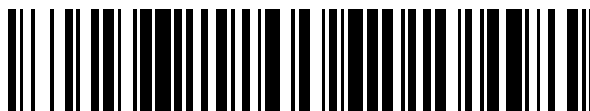


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 569**

51 Int. Cl.:

B32B 15/04 (2006.01)
C04B 9/02 (2006.01)
C23C 22/07 (2006.01)
C23C 22/82 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 22/78 (2006.01)
C04B 28/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.1999 E 07107256 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 1815974**

54 Título: **Acondicionamiento de superficies metálicas antes de su fosfatación**

30 Prioridad:

21.07.1998 JP 20463598
12.05.1999 JP 13197499

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

19.09.2014

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:

NAKAYAMA, TAKAOMI;
NAGASHIMA, YASUHIKO;
SHIMODA, KENSUKE y
BANNAI, HIROKASTU

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 496 569 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Acondicionamiento de superficies metálicas antes de su fosfatación

5 CAMPO Y ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere generalmente a la técnica de los tratamientos de revestimiento por conversión de fosfato que se ejecutan sobre las superficies de metales tales como hierro, acero, chapa de acero galvanizado, aluminio, y aleaciones de magnesio. Más específicamente, la invención se refiere a una composición y a un procedimiento para
10 acondicionar superficies metálicas antes de estos tratamientos de conversión con el fin de acelerar las reacciones de conversión, acortar el tiempo de tratamiento y micro-dimensionar los cristales de revestimiento de fosfato.

La formación de cristales de revestimiento de fosfato densos y microfinos se considera deseable, tanto en el ámbito de los tratamientos de fosfato en automoción como en el ámbito de los tratamientos de fosfato asociados con el trabajo de
15 plásticos. La formación de un revestimiento de este tipo se considera deseable, en el primero de los casos, con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión post-pintura y, en el último caso, con el fin de reducir la fricción durante el prensado y prolongar la vida de la herramienta de prensa. Con el fin de obtener cristales de revestimiento de fosfato densos y microfinos, se ejecuta un proceso de acondicionamiento de superficies antes del tratamiento de revestimiento por conversión de fosfato, con el objetivo de activar la superficie metálica y producir núcleos para la deposición de los
20 cristales de revestimiento de fosfato. La siguiente secuencia de tratamiento es un ejemplo generalizado de los procesos de revestimiento por conversión de fosfato que se utilizan para producir cristales de revestimiento de fosfato densos y microfinos:

- (1) desengrasado;
- (2) enjuague con agua del grifo (en múltiples etapas);
- 25 (3) acondicionamiento de superficies;
- (4) tratamiento de revestimiento por conversión de fosfato;
- (5) enjuague con agua del grifo (en múltiples etapas);
- (6) aclarado con agua purificada.

La etapa de acondicionamiento de la superficie se utiliza para inducir la formación de cristales de revestimiento de fosfato densos y microfinos. Las composiciones utilizadas para este fin son conocidas, por ejemplo, a partir de las Patentes de Estados Unidos números 2.874.081, 2.322.349 y 2.310.239, en las que titanio, iones pirofosfato, iones ortofosfato e iones sodio se describen como los principales componentes constituyentes en el agente acondicionador de superficies. Estas composiciones de acondicionamiento de la superficie, conocidas como sales de Jernstedt,
35 contienen iones titanio y titanio coloidal en disolución acuosa.

El coloide de titanio es adsorbido sobre la superficie del metal cuando el metal desengrasado, enjuagado con agua, se sumerge en o se pulveriza con una disolución acuosa de la composición de acondicionamiento de la superficie. El coloide de titanio adsorbido forma núcleos para la deposición de los cristales de revestimiento de fosfato en el
40 tratamiento de revestimiento por conversión de fosfato resultante y, con ello, apoya e induce una aceleración de las reacciones de conversión y un micro-dimensionamiento y la densificación de los cristales de revestimiento de fosfato. Las composiciones de acondicionamiento de superficies actualmente en uso comercial emplean todas sales de Jernstedt, pero se ha asociado una serie de problemas con el uso en procesos de acondicionamiento de superficies de los coloides de titanio obtenidos a partir de sales de Jernstedt.

Un primer problema es el deterioro en el tiempo en la composición líquida de acondicionamiento de superficies. Disoluciones acuosas que acaban de ser preparados a partir de las composiciones de acondicionamiento de superficies de la técnica anterior son, de hecho, muy eficaces en términos de un dimensionamiento microfino y la densificación de los cristales de revestimiento de fosfato. Sin embargo, en el espacio de varios días después de la preparación de la
50 disolución acuosa, estos baños sufren una pérdida de actividad debido a la agregación del coloide de titanio - independientemente de si la composición líquida de acondicionamiento de la superficie se ha utilizado durante este período de tiempo o no lo ha sido. Esta pérdida de actividad se traduce en un engrosamiento de los cristales de revestimiento de fosfato.

Con el fin de hacer frente a este problema, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública (Kokai o no examinada) Sho 63-76883 (76.883/1988) ha descrito un método para el mantenimiento y la gestión de la actividad de acondicionamiento de superficies. En este método, se mide el tamaño medio de partícula del coloide de titanio en la
55 composición líquida de acondicionamiento de superficies y la composición líquida de acondicionamiento de superficies se descarga continuamente con el fin de mantener el tamaño medio de partícula por debajo de un valor constante específico. Además, la composición de acondicionamiento de superficies se suministra en una cantidad suficiente para compensar la cantidad descargada. Si bien este método hace posible una gestión cuantitativa del factor primario relacionado con la actividad de la composición líquida de acondicionamiento de superficies, también se requiere la descarga de composición líquida de acondicionamiento de superficies con el fin de mantener la actividad. Además de
60

ello, este método requiere la descarga de grandes cantidades de composición líquida de acondicionamiento de superficies con el fin de mantener la misma actividad de la composición líquida a la del período inicial después de la preparación de la disolución acuosa. Esto crea problemas con respecto a la capacidad de tratamiento de aguas residuales de plantas que emplean este método y, como resultado, la actividad se mantiene realmente a través de una combinación de la descarga continua de la composición líquida de acondicionamiento de superficies y la renovación total.

Un segundo problema es que la actividad y la vida de la composición líquida de acondicionamiento de superficies dependen fuertemente de la calidad del agua utilizada para la acumulación de la composición líquida de acondicionamiento de superficies. Típicamente, se utiliza agua industrial para constituir baños de acondicionamiento de superficies. Sin embargo, como es bien conocido, la mayoría del agua industrial contiene componentes catiónicos, p. ej. calcio y magnesio, que hacen "dura" al agua, y el contenido de este componente varía en función de la fuente del agua industrial. Es sabido que el coloide de titanio, que es el componente principal de los baños de acondicionamiento de superficies de la técnica anterior, porta una carga aniónica en disolución acuosa y se mantiene en un estado dispersado, no sedimentable, por las fuerzas de repulsión eléctricas correspondientes. Cuando el componente catiónico en agua industrial está presente en una gran cantidad, el coloide de titanio es neutralizado eléctricamente por el componente catiónico, de modo que las fuerzas eléctricas de repulsión ya no son eficaces y la actividad del coloide de titanio se anula de esta manera debido a la ocurrencia de agregación y sedimentación.

Se ha propuesto la adición de fosfatos condensados tales como pirofosfatos a los baños de acondicionamiento de superficies con el fin de secuestrar el componente catiónico y mantener con ello la estabilidad del coloide de titanio. Sin embargo, cuando se añaden en grandes cantidades a una composición líquida de acondicionamiento de superficies, el fosfato condensado reacciona con la superficie de la chapa de acero para formar un revestimiento, lo cual resulta en la producción de defectos de conversión en el subsiguiente tratamiento de revestimiento por conversión de fosfato. Finalmente, en localidades que sufren concentraciones muy altas de magnesio y calcio, la composición líquida de acondicionamiento de superficies debe ser constituida y suministrada con agua utilizando agua pura, lo cual es muy antieconómico.

