



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 405**

51 Int. Cl.:
C23C 22/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05003533 .6**

96 Fecha de presentación : **18.02.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1566466**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.08.2005**

54 Título: **Acondicionador de superficie y método de acondicionamiento de superficie.**

30 Prioridad: **20.02.2004 JP 2004-44563**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2011

73 Titular/es: **CHEMETALL GmbH**
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es: **Nakazawa, Toshiko**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 364 405 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).

DESCRIPCION

Acondicionador de superficie y método de acondicionamiento de superficie

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un acondicionador de superficie y a un método de acondicionamiento de superficie.

Técnica anterior

10 Las carrocerías de automóviles, aparatos electrodomésticos o similares se comercializan mediante la conformación de molduras de metal a partir de materiales metálicos, tales como una hoja de acero, una hoja de acero galvanizado, una aleación de aluminio o similares, su revestimiento y montaje. El revestimiento de tales molduras metálicas se lleva a cabo después de realizar varios pasos tales como desengrasado, acondicionamiento de superficie, tratamiento de conversión química, y electrodeposición.

15 El acondicionamiento de superficie es un tratamiento que se aplica de manera tal que sobre la totalidad de la superficie metálica se forma uniforme y rápidamente, con una elevada densidad, una capa que comprende cristales de fosfato dentro del tratamiento de conversión química de una capa de fosfato en el paso siguiente, y un tratamiento en el cual se forman generalmente núcleos cristalinos de fosfato sobre la superficie metálica sumergiendo el metal en un tanque para acondicionamiento de superficie.

20 Por ejemplo, el documento EP-A-1 378 586 describe un agente acondicionador que contiene fosfato de zinc para ser utilizado en el acondicionamiento de superficie en calidad de tratamiento previo para el revestimiento de un material metálico mediante conversión de fosfato de zinc, que contiene de 500 a 20.000 ppm de fosfato de zinc y que tiene un pH de 3 a 11, en donde dicho fosfato de zinc tiene un tamaño medio de partícula de 3 μm como máximo y D_{90} de 4 μm como máximo.

25 El documento WO 00/05066 A describe una composición líquida para el acondicionamiento de superficies metálicas previo al tratamiento de revestimiento de las mismas por conversión de fosfato, en donde dicha composición líquida contiene partículas sólidas de tamaño micrométrico de al menos un fosfato de un metal divalente o trivalente y un acelerador seleccionado de sacáridos y sus derivados, ácidos ortofosfóricos, ácidos organofosfónicos, y polímeros de acetato de vinilo y/o ácido carboxílico.

30 El documento WO 01/12341 A se refiere a un procedimiento para formar un revestimiento por conversión de fosfato sobre una superficie de sustrato metálico, en donde se acondiciona una superficie metálica por contacto con una composición líquida acondicionadora de superficie que contiene partículas finas dispersas de fosfato sólido de al menos un tipo de cationes divalentes o trivalentes y un agente promotor de adhesión.

El documento EP-A-0 117 599 se refiere a un procedimiento para pretratar superficies metálicas antes del tratamiento de revestimiento por conversión de fosfato y a una composición acuosa utilizada en este procedimiento. La composición acuosa contiene montmorillonita en una cantidad de, preferiblemente, 0,01 a 10 g/l.

35 Además, en la publicación Kokai japonesa Hei-10-245685, se describe una solución de pretratamiento para el acondicionamiento de una superficie antes de aplicar el tratamiento de conversión química de una capa de fosfato metálico, que contiene una o más especies seleccionadas de fosfato que contiene al menos una especie de metales bivalentes o trivalentes, que incluye partículas finas que tienen un diámetro de partícula de 5 μm o inferior, sal de metal alcalino o sal de amonio o una mezcla de las mismas y al menos una especie seleccionada del grupo de partículas de óxido portadoras de cargas aniónicas y dispersas, un polímero orgánico soluble en agua aniónico, un polímero orgánico soluble en agua no iónico, un tensioactivo aniónico y un tensioactivo no iónico, y está ajustada a pH 4 a 13.

40 Además, en la publicación japonesa Kokai 2000-96256, se describe una solución de tratamiento para el acondicionamiento de una superficie antes de aplicar el tratamiento de conversión química de una capa de fosfato, que contiene partículas de uno o más especies de fosfato seleccionadas de fosfato que contiene una o más especies de metales bivalentes y/o trivalentes y contiene además (1) una o más especies seleccionadas de monosacáridos, polisacáridos y sus derivados, o bien (2) una o más especies de ácido ortofosfórico, ácido polifosfórico o compuestos de ácido fosfónico orgánico, o bien (3) una o más especies de compuestos de polímero de alto peso molecular solubles en agua que consiste en polímero de acetato de vinilo, siendo copolimerizable su derivado o copolímero de monómero con acetato de vinilo, y acetato de vinilo, o bien (4) polímero o copolímero
50 obtenido por polimerización de al menos una especie seleccionada de monómeros específicos o ácidos carboxílicos α,β -insaturados monómeros, y monómero que es copolimerizable con el antedicho monómero en una cantidad de 50% en peso o menos.

55 Sin embargo, la solución de tratamiento para el acondicionamiento de superficie allí divulgado presenta el problema de que en una zona en donde una aleación de aluminio esté en contacto con una hoja de acero o una hoja de acero galvanizado, es difícil que se forme una capa de conversión química sobre la aleación de aluminio ya que la parte de

aleación de aluminio se convierte en ánodo y la parte de hoja de acero u hoja de acero galvanizado se convierte en cátodo. Por lo tanto, se desea desarrollar un acondicionador de superficie que pueda inhibir la corrosión galvánica en una aleación de aluminio durante el tratamiento de conversión química.

5 Además, estas disoluciones de tratamiento para el acondicionamiento de superficie presentan el problema de que no se forma una capa de conversión química suficiente sobre la superficie metálica cuando se aplican a metales tales como una aleación de aluminio o una hoja de acero de alta resistencia a la tracción. Por otra parte, estas soluciones de tratamiento para acondicionamiento de superficie también presentan el problema de que, puesto que estas disoluciones de tratamiento tienen un gran diámetro de partícula y la estabilidad de las partículas en el baño de tratamiento es insuficiente, las partículas tienden a precipitar.

10 Sumario de la invención

A la vista del anteriormente mencionado estado de la técnica, es un objeto de la presente invención proporcionar un acondicionador de superficie que pueda inhibir la corrosión galvánica en una aleación de aluminio durante el tratamiento de conversión química y pueda formar una capa de conversión química suficiente cuando se aplique a una aleación de aluminio y a una hoja de acero de alta resistencia a la tracción y tenga excelente estabilidad de dispersión en un baño de tratamiento.

15 La presente invención se refiere a un acondicionador de superficie, que contiene partículas de fosfato de zinc y tiene un pH de 3 a 12, en donde las mencionadas partículas de fosfato de zinc tienen D_{50} de 3 μm o inferior, y el mencionado acondicionador de superficie contiene además copolímeros que contienen grupo carboxilato obtenidos por copolimerización de una composición de monómero que contiene ácido acrílico en una cantidad inferior a 50% en peso, y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o ácido alilsulfónico en una cantidad total superior a 50% en peso, y una hectorita.

La mencionada hectorita es preferiblemente una hectorita natural y/o una hectorita sintética.

La presente invención se refiere también a un método para acondicionamiento de superficie, que comprende el paso de poner en contacto el mencionado acondicionador de superficie con una superficie metálica.

25 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista esquemática de bentonita modificada con alquiltrialcoxisilano que tiene una estructura de retazos;

la Figura 2 es una vista esquemática de las hojas de prueba de aluminio corroídas galvánicamente utilizadas en los Ejemplos;

30 la Figura 3 muestra una micrografía electrónica de una hoja de acero laminado en frío (SPC) del Ejemplo 1;

la Figura 4 muestra una micrografía electrónica de una hoja de acero galvanizado (GA) del Ejemplo 1;

la Figura 5 muestra una micrografía electrónica de una hoja de acero aluminizado (AL) del Ejemplo 1;

la Figura 6 muestra una micrografía electrónica de una zona de corrosión galvánica de la hoja de acero aluminizado del Ejemplo 1;

35 la Figura 7 muestra una micrografía electrónica de SPC del Ejemplo Comparativo 1;

la Figura 8 muestra una micrografía electrónica de GA del Ejemplo Comparativo 1;

la Figura 9 muestra una micrografía electrónica de AL del Ejemplo Comparativo 1; y

la Figura 10 muestra una micrografía electrónica de una zona de corrosión galvánica de la hoja de acero aluminizado del Ejemplo Comparativo 1.

40 Explicación de los símbolos numéricos

- | | |
|----|-----------------------------|
| 1 | zona de corrosión galvánica |
| 2 | hoja de acero galvanizado |
| 3 | hoja de acero aluminizado |
| 4 | zona general |
| 45 | 5 clip |

Descripción detallada de la invención

A continuación se describirá con detalle la presente invención.

5 El acondicionador de superficie de la presente invención permite que partículas finas de fosfato de zinc se adhieran a un superficie metálica durante su uso en un acondicionamiento de superficie que es un tratamiento previo al
tratamiento de conversión química de una capa de fosfato y favorece la formación de una capa de fosfato de zinc
utilizando las antedichas finas partículas como núcleos cristalinos en un paso de tratamiento de conversión química
de fosfato de zinc para formar una capa de fosfato de zinc satisfactoria. Cuando el tratamiento de conversión
química se realiza después de haber llevado a cabo un acondicionamiento de superficie del material metálico
10 utilizando esta función de pretratamiento, es posible precipitar finos cristales de fosfato en un tiempo relativamente
corto de tratamiento de conversión química y cubrir toda la superficie metálica con los cristales precipitados.

15 El acondicionador de superficie de la presente invención contiene partículas de fosfato de zinc que tienen D_{50} de $3\ \mu\text{m}$ o inferior y copolímeros que contienen grupo carboxilato, y una hectorita, y tiene un pH de 3 a 12. El acondicionador de superficie de la presente invención, comparado con el acondicionador de superficie de conocimiento público, puede inhibir la corrosión galvánica en una aleación de aluminio durante el tratamiento de conversión química y puede formar una capa de conversión química suficiente cuando es aplicado a una aleación de aluminio y a una hoja de acero de alta resistencia a la tracción y tiene excelente estabilidad de dispersión en un baño de tratamiento.

20 Puede haber casos en los que se utilicen un sustrato a base de hierro o a base de zinc y un sustrato a base de aluminio como material metálico al cual se aplica un acondicionador de superficie y estos sustratos tengan una zona en la cual el antedicho sustrato a base de hierro o a base de zinc esté en contacto con el antedicho sustrato a base de aluminio. En tal caso, cuando se aplica el tratamiento de conversión química a los sustratos, dado que la parte de sustrato a base de aluminio se convierte en ánodo y la parte del sustrato a base de hierro o a base de zinc se convierte en cátodo en esta zona de contacto cuando se aplica el tratamiento de conversión química, y por lo tanto se presenta el problema de que es difícil formar la capa de conversión química en la parte del sustrato a base de aluminio de la zona de contacto. Se supone que el acondicionador de superficie de la presente invención acelera la velocidad de tratamiento de conversión química debido a que incrementa la cantidad de acondicionador de superficie adsorbido en el artículo a tratar, y que, a consecuencia de ello, el acondicionador de superficie de la presente invención puede inhibir la corrosión galvánica en la parte del sustrato a base de aluminio de la zona de contacto entre un sustrato a base de hierro o a base de zinc y un sustrato a base de aluminio, en comparación con el caso en que se utiliza un acondicionador de superficie convencional. Por lo tanto, cuando se aplica un acondicionamiento de superficie a un sustrato que tiene una zona en la cual el sustrato a base de hierro o a base de zinc y el sustrato a base de aluminio están en contacto mutuo, utilizando el acondicionador de superficie de la presente invención, y después se lleva a cabo el tratamiento de conversión química, se puede formar una buena capa de conversión química sobre la parte del sustrato a base de aluminio de la zona de contacto.

