificado	12
Ejemplo comparativo 4	Sur fine 5N-10				9	-	-	B	2,1	Óxido C	No se encontró adhesión	No se encontró adhesión	A	A	-	Povo	polvo	12
Ejemplo comparativo 5	Fosfato de cinc (30)	-	-	Dispersante basado en ácido acrílico (3) bentonita (1)	9	0,7	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot (H_2O)_4$	A	1,7	B	C	0,6	C	C	1,38	A	Solidificado	11

Como ejemplos típicos, se muestran los espectros de difracción de rayos X del Ejemplo 1 y Ejemplo 3 en la Fig. 3 y Fig. 4, respectivamente. De estas figuras, se verificó que las partículas de óxido de cinc en el Ejemplo 1 y las partículas de carbonato básico de cinc en el Ejemplo 3 se dispersaron y estabilizaron sin reacción. Además, como se muestra en la Tabla 1, las propiedades de trabajo eran también satisfactorias cuando se usó la composición de acondicionamiento de superficies del presente Ejemplo cuando se compara con el caso en el que se usó la composición de acondicionamiento de superficies del Ejemplo comparativo. Además, se verificó que se podría formar una película favorable de revestimiento de conversión sobre todas las láminas de acero laminado en frío, las láminas de acero de alta resistencia, y la parte de aluminio eléctricamente modificada.

5

10

REIVINDICACIONES

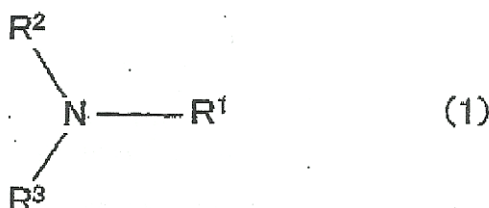
1. Una composición de acondicionamiento de superficies para uso en acondicionamiento de superficies de un metal previamente a ser sometido a tratamiento de conversión química basado en fosfato, en la que la composición de acondicionamiento de superficies tiene un pH de 3 a 12 y comprende:

5 por lo menos un tipo de partículas de compuesto de cinc seleccionadas del grupo que consiste en partículas de óxido de cinc, partículas de hidróxido de cinc, y partículas de carbonato básico de cinc;

ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado; y

un compuesto de amina representado por la siguiente fórmula general (1), en la que

10 las partículas de compuesto de cinc se dispersan y estabilizan por el ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado, y el compuesto de amina:



15 en la que R^1 , R^2 , y R^3 cada uno independientemente representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y que tiene un grupo funcional hidrófilo en su cadena principal, pero R^1 , R^2 , y R^3 no todos son un átomo de hidrógeno.

2. La composición de acondicionamiento de superficies según la reivindicación 1, en la que

las partículas de compuesto de cinc se dispersan y estabilizan por un medio de dispersión en una disolución acuosa que contiene el ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado, y el compuesto de amina, y tiene un pH de 7 a 13.

20 3. La composición de acondicionamiento de superficies según la reivindicación 1 o 2, en la que el ácido fosfórico condensado es ácido pirofosfórico.

4. La composición de acondicionamiento de superficies según las reivindicaciones 1 a 3, en la que las partículas de compuesto de cinc tienen un diámetro medio de partícula de 0,05 μm a 3 μm .

25 5. La composición de acondicionamiento de superficies según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que

el grupo funcional hidrófilo es un grupo hidroxilo.

6. La composición de acondicionamiento de superficies según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que

el compuesto de amina es una alcanolamina terciaria.

30 7. La composición de acondicionamiento de superficies según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente por lo menos uno seleccionado de un grupo que consiste en un ácido orgánico aromático, un compuesto fenólico, y una resina fenólica.

35 8. La composición de acondicionamiento de superficies según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende adicionalmente por lo menos uno seleccionado de un grupo que consiste en un compuesto de arcilla, partículas finas de un óxido, y un agente espesante soluble en agua.