Un tercer problema se relaciona con las condiciones de temperatura y pH que se deben utilizar durante el proceso de acondicionamiento de superficies. Específicamente, la actividad de acondicionamiento de superficies no se puede generar a una temperatura superior a 35°C y a un pH fuera del intervalo de 8,0 a 9,5 debido a la agregación del coloide de titanio. Esto ha hecho necesario el uso de intervalos de temperaturas y de pH muy específicos cuando se utilizan las composiciones de acondicionamiento de superficies de la técnica anterior. Esto también ha hecho que sea imposible conseguir una limpieza y activación de las superficies de metal sobre una base a largo plazo utilizando una sola composición líquida formulada por la adición de la composición de acondicionamiento de superficies a un desengrasante.

Un cuarto problema es el límite inferior en el dimensionamiento microfino de los cristales de revestimiento de fosfato que se puede obtener a través de la actividad de la composición líquida de acondicionamiento de superficies. La actividad de acondicionamiento de superficies se obtiene mediante la adsorción del coloide de titanio a la superficie metálica para formar núcleos para la deposición de los cristales de revestimiento de fosfato. Por lo tanto, se obtendrán cristales de revestimiento de fosfato más finos y más densos a medida que se adsorba un mayor número de partículas de titanio coloidal a la superficie metálica durante el proceso de acondicionamiento de superficies.

De esto se podría sacar la conclusión de que el número de partículas coloidales de titanio en la composición líquida de acondicionamiento de superficies simplemente se debe aumentar, es decir, que debería elevarse la concentración del coloide de titanio. Sin embargo, cuando aumenta esta concentración, también aumenta la frecuencia de las colisiones entre las partículas de titanio coloidal en la composición líquida de acondicionamiento de superficies, y estas colisiones causan agregación y precipitación del coloide de titanio. En la actualidad el límite superior de la concentración de coloide de titanio utilizable es de ≤ 100 partes por millón en peso, habitualmente en lo sucesivo abreviadas como "ppm", y ha sido imposible en la técnica anterior obtener un dimensionamiento microfino adicional de cristales de revestimiento de fosfato simplemente aumentando la concentración de coloide de titanio más allá de este nivel.

Estos problemas han dado lugar a la aparición de métodos que utilizan agentes de acondicionamiento de superficies distintos a las sales de Jernstedt. Por ejemplo, las solicitudes de patente japonesa abiertas a inspección (Kokai o no examinadas) números Sho 56-156778 (156.778/1981) y Sho 57-23066 (23.066/1982) describen métodos de acondicionamiento de superficies en los que la superficie de la banda de acero es pulverizada a presión con una suspensión que contiene la sal de fosfato insoluble de un metal divalente o trivalente. Sin embargo, ya que estos métodos manifiestan sus efectos sólo cuando la suspensión es pulverizada a presión contra la pieza de trabajo, a menudo no pueden utilizarse para el acondicionamiento de superficies en plantas de tratamiento de revestimiento por conversión de fosfato existentes en las cuales este acondicionamiento de la superficie se lleva a cabo mediante inmersión o pulverización ordinaria.

La solicitud de patente japonesa publicada (Examinada o Kokoku) Número Sho 401095 (1.095/1965) ha descrito un método de acondicionamiento de superficies en el que la chapa de acero galvanizado se sumerge en una suspensión muy concentrada de la sal fosfato insoluble de un metal divalente o trivalente. Los ejemplos de trabajo previstos para este método se limitan al zinc chapado en chapa de acero y tienen que utilizar concentraciones muy altas de sal fosfato insoluble de al menos 30 gramos por litro, habitualmente abreviado aquí en adelante como "g/l", como mínimo con el fin de obtener una actividad de acondicionamiento de la superficie.

El documento EP-A-0 117 599 describe una composición de acondicionamiento que contiene fosfatos insolubles, montmorillonita y polímeros solubles en agua.

En suma, entonces, a pesar de los diversos problemas asociados con las sales de Jernstedt y las diversas tácticas que se han propuesto para hacer frente a estos problemas, hasta ahora todavía tiene que aparecer una tecnología capaz de reemplazar el uso de sales de Jernstedt en las operaciones de fosfatado en la práctica.

La presente invención pretende resolver al menos uno de los problemas descritos antes en esta memoria para la técnica anterior y tiene como objeto la introducción de una nueva composición líquida de acondicionamiento de superficies altamente estable en el tiempo y un procedimiento que puede utilizarse para lograr al menos uno de una aceleración de las reacciones de conversión, un acortamiento del tiempo de tratamiento en los tratamientos de revestimiento por conversión de fosfato y la inducción de cristales de revestimiento de fosfato de tamaño microfino.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Los autores de la invención descubrieron que polvo de fosfato de metal divalente o trivalente sólido, de un tamaño y concentración particulares, (i) se adsorberá a la superficie de una pieza de trabajo metálica en una disolución acuosa que contiene un componente acelerante particular para formar núcleos para la deposición subsiguiente de cristales de revestimiento de fosfato y (ii) proporcionará mejoras adicionales en la velocidad de reacción del tratamiento por conversión de fosfato. Por consiguiente, la composición principal de la invención es una composición líquida acuosa, adecuada para el acondicionamiento de superficies metálicas antes del tratamiento de revestimiento por conversión de fosfato de las mismas, comprendiendo dicha composición líquida, además de agua:

(A) un componente en polvo sólido no disuelto, pero dispersado establemente, que comprende fosfatos que contienen al menos un metal divalente o trivalente, en donde la concentración de componente (A) que tiene un tamaño de partícula de no más de 5 μm está en el intervalo de 0,001 a 30 g/l; y

(B) un componente acelerante seleccionado de homopolímeros o copolímeros de acetato de vinilo y derivados de poli(alcohol vinílico) solubles en agua de los mismos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN Y SUS REALIZACIONES PREFERIDAS

El componente acelerante total tiene preferiblemente una concentración de 1 a 2.000 ppm (0,001 a 2,0 ppt) en dicha composición líquida de acondicionamiento de superficies.

El polvo de fosfato mencionado anteriormente incluye partículas con tamaños no mayores que 5 micrómetros, usualmente en lo sucesivo abreviado como " μm ", en una concentración de 0,001 a 30 g/l, más preferiblemente al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0,01, 0,10, 0,30, 0,50, 0,70, 0,90 ó 0,99 g/l.

Además de ello, y de forma independiente, el metal divalente y/o trivalente presente en el mismo es preferiblemente al menos una selección de Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Ca y Al.

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

Un procedimiento de acuerdo con la presente invención para el acondicionamiento de superficies metálicas antes del tratamiento de revestimiento por conversión de fosfato de las mismas característicamente comprende efectuar el contacto entre la superficie metálica y una composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la invención tal como se describe anteriormente.

La composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención tiene una estabilidad a pH alto y estabilidad a alta temperatura mucho mejores que el titanio coloidal de la técnica anterior y, como consecuencia, a través de la adición a esta composición líquida de potenciador alcalino más tensioactivo no iónico o aniónico o mezcla de los mismos, también se pueden usar en un procedimiento para ejecutar simultáneamente un desengrasado y un acondicionamiento de la superficie, en que la superficie de metal es a la vez limpiada y activada.

Se proporciona a continuación un ejemplo de las operaciones separadas de un tratamiento de revestimiento por conversión de fosfato, en que la composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención se utiliza para el desengrasado y acondicionamiento de la superficie en una única operación de procedimiento:

- (1) desengrasado y acondicionamiento de superficies en una sola operación de procedimiento;
- (2) tratamiento de revestimiento por conversión de fosfato;
- (3) enjuague con agua del grifo (en múltiples etapas); y
- (4) aclarado con agua pura.

El uso de la composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención para efectuar el desengrasado y acondicionamiento de la superficie en una única operación de procedimiento hace posible la omisión de la etapa de aclarado con agua entre el desengrasado y acondicionamiento de la superficie - una característica no disponible hasta ahora en la técnica anterior. Además de ello, dado que la composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención se puede utilizar en un amplio intervalo de pH y puede tolerar la adición de diversas sales de metales alcalinos, el desengrasado y acondicionamiento de la superficie en una única operación del procedimiento, que se identifica como la operación (1) del procedimiento anterior, puede estar precedida por una limpieza preliminar o un desengrasado preliminar dependiendo del estado de contaminación de la superficie particular de la pieza de trabajo metálica.

