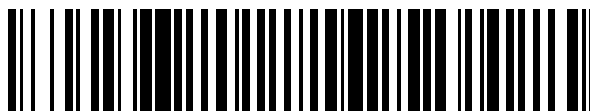


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 144**

51 Int. Cl.:

C23C 22/80 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

C09D 161/06 (2006.01)

C09D 201/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2007** **E 07708061 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014** **EP 1992719**

54 Título: **Composición para acondicionar superficies y método para acondicionar superficies**

30 Prioridad:

03.02.2006 JP 2006027562

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

30.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**INBE, TOSHIO;
WADA, YUSUKE;
MATSUKAWA, MASAHIKO y
KIKUCHI, KOTARO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 500 144 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición para acondicionar superficies y método para acondicionar superficies

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición para acondicionar superficies, y a un método para acondicionar superficies.

Antecedentes de la invención

10 Las carrocerías de automóviles, los electrodomésticos y aparatos similares han sido fabricados con materiales metálicos tales como láminas de acero, láminas de acero galvanizado, y materiales metálicos basados en aluminio. En general, después de ser sometidos a una etapa de tratamiento de conversión química tal como un pretratamiento, se lleva a cabo un tratamiento tal como un revestimiento. Para el tratamiento de conversión química, en general se lleva a cabo un tratamiento con fosfatos. En el tratamiento de conversión química con fosfatos, en general se lleva a cabo un tratamiento de acondicionamiento superficial como procedimiento previo para dejar que se depositen cristales finos y densos de fosfato sobre la superficie del material metálico.

15 Ejemplos de composiciones conocidas para acondicionar superficies para usar en tal tratamiento de acondicionamiento superficial incluyen líquidos de tratamiento que contienen un compuesto de fosfato de titanio denominado sal de Jernstedt. Sin embargo, las partículas de fosfato de titanio son desventajosas porque no puede conseguirse suficiente estabilidad en líquidos.

20 Por tanto, el almacenamiento estable durante un largo período de tiempo en el estado de un líquido concentrado ha sido difícil; por lo tanto, la composición se almacena en estado de polvo, y se prepara un baño para usarla por dispersión en una disolución. Sin embargo, con el fin de simplificar la etapa, se ha deseado un agente de acondicionamiento de superficies basado en fosfato de titanio, el cual permitiera el almacenamiento durante un largo período de tiempo en el estado de líquido. Además, también se desea la estabilidad del baño a largo plazo.

25 Además, debido a tal inestabilidad, puede ejercerse una gran influencia cuando iones metálicos tales como los iones de magnesio y los iones de calcio del agua corriente contaminan el baño, y dan lugar a la sedimentación del compuesto de fosfato de titanio. Por consiguiente, es necesario preparar nuevamente el baño de acondicionamiento de superficies en sucesión.

30 Por otra parte, las funciones per se como un agente de acondicionamiento de superficies podrían no ser consideradas como satisfactorias. Entre los sustratos metálicos, algunos sustratos provocan fácilmente una reacción de tratamiento de conversión química, mientras que otros sustratos apenas provocan la reacción. Por ejemplo, según la conversión de materiales metálicos resistentes tales como los materiales metálicos basados en aluminio y las láminas de acero de alta resistencia a la tracción, la reacción provocada por el tratamiento con fosfatos es en general difícil que progrese y, por tanto, se ha creído que es difícil de formar la película de revestimiento por conversión en una cantidad suficiente. Incluso aunque tales sustratos se sometan a un tratamiento con un líquido de tratamiento que incluya una sal de Jernstedt convencional como un componente principal, es difícil dejar que la reacción de tratamiento de conversión química progrese. Por lo tanto, se ha deseado un agente de acondicionamiento de superficies que tenga la función de abordar estos materiales metálicos resistentes a la conversión. En particular, cuando pueda obtenerse un agente de acondicionamiento de superficies que pueda tratar muchas clases de sustratos metálicos, muchas clases de metales podrán ser sometidos al tratamiento de conversión química a la vez, permitiendo de este modo que el tratamiento de conversión química afecte a un sujeto compuesto de muchas clases de especies metálicas.

40 Además, incluso en el caso de sustratos sobre los cuales pueda ser perfeccionado el tratamiento con la sal de Jernstedt, como los sustratos basados en hierro y los sustratos basados en zinc, se espera una mejora adicional de los rendimientos aumentando las funciones del agente de acondicionamiento de superficies.