35 Cuando un acondicionador de superficie de conocimiento público que contiene partículas de fosfato bivalente o trivalente se aplica al sustrato a base de aluminio o a la hoja de acero de alta resistencia a la tracción, no se forma en el tratamiento de conversión química una capa de conversión química con una cantidad suficiente de capa, y por lo tanto se presenta el problema de que no se puede proporcionar a estos sustratos una adecuada resistencia a la corrosión. Por el contrario, cuando se utiliza el acondicionador de superficie de la presente invención se puede formar en el tratamiento de conversión química una capa de conversión química con una cantidad suficiente de capa, incluso para el sustrato a base de aluminio y la hoja de acero de alta resistencia a la tracción, y por lo tanto se puede proporcionar a estos sustratos una resistencia a la corrosión adecuada.

45 Además, puesto que los acondicionadores de superficie de conocimiento público que contienen partículas de fosfato bivalente o trivalente tienen un gran diámetro de partícula de las partículas de fosfato, la estabilidad de las partículas en un baño de tratamiento para acondicionamiento de superficie es insuficiente. Por lo tanto, existe el problema que las partículas de fosfato tienden a precipitar. Por el contrario, el acondicionador de superficie de la presente invención es superior en cuanto a la estabilidad de las partículas en un baño de tratamiento porque contiene partículas de fosfato de zinc que tienen D_{50} de $3\ \mu\text{m}$ o inferior y puede inhibir la precipitación de las partículas de fosfato de zinc en un baño de tratamiento.

50 El acondicionador de superficie de la presente invención contiene copolímeros específicos que contienen grupo carboxilato. Estos componentes actúan como dispersantes y al mismo tiempo el hecho de contener estos componentes permite que el tratamiento de conversión química durante la aplicación del tratamiento de conversión química se acelere. En consecuencia, es posible formar una densa capa de conversión química en el tratamiento de conversión química y mejorar la resistencia a la corrosión. Aunque no está definida la razón por la cual con el uso del acondicionador de superficie que contiene estos componentes se puede acelerar el tratamiento de conversión química y se puede formar la densa capa de conversión química, se asume que los extremos de estos componentes son fácilmente adsorbidos sobre el sustrato.

El antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato se obtiene por copolimerización de una composición de monómero que contiene ácido acrílico, en una cantidad inferior a 50% en peso, y ácido 2-acrilamido-2-metil-

propanosulfónico y/o ácido alilsulfónico en una cantidad superior a 50% en peso. Utilizando el copolímero que contiene grupo carboxilato obtenido por combinación de los monómeros específicos en cantidades específicas, se pueden conseguir los efectos de la presente invención tal como se han mencionado más arriba.

5 La composición de monómero para producir el antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato puede contener otro monómero distinto de los monómeros que se han descrito más arriba siempre que no inhiba los efectos de la presente invención.

10 En calidad del antedicho otro monómero se pueden mencionar, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de pentilo, acrilato de hidroximetilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroxipentilo, metacrilato de hidroximetilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxipentilo y acetato de vinilo. Estos otros monómeros se pueden usar solos o en combinación de dos o más especies.

15 El antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato puede ser obtenido fácilmente mediante el empleo de una técnica convencional de conocimiento público, tal como la copolimerización de una composición de monómero que contenga ácido acrílico, y un monómero de ácido sulfónico tal como se ha definido más arriba, en presencia de un catalizador tal como peróxidos.

20 Además, el antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato puede ser la sal de un copolímero así obtenido. Este sal es aquella que forma la unidad de ácido acrílico, y puede incluir sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo tales como sal de litio, sal de sodio, sal de potasio, sal de magnesio, sal de calcio y similares y además sal de amonio y sal de amina orgánica.

25 En calidad de la antedicha sal de amina orgánica, se pueden mencionar sales de monoamina alifática o aromática tales como sales de metilamina, sales de etilamina, sales de propilamina, sales de butilamina, sales de amilamina, sales de hexilamina, sales de octilamina, sales de 2-etilhexilamina, sales de decilamina, sales de dodecilamina, sales de isotridecilamina, sales de tetradecilamina, sales de hexadecilamina, sales de isohexadecilamina, sales de octadecilamina, sales de isooctadecilamina, sales de octildodecilamina, sales de docosilamina, sales de deciltetradecilamina, sales de oleilamina, sales de linoleamina, sales de dimetilamina, sales de trimetilamina y sales de anilina, sales de poliamina tales como sales de etilendiamina, sales de tetrametilendiamina, sales de dodecilpropilendiamina, sales de tetradecilpropilendiamina, sales de hexadecilpropilendiamina, sales de octadecilpropilendiamina, sales de oleilpropilendiamina, sales de dietilentriamina, sales de trietilentetramina, sales de tetraetilenpentamina y sales de pentaetilenhexamina, sales de alcanolamina tales como las sales de monoetanolamina, sales de dietanolamina, sales de trietanolamina, sales de monoisopropanolamina, sales de diisopropanolamina, sales de triisopropanolamina, sales de aducto de óxido de alquileo de las mismas y sales de aducto de óxido de alquileo de amina primaria o de amina secundaria, y sales de aminoácido como sales de lisina y sales de arginina. Entre otras, se prefieren sales de metal alcalino, sales de amonio y sales de alcanolamina.

35 En calidad de producto comercialmente disponible del antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato, se puede mencionar, por ejemplo, ARON A6020 (producido por TOAGOSEI Co., Ltd.).

40 En el antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato, el contenido (contenido total de estos compuestos) de ácido acrílico es inferior a 50% en peso con respecto a 100% en peso de la composición de monómero. Cuando el contenido es 50% en peso o más, puede que no se forme una buena capa de conversión química sobre la parte del sustrato a base de aluminio en la zona de contacto entre el sustrato a base de hierro o a base de zinc y el sustrato a base de aluminio. Además, puede que no se forme una cantidad suficiente de capa de conversión química sobre el sustrato a base de aluminio o la hoja de acero de alta resistencia a la tracción. El límite inferior del antedicho contenido es más preferiblemente 20% en peso, aún más preferiblemente 25% en peso. El límite superior del antedicho contenido es más preferiblemente 45% en peso, aún más preferiblemente 40% en peso.

45 En el antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato, el contenido (contenido total de estos compuestos) del monómero de ácido sulfónico, tal como se ha definido antes, es superior a 50% en peso con respecto a 100% en peso de la composición de monómero. Cuando el contenido es 50% en peso o menos, puede que no se forme una buena capa de conversión química sobre la parte del sustrato a base de aluminio en la zona de contacto entre el sustrato a base de hierro o a base de zinc y el sustrato a base de aluminio. Además, puede que no se forme una cantidad suficiente de capa de conversión química sobre el sustrato a base de aluminio o la hoja de acero de alta resistencia a la tracción. El límite inferior del antedicho contenido es más preferiblemente 55% en peso, aún más preferiblemente 60% en peso. El límite superior del antedicho contenido es más preferiblemente 80% en peso, aún más preferiblemente 75% en peso.

55 El índice de acidez del antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato se sitúa preferiblemente en el intervalo de 10 (límite inferior) a 1000 (límite superior). Cuando es inferior a 10 o superior a 1000, la dispersibilidad de las partículas de fosfato de zinc puede verse afectada. Más preferiblemente, el antedicho límite inferior es 30 y el antedicho límite superior es 800.

- 5 El peso molecular medio en número del antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato se sitúa preferiblemente en el intervalo de 100 (límite inferior) a 30000 (límite superior). Cuando es inferior a 100 puede que no se obtenga un suficiente efecto de dispersión. Cuando es superior a 30000, puede que no se obtenga un suficiente efecto de dispersión y además puede producirse floculación de las partículas. Más preferiblemente, el antedicho límite inferior es 1000 y el antedicho límite superior es 20000.
- 10 En el acondicionador de superficie antes mencionado, el contenido (contenido total de estos compuestos) del antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato se sitúa preferiblemente en el intervalo de 1 ppm (límite inferior) a 1000 ppm (límite superior). Cuando el contenido es inferior a 1 ppm, el poder dispersante es insuficiente y el diámetro de partícula de las partículas de fosfato de zinc puede llegar a ser grande y simultáneamente se puede deteriorar la estabilidad de la disolución y las partículas pueden tener tendencia a precipitar. Cuando es superior a 1000 ppm, se produce adsorción sobre la superficie metálica y, por tanto, puede afectar al paso de conversión química posterior. El límite inferior del antedicho contenido es más preferiblemente 10 ppm y el límite superior del antedicho contenido es más preferiblemente 500 ppm.
- 15 Por añadidura, en el antedicho acondicionador de superficie se puede combinar adicionalmente un dispersante, además de los componentes antes descritos, siempre que no se inhiban los efectos de la presente invención. El dispersante antes mencionado no está particularmente limitado, y se pueden mencionar un dispersante polímero, un tensioactivo y un agente copulante, de conocimiento público.
- 20 El acondicionador de superficie de la presente invención contiene partículas de fosfato de zinc que tienen D_{50} (diámetro al volumen acumulado de 50%) de 3 μm o inferior. Dado que al utilizar el fosfato de zinc que tiene D_{50} de 3 μm o inferior se pueden proporcionar más núcleos cristalinos antes de aplicar el tratamiento de conversión química de fosfato, se pueden precipitar finos cristales de fosfato en un corto tiempo de tratamiento de conversión química. Además, en el presente documento, el antedicho D_{50} es el diámetro medio en dispersión y el diámetro medio de las partículas.
- 25 El D_{50} de las partículas de fosfato de zinc antes mencionadas se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,01 μm (límite inferior) a 3 μm (límite superior). Cuando el D_{50} es inferior a 0,01 μm , las partículas pueden flocular debido a un fenómeno de excesiva dispersión. Cuando es superior a 3 μm , la proporción de partículas finas de fosfato de zinc puede llegar a ser pequeña, y ello es inadecuado. Más preferiblemente, el antedicho límite inferior es 0,05 μm y el antedicho límite superior es 1 μm .
- 30 El acondicionador de superficie antes mencionado contiene preferiblemente partículas de fosfato de zinc que tienen D_{90} (diámetro al volumen acumulado de 90%) de 4 μm o inferior. En este caso, puesto que las antedichas partículas de fosfato de zinc tienen D_{50} de 3 μm o inferior y, además, tienen D_{90} de 4 μm o inferior, la porción de las partículas de fosfato de zinc constituida por partículas gruesas es relativamente pequeña. Tal como se ha descrito más arriba, utilizando el fosfato de zinc que tiene un diámetro medio de partícula (D_{50}) de 3 μm o inferior se pueden precipitar cristales finos de fosfato en un corto tiempo de tratamiento conversión química, pero cuando se emplean medios de molienda para dispersar las partículas a fin de tener D_{50} de 3 μm o inferior, si las partículas son molidas excesivamente, la mayor superficie específica origina escasez de los componentes que deben actuar como dispersantes y las partículas dispersas en exceso son floculadas por otras contrarias, formando partículas gruesas, lo que da lugar a que se produzca el fenómeno de que la excesiva dispersión afecte a la estabilidad de la dispersión.
- 35 Además, la formulación y las condiciones de dispersión del acondicionador de superficie generan la variación de la dispersabilidad y partículas gruesas y finas, y provocan la floculación de partículas, el aumento de la viscosidad de la solución debido a una estructura de empaquetamiento compacto resultante de las partículas finas y gruesas, y la floculación mutua de partículas finas. Sin embargo, cuando el antedicho D_{90} (diámetro al volumen acumulado de 90%) del fosfato de zinc es 4 μm o inferior, se puede evitar adicionalmente que se produzcan tales inconvenientes.
- 40 El D_{90} de las antedichas partículas de fosfato de zinc se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,01 μm (límite inferior) a 4 μm (límite superior). Cuando el D_{90} es inferior a 0,01 μm , las partículas pueden flocular debido a un fenómeno de dispersión excesiva. Cuando es superior a 4 μm , la proporción de partículas finas de fosfato de zinc puede llegar a ser pequeño, por lo que es inadecuado. Más preferiblemente, el antedicho límite inferior es 0,05 μm y el antedicho límite superior es 2 μm .
- 45 El antedicho D_{50} (diámetro al volumen acumulado de 50%) y D_{90} (diámetro al volumen acumulado de 90%) son los diámetros de partícula en los puntos, respectivamente, en que la curva acumulada alcanza el 50% y el 90% cuando la curva acumulada se determina suponiendo que el volumen total de todas las partículas es 100% sobre la base de la distribución de tamaño de partículas en una dispersión. Los antedichos D_{50} y D_{90} pueden medirse de forma automática empleando un aparato para medir el tamaño de partícula tal como un analizador de tamaño de partícula mediante láser, de tipo Doppler (Microtrac UPA 150 fabricado por NIKKISO Co., Ltd.).
- 50 Las antedichas partículas de fosfato de zinc no están particularmente limitadas en tanto que su D_{50} sea 3 μm o inferior. Además, pueden ser una mezcla de partículas que satisfaga la condición de que su D_{50} sea 3 μm o inferior.
- 55 El antedicho acondicionador de superficie tiene preferiblemente un contenido de partículas de fosfato de zinc de 50 ppm (límite inferior) a 20.000 ppm (límite superior). Cuando el contenido es inferior a 50 ppm, el fosfato puede ser