Los componentes esenciales en la presente invención son el componente acelerante y el polvo de fosfato de metal seleccionado de fosfatos que contienen al menos un metal divalente y/o trivalente (en lo sucesivo abreviado en general simplemente como el "polvo de fosfato"). Este polvo de fosfato, al ser un componente que es el mismo o similar al de los baños de conversión de fosfato y revestimientos por conversión de fosfato, no afectará negativamente a la composición líquida de conversión de fosfato, incluso cuando se lleva sobre su interior.

Otra ventaja de este polvo de fosfato es que tampoco afecta negativamente al comportamiento del revestimiento por conversión de fosfato, incluso cuando se toma en el revestimiento por conversión de fosfato a través de la formación de los núcleos en el revestimiento por conversión de fosfato.

Lo siguiente se puede proporcionar como ejemplos del polvo de fosfato utilizado por la presente invención: $Zn_3(PO_4)_2$, $Zn_2Fe(PO_4)_2$, $Zn_2Ni(PO_4)_2$, $Ni_3(PO_4)_2$, $Zn_2Mn(PO_4)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$, $Mn_2Fe(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Zn_2Ca(PO_4)_2$, $FePO_4$, $AlPO_4$, $CoPO_4$, $Co_3(PO_4)_2$, y los hidratos suficientemente insolubles en agua de todas estas sales fosfato.

Las partículas del polvo de fosfato utilizado en la presente invención son preferiblemente no mayores que, con preferencia creciente en el orden dado, 4,0, 3,5, 3,0, 2,5, 2,0 ó 1,7 μm con el fin de inducir también una dispersión estable del material insoluble en la disolución acuosa. Al mismo tiempo, sin embargo, la presencia en la composición líquida de acondicionamiento de superficies de la presente invención de polvo de fosfato adicional con tamaños de partículas mayores que 5 μm no tiene influencia adversa alguna sobre los efectos ventajosos de la presente invención, la cual aparecerá cuando la concentración de micropartículas de $\leq 5 \mu m$ en la composición líquida de acondicionamiento de superficies alcanza una determinada concentración.

El tamaño deseado de partícula, y posiblemente otras características deseables del polvo de fosfato sólido utilizado en una composición de acuerdo con la invención, se obtienen fácilmente y por lo tanto preferiblemente por molienda, lo más preferiblemente molienda por bolas, de una suspensión del fosfato sólido en agua, en el que un componente acelerante tal como se definió anteriormente se disuelve hasta que se alcanza el tamaño de partícula deseado. Si se utiliza un molino de bolas, las bolas son preferiblemente de un material cerámico muy duro, lo más preferiblemente zirconia, e independientemente, de manera preferida, tienen un diámetro que no es mayor que, con preferencia creciente en el orden dado, 5, 3, 2,0, 1,5, 1,0, 0,80, 0,70, 0,60 ó 0,50 milímetros.

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

Los autores de la presente invención descubrieron que la actividad de acondicionamiento de superficies aparece en presencia de cualquiera de los componentes acelerantes de la presente invención tal como se describe en esta

memoria, incluso cuando el tratamiento se lleva a cabo por inmersión a bajas concentraciones del polvo de fosfato y sin la aplicación de cualquier fuerza física a la superficie de metal que sea mayor que la fuerza suministrada por las operaciones de procedimiento convencionales tales como inmersión, agitación, pulverización, bombeo o similares, que se utilizan convencionalmente con activadores coloidales de titanio de la técnica anterior. La presente invención opera simplemente a través del contacto entre la pieza de trabajo y la composición líquida de acondicionamiento de superficies y, por lo tanto, opera sobre el mecanismo de reacción que es totalmente diferente del de la técnica anterior que requiere una gran fuerza física para acelerar partículas de sal fosfato sólida en la superficie que está siendo acondicionada.

La concentración del componente acelerante en la composición es preferiblemente de 1 a 2.000 ppm (0,001 a 2,0 ppt). A concentraciones por debajo de 1 ppm (0,001 ppt) una actividad de acondicionamiento de superficies satisfactoria no puede habitualmente ser producida por el simple contacto entre la pieza de trabajo metálica y la composición líquida de acondicionamiento de superficies. No sólo no se pueden esperar efectos adicionales a concentraciones superiores a 2.000 ppm (2,0 ppt), sino que tales concentraciones pueden resultar en una adsorción excesiva por parte del componente acelerante en la superficie de la pieza de trabajo metálica y, por lo tanto, pueden obstaculizar la actividad de conversión de fosfato.

Componentes acelerantes adecuados tal como se describen más arriba se ejemplifican por poli(alcoholes vinílicos) proporcionados por la hidrólisis de polímeros de acetato de vinilo, poli(alcoholes vinílicos) ciano-etilados proporcionados por la cianoetilación de tales poli(alcoholes vinílicos) con actilonitrilo, poli(alcoholes vinílicos) formalados proporcionados por la acetilación de tales poli(alcoholes vinílicos) con formaldehído, poli(alcoholes vinílicos) uretanizados proporcionados por la uretanación de tales poli(alcoholes vinílicos) con urea, y compuestos poliméricos solubles en agua proporcionados por la introducción del grupo carboxilo, grupo sulfónico o grupo amida en poli(alcohol vinílico). Monómeros copolimerizados con acetato de vinilo pueden ser ejemplificados por ácido acrílico, ácido crotonico y anhídrido maleico. Los efectos beneficiosos asociados con la presente invención serán completamente manifestados siempre que los polímeros de acetato de vinilo o derivados de los mismos y/o los copolímeros de acetato de vinilo y monómeros copolimerizables con ellos sean lo suficientemente solubles en agua. Como resultado, estos efectos son independientes del grado de polimerización y del grado de introducción de grupo funcional de los polímeros objeto. La invención puede utilizar una simple selección de los polímeros y copolímeros anteriormente descrito, o puede utilizar cualquier combinación de los mismos.

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

Las sales de metales alcalinos y de amonio utilizadas por la presente invención, en general, serán equivalentes a los potenciadores alcalinos utilizados en productos de limpieza comerciales. Como consecuencia, las actividades asociadas a los constructores alcalinos en los productos de limpieza comerciales, es decir, la capacidad de ablandar el agua dura y la actividad de limpieza con respecto al petróleo, proporcionarán actividad como agente de limpieza, así como mejoras adicionales en la estabilidad de la composición líquida de la composición líquida de acondicionamiento de superficies utilizada por la presente invención.

La concentración de la sal de metal alcalino o de amonio es deseablemente de 0,5 a 20 g/l. La actividad de ablandamiento del agua dura y la actividad de limpieza no suelen ser satisfactorias a concentraciones inferiores a 0,5 g/l, mientras que concentraciones superiores a 20 g/l son simplemente antieconómicas, ya que no se obtienen beneficios adicionales a tales concentraciones.

A diferencia de las tecnologías de la técnica anterior, la composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención tiene la capacidad de retener sus efectos y actividades en casi cualquier entorno de uso. Por lo tanto, la presente invención proporciona al menos una, y en los casos favorables, la totalidad de las siguientes ventajas frente a las tecnologías de la técnica anterior:

- (1) una mayor estabilidad en el tiempo;
- (2) un menor deterioro de la actividad de acondicionamiento cuando los componentes de dureza tales como Ca y Mg aumentan en la concentración en la composición líquida;
- (3) capacidad para ser utilizada a temperaturas más altas;
- (4) capacidad para ser mezclada con diversas sales de metales alcalinos sin reducción sustancial de su actividad de acondicionamiento; y
- (5) una mayor estabilidad en un intervalo de pH más amplio.