45 Por ejemplo, el Documento de Patente 1 describe un líquido de tratamiento que contiene la sal de Jernstedt, una sal particular de fosfonato, y una resina particular de polisacárido. Sin embargo, el efecto estabilizante no fue satisfactorio incluso con este líquido de tratamiento, no teniendo de este modo bastante estabilidad en el estado de un líquido concentrado. Más bien, pueden deteriorarse las funciones en términos de acondicionamiento de superficies.

50 Por otra parte, el Documento de Patente 2 describe un agente activador de superficies metálicas que contiene fosfato de titanio y uno o más compuestos de cobre, y que además contiene ácido fosfórico y ácido fosfónico. Sin embargo, no se consideró la estabilidad en la disolución concentrada, y tampoco se consideró la mejora de la función en términos de acondicionamiento de superficies.

Documento de Patente 1: Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar No. H5-247664

Documento de Patente 2: Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar No. H4-254589

Descripción de la invención

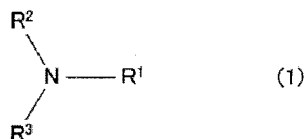
Problemas a ser resueltos por la invención

5 La presente invención se concibió teniendo en cuenta el actual status anteriormente mencionado, siendo un objeto de la invención proporcionar una composición para acondicionar superficies en la cual un compuesto de fosfato de titanio pueda ser almacenado en el estado de un líquido en dispersión durante un largo período de tiempo a la vez que está presente establemente en el líquido en dispersión, con estabilidad favorable también en el baño, y siendo la composición capaz de formar una película de revestimiento por conversión de una cantidad suficiente incluso en el caso de aplicación a materiales metálicos resistentes a la conversión tales como láminas de acero de alta resistencia a la tracción.

Medio para resolver los problemas

15 Los presentes inventores investigaron extensamente con el fin de resolver los problemas anteriormente mencionados. Consecuentemente, se encontró que los problemas precedentes pueden resolverse mezclando un compuesto tipo amina que tiene una estructura especificada, un ácido orgánico aromático, un compuesto fenólico, una resina fenólica y similares en una composición para acondicionar superficies que tiene un pH especificado. Por consiguiente, se consiguió la presente invención. Más específicamente, los aspectos de la presente invención son para proporcionar lo que sigue.

En un primer aspecto de la presente invención, una composición para acondicionar superficies contiene un compuesto de fosfato de titanio y tiene un pH de 3 a 12, composición para acondicionar superficies que además contiene un compuesto tipo amina representado por la siguiente fórmula general (1):



20 donde, R^1 , R^2 , y R^3 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono y que tiene un grupo polar en su esqueleto; sin embargo, R^1 , R^2 , y R^3 no son todos un átomo de hidrógeno, y al menos uno se selecciona de un grupo que consiste en un ácido orgánico aromático, un compuesto fenólico que tiene un grupo hidroxilo fenólico, y una resina fenólica.

25 En un aspecto de la presente invención, el grupo polar en la composición para acondicionar superficies según el primer aspecto es un grupo hidroxilo.

30 En un aspecto de la presente invención, la composición para acondicionar superficies además contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en resinas en partículas dispersables en agua, un compuesto tipo arcilla, óxidos en partículas finas, y un agente de espesamiento soluble en agua.

En un aspecto de la presente invención, la composición para acondicionar superficies además contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una resina soluble en agua que contiene grupos carboxílicos, un sacárido, y un compuesto tipo ácido fosfónico.

35 En un aspecto de la presente invención, la composición para acondicionar superficies además contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un agente quelante y un tensioactivo.

En un aspecto de la presente invención, la composición para acondicionar superficies además contiene al menos un ion seleccionado del grupo que consiste en un ion de un complejo de Zr y un ion de un metal oxidado.

40 En un aspecto de la presente invención, un método para acondicionar superficies incluye la etapa de poner en contacto una composición para acondicionar superficies, según uno cualquiera de los aspectos, con una superficie del material metálico.