insuficiente para convertirse en núcleos cristalinos y puede que no se consiga un suficiente efecto de acondicionamiento de superficie. Puesto que no se consigue un efecto superior al efecto deseado cuando el contenido es superior a 20.000 ppm, tal contenido resulta antieconómico. Más preferiblemente, el antedicho límite inferior es 150 ppm y el antedicho límite superior es 10.000 ppm.

5 El antedicho acondicionador de superficie contiene el mineral de arcilla laminar hectorita, además del antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato y de partículas de fosfato de zinc. En este caso, este acondicionador impide no sólo la precipitación de partículas de fosfato de zinc en la solución de acondicionador de superficie, sino también la precipitación de partículas de fosfato de zinc en la solución concentrada de acondicionador de superficie (es decir, la solución concentrada que todavía no ha sido sometida al ajuste por dilución para proporcionar una disolución de acondicionador de superficie), y por lo tanto puede conservar la estabilidad de dispersión a largo plazo de la solución concentrada. Mediante la adición del mineral de arcilla laminar hectorita se puede lograr un excelente efecto espesante, y también se puede lograr mediante esta adición la repulsión de partículas cargadas. En consecuencia, aunque no está clara la razón por la cual se puede evitar la precipitación de la solución concentrada de acondicionador de superficie, se estima que se logra un efecto extremadamente excelente de anti-sedimentación de las partículas de fosfato de zinc gracias a este efecto espesante en sinergia con la repulsión de partículas cargadas, y como consecuencia de ello, incluso en la solución concentrada, se puede evitar en mayor medida la precipitación de partículas de fosfato de zinc y se puede conservar la estabilidad de dispersión a largo plazo.

20 Además, el mineral de arcilla laminar antes mencionado tiene repulsión eléctrica en sí. Así, cuando el antedicho mineral de arcilla laminar se adhiere a la circunferencia de las partículas de fosfato de zinc, las partículas de fosfato de zinc en la disolución concentrada de acondicionador de superficie pueden verse estabilizadas por repulsión eléctrica. Por tanto, en la preparación de la disolución concentrada de acondicionador de superficie (concentrado líquido), al dispersar los ingredientes tales como partículas de fosfato de zinc en la disolución es posible conseguir partículas más finas de fosfato de zinc y también mejorar en mayor medida la eficacia de dispersión.

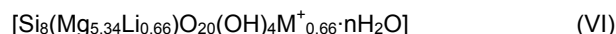
25 El antedicho mineral de arcilla laminar es un mineral de silicato que tiene una estructura laminar y una sustancia formada por la estratificación de muchas láminas (láminas tetraédricas constituidas por ácido silícico, láminas octaédricas construidas por contener además Al, Mg o similares, etc.). Por el hecho de contener el antedicho mineral de arcilla laminar, es posible proporcionar una excelente estabilidad de dispersión de la disolución concentrada de acondicionador de superficie y también mejorar la eficacia de dispersión.

30 El mineral de arcilla laminar puede ser un mineral natural o puede ser un mineral sintético obtenido por síntesis hidrotérmica, un método de fusión o un método en fase sólida.

35 Además, se pueden emplear también compuestos de intercalación del antedicho mineral de arcilla laminar (cristal columnar, etc), una sustancia obtenida sometiendo a intercambio iónico al antedicho mineral de arcilla laminar y una sustancia obtenida por la aplicación de tratamientos superficiales (tratamiento con un agente copulante de silano, tratamiento mediante la formación de un material compuesto con un aglutinante orgánico) al antedicho mineral de arcilla laminar.

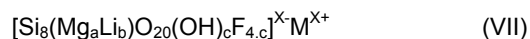
40 El antedicho mineral de arcilla laminar tiene preferiblemente un diámetro medio (promedio de las longitudes máximas) de 5 µm o inferior, y más preferiblemente un diámetro medio de 1 µm o inferior. Cuando el diámetro medio es superior a 5 µm, la estabilidad de dispersión puede deteriorarse. Además, la relación media de aspecto (= el promedio del cociente longitud máxima/longitud mínima) del antedicho mineral de arcilla laminar es preferiblemente 10 o más, más preferiblemente 20 o más y aún más preferiblemente 40 o más. Cuando es menor que 10, la estabilidad de la dispersión puede deteriorarse. Específicamente, el antedicho mineral de arcilla laminar es hectorita natural y/o hectorita sintética. Estas hectoritas pueden proporcionar una excelente estabilidad de dispersión a la disolución concentrada de acondicionador de superficie y pueden mejorar la eficacia de dispersión.

45 La hectorita natural antes mencionada es un mineral de arcilla de tipo trioctahédrico incluido en un grupo de montmorillonita expresado por la siguiente fórmula (VI);



Como producto comercialmente disponible de la antedicha hectorita natural se puede mencionar, por ejemplo, BENTON EW, BENTON AD (producidos por ELEMENTARIS Plc.), etc.

50 La hectorita sintética antes mencionada es una sustancia que es análoga a la hectorita perteneciente a un mineral trioctahédrico del tipo de expansión de capas infinita que tiene una estructura trilaminar cristalina y un retículo expansivo, expresada por la siguiente fórmula (VII);



55 en donde a, b, y c satisfacen las relaciones $0 < a \leq 6$, $0 < b \leq 6$, $4 < a+b < 8$, $0 \leq c < 4$ y $x = 12-2a-b$, y M es la mayoría de las veces sodio. La hectorita sintética comprende magnesio, silicio, sodio, como ingredientes principales, y una traza de litio y flúor.

La antedicha hectorita sintética tiene una estructura trilaminar y cada capa de la estructura cristalina de la estructura laminar se compone de plaquetas bidimensionales de alrededor de 1 nm de espesor. Un átomo de litio que tiene una valencia baja reemplaza isomórficamente una parte de los átomos de magnesio existentes en la capa intermedia de esta unidad de plaqueta, por lo que la unidad de plaqueta queda cargada negativamente. En estado seco, esta carga negativa se neutraliza con un catión desplazable presente en el exterior de una estructura de retículo en el plano de la placa y estas partículas están combinadas entre sí por la fuerza de Van der Waals en una fase sólida para formar un fajo de placas.

Cuando tal hectorita sintética se dispersa en una fase acuosa, se hidrata el catión desplazable y las partículas se hinchan, y se puede conseguir un sol estable dispersando las partículas resultantes por medio de una máquina dispersadora usual tal como una disolvedora de alta velocidad. En el estado de estar dispersadas en una fase acuosa, las plaquetas portan cargas negativas en su superficie, se repelen entre sí en virtud de su carga electrostática y se convierten en sol estable que ha sido fraccionado hasta llegar a una partícula primaria con forma de plaqueta. Sin embargo, cuando aumenta la concentración de partículas o la concentración de iones, disminuye la repulsión debida a la carga negativa en su superficie, y esto permite que el extremo de la plaqueta positivamente cargada se oriente eléctricamente con respecto a la placa de otra plaqueta negativamente cargada, formando la denominada estructura de "castillo de naipes", que da lugar a un aumento de la viscosidad.

Se estima que, cuando se utiliza la antedicha hectorita sintética, se puede ejercer así una excelente propiedad espesante y por lo tanto es posible evitar en mayor medida que precipiten partículas de fosfato de zinc, no sólo en el acondicionador de superficie, sino también en la solución concentrada y, como resultado de ello, es posible conservar en mayor medida la estabilidad de dispersión a largo plazo de la solución concentrada. Además, se estima que, dado que las partículas de fosfato de zinc en la disolución concentrada del acondicionador de superficie pueden estar estabilizadas en mayor medida, es posible obtener partículas más finas de fosfato de zinc al dispersar los ingredientes tales como partículas de fosfato de zinc, y también mejorar en mayor medida la eficacia de dispersión.

En calidad de un producto comercialmente disponible de la antedicha hectorita sintética, se pueden mencionar, por ejemplo, los tipos B, S, RD, RDS, XLG y XLS de la serie LAPONITE (nombre comercial) producida por Laporte Industries Ltd. Son polvos blancos y cuando se disuelven en agua forman fácilmente soles (los tipos S, RDS y XLS de la serie LAPONITE) o geles (los tipos B, RD, y XLG de la serie LAPONITE). Además, también se puede mencionar LUCENTITE SWN producido por CO-OP CHEMICAL Co., Ltd. Estas hectoritas naturales y hectoritas sintéticas puede emplearse solas o en combinación de dos o más especies.

En el antedicho acondicionador de superficie, el contenido de la antedicha hectorita se sitúa preferiblemente en el intervalo de 3 ppm (límite inferior) a 600 ppm (límite superior). Cuando el contenido es inferior a 3 ppm, puede que no se obtenga un suficiente efecto antisedimentación de las partículas de fosfato de zinc en el acondicionador de superficie. Cuando es más de 600 ppm, se puede producir la adsorción de la hectorita a una superficie metálica, y esta adsorción puede tener consecuencias sobre un paso posterior de tratamiento de conversión química. Más preferiblemente, el antedicho límite inferior es 10 ppm y el antedicho límite superior es 300 ppm.

El antedicho acondicionador de superficie contiene preferiblemente un compuesto de nitrito de metal bivalente o trivalente. Puesto que el acondicionador de superficie se aplica generalmente a una superficie metálica limpia después de un desengrasado y aclarado, se pueden producir problemas tales como la oxidación o la corrosión de la superficie del metal durante la etapa de acondicionamiento de superficie, pero cuando el acondicionador de superficie contiene un compuesto de nitrito de metal bivalente o trivalente, puede evitarse adecuadamente la formación de óxido en la superficie del metal después del acondicionamiento de superficie. Como consecuencia de la supresión del óxido, se puede mejorar en gran medida la propiedad de transformación química en un tratamiento de conversión química.