Por consiguiente, la composición líquida de acuerdo con la presente invención se puede utilizar para llevar a cabo el

desengrasado y el acondicionamiento de superficies en una sola operación de procedimiento, aunque las tecnologías de la técnica anterior han sido incapaces de mantener continuamente cualidades estables en este tipo de uso. Además de las sales de metales alcalinos o de amonio descritas anteriormente, la composición líquida de acuerdo con la presente invención también puede tolerar la adición de otros potenciadores inorgánicos alcalinos, potenciadores orgánicos y agentes tensioactivos conocidos con el fin de mejorar el comportamiento de limpieza en tal desengrasado + acondicionamiento de superficies en una sola operación de procedimiento. Además de ello, independientemente de la ejecución de desengrasado y acondicionamiento de superficies en una sola operación de procedimiento, se puede añadir un conocido agente secuestrante y/o fosfato condensado con el fin de mitigar cualquier influencia adversa de componente catiónico transportado en la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

Un procedimiento de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención puede llevarse a cabo simplemente efectuando el contacto entre la superficie metálica y una composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la invención como se describe anteriormente; factores tales como el tiempo de contacto y la temperatura de la composición líquida de acondicionamiento de superficies no suelen ser críticos. Además, el procedimiento de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención puede aplicarse a cualquier metal sobre el cual se ejecute un tratamiento con fosfato, p. ej., hierro y acero, zinc chapado en chapa de acero, aluminio, aleaciones de aluminio, y aleaciones de magnesio.

El tratamiento de conversión de fosfato ejecutado después del tratamiento de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención puede emplear cualquier metodología, p. ej. inmersión, pulverización, electrolisis y similares. El revestimiento de fosfato depositado en particular no es crítica, siempre y cuando se trate de un revestimiento por conversión de fosfato, p. ej., un fosfato de zinc, fosfato de manganeso, o revestimiento por conversión de fosfato de calcio/zinc.

A continuación se describirá en mayor detalle el uso de una composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención por medio de ejemplos de trabajo y comparativos.

El tratamiento de fosfatación utilizado en los ejemplos es un tratamiento de fosfatación de zinc para aplicaciones de una capa de fondo, pero este tratamiento se proporciona simplemente como un ejemplo de los tratamientos de fosfatación y de modo alguno limita las aplicaciones de la composición líquida de acondicionamiento de superficies de la presente invención.

SUSTRATOS

Las designaciones y las propiedades de las chapas de muestra utilizadas como la superficie de sustrato tratadas en los ejemplos de trabajo y comparativos fueron los siguientes ("JIS" significa "Norma Industrial Japonesa " y "g/m²" significa "gramos por metro cuadrado"):

- SPC (chapa de acero laminada en frío de acuerdo con JIS G-3141);
- EG (chapa de acero electrogalvanizado en ambas superficies, con zinc añadido en peso de 20 g/m²);
- GA (chapa de acero, galvanizado por inmersión en caliente y recocida en ambas superficies, con zinc añadido en peso = 45 g/m²);
- Zn-Ni (chapa de acero, aleación de Zn/Ni electrochapada en ambas superficies, peso de chapado = 20 g/m²);
- Al (chapa de aluminio de acuerdo con JIS 5052); y
- MP (chapa de aleación de magnesio de acuerdo con JIS H4201).

SECUENCIA DE OPERACIONES DEL PROCEDIMIENTO

Cada una de las chapas de muestra fue tratada mediante la siguiente secuencia, a menos que se indique lo contrario de forma explícita: desengrasado alcalino → aclarado con agua → tratamiento de acondicionamiento de superficies → formación de revestimiento de fosfato de zinc → aclarado con agua → aclarado con agua desionizada.

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

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

Con el fin de formar el revestimiento de fosfato de zinc, tanto en los ejemplos de trabajo como comparativos, concentrado PALBOND® L3020 (un producto comercial de Nihon Parkerizing Co., Ltd.) se diluyó con agua del grifo a

4,8% y las concentraciones de los componentes, la acidez total, la acidez libre y la concentración de acelerante se ajustaron a las concentraciones actualmente en uso general para tratamientos de fosfato de zinc de automoción. La composición líquida resultante se puso en contacto con los sustratos sumergiéndolos en la composición líquida de acondicionamiento de superficies durante 120 segundos a 42 °C.

5 Tanto el aclarado con agua del grifo y como el aclarado con agua pura utilizaron una pulverización durante 30 segundos a temperatura ambiente.

10 ENSAYOS PARA EVALUAR LOS REVESTIMIENTOS DE FOSFATO DE ZINC

El aspecto del revestimiento ("CA" – siglas en inglés), el peso de revestimiento ("CW" –siglas en inglés), el tamaño del cristal de revestimiento ("CS" – siglas en inglés) y (sólo en los sustratos SPC) la "relación P" se midieron por los métodos descritos inmediatamente a continuación, en los revestimientos de fosfato de zinc formados después del tratamiento de acondicionamiento de superficies.

15 Aspecto del revestimiento (CA): la presencia/ausencia de huecos de revestimiento y la no uniformidad se evaluaron visualmente y se puntuó en la siguiente escala:

- ++: uniforme, aspecto de buena calidad;
- +: no uniforme en algunas regiones, pero sin huecos aparentes visualmente;
- Δ: presencia de algunos huecos secundarios, junto con la no uniformidad;
- X: fracción de área sustancial de los huecos; y
- XX: ningún revestimiento de conversión presente.

20 Peso del revestimiento (CW): el peso de la chapa de muestra se midió después de la formación del revestimiento de fosfato de zinc para dar el valor W1 (en gramos, habitualmente abreviado en lo que sigue como "g"). El revestimiento de fosfato de zinc fue luego desprendido (composición y condiciones del líquido desprendedor dadas a continuación) y el peso se midió de nuevo para dar W2 (también en g). El peso del revestimiento se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{peso del revestimiento (g/m}^2\text{)} = (W1 - W2)/(\text{superficie específica})$$

25 Para las chapas de acero laminadas en frío el líquido desprendedor era disolución en agua de ácido crómico al 5% (es decir, CrO₃), y las condiciones de desprendimiento eran 75 °C, 15 minutos, por inmersión. Para la chapa de acero galvanizado la composición del líquido desprendedor era una disolución que contenía 2% en peso de dicromato de amonio, 49% en peso de disolución de amoniaco en agua al 28% en peso, y 49% en peso de agua pura, y las condiciones de desprendimiento eran temperatura ambiente (es decir, 18 a 23 °C), 15 minutos, por inmersión.

30 Para la aleación de magnesio y aluminio: la cantidad de fósforo elemental en el revestimiento de fosfato de zinc se cuantificó utilizando un analizador fluorescente de rayos X y el peso añadido del revestimiento se calculó a partir del contenido en P, asumiendo que el revestimiento era hopeita.

35 Tamaño de los cristales de revestimiento (CS): el tamaño del cristal se determinó mediante la inspección de una imagen del revestimiento de fosfato de zinc, obtenida utilizando un microscopio electrónico de barrido ("SEM") a 1.500 aumentos.

40 "Relación P": este valor se determinó midiendo la intensidad por rayos X de los cristales de fosfilita ("p") y la intensidad de rayos X de los cristales de hopeita ("h") en el revestimiento de fosfato de zinc, utilizando un instrumento de difracción de rayos x. La "relación P" se calculó a partir de la siguiente ecuación, utilizando los valores de intensidad de rayos x obtenidos de este modo: "relación P" = p / (p + h).

45 EJEMPLOS

La Tabla 1 informa de las composiciones de baños de acondicionamiento de superficies utilizados en los ejemplos de acuerdo con la presente invención cuando el componente acelerante es un polímero soluble en agua.

Tabla 1

| Tipo de Componente y Detalles | | Ejemplo 16 | Ejemplo 17 | Ejemplo 18 | Ejemplo 19 | Ejemplo 20 |
|--|-------------------------|---|-------------------|--------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| Sal Fosfato | Compuesto químico | PHOS | PHOS | ZPTH | SCHO | SCHO |
| | Concentración, g/L | 5,0 | 1,0 | 1,0 | 5,0 | 30 |
| | Tamaño de partícula, µm | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,6 | 0,3 |
| Acetato de Vinilo/Derivado de Polímero | | 0,0010 ppt de PVAc | 0,50 ppt de CMPVA | 2,0 ppt de SAMPVA | Véase Nota 1 | Véase Nota 2 |
| Sal Alcalina | Compuesto químico | Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O | Ninguno | MgSO ₄ ·7H ₂ O | NaCO ₃ | NaPO ₄ ·12H ₂ O |
| | Concentración, g/L | 0,50 | Ninguna | 0,50 | 5,0 | 10 |
| Tensioactivo | Compuesto químico | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | (EO) ₁₁ NPE |
| | Concentración, g/L | Ninguna | Ninguna | Ninguna | Ninguna | 2,0 |
| Condiciones de tratamiento | Temperatura, °C | 20 | 20 | 20 | 20 | 40 |
| | Tiempo, segundos | 30 | 30 | 30 | 30 | 120 |

5 **Nota 1:** Esta Composición de Ejemplo contenía 1,0 ppt de un copolímero de 80% de ácido maleico y 20% de monómeros de acetato de vinilo.