Efectos de la invención

Debido a que la composición para acondicionar superficies de la presente invención está constituida como se ha especificado en lo precedente, es superior en estabilidad en dispersión, puede ser almacenada en estado líquido durante

un largo periodo de tiempo, y también tiene una estabilidad superior en el baño. Además, también se mejora el efecto acondicionador de superficies y puede formarse una película de revestimiento favorable por conversión cuando se aplica a uno cualquiera de una variedad de materiales metálicos. Particularmente, incluso cuando se aplica a aluminio o a una lámina de acero de alta resistencia a la tracción que es un material metálico resistente a la conversión, puede formarse una película de revestimiento densa por conversión. Por lo tanto, la composición para acondicionar superficies de la presente invención puede utilizarse adecuadamente para varias clases de materiales usados en carrocerías de automóviles, electrodomésticos, y similares.

Modo preferido de realizar la invención

La presente invención se explica a continuación en detalle.

El compuesto de fosfato de titanio toma una forma de partículas extremadamente finas. Cuando se usa como agente de acondicionamiento de superficies antes de un tratamiento con fosfatos, se espera formar muchos puntos activos sobre la superficie metálica con una alta densidad, funcionando de este modo como un agente de acondicionamiento de superficies con alto rendimiento. Sin embargo, como se describió anteriormente, los agentes de acondicionamiento de superficies que contienen el compuesto de fosfato de titanio tienen una variedad de inconvenientes.

En el cumplimiento de la presente invención, los presentes inventores investigaron los motivos de que se produjeran los inconvenientes anteriormente mencionados del agente de acondicionamiento de superficies en el cual se usó el compuesto de fosfato de titanio. Como resultado se postuló que la agregación del compuesto de fosfato de titanio sería la causa principal de los inconvenientes. Más específicamente, el compuesto de fosfato de titanio se agrega en una disolución para aumentar el diámetro de partícula de una manera dependiente del tiempo, lo cual da lugar a sedimentación lo que disminuye la cantidad de componente efectivo, dando de este modo lugar a un deterioro significativo de la funcionalidad como agente de acondicionamiento de superficies.

Además, no solo en el caso de que el compuesto de fosfato de titanio esté presente en una disolución, también se agrega sobre la superficie del sustrato en el caso en el cual se adhiere sobre la superficie del sujeto del tratamiento. Consecuentemente, el número de partes que podrían ser el punto activo de la reacción disminuye en comparación con el número de las partículas adheridas y se sospecha que esto también es la causa del deterioro de la eficacia del tratamiento de conversión química.

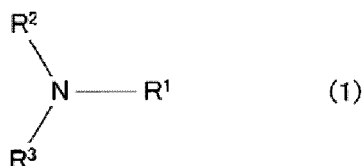
Por ejemplo, en el caso del sustrato basado en aluminio, se forma una capa de compuesto metálico sobre la superficie en condiciones normales. Específicamente, es una capa de un compuesto representado por la fórmula general: $\text{Al}(\text{OH})_x$. Por lo tanto, se especula que se forma una película de revestimiento de fosfato de aluminio sobre la superficie por medio de ácidos fosfóricos en el agente de acondicionamiento de superficies cuando el tratamiento se lleva a cabo con el agente de acondicionamiento de superficies que contiene el compuesto de fosfato de titanio. Se cree que la actividad de la reacción de tratamiento de conversión química mediante el fosfato decrece debido a tal capa, mediante lo cual puede llegar a ser difícil la formación de la película de revestimiento por conversión.

Con el fin de mejorar tales defectos, se ha intentado la mejora de la dispersabilidad del compuesto de fosfato de titanio usando un dispersante. La mejora de la estabilidad de la dispersión de partículas inorgánicas mediante un dispersante ha sido llevada a cabo en una variedad de campos técnicos, en particular, con frecuencia se usa un compuesto tipo ácido fosfórico, un sacárido, una resina que tiene un grupo funcional hidrófilo o semejante. Sin embargo, incluso aunque se usara tal componente, el efecto potenciador de la estabilidad no fue suficiente, y por tanto los defectos anteriormente mencionados no pudieron mejorarse completamente.

Por consiguiente, los presentes inventores estudiaron varios compuestos sobre la base de las estimaciones anteriormente mencionadas, y encontraron compuestos que consiguen un efecto particularmente superior en la mejora de la dispersabilidad del compuesto de fosfato de titanio. Consecuentemente, se consiguió la presente invención.

Primera realización

La composición para acondicionar superficies según una primera realización es una composición para acondicionar superficies que contiene un compuesto de fosfato de titanio y tiene un pH de 3 a 12, y que además contiene un compuesto tipo amina (a) representado por la siguiente fórmula general (1):



donde, R^1 , R^2 , y R^3 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono y que tiene un grupo polar en su esqueleto; sin embargo, R^1 , R^2 , y R^3 no son todos un átomo de hidrógeno.