9. La composición de acondicionamiento de superficies según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende adicionalmente por lo menos uno seleccionado de un grupo que consiste en una resina que contiene grupo carboxilo soluble en agua, un sacárido, y un compuesto de ácido fosfórico.

40 10. La composición de acondicionamiento de superficies según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende adicionalmente un agente de quelación y/o un tensioactivo.

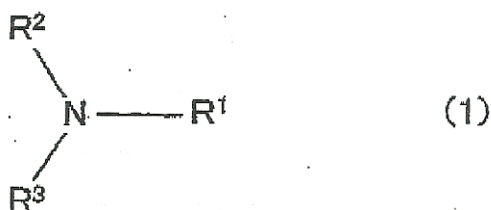
11. La composición de acondicionamiento de superficies según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende adicionalmente un ion complejo de circonio y/o un ion metálico oxidado.

12. Un método de acondicionamiento de superficies para su uso en el acondicionamiento de una superficie de un metal previamente a ser sometida a un tratamiento de conversión química basado en fosfato, que comprende una etapa de:

poner una composición de acondicionamiento de superficies según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en contacto con la superficie del metal.

13. Un método para la producción de una composición de acondicionamiento de superficies para su uso en el acondicionamiento de la superficie de un metal previamente a ser sometida a un tratamiento de conversión química basado en fosfato, que comprende una etapa de:

permitir por lo menos que un tipo de partícula de compuesto de cinc seleccionada del grupo que consiste en partículas de óxido de cinc, partículas de hidróxido de cinc, y partículas de carbonato básico de cinc se disperse y establezca por un medio de dispersión en una disolución acuosa que tiene un pH de 7 a 13 y que contiene ácido fosfórico y/o ácido fosfórico condensado, y un compuesto de amina representado por la siguiente fórmula (1) general:



en la que R^1 , R^2 , y R^3 cada uno independientemente representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y que tiene un grupo funcional hidrófilo en su cadena principal, pero R^1 , R^2 , y R^3 no todos son un átomo de hidrógeno.