Nota 2: Esta Composición de Ejemplo contenía 0.030 ppt de un copolímero de 70% de ácido crotónico y 30% de monómeros de acetato de vinilo.

10 Abreviaturas "PHOS" significa "fosfofilita"; "ZPTH" significa "Zn₃(PO₄)₂·4H₂O"; "SCHO" significa "escolzita"; "(EO)₁₁NPE" significa "un tensioactivo hecho mediante etoxilación de nonilfenol para añadir una media de 11 residuos de óxido de etileno por molécula"; "ppt" significa "partes por mil en peso". "PVAc" significa "poli (acetato de vinilo)"; "CMPVA" significa "poli(alcohol vinílico) modificado con carboxilo"; "SAMPVA" significa "poli(alcohol vinílico) modificado con ácido sulfónico"

15 "

Tabla 2

| Tipo de Componente y Detalles | | CE1 | CE2 | CE3 | CE4 | CE5 | CE6 | CE7 |
|---|-------------------------|---------|--------------------------------------|---------|---|-------------------|-------------------|--------------|
| Sal Fosfato | Compuesto químico | PL-ZN | PL-ZN | PHOS | PHOS | PHOS | PHOS | PHOS |
| | Concentración, g/L | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| | Tamaño de partícula, µm | N.m. | N.m. | 0,5 | 6,5 | 6,5 | 6,5 | 6,5 |
| Monosacárido, Polisacárido o Derivado del mismo | Monosacárido(s) Base | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Glucosa | Ninguno | Ninguno | Ninguno |
| | Sustituyente(s) | Ninguno | Ninguno | Ninguno | -CH ₂ COOH- NO ₂ | Ninguno | Ninguno | Ninguno |
| | Grado de Sustitución | Ninguno | Ninguno | Ninguno | ≤ 1,8 | Ninguno | Ninguno | Ninguno |
| | Grado de Polimerización | Ninguno | Ninguno | Ninguno | ≤ 3,000 | Ninguno | Ninguno | Ninguno |
| | Concentración, ppt | Ninguna | Ninguna | Ninguna | 0,005 | Ninguna | Ninguna | Ninguna |
| Compuesto de Fósforo Disuelto | | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | 0,50 ppt de ATMPA | Ninguno | Ninguno |
| Acetato de Vinilo – Derivado de Polímero | | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | 0,50 ppt de CMPVA | Ninguno |
| Otro Polímero | | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Véase Nota 1 |
| Sal Alcalina | Compuesto químico | Ninguno | MgSO ₄ ·7H ₂ O | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno |
| | Concentración, g/L | Ninguna | 0,5 | Ninguna | Ninguna | Ninguna | Ninguna | Ninguna |

Nuevas Abreviaturas y Otras Notas para la Tabla 2

5 "CE" significa "Ejemplo Comparativo"; "PL-ZN" significa "Concentrado de PREPALENE® ZN"; "N.m." significa "no medido"; "ATMPA" significa "ácido aminotrimetilenfosfónico"; "CMPVA" significa "poli(alcohol vinílico) modificado con carboxilo"

10 Nota 1: Esta composición del Ejemplo Comparativo contenía 0,010 ppt de un polímero hecho por polimerización de una mezcla de monómeros que contiene 20% en peso de acrilato de etilo, 30% en peso de ácido maleico y 50% en peso de ácido vinilsulfónico.

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

20 La Tabla 1 y el Ejemplo Comparativo 6 en la Tabla 2 utilizan el encabezamiento "Acetato de Vinilo/Derivado de Polímero" para señalar la selección particular de compuestos poliméricos solubles en agua que comprenden polímeros de acetato de vinilo y derivados de los mismos y copolímeros de acetato de vinilo y monómero copolimerizable de acetato de vinilo. Los polímeros de acetato de vinilo y sus derivados reseñados en las Tablas se prepararon mediante la polimerización de acetato de vinilo utilizando un iniciador de peróxido, seguido de la introducción del grupo funcional reseñado en el ejemplo particular mediante hidrólisis, acetalación, etc. Los copolímeros de acetato de vinilo y el monómero copolimerizable de acetato de vinilo se sintetizaron mediante copolimerización de acetato de vinilo y el monómero particular. Se llevaron a cabo ensayos en el tiempo en esta serie mediante el uso de la composición líquida de acondicionamiento de superficies después de haber sido mantenida durante 10 días a temperatura ambiente

25 después de su preparación. Se dan a continuación detalles adicionales de ejemplos individuales.

EJEMPLO 16

Se produjo un precipitado añadiendo alternativamente 100 mililitros (en adelante por lo general abreviado como "ml") de una disolución de sulfato de zinc que contenía 1,0 moles/litro (abreviado habitualmente en lo que sigue en esta memoria como "mol/l") de sulfato de zinc en agua como un disolvente y 100 ml de una disolución 1,0 mol/l de monohidrógeno-fosfato de sodio en agua a un litro de una disolución 0,5 mol/l de sulfato de hierro(II) en agua calentada a 50 °C. La disolución acuosa que contenía el precipitado se calentó durante 1 hora a 90 °C con el fin de madurar las partículas de precipitado, después de lo cual se llevó a cabo 10 veces una purificación por decantación. El precipitado proporcionado por filtración se secó después y se analizó por difracción de rayos X y se confirmó que era fosfofilita, que tiene la fórmula química $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, que contiene algo de fosfato de hierro terciario. A cada 1,0 kg de este polvo se añadieron 2 g del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del compuesto polímero soluble en agua reseñado en la Tabla 1 a 10% en peso en agua. Esto fue seguido de molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de zirconia con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de fosfofilita en la suspensión a 5 g/l. El tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 0,5 μm utilizando un instrumento de barrido por difracción láser para medir la distribución de tamaño de partículas (LA-920 de Kabushiki Kaisha Horiba Seisakusho). También se añadieron 0,5 g/l de reactivo de metasilicato de sodio (sal alcalina) y el producto resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

EJEMPLO 17

Predominantemente fosfofilita en polvo se preparó de la misma manera que para el Ejemplo 16. Se añadieron 100 g de este polvo por cada 500 g del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del compuesto polímero soluble en agua en la Tabla 1 a 10% en peso en agua. Esto fue seguido de una molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de zirconia con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de fosfofilita en la suspensión a 1,0 g/l, y luego la suspensión se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies. El tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 0,5 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16.