- 5 Según esta composición para acondicionar superficies, la estabilidad del compuesto de fosfato de titanio en agua se mejora drásticamente en comparación con los casos convencionales. Así, el compuesto de fosfato de titanio puede prepararse establemente, y puede adherirse íntimamente a la superficie del sustrato.

10 El anteriormente mencionado compuesto (a) tipo amina tiene una propiedad favorable la cual mejora la estabilidad de la dispersión del compuesto de fosfato de titanio. Aunque el mecanismo por el cual el compuesto (a) tipo amina consigue la propiedad favorable como un dispersante no está claro; se especula que proceda de su estructura química. Más específicamente, el compuesto (a) tipo amina tiene un átomo de nitrógeno que incluye un par de electrones solitarios, y tiene un peso molecular bajo; por lo tanto, se especula que el átomo de nitrógeno está coordinado sobre la superficie de la partícula del compuesto de fosfato de titanio, mejorando de este modo la estabilidad de la dispersión. Adicionalmente, cuando el compuesto (a) tipo amina tiene un grupo polar adicional en su esqueleto, se mejora adicionalmente la estabilidad de la dispersión.

15 La composición para acondicionar superficies según la primera realización es ventajosa porque puede ser almacenada durante un largo período de tiempo incluso en el estado de un líquido concentrado porque el compuesto de fosfato de titanio es muy estable. Por otra parte, la estabilidad en las condiciones del baño de tratamiento para acondicionar superficies es también favorable. Además, es superior en lograr el efecto de proporcionar propiedades favorables de conversión química en la reacción de conversión química y, por tanto, puede formarse una película de revestimiento por conversión de una cantidad suficiente incluso en el caso en el cual se aplica a materiales metálicos resistentes a la conversión tales como láminas de acero de alta resistencia a la tracción y similares.

Compuesto (a) tipo amina

25 El compuesto (a) tipo amina anteriormente mencionado no está particularmente limitado, en tanto y cuanto sea un compuesto representado por la anterior fórmula general (1). El grupo polar en la fórmula general (1) no está particularmente limitado, pero por ejemplo, puede estar constituido de un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico, un grupo amino y similares. Entre éstos, un grupo hidroxilo es particularmente preferido.

30 Ejemplos específicos del compuesto (a) tipo amina incluyen trietilamina, etilendiamina, dietildiamina, tri(n-butil)amina, n-propilamina, trietilenotetramina, hidrazina, taurina, dihidrazida del ácido adípico y similares, así como ácidos aminocarboxílicos tales como NTA (ácido nitriloacético), DTPA (ácido dietilenotriaminapentaacético), EDTA (ácido etilendiaminatetraacético), HIDA (ácido hidroxietiliminodiacético), DHEG (dihidroxietilglicina), y similares.

35 Además, ejemplos de compuestos tipo amina particularmente preferiblemente usados que tienen un grupo hidroxilo incluyen compuestos tipo hidroxiaminas alifáticas tales como monoetanolamina, dietanolamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina y aminoetiletanolamina, compuestos tipo aminas aromáticas tales como resinas resol modificadas con aminas y resinas novolac modificadas con aminas, y similares. Estos compuestos tipo amina pueden usarse solos, o dos o más de los mismos pueden usarse en combinación. De éstos, los compuestos tipo hidroxiaminas alifáticas son preferidos, y la dietanolamina, dimetiletanolamina y trietanolamina son más preferidos a la luz de su superior facilidad de adsorción al compuesto de fosfato de titanio, dificultad de experimentar agregación secundaria, y superior estabilidad de la dispersión en líquidos.

40 Con respecto al contenido del compuesto (a) tipo amina, se prefiere que el límite inferior sea 0,01% en masa, y el límite superior sea 1000% en masa sobre la base de la masa del compuesto de fosfato de titanio (contenido de sólidos) en el acondicionamiento de la superficie del material metálico. Cuando el contenido es menor que 0,01% en masa, la cantidad de adsorción al compuesto de fosfato de titanio es insuficiente, mediante lo cual no puede anticiparse el efecto de adsorción del compuesto de fosfato de titanio al material metálico, y por tanto, puede que no se consiga el efecto acondicionador de la superficie. El contenido de más que 1000% en masa no es económico porque puede que no obstante no se consiga el efecto de exceder un efecto deseable. El límite inferior es más preferiblemente 0,1% en masa, mientras que el límite superior es más preferiblemente 100% en masa.