Fig. 1

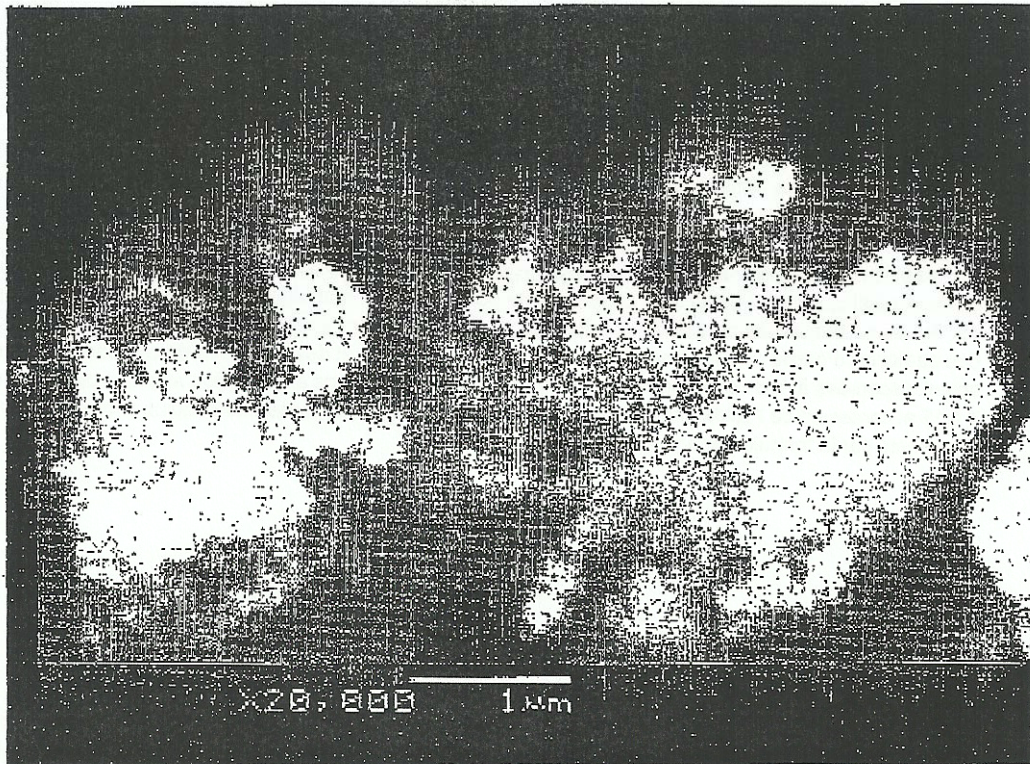


Fig. 2