EJEMPLO 18

Se añadieron 50 g de $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ de calidad reactiva por 1,0 kg del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del compuesto polímero soluble en agua en la Tabla 1 a 10% en peso en agua. Esto fue seguido de molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de zirconia con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ en la suspensión a 1,0 g/l. El tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 0,5 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16. También se añadieron 0,5 g/l de reactivo sulfato de magnesio heptahidrato (sal alcalina) y el producto resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

EJEMPLO 19

Se produjo un precipitado mediante la adición de 200 ml de una disolución 1,0 mol/l de nitrato de zinc y luego 200 ml de una disolución 1,0 mol/l de monohidrógeno-fosfato de sodio a un litro de una disolución 0,1 mol/l de nitrato de calcio que había sido calentada a 50 °C. La disolución acuosa que contenía el precipitado se calentó durante una hora a 90 °C con el fin de madurar las partículas de precipitado, después de lo cual se llevó a cabo durante 10 veces una purificación por decantación. El precipitado proporcionado por filtración se secó después y se analizó por difracción de rayos X y se confirmó que era escolzita, que tiene la fórmula química $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Se añadieron 500 g de esta escolzita por cada 1,0 kg del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del compuesto polímero soluble en agua reseñado en la Tabla 1 a 10% en peso en agua. Esto fue seguido de molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de zirconia con un diámetro de 10 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de escolzita en la suspensión a 5 g/l. El tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 1,6 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16. También se añadieron 5 g/l de reactivo de carbonato de sodio (sal alcalina) y el producto resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

EJEMPLO 20

Polvo de escolzita se preparó de la misma manera que para el Ejemplo 19. A cada 1,0 kg de esta escolzita se añadieron 10 g del producto proporcionado mediante la dilución/disolución preliminar del compuesto polímero soluble en agua reseñado en la Tabla 1 a 10% en peso en agua. Esto fue seguido de molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de zirconia con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió

agua del grifo para ajustar la concentración de escolzita en la suspensión a 30 g/l. El tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 0,3 µm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16. También se añadieron 10 g/l de reactivo fosfato de sodio terciario (sal alcalina) y 2 g/l de un polioxietileno-nonilfenil-éter (tensioactivo) comercial y el producto resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies. En este ejemplo no se realizó una etapa de desengrasado; más bien, se realizó una limpieza y un acondicionamiento de superficies simultáneo directamente sobre las probetas contaminadas con aceite, inalteradas.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

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

EJEMPLO COMPARATIVO 2

En este ejemplo comparativo, el acondicionamiento de superficies se realizó utilizando la composición líquida proporcionada por la adición de 0,5 g/l de sulfato de magnesio heptahidrato (sal alcalina) tal como se reseña en la Tabla 2 a la disolución acuosa de PREPALENE® ZN identificada anteriormente como un acondicionador de superficies de la técnica anterior.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

Un polvo predominantemente de fosfilita se preparó de la misma manera que para el Ejemplo 16. Este polvo se suspendió en agua y después se molió en un molino de bolas utilizando bolas de zirconia con un diámetro de 0,5 mm hasta que el tamaño medio de partícula en la suspensión alcanzó 0,5 µm, medido utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16. Después de la molienda se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de fosfilita en la suspensión a 1,0 g/l, y luego la suspensión se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

EJEMPLO COMPARATIVO 6

Un polvo predominantemente de fosfilita se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 16. Este polvo se molió durante aproximadamente 2 minutos con un mortero, luego se diluyó con agua del grifo y se filtró a través de papel de filtro de 5 µm, y el filtrado se descartó. El polvo se secó después durante 1 hora a 80 °C. Se añadieron 100 g de este polvo secado por cada 500 g del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar a 10% en peso en agua del compuesto polímero soluble en agua reseñado en el Ejemplo Comparativo 6 de la Tabla 2. La composición líquida de acondicionamiento de superficies se obtuvo mediante el ajuste con agua del grifo para dar una concentración de polvo secado de 1,0 g/l. El tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 6,5 µm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16.

La Tabla 3 reseña propiedades de revestimiento de revestimientos de conversión obtenidos mediante tratamientos de fosfato de zinc que empleaban baños de acondicionamiento de superficies preparados en los Ejemplos de trabajo 16 - 20. La Tabla 4 reseña las propiedades de revestimiento del revestimiento obtenido mediante el tratamiento por conversión que empleaba la composición líquida de acondicionamiento de superficies preparado en los Ejemplos Comparativos. El Ejemplo Comparativo 6 en la Tabla 4 reseña las propiedades de revestimiento del revestimiento por conversión obtenido mediante un tratamiento de fosfatado de zinc que empleaba la composición líquida de acondicionamiento de superficies preparada en el Ejemplo Comparativo 6.

Tabla 3

| Tiempo de uso | Medición o Ensayo y Unidad, si es aplicable | Sustrato | Resultado de la Medición o del Ensayo para el Número de Ejemplo: | | | | |
|---------------|---|----------|--|----|----|----|----|
| | | | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| | CA | SPC | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | | EG | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |

| | | | | | | | |
|--|----------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Directamente después de la preparación | CW, g/m ² | GA | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | | Al | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | | Zn-Ni | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | | MP | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | CS, µm | SPC | 1,7 | 1,6 | 1,7 | 1,8 | 1,4 |
| | | EG | 1,8 | 1,7 | 1,8 | 1,9 | 1,6 |
| | | GA | 2,4 | 2,2 | 2,3 | 2,4 | 2,2 |
| | | Al | 1,7 | 1,7 | 1,8 | 1,9 | 1,7 |
| | | Zn-Ni | 1,6 | 1,5 | 1,6 | 1,7 | 1,5 |
| | | MP | 2,7 | 2,6 | 2,8 | 2,6 | 2,5 |
| | PPR | SPC | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | ≤ 1 |
| | | EG | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 |
| | | GA | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 |
| | | Al | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 |
| Zn-Ni | | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | |
| Después de reposar durante 10 días | MP | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | |
| | SPC | 97 | 97 | 93 | 92 | 93 | |
| | CA | SPC | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | CW, g/m ² | SPC | 1,6 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,5 |
| Después de reposar durante 10 días | CS, µm | SPC | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 |
| | PPR | SPC | 96 | 97 | 92 | 92 | 93 |

Tabla 4

| Tiempo de uso | Medición o Ensayo y Unidad, si es aplicable | Sustrato | Resultado de la Medición o del Ensayo para el Número de Ejemplo: | | | | | | |
|--|---|----------|--|------|-----|------|------|------|------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Directamente después de la preparación | CA | SPC | ++ | x | + | xx | xx | xx | xx |
| | | EG | ++ | Δ | ++ | Δ | Δ | Δ | Δ |
| | | GA | ++ | + | ++ | Δ | Δ | Δ | Δ |
| | | Al | X | xx | Δ | xx | xx | xx | xx |
| | | Zn-Ni | ++ | ++ | ++ | Δ | Δ | Δ | Δ |
| | | MP | + | x | ++ | + | + | + | + |
| | CW, g/m ² | SPC | 2,4 | 3,8 | 2,0 | N.m. | N.m. | N.m. | N.m. |
| | | EG | 2,7 | 3,2 | 2,8 | 3,8 | 3,9 | 3,8 | 4,0 |
| | | GA | 3,1 | 3,5 | 3,3 | 4,4 | 4,2 | 4,3 | 4,7 |
| | | Al | 0,9 | N.m. | 1,3 | N.m. | N.m. | N.m. | N.m. |
| | | Zn-Ni | 2,5 | 3,3 | 2,7 | 3,6 | 3,4 | 3,5 | 3,5 |
| | | MP | 3,6 | 1,8 | 2,8 | 3,3 | 3,4 | 3,5 | 3,3 |
| | CS, µm | SPC | 3-4 | > 10 | 2-3 | N.m. | N.m. | N.m. | N.m. |
| | | EG | 3-4 | 7-8 | 2-3 | > 10 | > 10 | > 10 | > 10 |
| | | GA | 5-6 | 7-10 | 3-4 | > 10 | > 10 | > 10 | > 10 |
| | | Al | 4-5 | N.m. | 2-3 | N.m. | N.m. | N.m. | N.m. |
| | | Zn-Ni | 3-4 | 6-9 | 2-3 | > 10 | > 10 | > 10 | > 10 |
| | | MP | 5-6 | 8-10 | 3-4 | 5-6 | 5-6 | 5-6 | 5-6 |
| Después de reposar durante 10 días | PPR | SPC | 93 | N.m. | 95 | N.m. | N.m. | N.m. | |
| | CA | SPC | X | xx | Δ | xx | xx | xx | |
| | CW, g/m ² | SPC | 3,3 | N.m. | 2-8 | N.m. | N.m. | N.m. | |
| | CS, µm | SPC | 7-8 | N.m. | 3-4 | N.m. | N.m. | N.m. | |
| Después de reposar durante 10 días | PPR | SPC | N.m. | N.m. | 92 | N.m. | N.m. | N.m. | |

La abreviatura "PPR" significa ejemplos "100 x relación P"

5

10

Los resultados en las Tablas 3 y 4 confirman que la estabilidad en cuanto al tiempo, que ha sido un problema para las tecnologías de la técnica anterior, se mejora sustancialmente en el caso de los baños de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención. Los resultados en el Ejemplo Comparativo 3 y el Ejemplo 17 también subrayan el efecto sobre la actividad de acondicionamiento de superficies de los compuestos poliméricos solubles en agua que comprenden polímeros de acetato de vinilo y derivados de los mismos y copolímeros de acetato de vinilo y monómero de acetato de vinilo copolimerizable. Además, el Ejemplo Comparativo 3, aunque también inferior al Ejemplo 16 inmediatamente después de la preparación de la composición líquida de acondicionamiento de superficies, no

obstante en ese punto tenía una actividad de acondicionamiento de superficies que era por lo menos igual a la del Ejemplo Comparativo 1 (técnica anterior).