Con respecto a la cantidad a adicionar del compuesto (a) tipo amina, se prefiere que el límite inferior sea 0,1% en masa, y el límite superior sea 50% en masa en el líquido concentrado. Cuando la cantidad es menor que 0,1% en masa, puede que no se mejore satisfactoriamente la estabilidad de la dispersión. Cuando la cantidad es mayor que 50% en masa, la dispersabilidad puede deteriorarse debido a la influencia del aditivo en exceso, y no es económico incluso si la dispersión es satisfactoria. El límite inferior es más preferiblemente 0,5% en masa, mientras que el límite superior es más preferiblemente 20% en masa.

Con respecto al contenido del compuesto (a) tipo amina, se prefiere que el límite inferior sea 1 ppm, y el límite superior sea 10000 ppm en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies. Cuando el contenido es menor que 1 ppm, la cantidad de adsorción al compuesto de fosfato de titanio puede ser insuficiente, mediante lo cual puede ser que probablemente ocurra agregación secundaria. El contenido de más que 10000 ppm no es económico porque puede que no obstante no se consiga este efecto de superar un efecto deseable. El límite inferior es más preferiblemente 10 ppm, mientras que el límite superior es más preferiblemente 5000 ppm.

Segunda realización

La composición para acondicionar superficies además contiene al menos un compuesto (b) seleccionado de un grupo que consiste en un ácido orgánico aromático, un compuesto fenólico, y una resina fenólica.

El compuesto (b) tiene la acción de estabilizar el compuesto de fosfato de titanio similarmente al compuesto (a) tipo amina anteriormente descrito. Por otra parte, tiene una propiedad particularmente superior como agente de acondicionamiento de superficies en el tratamiento de conversión química del sustrato basado en aluminio. Específicamente, aunque el agente convencional de acondicionamiento de superficies que contiene el compuesto de fosfato de titanio no consiga un efecto suficiente en el tratamiento del sustrato basado en aluminio; el agente de acondicionamiento de superficies según esta realización puede formar una película de revestimiento favorable por conversión.

Este hecho puede ser causado por la siguiente razón. Sobre la superficie de sustratos generales basados en aluminio se forma una capa pasiva que incluye un compuesto representado por la fórmula general $\text{Al}(\text{OH})_x$, y sobre la superficie se forma una película de revestimiento de fosfato de aluminio cuando se lleva a cabo un tratamiento con una composición para acondicionar superficies que contiene el compuesto de fosfato de titanio. La película de revestimiento del fosfato de aluminio se forma a través de una reacción del ácido fosfórico incluido en el compuesto de fosfato de titanio con la superficie del sustrato. De acuerdo con el sustrato basado en aluminio que tiene esta película de revestimiento de fosfato de aluminio sobre su superficie, la función de acondicionamiento de superficies tiende a ser significativamente deteriorada. Se especula que la capa de hidróxido de aluminio y la capa de fosfato de aluminio impedirían la reacción.

En contraste, debido a que el compuesto (b) anteriormente mencionado es un compuesto que tiene una alta afinidad por el metal aluminio, se especula que el uso de estos compuestos permite al compuesto de fosfato de titanio adherirse establemente a la superficie del sustrato, y así se mejora la función como acondicionador de superficies. Además, debido a que el compuesto (b) tiene la función de quelar los componentes catiónicos del agua corriente, puede mantenerse la estabilidad temporal del baño de tratamiento.

Compuesto (b)

El ácido orgánico aromático anteriormente mencionado no está particularmente limitado, pero preferiblemente se usan ácido benzoico, ácido salicílico, ácido gálico, ácido lignosulfónico, o ácido tánico. Entre éstos, el ácido gálico, ácido lignosulfónico, o ácido tánico en particular son preferiblemente usados.

El compuesto fenólico anteriormente mencionado no está particularmente limitado en tanto y cuanto sea un compuesto que tenga un grupo hidroxilo fenólico. Por ejemplo, preferiblemente se usan fenol, catecol, pirogalol, o catequina.

Entre éstos, en particular se usa preferiblemente catequina. Ejemplos de la resina fenólica incluyen polímeros que tienen el ácido orgánico aromático y/o el compuesto fenólico como esqueleto básico (por ejemplo, compuestos polifenólicos que incluyen un flavonoide, un tanino, catequina y similares, polivinilfenol así como resinas resol y novolac solubles en agua y similares), lignina y similares.