El mencionado compuesto de nitrito de metal bivalente o trivalente no está particularmente limitado, en tanto que sea nitrito que contenga metal bivalente o trivalente, y se pueden mencionar, por ejemplo, nitrito de zinc, nitrito de cobre, nitrito de níquel, y nitrito de metal alcalinotérreo tal como nitrito de magnesio, nitrito de calcio, nitrito de estroncio, nitrito de bario y similares. Entre otros, se prefiere el nitrito de zinc. Cuando se utiliza nitrito de zinc en un acondicionamiento de superficie, el control del baño de una disolución de tratamiento de conversión química se ve facilitado, ya que el nitrito de zinc impide que se acumule un metal heterogéneo en el baño de tratamiento de conversión química durante la formación de una capa de conversión química de fosfato de zinc en un paso de tratamiento de conversión química. Además, se puede evitar en mayor medida la formación de óxido en la superficie del metal después del acondicionamiento de superficie. Estos pueden ser utilizados solos o en combinación de dos o más especies.

El antedicho acondicionador de superficie tiene preferiblemente un contenido de compuesto de nitrito de metal bivalente o trivalente de 20 ppm (límite inferior) a 1000 ppm (límite superior). Cuando el contenido es inferior a 20 ppm, puede que no se obtengan satisfactoriamente las propiedades de prevención de óxido y de sustitución de metal del acondicionador de superficie. Cuando el contenido es superior a 1000 ppm, es necesario añadir al acondicionador de superficie una gran cantidad de componentes alcalinos tales como sosa cáustica, y ello es antieconómico. Más preferiblemente, el antedicho límite inferior es 40 ppm y el antedicho límite superior es 300 ppm.

- 5 El antedicho acondicionador de superficie puede contener un medio dispersante para dispersar partículas de fosfato de zinc. En calidad del mencionado medio dispersante, se mencionará un medio acuoso que contiene agua en una cantidad de 80% en peso o más, y además se pueden ser utilizados como medio distinto del agua diversos disolventes orgánicos. Sin embargo, el contenido de los disolventes orgánicos es preferiblemente reducido, siendo preferiblemente 10% en peso o menos, más preferiblemente 5% en peso o menos con respecto al medio acuoso. De acuerdo con la presente invención, se puede utilizar una dispersión que no contenga ningún medio dispersante distinto del agua.
- 10 El disolvente orgánico soluble en agua no está particularmente limitado, y se pueden mencionar disolventes alcohólicos tales como metanol, isopropanol, etilenglicol, etilenglicol-monopropiléter y similares; disolventes hidrocarbonados tales como hexano, heptano, xileno, tolueno, ciclohexano, nafta y similares; disolventes cetónicos tales como metilisobutilcetona, metiletilcetona, isoforona, acetofenona y similares; disolventes amídicos tales como dimetilacetamida, metilpirrolidona, y similares; y disolventes ésteres tales como acetato de etilo, acetato de isobutilo, acetato de octilo, monometiléter de acetato de etilenglicol, monometiléter de acetato de dietilenglicol y similares. Estos se pueden emplear solos o en combinación de dos o más especies.
- 15 Se puede agregar un espesante al antedicho acondicionador de superficie según se requiera para mejorar aún más la estabilidad.
- 20 El espesante antes mencionado no está particularmente limitado y se pueden mencionar espesantes inorgánicos tales como caolín, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, sulfato de bario, óxido de titanio, blanco de alúmina, sílice, hidróxido de aluminio y similares, espesantes orgánicos tales como poliacrilato, poliuretano, poliéster, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliestireno, polisiloxano, polisacáridos espesados, resina fenólica, resina epoxídica, resina de benzoguanamina y similares, o espesantes consistentes en polímeros de los mismos. Estos se pueden usar solos o en combinación de dos o más especies.
- 25 Con respecto al uso del antedicho espesante, la especie y la cantidad de espesante que se ha de añadir pueden ser elegidas a conveniencia. El contenido del antedicho espesante se sitúa por lo general dentro del intervalo de 0,01% en peso (límite inferior) a 10% en peso (límite superior) con respecto a 100% en peso del acondicionador de superficie. El antedicho límite inferior es preferiblemente 0,1% en peso y el antedicho límite superior es preferiblemente 5% en peso. Además, se puede utilizar un agente antiespumante para inhibir las espumas en las instalaciones, y se pueden utilizar antisépticos o un fungicida para antiseptizar o proteger del moho a la dispersión.
- 30 En cuanto a su empleo, las especies y la cantidad de los agentes que se han de añadir pueden ser elegidas a conveniencia.
- Se puede añadir al antedicho acondicionador de superficie una sal alcalina tal como carbonato sódico, con el fin de estabilizar en mayor medida las partículas de fosfato de zinc y formar una fina capa de conversión química fina en un paso posterior de tratamiento de conversión química de una capa de fosfato.
- 35 El antedicho acondicionador de superficie tiene un pH de 3 (límite inferior) a 12 (límite superior), respectivamente. Cuando el pH es inferior a 3, las partículas de fosfato de zinc tienden a disolverse e inestabilizarse y ello puede afectar al paso subsiguiente. Cuando es superior a 12, ello se traduce en la reducción del pH del baño de conversión química del paso subsiguiente y por lo tanto se puede producir el efecto de una conversión química defectuosa. Preferiblemente, el antedicho límite inferior es 6 y el antedicho límite superior es 11.
- El acondicionador de superficie de la presente invención puede ser producido, por ejemplo, por el método siguiente.
- 40 Las antedichas partículas de fosfato de zinc se pueden obtener utilizando, por ejemplo, fosfato de zinc del tipo que se utiliza como material de partida. El fosfato de zinc de material de partida está representado por $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ y generalmente es un material sólido cristalino incoloro, aunque también está disponible un producto comercial en forma de polvo blanco.
- 45 Como método para producir el antedicho fosfato de zinc de material de partida se mencionará, por ejemplo, un método en el cual se produce un tetrahidrato de fosfato de zinc en forma de precipitado cristalino mezclando sulfato de zinc y un diluyente de hidrogenofosfato disódico en una relación molar de 3:2, y calentando la mezcla. Además, también se puede producir un tetrahidrato de fosfato de zinc haciendo reaccionar una disolución acuosa diluida de ácido fosfórico con óxido de zinc o carbonato de zinc. El cristal de tetrahidrato pertenece al sistema rómbico y presenta tres transformaciones. Cuando se calienta el cristal, se convierte en dihidrato a 100°C, en monohidrato a 190°C, y en anhidro a 250°C. Cualquiera de estos tetrahidrato, dihidrato, monohidrato o anhidro es aplicable como fosfato de zinc en la presente invención, pero resulta adecuado el empleo del tetrahidrato, que está generalmente disponible, tal cual.
- 50 Por otra parte, se pueden utilizar en calidad del antedicho fosfato de zinc de material de partida, sustancias a las cuales se han aplicado diversos tratamientos superficiales. Por ejemplo, se puede utilizar fosfato de zinc tratado superficialmente con un agente copulante de silano, colofonia, un compuesto de silicona, o alcóxido metálico tal como alcóxido de silicio y alcóxido de aluminio.
- 55

A partir de la publicación Kokoku Sho-49-2005 japonesa es sabido que se puede obtener fosfato de zinc en forma de partículas finas mediante la adición de sílice y ácido polifosfórico a la reacción de un compuesto de zinc con ácido fosfórico, y a partir de la publicación Kokai Hei-4-310511 japonesa que metales tales como magnesio, calcio, aluminio, etc. pueden reemplazar a una parte del zinc en el fosfato de zinc por amasado en húmedo de fosfato de zinc y diversos compuestos metálicos por medios mecánicos y completando mecanoquímicamente la reacción, y se puede obtener un fosfato de zinc en el cual se ha introducido por este medio cualquiera de una variedad de componente tales como sílice, calcio y aluminio, salvo fósforo, oxígeno y zinc, o bien se puede utilizar una sustancia que está comercialmente disponible tal como fosfato de zinc modificado con ácido silícico. En este caso se prefiere que estas sustancias contengan fosfato de zinc en una cantidad de 25% en peso o más, sobre la base de ZnO, y 15% en peso o más sobre la base de P₂O₅.

La configuración del antedicho fosfato de zinc de material de partida no está particularmente limitada, y se puede emplear cualquier forma de fosfato de zinc. El producto comercial es generalmente de color blanco y pulverulento, pero se puede emplear el polvo en cualquier forma, por ejemplo en partículas finas, placas, escamas, etc. El diámetro de partícula del antedicho fosfato de zinc de material de partida tampoco está particularmente limitado, pero el diámetro medio de partícula se sitúa generalmente en el orden de varios μm. En particular, se emplean convenientemente sustancias disponibles en el mercado como pigmentos preventivos del óxido tales como productos cuyos efectos de tamponamiento han sido incrementados mediante la aplicación de un tratamiento para proporcionar una propiedad básica. Puesto que en la presente invención, tal como se describe más adelante, se puede preparar una dispersión estable, en la cual estén finamente dispersadas partículas de fosfato de zinc, se puede conseguir un efecto estable de tratamiento de superficie sin que se vea afectado por el diámetro de la partícula primaria y la forma del fosfato de zinc de material de partida.

Se prefiere emplear un fosfato de zinc de material de partida que haya sido finamente desmenuzado por haber llevado previamente el fosfato de zinc de material de partida a una dispersión. El método para preparar una dispersión acuosa, formada mediante la dispersión de las partículas de fosfato de zinc en un medio acuoso, no está particularmente limitado, pero la preparación de la dispersión acuosa se puede conseguir preferiblemente añadiendo y mezclando el fosfato de zinc de material de partida en el medio dispersante antes mencionado, tal como agua o un disolvente orgánico, y realizando una molienda en húmedo en presencia del copolímero que contiene grupo carboxilato, tal como se ha descrito más arriba. Además, en el caso de obtener la antedicha dispersión acuosa de partículas de fosfato de zinc, resulta favorable para el proceso añadir y mezclar el fosfato de zinc de material de partida al medio acuoso al preparar la dispersión y llevar a cabo la molienda en húmedo, pero la dispersión acuosa de partículas de fosfato de zinc se puede preparar llevando a cabo un cambio de disolvente después de haber realizado la molienda en húmedo en el seno de un medio dispersante distinto de un medio acuoso.

En la preparación antes mencionada de la dispersión acuosa, es preferible que la cantidad del antedicho fosfato de zinc de material de partida que ha de ser combinado se sitúe por lo general dentro del intervalo de 0.5% en peso (límite inferior) al 50% en peso (límite superior) con respecto a 100% en peso de una dispersión. Cuando esta cantidad es inferior a 0,5% en peso, puede que mediante el empleo de la dispersión no se alcance un suficiente efecto del acondicionador de superficie obtenido, ya que el contenido de fosfato de zinc es demasiado pequeño. Cuando es superior a 50% en peso, puede llegar a ser difícil proporcionar una distribución uniforme y fina de tamaño de partícula y formar un estado de dispersión fina mediante molienda en húmedo. Más preferiblemente, el antedicho límite inferior es 1% en peso y el antedicho límite superior es 40% en peso.

Además, en la antedicha preparación de la dispersión acuosa, se prefiere que la cantidad del antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato que ha de ser añadida se sitúe dentro del intervalo de 0,1% en peso (límite inferior) a 50% en peso (límite superior) con respecto a 100% en peso de la dispersión. Cuando esta cantidad es inferior a 0,1% en peso, la dispersabilidad puede ser insuficiente. Cuando es más del 50% en peso, la dispersabilidad puede llegar a ser deficiente debido a la interacción entre excesivos copolímeros que contienen grupo carboxilato, y aunque la dispersabilidad sea suficiente, resulta económicamente desfavorable. Más preferiblemente, el antedicho límite inferior es 0,5% en peso y el antedicho límite superior es 20% en peso.