5 Sin embargo, en el caso del Ejemplo Comparativo 3, la molienda del fosfato de metal divalente o trivalente era bastante difícil y se produce un sedimento del fosfato de metal divalente o trivalente en la composición líquida de tratamiento después del transcurso de 10 días. Estos problemas con el Ejemplo Comparativo 3 eran debidos a la ausencia de cualquier componente acelerante como se ha descrito anteriormente para esta invención y a la re-agregación resultante del fosfato de metal divalente o trivalente. Además, aunque esta serie de ejemplos exploró variaciones en el tipo de compuesto de polímero soluble en agua que comprenden polímeros de acetato de vinilo y derivados de los mismos y copolímeros de acetato de vinilo y monómero de acetato de vinilo copolimerizable, en el tipo de sal de metal alcalino, y en la temperatura de tratamiento, no se observaron con ello cambios en la actividad y se produjeron cristales densos y microfinos que eran iguales o superiores a los cristales producidos por las tecnologías de la técnica anterior.

15 La Tabla 5 reseña composiciones de baños de acondicionamiento de superficies utilizados en los ejemplos de acuerdo con la presente invención cuando el componente acelerante era un polímero que incluía al menos uno de los residuos de monómeros que se ajustan a la fórmula general (I) como se ha dado anteriormente u otros residuos de monómero de ácido carboxílico α,β -insaturado. Polímero o copolímero se preparó por polimerización del o de los monómeros reseñados en la Tabla 5 y el Ejemplo Comparativo 7 en la Tabla 2 utilizando persulfato de amonio como catalizador. Monómero poco soluble en agua se polimerizó después de la emulsión utilizando un tensioactivo comercial.

20 Aun cuando los efectos de la presente invención no imponen limitaciones estrechas en el pH de la composición líquida de acondicionamiento de superficies, en el caso de polímero o copolímero de muy bajo pH el pH del polímero o copolímero se ajustó de manera preliminar a la neutralidad utilizando hidróxido de sodio con el fin de evitar la disolución del fosfato de metal divalente o trivalente. Se llevó a cabo un ensayo en el tiempo de esta serie utilizando la composición líquida de acondicionamiento de superficies después de haberla mantenido durante 10 días a temperatura ambiente después de su preparación. Se dan a continuación detalles adicionales para ejemplos particulares.

EJEMPLO 21 (los Ejemplos 21 y 23-27 no son de acuerdo con la invención)

30 Predominantemente polvo de fosfofilita se preparó de la misma manera que para el Ejemplo 16. A cada 1,0 kg de este polvo se añadió 1,0 g del producto proporcionado por micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 0,5 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16.

EJEMPLO 23

35 Predominantemente polvo de fosfofilita se preparó de la misma manera que para el Ejemplo 16. Se añadieron 25 g de este polvo por cada 1,0 kg del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del polímero o copolímero reseñado en la Tabla 5 a 10% en peso en agua. A esto le siguió la molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de zirconia con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de fosfofilita en la suspensión a 0,5 g/l. El tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 0,5 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16. También se añadieron 0,50 g/l de reactivo de sulfato de magnesio heptahidrato (sal alcalina) y el producto resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

Tabla 5

| Tipo de Componente y Detalles | | Características para los Números de Ejemplo: | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------|-------------------|---|----------------------------------|---|---|--------------------------|
| | | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | |
| Sal Fosfato | Compuesto químico | PHOS | PHOS | PHOS | SCHO | SCHO | ZPTH | ZPTH | |
| | Concentración, g/L | 10 | 1,0 | 0,50 | 10 | 5,0 | 1,0 | 1,0 | |
| | Tamaño de partícula, μm | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,6 | 1,2 | 0,5 | |
| Características del Polímero | Primer Monómero | Compuesto químico | Acrilato de 2-hidroxietilo | Ácido maleico | Ácido acrílico | Ácido 3-hidroxipropilmetacrílico | Metacrilato de etilo | Ácido acrílico | Ácido Metacrílico |
| | | % en peso de Monómero | 100 | 80 | 100 | 20 | 20 | 70 | 50 |
| | Segundo Monómero | Compuesto químico | Ninguno | Acetato de vinilo | Ninguno | Ácido maleico | Ácido maleico | Ácido maleico | Ácido estireno-sulfónico |
| | | % en peso de Monómero | Ninguno | 20 | Ninguno | 80 | 30 | 30 | 50 |
| | Tercer Monómero | Compuesto químico | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ácido vinilsulfónico | Ninguno | Ninguno |
| | | % en peso de Monómero | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | 50 | Ninguno | Ninguno |
| | Concentración de Polímero, ppt | | 0,001 | 0,50 | 2,0 | 1,5 | 0,010 | 0,10 | 0,005 |
| | Sal Alcalina | Compuesto químico | NaNO_2 | Ninguno | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Na_2CO_3 | $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Ninguno |
| | | Concentración, g/L | 0,5 | Ninguno | 0,5 | 0,5 | 10 | 5 | Ninguno |
| | Tensioactivo | Compuesto químico | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | $(\text{EO})_{11}\text{NP E}$ | Ninguno |
| g/L | | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | Ninguno | 2,0 | Ninguno | |
| Condiciones de tratamiento | $^{\circ}\text{C}$ | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 40 | 20 | |
| | Segundos | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 120 | 30 | |

5 EJEMPLO 24

Un polvo de escolzita se preparó de la misma manera que para el Ejemplo 19. A cada 1,0 kg de esta escolzita se añadieron 1,5 g del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del polímero o copolímero reseñado en la Tabla 5 a 10% en peso en agua. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de zirconia con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de escolzita en la suspensión a 10 g/l. El tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 0,6 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16. También se añadió 1,0 g/l de reactivo de carbonato de sodio (sal alcalina) y el producto resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

15

EJEMPLO 25

5 Un polvo de escolzita se preparó de la misma manera que para el Ejemplo 19. A cada 1,0 kg de esta escolzita se añadieron 20 g del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del polímero o copolímero reseñado en la Tabla 5 a 10% en peso en agua. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de zirconia con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de escolzita en la suspensión a 5 g/l. El tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 0,6 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16. También se añadieron 10 g/l de reactivo de fosfato sódico terciario (sal alcalina) y el producto resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies.

EJEMPLO 26

15 1,0 kg de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de calidad reactiva se añadieron por cada 1,0 kg del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del polímero o copolímero reseñado en la Tabla 5 a 10% en peso en agua. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de zirconia con un diámetro de 10 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en la suspensión a 1,0 g/l. El tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 1,2 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16. También se añadieron 5 g/l de reactivo de metasilicato de sodio (sal alcalina) y 2 g/l de un polioxietileno-nonilfenil-éter comercial (tensoactivo), y el producto resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies. La etapa de desengrasado no se ejecutó en este ejemplo; más bien, se realizó una limpieza y un acondicionamiento de superficies simultáneo directamente sobre las probetas contaminadas con aceite inalteradas, antioxidantes.

EJEMPLO 27

30 A cada 1,0 kg de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de calidad reactiva se añadieron 50 g del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar del polímero o copolímero reseñado en la Tabla 5 a 10% en peso en agua. Esto fue seguido por molienda durante aproximadamente 1 hora en un molino de bolas utilizando bolas de zirconia con un diámetro de 0,5 mm. Después de la molienda, se añadió agua del grifo para ajustar la concentración de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en la suspensión a 1,0 g/l, y esta suspensión se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies. El tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 0,5 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16.