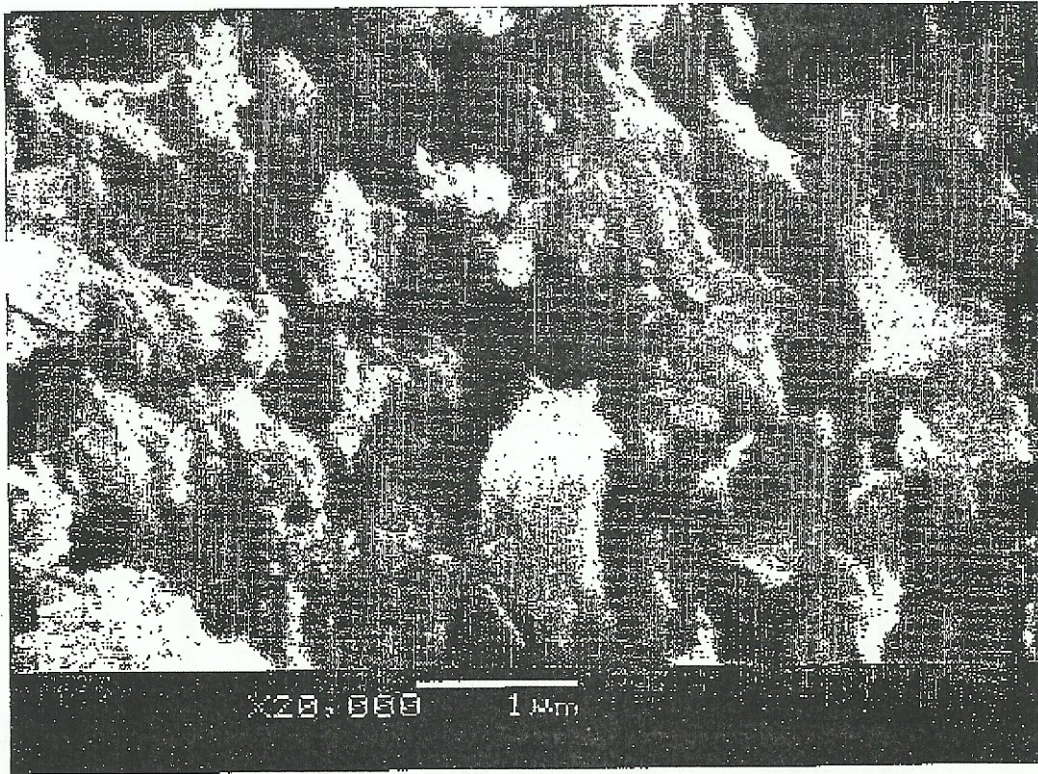
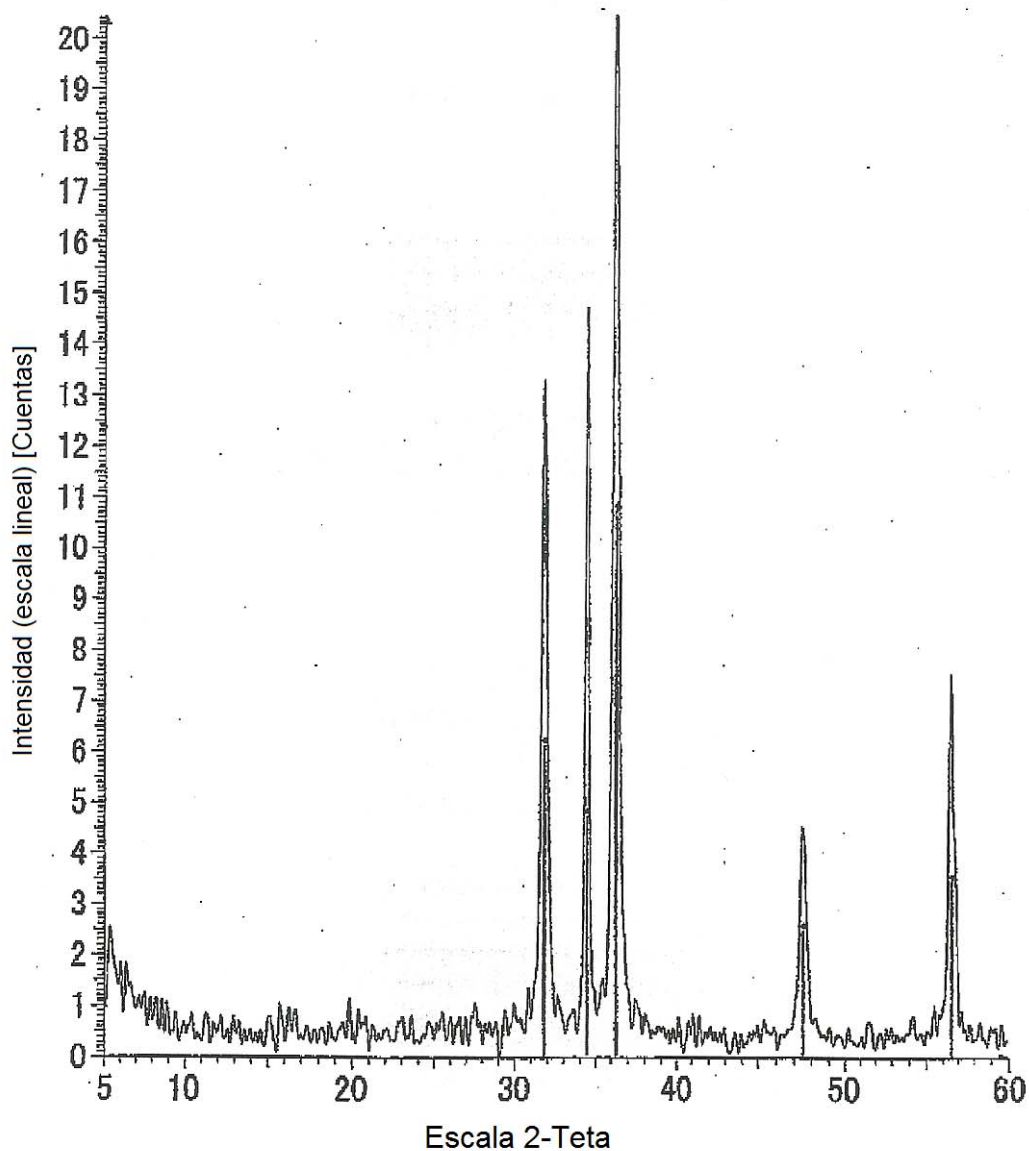