El método de obtención de la dispersión en la cual las antedichas partículas de fosfato de zinc están finamente dispersadas, de manera tal que D₅₀ de las partículas de fosfato de zinc sea 3 μm o menos, no está particularmente limitado, pero se prefiere que se añada el fosfato de zinc de material de partida a un medio dispersante de manera tal que esté presente con un contenido de 0,5 a 50% en peso, y que se añada el antedicho copolímero que contiene grupo carboxilato al medio dispersante de manera tal que esté presente con un contenido de 0,1 a 50% en peso y se mueva en húmedo la mezcla resultante. El método de la molienda en húmedo antes mencionada no está particularmente limitado, y se pueden emplear medios usuales para la molienda en húmedo y, por ejemplo, se puede utilizar un molino de bolas representado, por ejemplo, por el tipo de disco y el tipo de púas, y un dispersor sin medios de molienda representado por un homogeneizador de alta presión y un dispersor ultrasónico.

En la antedicha molienda en húmedo, mediante el control del D₉₀ de las partículas de fosfato de zinc, se puede prevenir el fenómeno de la excesiva dispersión y los fenómenos de floculación de las partículas, del aumento de la viscosidad de la solución y de la mutua floculación de partículas finas. En la presente invención se prefiere ajustar el D₉₀ a 4 μm o menos. Además, se prefiere seleccionar la formulación y las condiciones de dispersión en el nivel que no produzcan una dispersión excesiva.

Mediante el método de preparar una dispersión anteriormente descrita, el D_{50} del fosfato de zinc en el medio acuoso se puede ajustar a 3 μm o menos, y se puede obtener una dispersión acuosa que tenga excelente estabilidad y excelentes prestaciones como acondicionador de superficie. Generalmente se puede ajustar el D_{50} al valor deseado dentro del intervalo de 0,01 a 3 μm .

5 Preparando la dispersión acuosa de acuerdo con el método de preparación de la dispersión que se ha descrito antes, es posible dispersar fosfato de zinc en un estado en el cual el D_{50} sea 3 μm o inferior en la solución incluso aunque el diámetro de partícula del fosfato de zinc sea 3 μm o superior. Lo mismo es válido con respecto a un fosfato de zinc que tenga un diámetro de partículas primarias de varias decenas de μm . Esto significa también que el diámetro de la partícula primaria de pigmento puede ser reducido por molienda en húmedo de acuerdo con el
10 método descrito anteriormente, incluso aunque no se utilice un fosfato de zinc que tenga originalmente un pequeño diámetro de la partícula primaria. De acuerdo con el antedicho método, el D_{50} de las partículas de fosfato de zinc en la dispersión acuosa puede ajustarse también a 3 μm o menos, incluso a 1 μm o menos, y más aún a 0,2 μm o menos.

15 La dispersión así obtenida es una dispersión acuosa que puede ajustar el D_{50} de partículas de fosfato de zinc en una solución a 3 μm o menos de conformidad con su uso, y presenta una excelente estabilidad de dispersión y excelentes prestaciones como acondicionador de superficie.

Puesto que la porción de partículas gruesas, que está representada por las partículas que tienen un diámetro de partícula superior al D_{90} , se puede reducir mediante el antedicho proceso de molienda en húmedo, es posible preparar una dispersión que en particular tenga una distribución estrecha del diámetro en dispersión, en la cual se
20 encuentren restringidos los grandes diámetros en dispersión, por ejemplo que tenga como distribución de diámetros en dispersión un D_{90} de 4 μm o inferior, incluso 2,6 μm o inferior, y más aún 0,3 μm o inferior. Por lo tanto, se estima que el fosfato de zinc está dispersado con finos diámetros en dispersión y presenta un estado de dispersión sumamente estable. Por otra parte, de la pequeña porción de partículas gruesas se deduce que el fosfato de zinc en la solución contribuye eficazmente a producir núcleos cristalinos, y de la estrecha distribución del diámetro en
25 dispersión y el diámetro uniforme de las partículas, se estima que se forman núcleos cristalinos más uniformes que procuran la formación de cristales de fosfato de zinc uniformes por el posterior tratamiento de conversión química, y por lo tanto las propiedades de la hoja de acero resultante sometida al tratamiento de conversión química resultan homogéneas y excelentes, y se estima que esto mejora las propiedades de tratamiento de los huecos en piezas que tengan una estructura complicada, o de una hoja de acero tal como el acero con revestimiento negro, que es difícil
30 de ser tratado por conversión química.

Además, el D_{50} y el D_{90} del fosfato de zinc en la dispersión se pueden determinar midiendo la distribución de tamaños de partícula por medio de un analizador de tamaño de partícula láser de tipo Doppler.

35 Con respecto a la antedicha dispersión acuosa, también es posible conseguir una elevada concentración de dispersión acuosa en la cual, en particular, se ha añadido y mezclado fosfato de zinc en una cantidad de 10% en peso o más, incluso 20% por peso o más, y más aún 30% en peso o más. Por lo tanto, se puede preparar fácilmente el acondicionador de superficie que presenta elevadas prestaciones.

El acondicionador de superficie de la presente invención se puede preparar, por ejemplo, mezclando la dispersión acuosa obtenida de la manera que se ha descrito antes y otros componentes (copolímero que contiene grupo carboxilato, hectorita, compuestos de nitrito metálico bivalentes o trivalentes, un medio dispersante y un espesante,
40 etc.). El método para mezclar la antedicha dispersión acuosa y los antedichos otros componentes no está particularmente limitado y, por ejemplo, se puede emplear el método de añadir los otros componentes a la dispersión acuosa y luego mezclar la mezcla, o bien se puede emplear el método de añadir y mezclar los otros componentes en la dispersión acuosa cuando está siendo preparada.

Un método para acondicionamiento de superficie de la presente invención comprende el paso de poner en contacto
45 el antedicho acondicionador de superficie con una superficie metálica. Esto permite que las partículas finas de fosfato de zinc se adhieran bien a la superficie de un metal tal como un metal a base de hierro, un metal a base de zinc, y un metal a base de aluminio, y que se pueda formar una buena capa de conversión química en un paso de tratamiento de conversión química. En particular, se puede formar una mejor conversión química en aquella parte del sustrato a base de aluminio que está en la zona de contacto entre un sustrato a base de hierro o a base de zinc y un sustrato a base de aluminio. Además, se puede formar una capa de conversión química con una cantidad de
50 capa más suficiente para el caso de un sustrato a base de aluminio y una hoja de acero de alta resistencia a la tracción.

El método para poner en contacto el acondicionador de superficie con una superficie metálica en el método antes mencionado de acondicionamiento de superficie no está particularmente limitado, y se pueden emplear
55 adecuadamente métodos convencionales de conocimiento público, tales como la inmersión, el rociado, etc.

Los materiales metálicos a los cuales se aplica el acondicionamiento de superficie mencionado no están particularmente limitados, y el acondicionamiento de superficie se puede aplicar a diversos materiales a los cuales se aplica generalmente el tratamiento de conversión química de fosfato, por ejemplo acero, hoja de acero

galvanizado, aluminio o aleación de aluminio y aleación de magnesio. Este método también se puede aplicar convenientemente a la zona de contacto entre una hoja de acero o una hoja de acero galvanizado y aluminio o aleación de aluminio.

5 Además, es posible utilizar el acondicionador de superficie de la presente invención para un paso de desengrasado con acondicionamiento de superficie. De esta manera se puede omitir el paso de enjuague después del desengrasado. Con el fin de mejorar la detergencia, al antedicho desengrasado con acondicionamiento de superficie se pueden añadir cargas alcalinas inorgánicas, cargas orgánicas y tensioactivos, de conocimiento público. Además, se pueden añadir agente de quelato y fosfato condensado, de conocimiento público. En el antedicho acondicionamiento de superficie, el tiempo de contacto entre el acondicionador de superficie y la superficie metálica y la temperatura del acondicionador de superficie no están particularmente limitados y se pueden emplear condiciones de conocimiento público.

Es posible fabricar una hoja de acero sometida al tratamiento de conversión química del fosfato llevando a cabo el antedicho acondicionamiento de superficie y llevando a cabo después el tratamiento de conversión química de fosfato.

15 El método del antedicho tratamiento químico de conversión de fosfato no está particularmente limitado, y se pueden aplicar diversos métodos de conocimiento público, tales como inmersión, rociado, galvanoplastia, etc. Estos métodos se pueden utilizar en combinación. Con respecto a la capa de fosfato que ha de ser precipitada, no está particularmente limitada en tanto que sea fosfato, y no están restringidos en absoluto el fosfato de zinc, fosfato de hierro, fosfato de manganeso y fosfato de zinc y calcio. En el antedicho tratamiento de conversión química de fosfato, el tiempo de contacto entre el agente de tratamiento de conversión química y la superficie metálica, y la temperatura del agente de tratamiento de conversión química, no están particularmente limitados, y se pueden emplear condiciones de conocimiento público.

25 Es posible fabricar una hoja de acero revestido, revistiendo adicionalmente después de llevar a cabo el antedicho acondicionamiento de superficie y el antedicho tratamiento de conversión química. Como método para el antedicho revestimiento, es popular la electrodeposición. La composición para revestimiento que ha de ser utilizada en el revestimiento no está particularmente limitada y se pueden mencionar diversas composiciones para revestimiento utilizadas generalmente para el revestimiento de hoja de acero sometida a un tratamiento de conversión química de fosfato, por ejemplo una composición de revestimiento de melamina y epoxi, una composición para electrodeposición catiónica, una composición para revestimiento medio con poliéster, una composición para revestimiento externo con poliéster, etc. Además, después del tratamiento de conversión química se emplea el método de conocimiento público consistente en llevar a cabo un paso de limpieza antes del revestimiento.

35 El acondicionador de superficie de la presente invención contiene partículas de fosfato de zinc que tienen D_{50} de 3 μm o inferior y los específicos copolímeros que contienen grupo carboxilato, y una hectorita, y tiene un pH de 3 a 12. Así, cuando se aplica el acondicionador de superficie a un sustrato que tiene una zona en donde están en contacto mutuo el sustrato a base de hierro o a base de zinc y el sustrato a base de aluminio, utilizando el antedicho acondicionador de superficie y realizando después el tratamiento de conversión química se puede formar una buena capa de conversión química sobre la parte del sustrato a base de aluminio de la zona de contacto. Además, cuando se aplica a una aleación de aluminio y a una hoja de acero de alta resistencia a la tracción, se puede formar una capa de conversión química suficiente. Por otra parte, dado que el acondicionador de superficie de la presente invención contiene componentes específicos, puede favorecer significativamente la formación de una capa de conversión química y formar una densa capa de conversión química y, al contener partículas de fosfato de zinc que tienen D_{50} de 3 μm o inferior, tiene excelente estabilidad de dispersión en un baño. En consecuencia, el antedicho acondicionador de superficie puede ser convenientemente utilizado para el acondicionamiento de superficie de diversos materiales metálicos.

45 Dado que el acondicionador de superficie de la presente invención está constituido de la manera que se ha descrito en lo que antecede, puede formar una suficiente conversión química cuando es aplicado a una aleación de aluminio y a una hoja de acero de alta resistencia a la tracción, posee excelente estabilidad de dispersión en un baño de tratamiento, y puede inhibir la corrosión galvánica en una aleación de aluminio durante el tratamiento de conversión química. En consecuencia, el antedicho acondicionador de superficie puede ser empleado convenientemente para diversos materiales metálicos, en particular sustratos que tienen una zona de contacto entre un sustrato a base de hierro o a base de zinc y un sustrato a base de aluminio.