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

El tanino anteriormente mencionado es un nombre genérico de compuestos aromáticos que tienen una estructura complicada que tiene muchos grupos hidroxilo fenólicos, y que están ampliamente distribuidos en el reino vegetal. El tanino puede ser un tanino hidrolizado o un tanino condensado. Ejemplos del tanino incluyen tanino de hamamelis,

tanino de persimmon, tanino de té, tanino de quejigo, tanino de nuez de agallas, tanino mirobálano, tanino de divi-divi, tanino de algarrobilla, tanino de valonia, tanino de catequina, y similares. El tanino también puede ser tanino hidrolizado obtenido por descomposición con un procedimiento, tal como hidrólisis o similares, del tanino encontrado en una planta. Adicionalmente, ejemplos del tanino que también pueden usarse incluyen los comercialmente disponibles tales como "extracto de ácido tánico A", "ácido tánico B", "ácido tánico N", "ácido tánico industrial", "ácido tánico purificado", "ácido tánico Hi", "ácido tánico F", "ácido tánico oficial" (todos fabricados por Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd.), "ácido tánico: AL" (fabricado por Fuji Chemical Industry Co., Ltd.), y similares. Pueden usarse concurrentemente dos o más clases de taninos. Por referencia, la lignina anteriormente mencionada es un compuesto polímero reticulado que implica un derivado fenólico como unidad base, al cual está enlazado un grupo propilo.

- 5
10
15
- Con respecto al contenido del compuesto (b), se prefiere que el límite inferior sea 0,01% en masa, y el límite superior sea 1000% en masa sobre la base de la masa del compuesto de fosfato de titanio (contenido de sólidos) en el acondicionamiento de la superficie del material metálico. Cuando el contenido es menor que 0,01% en masa, la cantidad de adsorción al compuesto de fosfato de titanio es insuficiente; por lo tanto, no pueden anticiparse el efecto pulverizante en la dispersión y el efecto de adsorción del compuesto de fosfato de titanio al material metálico y, por tanto, puede que no se consiga el efecto acondicionador de la superficie. El contenido de más que 1000% en masa no es económico porque puede que no obstante no se consiga el efecto de superar un efecto deseable. El límite inferior es más preferiblemente 0,1% en masa, mientras que el límite superior es más preferiblemente 100% en masa.

Tanino de divi-divi

- 20
25
30
- Con respecto a la cantidad añadida del compuesto (b), se prefiere que el límite inferior sea 0,1% en masa, y el límite superior sea 50% en masa en el líquido concentrado. Cuando la cantidad es menor que 0,1% en masa, la dispersión puede no ser satisfactoria. Cuando la cantidad es mayor que 50% en masa, la dispersabilidad puede deteriorarse debido a la influencia del aditivo en exceso, y no es ventajoso en aspectos económicos incluso si la dispersión es satisfactoria. El límite inferior es más preferiblemente 0,5% en masa, mientras que el límite superior es más preferiblemente 20% en masa.
- Con respecto al contenido del compuesto (b), se prefiere que el límite inferior sea 1 ppm, y el límite superior sea 10000 ppm en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies. Cuando el contenido es menor que 1 ppm, la cantidad de adsorción al compuesto de fosfato de titanio puede ser insuficiente, mediante lo cual puede ser que probablemente ocurra agregación secundaria. Un contenido de más que 10000 ppm no es económico porque puede que no obstante no se consiga el efecto de superar un efecto deseable. El límite inferior es más preferiblemente 10 ppm, mientras que el límite superior es más preferiblemente 5000 ppm.

Tercera Realización

- 35
- En la composición para acondicionar superficies, el compuesto (a) tipo amina y el compuesto (b) se usan en combinación, mediante lo cual pueden formarse cristales de película de revestimiento más densa por conversión sobre la superficie de una variedad de materiales metálicos. En particular, es preferido con respecto a láminas de acero laminado en frío y láminas de acero galvanizado, a la luz de la capacidad de cubrir uniforme y finamente la cara entera del material metálico.

Compuesto de fosfato de titanio

- 40
- Todas las composiciones para acondicionar superficies según las anteriores realizaciones primera, segunda y tercera contienen un compuesto de fosfato de titanio. El compuesto de fosfato de titanio es un núcleo de cristal para alcanzar la función de acondicionamiento de superficies. La adhesión, o propiedades semejantes, de estas partículas a la superficie del material metálico dan lugar a la aceleración de la reacción de tratamiento de conversión química.