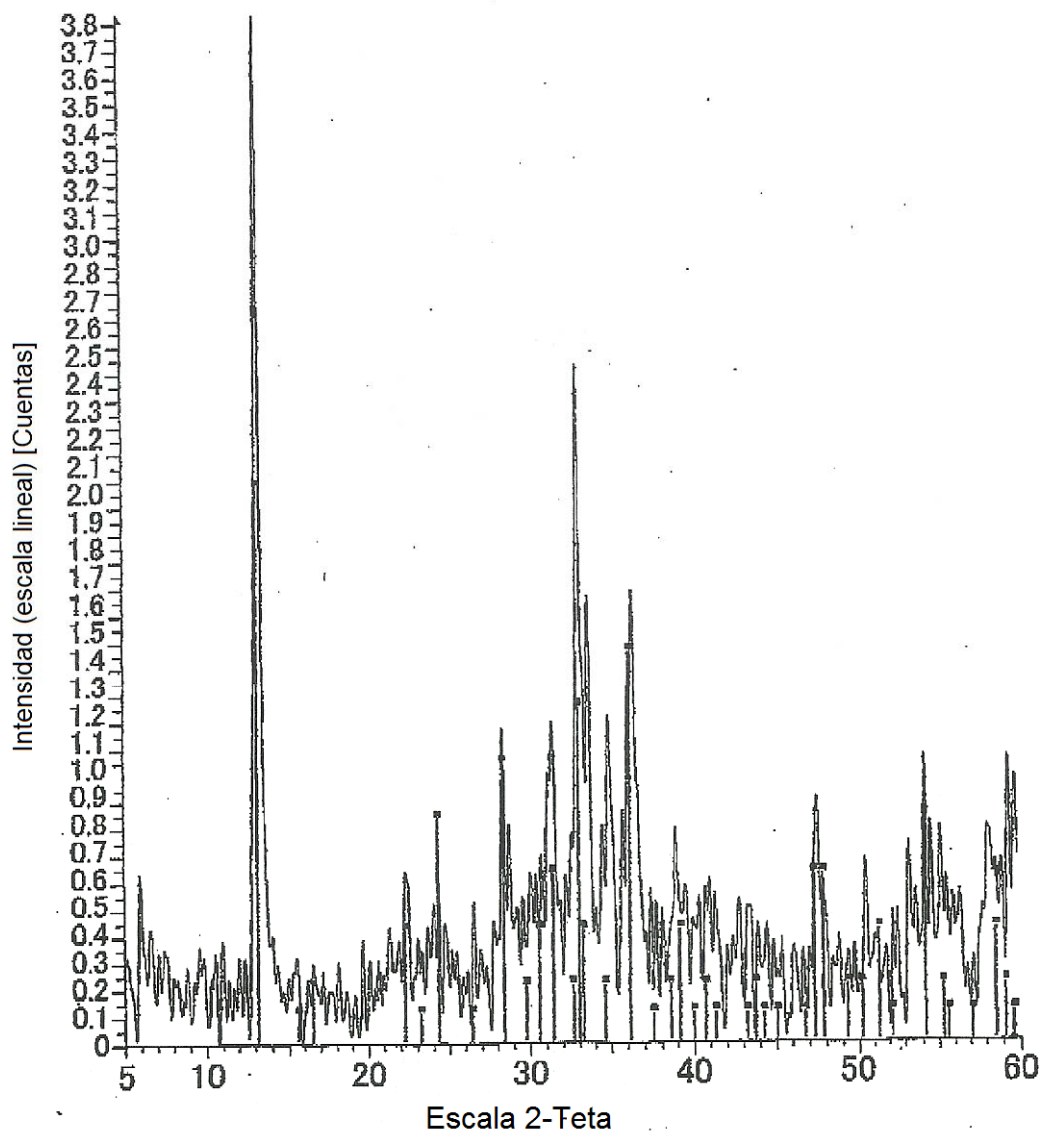
FIG. 3



439(Zn(OH)2) - File: 439.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 60.000 ° -
 Step: 0.010 ° - Step Time: 0.1s - Temp.: 25 °C (Room) -
 Operations: Smooth 0.150 | Smooth 0.150 | Background 1.000, 1.000 | Background
 1.000, 1.000 | Import

00-036-1451 (*) - Zincite. syn - ZnO - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal
 - a 3.24982 - b 3.24982 - c 5.20661 - alpha 90.000 - b

FIG. 4



490 - File: 490.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 60.000 ° - Step: 0.010 °
 - Step time: 0.1s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Start
 Operations: Smooth 0.150 | Smooth 0.150 | Smooth 0.150 | Background 1.000, 1.000 |
 Import

00-019-1458 (I) - Hydrozincite - $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ - Y: 54.17 % - d x by: 1. - WL: 1.5406
 - Monoclinic - a 13.58000 - b 6.28000 - c 5.41000 - al