Mejores modos de realizar la invención

55 A continuación se describirá con más detalle la presente invención por medio de ejemplos, pero sin que la presente invención quede limitada a estos ejemplos. Por otra parte, en los Ejemplos las expresiones "parte(s)" y "%" se refieren a "parte(s) en peso" y "% en peso", a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

Preparación de acondicionador de superficie

Se añadieron 0,3 partes en peso de hectorita natural "BENTON EW" (producida por ELEMENTS Plc.) a 87,7 partes en peso de agua, y se agitó esta mezcla durante 30 minutos con una velocidad de rotación de 3000 r.p.m., utilizando un dispersor para obtener un pre-gel. Al pre-gel resultante se añadieron 2 partes en peso de "ARON A6020" comercialmente disponible (copolímero que contiene grupo carboxilato de 40% en peso de ácido acrílico - 60% en peso de ácido sulfónico, producido por TOAGOSEI Co., Ltd.) y se añadieron 10 partes en peso de partículas de fosfato de zinc y, utilizando bolas de zirconia, se dispersaron las partículas de fosfato de zinc en esta mezcla hasta que se alcanzó una viscosidad predeterminada. Después se diluyó con agua la dispersión resultante, y se ajustó a pH 9,5 con sosa cáustica la disolución diluida, para obtener un acondicionador de superficie (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de copolímero que contiene grupo carboxilato 60 ppm, concentración de hectorita natural 45 ppm).

Ejemplo 2 (no conforme a la presente invención)

Preparación de acondicionador de superficie

Se obtuvo un acondicionador de superficie siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo por emplear 2,7 partes en peso de "AQUADEW SPA-30" (poliaspartato de sodio producido por Ajinomoto-Fina-Techno Co., Inc.) en lugar de 2 partes en peso de "ARON A6020" (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de poliaspartato de sodio 60 ppm, concentración de hectorita natural 45 ppm).

Ejemplo 3 (no conforme a la presente invención)

Preparación de acondicionador de superficie

Se obtuvo un acondicionador de superficie siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo por emplear 1,6 partes en peso de "EFKA-4550" (copolímero que contiene grupo carboxilato de 35% en peso de ácido acrílico - 65% en peso de amina terciaria, producido por EFKA Additives B.V.) en lugar de 2 partes en peso de "ARON A6020" (concentración de partículas de fosfato de zinc 900 ppm, concentración de copolímero que contiene grupo carboxilato 60 ppm, concentración de hectorita natural 45 ppm).

Ejemplo 4 (no conforme a la presente invención)

Preparación de acondicionador de superficie

Se obtuvo un acondicionador de superficie siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo por emplear 2,1 partes en peso de "POLYSTAR OM" (copolímero que contiene grupo carboxilato de 40% en peso de ácido maleico - 60% en peso de diisobutileno, producido por NOF Corporation) en lugar de 2 partes en peso de "ARON A6020" (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de copolímero que contiene grupo carboxilato 60 ppm, concentración de hectorita natural 45 ppm).

Ejemplo 5 (no conforme a la presente invención)

Preparación de acondicionador de superficie

Se obtuvo un acondicionador de superficie siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo por el uso de 3,2 partes en peso de "PHOSPHANOL RS-610" (polioxietilen-alquilfosfato, producido por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) en lugar de 2 partes en peso de "ARON A6020" (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de polioxietilen-alquilfosfato 120 ppm, concentración de hectorita natural 45 ppm).

Ejemplo 6 (no conforme a la presente invención)

Preparación de acondicionador de superficie

Se obtuvo un acondicionador de superficie siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo por el uso de 1,4 partes en peso de "SMA1440H" (copolímero que contiene grupo carboxilato de menos de 50% en peso de ácido maleico - más de 50% en peso de estireno, producido por Sartomer Company, Inc.) en lugar de 2 partes en peso de "ARON A6020" (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de copolímero que contiene grupo carboxilato 60 ppm, concentración de hectorita natural 45 ppm).

Ejemplo 7 (no conforme a la presente invención)

Preparación de acondicionador de superficie

Se obtuvo un acondicionador de superficie siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo por el uso de 2,1 partes en peso de "MALIALIM AKM0531" (copolímero que contiene grupo carboxilato de menos de 50% en peso de ácido maleico más ácido acrílico - más de 50% en peso de polietileno, producido por NOF Corporation) en

lugar de 2 partes en peso de "ARON A6020" (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de copolímero que contiene grupo carboxilato 60 ppm, concentración de hectorita natural 45 ppm).

Ejemplo 8 (no conforme a la presente invención)

Preparación de acondicionador de superficie

- 5 Se obtuvo un acondicionador de superficie siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo por el uso de 1,3 partes en peso de "JONCRYL 60" (copolímero que contiene grupo carboxilato de 30% en peso de ácido acrílico - 70% en peso de estireno, producido por JOHNSON POLYMER CORPORATION) en lugar de 2 partes en peso de "ARON A6020" (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de copolímero que contiene grupo carboxilato 60 ppm, concentración de hectorita natural 45 ppm).

10 Ejemplo Comparativo 1

Preparación de acondicionador de superficie

Empleando un acondicionador de superficie "SURFFINE 5N-8" (con base de Ti) (producido por NIPPON PAINT Co., Ltd.), se añadió agua a este acondicionador de superficie para ajustarlo a la concentración predeterminada (dilución al 0,1% en peso).

15 Ejemplo comparativo 2

Preparación de acondicionador de superficie

- 20 Se obtuvo un acondicionador de superficie siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo por el uso de 0,8 partes en peso del tensioactivo no iónico "EMULGEN 103" (producido por Kao Corporation) en lugar de 2 partes en peso de "ARON A6020" (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de tensioactivo no iónico 120 ppm, concentración de hectorita natural 45 ppm).

Ejemplo comparativo 3

Preparación de acondicionador de superficie

- 25 Se obtuvo un acondicionador de superficie siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo por el uso de 4 partes en peso de sal de amonio de homopolímero de poli(ácido acrílico) "SN-Dispasant 5027" (producido por SAN NOPCO Ltd.) en lugar de 2 partes en peso de "ARON A6020" (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de sal de amonio de homopolímero de poli(ácido acrílico) 120 ppm, concentración de hectorita natural 45 ppm).

Ejemplo comparativo 4

Preparación de acondicionador de superficie

- 30 Se obtuvo un acondicionador de superficie siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo por el uso de 2 partes en peso de sal sódica de homopolímero de poli(ácido acrílico) "SN-Dispasant 5034" (producido por SAN NOPCO Ltd.) en lugar de 2 partes en peso de "ARON A6020" (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de sal sódica de homopolímero de poli(ácido acrílico) 120 ppm, concentración de hectorita natural 45 ppm).

35 Ejemplo comparativo 5

Preparación de acondicionador de superficie

- 40 Se obtuvo un acondicionador de superficie siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, salvo por el uso de 2 partes en peso de polímero de 50% en peso de ácido metacrílico - 50% en peso de ácido estirensulfónico, en lugar de 2 partes en peso de "ARON A6020" (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de polímero de 50% en peso de ácido metacrílico - 50% en peso de ácido estirensulfónico 120 ppm, concentración de hectorita natural 45 ppm).

[Preparación 1 de una hoja de prueba]

- 45 Una hoja de acero laminado en frío (SPC) (70 mm x 150 mm x 0,8 mm), una hoja de acero aluminizado (serie #6000) (70 mm x 150 mm x 0,8 mm), una hoja de acero galvanizado (GA) (70 mm x 150 mm x 0,8 mm) y una hoja de acero de alta resistencia a la tracción (70 mm x 150 mm x 1,0 mm) fueron cada una desengrasadas a 40°C durante 2 minutos con "SURFCLEANER EC92" (agente desengrasante producido por NIPPON PAINT Co., Ltd.) y, después fueron sometidas a tratamiento de acondicionamiento de superficie a la temperatura ambiente durante 30 segundos usando los acondicionadores de superficie obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos comparativos.

A continuación se sometió cada hoja al tratamiento de conversión química a 35°C durante 2 minutos mediante la técnica de inmersión, utilizando una solución de tratamiento de fosfato de zinc ("SURFDYNE SD-6350", producida por NIPPON PAINT Co., Ltd.), y se enjuagó con agua, se enjuagó con agua purificada y se secó para obtener una hoja de prueba.

5 [2 Preparación de hoja de prueba]

Se prepararon hojas de acero aluminizado y hojas de acero galvanizado, que habían sido sometidas a un tratamiento de acondicionamiento de superficie de la misma manera que en la Preparación 1 de hoja de prueba que se ha descrito antes, y mediante un clip se conectaron una con otra la hoja de acero aluminizado y la hoja de acero galvanizado, después del tratamiento de acondicionamiento de superficie. Después se aplicaron el tratamiento de conversión química, enjuague con agua, enjuague con agua purificada y secado a la hoja de acero conectada, de la misma manera que en la Preparación 1 de hoja de prueba para obtener una hoja de prueba.

[Ensayo de evaluación]

Los ensayos de evaluación se realizaron de acuerdo con los métodos siguientes. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 1.

15 Propiedad de conversión química de la capa de fosfato de zinc (peso de capa de conversión química (C/W))

(1) Medida del peso de la capa de conversión química de la hoja de prueba SPC

Cada hoja de prueba se sumergió durante 5 minutos en una disolución de 50 g/l de trióxido de cromo calentada a 75°C, y se despegó su capa de conversión química. El peso de la hoja de prueba obtenida, en la cual la capa no había sido aún despegada, se tomó como A (g), y el peso de la hoja de prueba después de que se hubiera despegado la capa se tomó como B (g). La diferencia entre estos pesos, (A-B) (g), fue dividida por la superficie de la hoja de prueba para determinar el peso de la capa de conversión química (C/W).

(2) Medida de los pesos de las capas de conversión química de la hoja de prueba de acero aluminizado y la hoja de prueba de GA

El peso de las capas de conversión química se midió por medio de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X "XRF-1700" (fabricado por Shimadzu Corporation).

(3) Medida del peso de la capa de conversión química de la hoja de acero aluminizado corroída galvánicamente

Se tomó como zona de corrosión galvánica la zona de la hoja de acero aluminizado conectada a la hoja de acero galvanizado, y se tomó como zona general la zona de la hoja de acero aluminizado no conectada a la hoja de acero galvanizado, y se midieron las cantidades de las capas de conversión química mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X "FRX-1700" (fabricado por Shimadzu Corporation). A propósito de esto, en la Figura 2 se muestra una vista esquemática de las hojas de prueba de acero aluminizado la corroídas galvánicamente.

(4) Aspecto de la capa en hoja de acero de alta resistencia a la tracción

Se evaluó el aspecto de las capas formadas, sobre la base de los criterios de evaluación "uniforme", "parcialmente oxidado" y "oxidado".

35 Medida del diámetro de partícula de las partículas de fosfato de zinc

La distribución de tamaños de partícula se midió utilizando el analizador de distribución de tamaños de partícula por dispersión láser ("LA-500" fabricado por HORIBA, Ltd.), y se controlaron y se midieron el D_{50} (el diámetro medio de la materia dispersada) y el D_{90} .

Micrografía electrónica de la capa de conversión química de fosfato de zinc

40 En las Figuras 3 a 10 se muestran micrografías electrónicas de hojas de prueba preparadas utilizando los acondicionadores de superficie del Ejemplo 1 y del Ejemplo Comparativo 1.