EJEMPLO COMPARATIVO 7

40 Predominantemente polvo de fosfofilita se preparó de la misma manera que para el Ejemplo 16. Este polvo se molió durante aproximadamente 2 minutos con un mortero, luego se diluyó con agua del grifo y se filtró a través de papel de filtro de 5 μm , y el filtrado se descartó. El polvo se secó después durante 1 hora a 80 °C. A cada 1,0 kg de este polvo secado se añadieron 100 g del producto proporcionado por la dilución/disolución preliminar al 10% en peso en agua del polímero o copolímero reseñado en el Ejemplo Comparativo 7 de la Tabla 2. Después, la mezcla de polvo secado + polímero o copolímero se ajustó con agua del grifo para dar una concentración de polvo secado de 1,0 g/l, y la suspensión resultante se utilizó como la composición líquida de acondicionamiento de superficies. El tamaño medio de partícula de las micropartículas en la suspensión después del ajuste se midió a 6,5 μm utilizando el mismo instrumento que en el Ejemplo 16.

50 La Tabla 6 reseña las propiedades de revestimiento de revestimientos por conversión obtenidos mediante tratamientos de fosfatado de zinc que empleaban baños de acondicionamiento de superficies preparados en los ejemplos de trabajo 21-27. El Ejemplo Comparativo 7 en la Tabla 4 reseña las propiedades de revestimiento del revestimiento por conversión obtenido mediante el tratamiento de fosfatado de zinc que empleaba la composición líquida de acondicionamiento de superficies preparada en el Ejemplo Comparativo 7.

55 Los resultados de las Tablas 6 y 4 confirman que la estabilidad en el tiempo, que ha sido un problema para las tecnologías de la técnica anterior, se mejora sustancialmente en el caso de los baños de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención. El efecto del polímero o copolímero sobre la actividad de acondicionamiento de superficies también se pone de manifiesto a partir de los resultados en el Ejemplo Comparativo 3, Ejemplo 22 y Ejemplo 27.

60 Además, el Ejemplo Comparativo 3, aunque también inferior al Ejemplo 21, inmediatamente después de la preparación de la composición líquida de acondicionamiento de superficies, no obstante en este punto tenía una actividad de acondicionamiento de superficies que era por lo menos igual a la del Ejemplo Comparativo 1 (técnica anterior). Sin embargo, en el caso del Ejemplo Comparativo 3, la molienda del fosfato de metal divalente o trivalente era bastante

5 difícil y se produjo un sedimento del fosfato de metal divalente o trivalente en la composición líquida de tratamiento después del transcurso de 10 días. Estos problemas con el Ejemplo Comparativo 3 eran debidos a la ausencia de cualquier componente acelerante como se define anteriormente para esta invención Además, aunque esta serie de ejemplos exploró variaciones en el tipo de polímero o copolímero, en el tipo de sal alcalina y en la temperatura de tratamiento, no se observaron con ello cambios en la actividad y se produjeron cristales densos y microfinos que eran iguales o superiores a los cristales producidos por las tecnologías de la técnica anterior.

Tabla 10

| Tiempo de uso | Medición o Ensayo y Unidad, si es aplicable | Sustrato | Resultado de la Medición o del Ensayo para el Número de Ejemplo: | | | | | | |
|--|---|----------|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
| Directamente después de la preparación | CA | SPC | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | | EG | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | | GA | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | | Al | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | | Zn-Ni | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | | MP | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | CW, g/m ² | SPC | 1,4 | 1,7 | 1,7 | 1,5 | 1,7 | 1,7 | 1,6 |
| | | EG | 1,6 | 1,8 | 1,8 | 1,7 | 1,9 | 1,9 | 1,7 |
| | | GA | 2,2 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,4 | 2,4 | 2,5 |
| | | Al | 1,7 | 1,8 | 1,8 | 1,9 | 1,8 | 1,7 | 1,9 |
| | | Zn-Ni | 1,5 | 1,7 | 1,6 | 1,5 | 1,7 | 1,6 | 1,6 |
| | | MP | 2,5 | 2,5 | 2,4 | 2,6 | 2,5 | 2,7 | 2,5 |
| | CS, μm | SPC | ≤ 1 | 1-2 | 1-2 | ≤ 1 | 1-2 | 1-2 | 1-2 |
| | | EG | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 |
| | | GA | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 1-2 |
| | | Al | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 |
| | | Zn-Ni | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 |
| | | MP | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 2-3 |
| PPR | SPC | 97 | 96 | 97 | 92 | 91 | 93 | 90 | |
| Después de reposar durante 10 días | CA | SPC | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | CW, g/m ² | SPC | 1,5 | 1,7 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,8 | 1,5 |
| | CS, μm | SPC | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 | 1-2 |
| | PPR | SPC | 96 | 97 | 96 | 92 | 93 | 91 | 94 |

10 BENEFICIOS DE LA INVENCION

15 La composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención, según se describe anteriormente en esta memoria, proporciona una mejora sustancial en la estabilidad en el tiempo, que ha sido un problema con la tecnología de coloide de titanio de la técnica anterior, y también es compatible y permite un dimensionamiento microfino adicional de los cristales de revestimiento de fosfato que ha sido inalcanzable por la técnica anterior. Como consecuencia, la tecnología que utiliza la composición líquida de acondicionamiento de superficies de acuerdo con la presente invención será más económica que la tecnología de la técnica anterior y todavía será capaz de proporcionar propiedades al menos tan buenas como la tecnología de la técnica anterior.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición líquida acuosa, adecuada para el acondicionamiento de superficies metálicas antes del tratamiento de revestimiento por conversión de fosfato de las mismas, comprendiendo dicha composición líquida, además de agua:
- 5 (A) un componente en polvo sólido no disuelto, pero dispersado establemente, que comprende fosfatos que contienen al menos un metal divalente o trivalente, en donde la concentración de componente (A) que tiene un tamaño de partícula de no más de 5 μm está en el intervalo de 0,001 a 30 g/l; y
- (B) un componente acelerante seleccionado de homopolímeros o copolímeros de acetato de vinilo y derivados de poli(alcohol vinílico) solubles en agua de los mismos.
- 10 2. Una composición líquida según la reivindicación 1, que comprende, además:
- (C) un componente de sal de metal alcalino y/o amonio alcalinizante disuelto.
3. Una composición líquida según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la concentración de
- 15 componente (A) que tiene un tamaño de partícula de no más de 1,7 μm está en el intervalo de 0,10 a 30 g/l.
4. Una composición líquida según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la concentración de componente (B) está en el intervalo de 0,001 a 2,0 ppt.
- 20 5. Una composición líquida según la reivindicación 4, cuando depende de la reivindicación 2, en donde la concentración de componente (C) está en el intervalo de 0,5 a 20 g/l.
6. Un método de preparar una composición líquida según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos parte de dicho material sólido destinado a formar el componente (A) se muele para formar un polvo en una
- 25 disolución acuosa del material de componente (B) para formar con ello dicho componente de polvo establemente dispersado en la misma, y después de ello, utilizando dicha mezcla después de la molienda como dicha composición líquida o mezclando dicha mezcla después de la molienda con uno o más de otros líquidos para formar la composición líquida.
- 30 7. Un procedimiento para acondicionar una superficie metálica antes de su tratamiento de revestimiento por conversión de fosfato, en el que dicha superficie metálica se pone en contacto con una composición líquida de acondicionamiento de superficies según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o según se obtiene por el método de la reivindicación 5.
8. Un procedimiento para aplicar un revestimiento por conversión de fosfato a una superficie metálica, en que dicha
- 35 superficie metálica se acondiciona primero mediante el procedimiento de la reivindicación 7, y después de ello la superficie, así acondicionada, se somete a la formación de un revestimiento por conversión de fosfato sobre la misma.
9. Un procedimiento según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que, con el fin de activar y limpiar simultáneamente dicha superficie, la composición líquida de acondicionamiento de superficies empleada comprende
- 40 adicionalmente tensioactivo no iónico y/o tensioactivo aniónico.