- 45
- El compuesto de fosfato de titanio no está particularmente limitado, pero pueden usarse fosfato de titanio, hidrógeno-fosfato de titanio o semejantes. Asimismo, en el agente de acondicionamiento de superficies puede usarse uno cualquiera de los compuestos generalmente usados, como la denominada sal de Jernstedt. El método para la producción del compuesto de fosfato de titanio no está particularmente limitado, pero, por ejemplo, pueden obtenerse precipitados en polvo del compuesto de fosfato de titanio añadiendo sulfato de titanilo y fosfato dibásico de sodio en agua en un depósito estanco al aire, seguido por calentamiento, filtración y pulverización.

- 50
- El compuesto de fosfato de titanio preferiblemente tiene un diámetro medio de partícula (D_{50}) de 3 mm o menos, mediante lo cual puede formarse una película de revestimiento densa por conversión. Cuando el diámetro de partícula del compuesto de fosfato de titanio es incluso mayor, la estabilidad del compuesto de fosfato de titanio en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies puede ser insuficiente y, por tanto, el compuesto de fosfato de titanio puede sedimentar. Debido a que la composición para acondicionar superficies que contiene el compuesto de fosfato de titanio que tiene un D_{50} de 3 mm o menos tiene una superior estabilidad del compuesto de fosfato de titanio en el baño

de tratamiento de acondicionamiento de superficies, puede suprimirse la sedimentación del compuesto de fosfato de titanio en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies, permitiendo de este modo la formación de una película de revestimiento densa por conversión.

5 Es más preferible que el límite inferior del D_{50} del compuesto de fosfato de titanio sea 0,001 mm. Cuando el D_{50} es menor que 0,001 mm, la eficiencia de la producción puede ser inferior, lo cual puede llevar a que sea menos económica. El D_{50} es más preferiblemente 0,01 mm o mayor, y es más preferiblemente 1 mm o menos. Cuando es mayor que 1 mm, no puede conseguirse el efecto acondicionador de la superficie, mediante lo cual puede ser difícil el progreso de la reacción de tratamiento de conversión química.

10 El D_{50} también es denominado como el 50% del diámetro en volumen, que indica el diámetro de partícula en un punto correspondiente al 50% en la curva acumulativa la cual se obtiene sobre la base de la distribución del diámetro de partícula en un líquido acuoso en dispersión, siempre que el volumen total de las partículas represente el 100%. El D_{50} anteriormente mencionado puede medirse, por ejemplo, usando un aparato para medir grados de partículas tales como un fotómetro electroforético de difusión de luz ("Photol ELS-800", nombre comercial, fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd.) o similares. En la presente memoria, la descripción "diámetro medio de partícula" indica el D_{50} .

15 Con respecto a la cantidad de mezcla de la materia prima anteriormente mencionada, se prefiere que en general el compuesto de fosfato de titanio en la composición para acondicionar superficies tenga un límite inferior de 0,5% en masa, y un límite superior de 50% en masa en el líquido acuoso en dispersión. Cuando la cantidad es menor que 0,5% en masa, el efecto de la composición para acondicionar superficies que debe conseguirse usando el líquido en dispersión puede no ser conseguido suficientemente debido a que el contenido de compuesto de fosfato de titanio es demasiado bajo. En contraste, cuando la cantidad es mayor que 50% en masa, es probable que provoque endurecimiento.

Debido a que la composición anteriormente mencionada para acondicionar superficies es estable incluso a alta concentración con una cantidad de compuesto de fosfato de titanio mezclado que es de 5% a 40% en masa, se consigue un efecto superior para permitir el almacenamiento durante un largo período de tiempo en estado líquido.

25 Se prefiere que el contenido del compuesto de fosfato de titanio sea 10 ppm a 10000 ppm en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies. Cuando el contenido es menor que 10 ppm, el compuesto de fosfato de titanio que será el núcleo de cristal puede ser deficiente, mediante lo cual puede que no se consiga un efecto acondicionador de superficies suficiente. Un contenido de más que 10000 ppm no es económico porque no se consigue ninguna adición al efecto deseado. El contenido del compuesto de fosfato de titanio es más preferiblemente 100 ppm a 5000 ppm.