Tabla 1

	Componente		Mineral de arcilla laminar	D ₅₀	D ₉₀	Cantidad de capa (g/m ²)				Aspecto de la capa
	Estructura y cantidad usada	Nombre comercial				SPC	GA	AL	Corroída galvánicamente	
Ejemplo 1	Polímero de 40% en peso de ácido acrílico - 60% en peso de ácido sulfónico 80 ppm	ARON A6020	hectorita natural 45 ppm	0,51 µm	0,98 µm	1,78	2,39	1,20	1,15	Hoja de acero de alta resistencia a la tracción
Ejemplo 2*	Poliaspartato sódico 60 ppm	AGUADEW SPA-30	hectorita natural 45 ppm	0,55 µm	1,03 µm	1,75	2,43	1,19	1,07	Uniforme
Ejemplo 3*	Polímero de 35% en peso de ácido acrílico - 65% en peso de amina terciaria 80 ppm	EFKA4550	hectorita natural 45 ppm	1,81 µm	2,52 µm	1,60	2,52	1,10	1,11	Uniforme
Ejemplo 4*	Polímero de 40% en peso de ácido maleico - 60% en peso de diisobutileno 60 ppm	POLYSTAR OM	hectorita natural 45 ppm	1,73 µm	2,38 µm	1,73	2,48	1,00	1,02	Uniforme
Ejemplo 5*	Ester de fosfato 120 ppm	PHOSPHA-NOL RS-610	hectorita natural 45 ppm	0,80 µm	1,83 µm	1,69	2,98	1,19	1,13	Uniforme
Ejemplo 6*	Polímero de menos de 80% en peso de ácido maleico - más de 50% en peso de estireno 60 ppm	SAM 1440H	hectorita natural 45 ppm	1,88 µm	3,02 µm	1,87	3,00	1,03	1,00	Uniforme

(continuación)

	Componente		Mineral de arcilla laminar	D ₅₀	D ₉₀	Cantidad de capa (g/m ²)				Aspecto de la capa
	Estructura y cantidad usada	Nombre comercial				SPC	GA	AL	Corroída galvánicamente	
Ejemplo 7*	Polímero de menos de 50% en peso de ácido maleico más ácido acrílico - más de 50% en peso de polietileno 60 ppm	MALIALIM AKM0531	hectorita natural 45 ppm	2,76 µm	5,76 µm	1,83	3,02	1,00	1,00	Uniforme
Ejemplo 8*	Polímero de 30% en peso de ácido acrílico - 70% en peso de estireno 60 ppm	JONCRYL 60	hectorita natural 45 ppm	1,82 µm	3,11 µm	1,89	2,99	1,10	1,02	Uniforme
Ejemplo Comparativo 1	SURFFINE %N-6 (base de Ti)					2,10	4,00	0,48	0,32	Parcialmente oxidado
Ejemplo Comparativo 2	Tensioactivo no iónico 60 ppm		hectorita natural 45 ppm	8,72 µm	0,33 µm	Oxidado	4,29	0,35	0,21	Oxidado
Ejemplo Comparativo 3	Sal amónica de homopolímero de poli(ácido acrílico) 120 ppm		hectorita natural 45 ppm	4,83 µm	14,78 µm	Oxidado	4,68	0,29	0,18	Oxidado
Ejemplo Comparativo 4	Sal sódica de homopolímero de poli(ácido acrílico) 120 ppm		hectorita natural 45 ppm	7,85 µm	18,82 µm	Parcialmente oxidado	4,19	0,32	0,22	Parcialmente oxidado

(continuación)

	Componente		Mineral de arcilla laminar	D ₅₀	D ₉₀	Cantidad de capa (g/m ²)				Aspecto de la capa
	Estructura y cantidad usada	Nombre comercial				SPC	GA	AL	Corroída galvánicamente	
Ejemplo Comparativo 5	Polímero de 50% en peso de ácido metacrílico - 50% en peso de ácido estirensulfónico 120 ppm		hectorita natural 45 ppm	6,39 µm	15,55 µm	Oxidado	4,80	0,23	0,18	Hoja de acero de alta resistencia a la tracción Oxidado
* no conforme a la presente invención										

Cuando se utilizó el acondicionador de superficie del Ejemplo 1, se formó una capa de conversión química suficiente en todas las hojas de acero laminado en frío, hojas de acero aluminizado y hojas de acero galvanizado y, además, se formó también una capa de conversión química suficiente sobre la parte de la hoja de acero aluminizado de la zona de contacto entre la hoja de acero aluminizado y la hoja de acero galvanizado.

- 5 El acondicionador de superficie de la presente invención puede ser utilizado convenientemente para diversos materiales metálicos que se utilizan en carrocerías de automóvil, aparatos electrodomésticos y similares.

REIVINDICACIONES

1. Un acondicionador de superficie, que contiene partículas de fosfato de zinc y tiene un pH de 3 a 12,
en donde dichas partículas de fosfato de zinc tienen D_{50} de 3 μm o inferior y
dicho acondicionador de superficie contiene copolímeros que contienen grupo carboxilato obtenidos por
5 copolimerización de una composición de monómero que contiene acrílico ácido en una cantidad inferior a 50% en
peso y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o ácido alilsulfónico en una cantidad total superior a 50% en
peso, y un hectorita.

2. El acondicionador de superficie según la reivindicación 1,
10 en donde la hectorita es una hectorita natural y/o una hectorita sintética.

3. Un método de acondicionamiento de superficie,
que comprende el paso de poner el acondicionador de superficie según la reivindicación 1 ó 2 en contacto con una
superficie metálica.

Fig.1

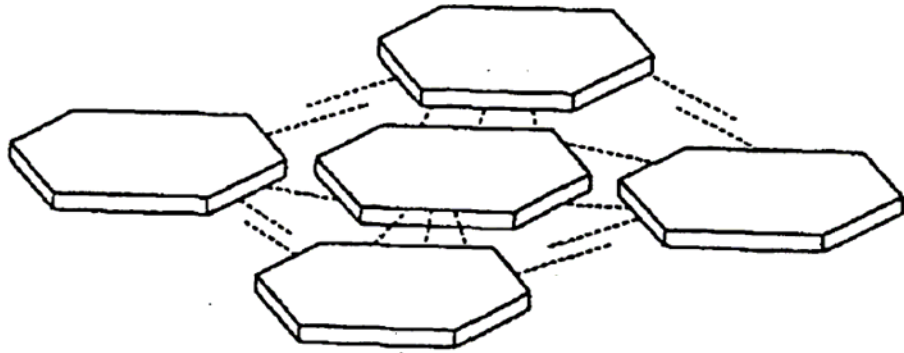


Fig.2

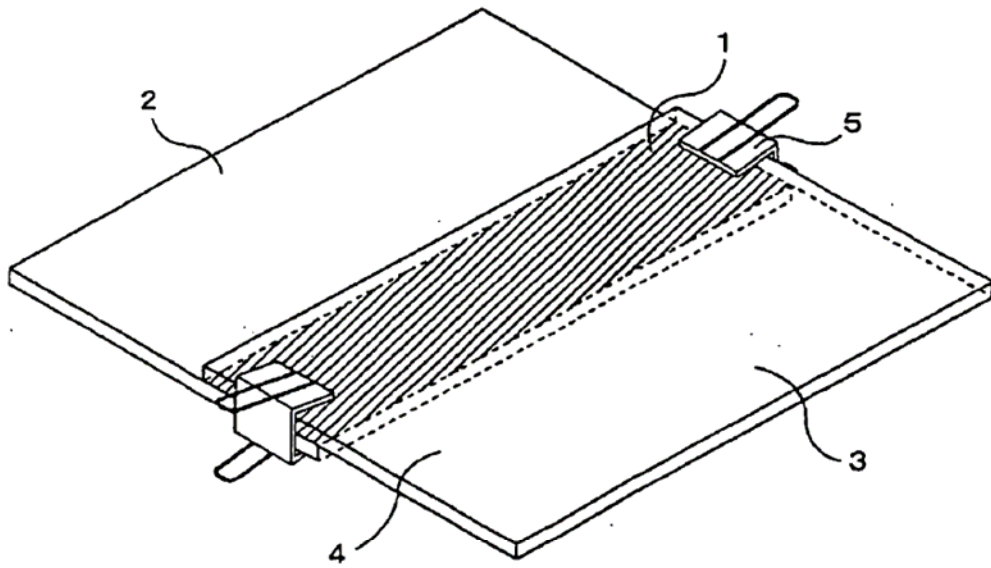


Fig.3

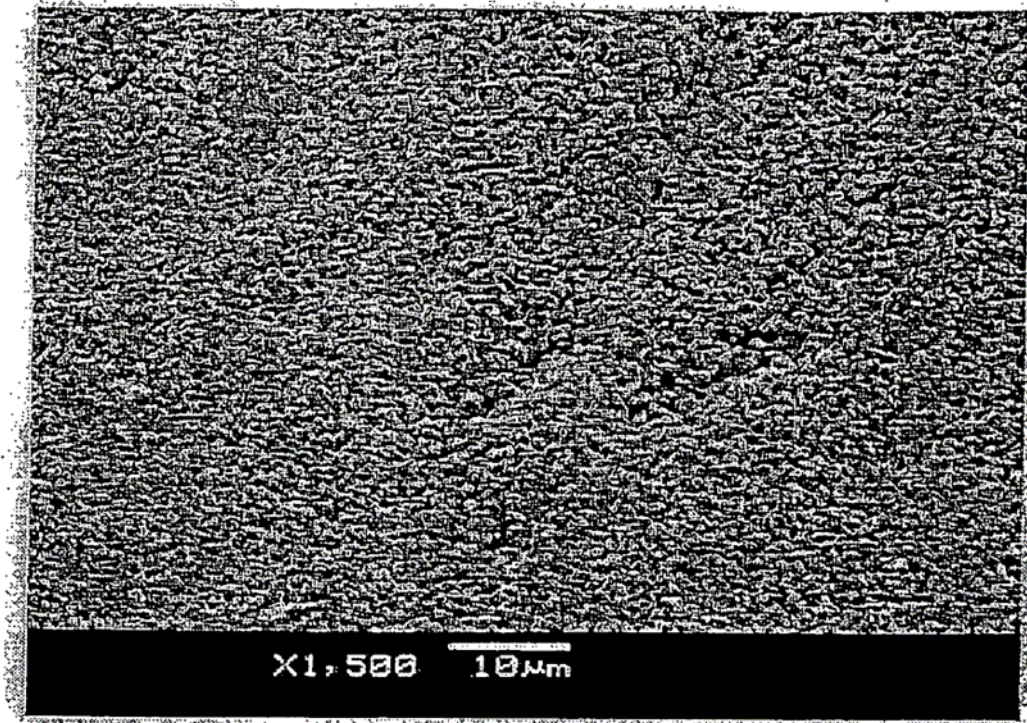


Fig.4

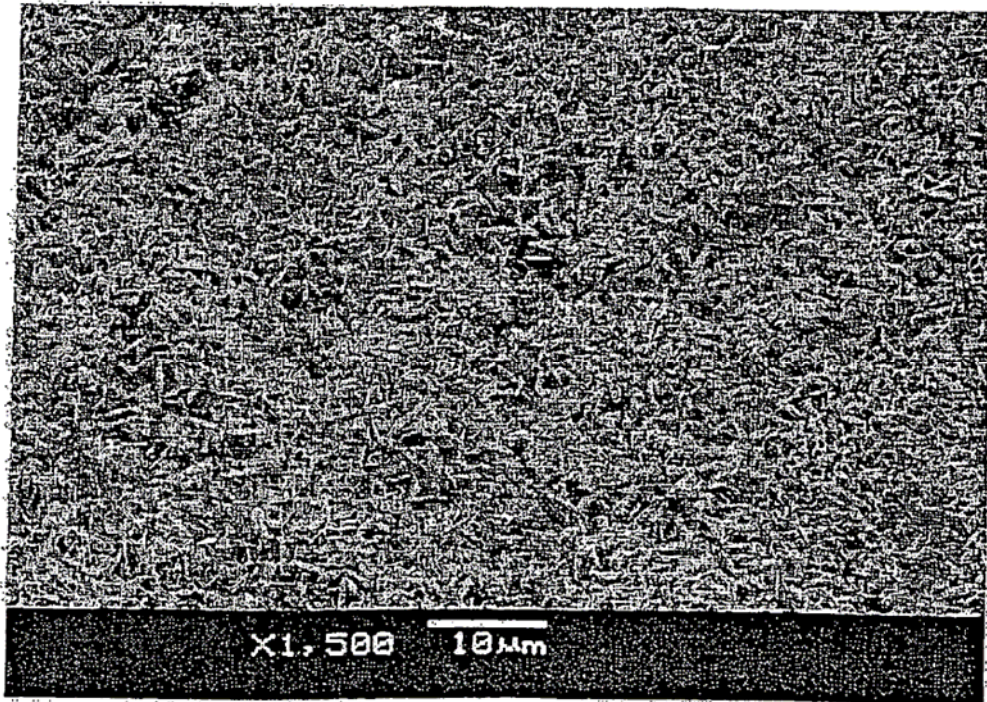


Fig. 5

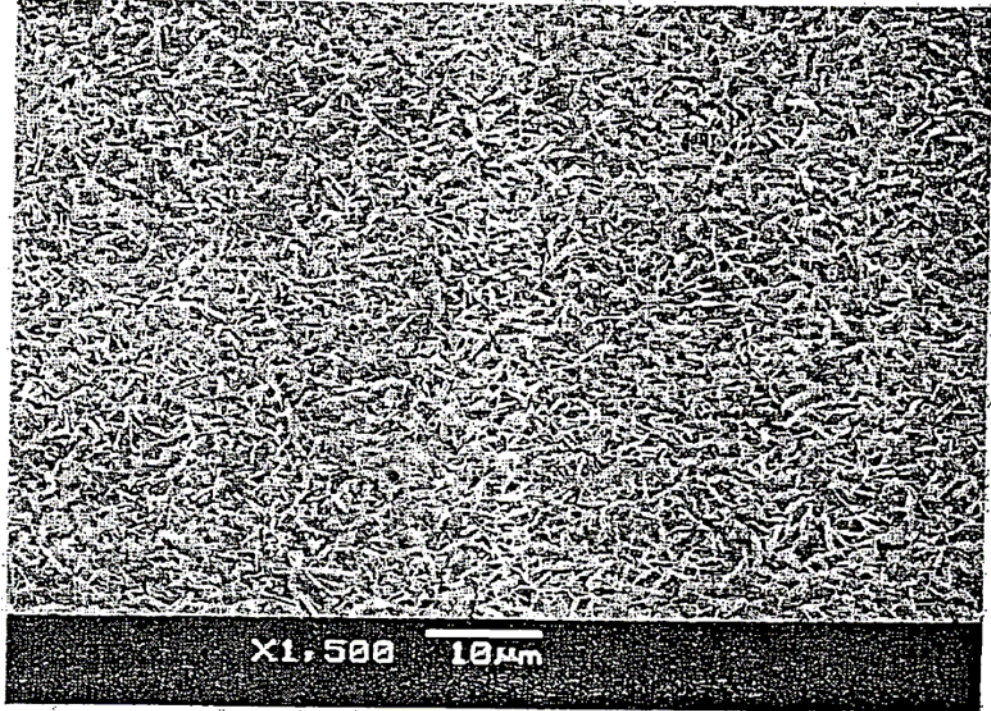


Fig. 6

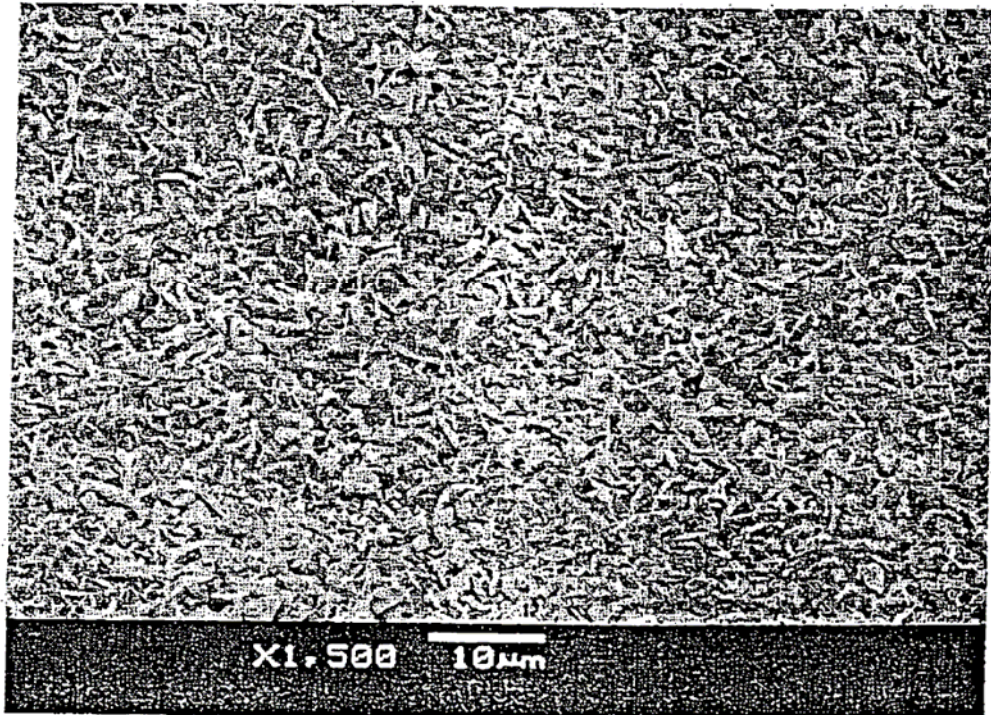


Fig.7

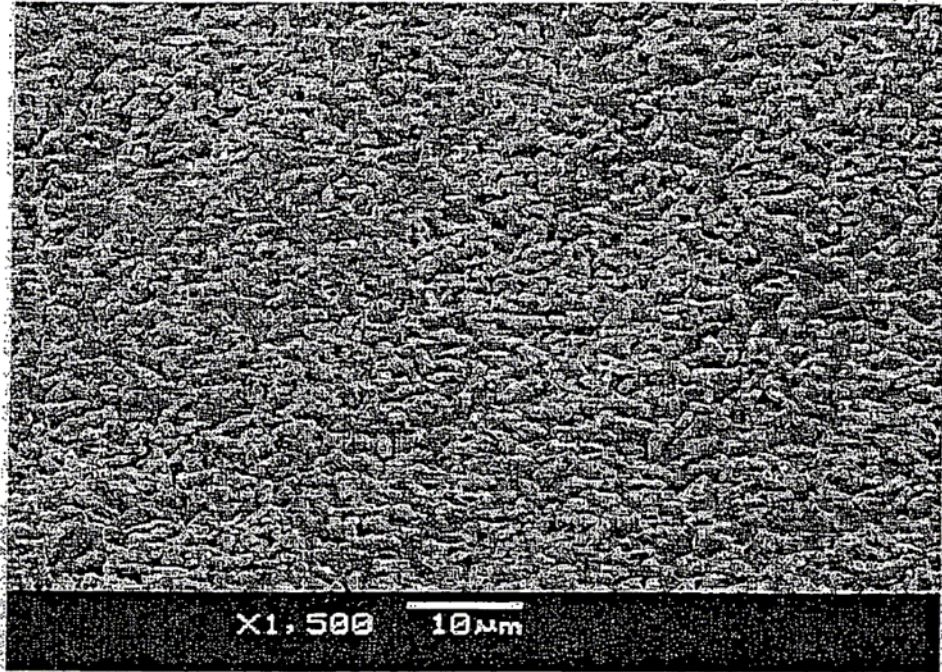


Fig.8

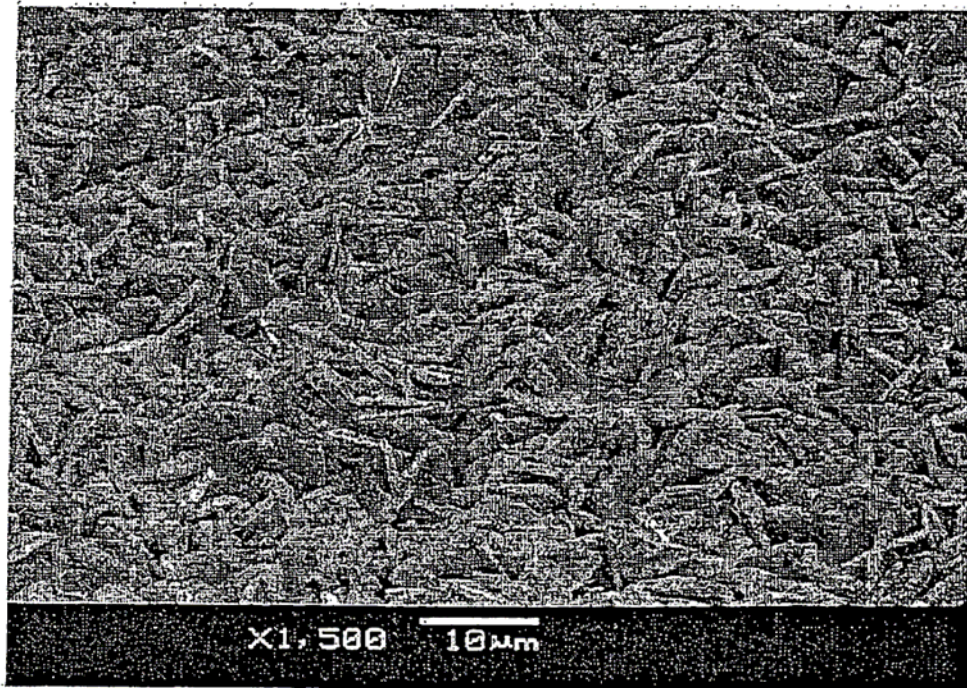


Fig.9

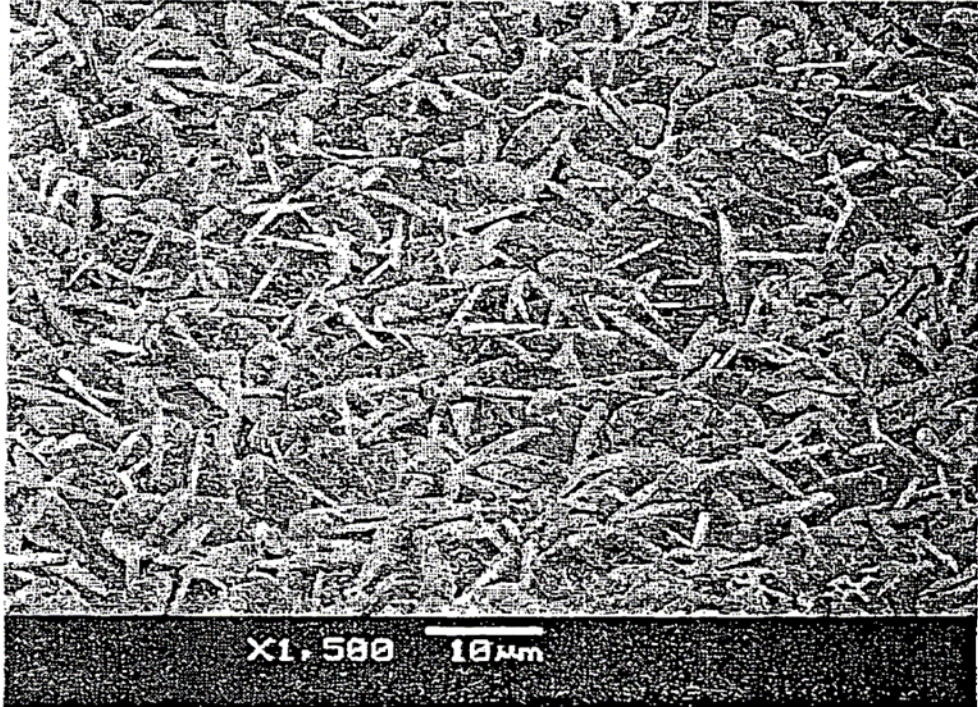


Fig.10