30 Con respecto a la composición anteriormente mencionada para acondicionar superficies, se prefiere que el límite inferior del pH sea 3, y el límite superior 12. Cuando el pH es menor que 3, el compuesto de fosfato de titanio probablemente se disuelva fácilmente, y es inestable, lo cual puede afectar a la siguiente etapa. Cuando el pH es mayor que 12, puede llevar a la elevación del pH del baño de conversión química en la siguiente etapa e influir en una conversión química defectuosa. El límite inferior es preferiblemente 6, mientras que el límite superior es preferiblemente 11.

35 Compuesto (c)

Se prefiere que la composición para acondicionar superficies además contenga al menos un compuesto (c) seleccionado del grupo que consiste en resinas en partículas dispersables en agua, un compuesto tipo arcilla, óxidos en partículas finas, y un agente de espesamiento soluble en agua.

40 El compuesto (c) mejora mucho la propiedad de conversión química por medio de la adición a la composición para acondicionar superficies de la presente invención. Además, se especula que es responsable de la estabilización por medio de una interacción tal como la adsorción del compuesto de fosfato de titanio, contribuyendo de este modo a la estabilidad durante el almacenamiento en el estado de líquido acuoso en dispersión (líquido concentrado antes de usarlo en el acondicionamiento de superficies) durante un largo período de tiempo, la estabilidad del baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies, y la estabilidad frente a componentes endurecedores tales como los iones de calcio, iones de magnesio y similares derivados del agua corriente.

45 Adicionalmente, se especula que el compuesto de fosfato de titanio se hace más resistente a la sedimentación en comparación con el caso en el cual no se usa el compuesto (c) debido al efecto de flotación o similar que se presume procede del compuesto (c), ya que el compuesto (c) interacciona con el compuesto de fosfato de titanio. Por lo tanto, incluyendo adicionalmente el compuesto (c), pueden formarse cristales de una película de revestimiento más densa por conversión sobre la superficie de una variedad de materiales metálicos. En particular, con respecto a láminas de acero laminado en frío, y láminas de acero galvanizado, se prefiere a la luz de la capacidad de cubrir uniforme y finamente la cara entera del material metálico.

La resina en partículas dispersable en agua anteriormente mencionada no está particularmente limitada en tanto y cuanto sea una partícula de resina que sea insoluble en agua y no sedimente en agua, la cual debe ser una partícula de resina uniformemente dispersada en un disolvente acuoso. Ejemplos específicos incluyen emulsiones de resinas en partículas obtenidas por polimerización en emulsión, resinas en partículas obtenidas por polimerización en suspensión, polimerización en dispersión no acuosa o similares, y similares. La resina en partículas dispersable en agua puede tener o no una estructura interna reticulada.

La resina en partículas dispersable en agua es preferiblemente una resina que tiene un grupo funcional hidrófilo tal como un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo sulfona, un grupo fosfona, un grupo poli(óxido de alqueno), un grupo amino, o un grupo amina. De acuerdo con la resina en partículas dispersable en agua que tiene el grupo funcional hidrófilo, se especula que un grupo funcional hidrófilo y cadenas que disuelven la resina que tienen un grupo funcional hidrófilo tienden a localizarse sobre la superficie de las partículas de la resina, y por tanto, el grupo funcional hidrófilo y la cadena que disuelve la resina interaccionan con el compuesto de fosfato de titanio, mediante lo cual la resina en partículas dispersable en agua es responsable de la estabilización del compuesto de fosfato de titanio en el disolvente acuoso. Por otra parte, se especula que la interacción entre el material metálico y el compuesto de fosfato de titanio también es provocada por la resina en partículas dispersable en agua para dar propiedades favorables de conversión de química. Además, se especula que el grupo funcional hidrófilo esté probablemente orientado a la superficie; por lo tanto, se forma una doble capa eléctrica, mediante lo cual se asegura la estabilización de las partículas debido a la repulsión estructural. En líquidos madre adicionalmente concentrados, el efecto tixotrópico es también responsable de la estabilización conseguida por el compuesto de fosfato de titanio que constituye las partículas finas.

El tipo de resina en la resina en partículas dispersable en agua anteriormente mencionada no está particularmente limitada, pero pueden usarse resinas en partículas conocidas de una resina acrílica, una resina de estireno, una resina de poliéster, una resina epoxi, una resina de poliuretano, una resina de melamina o similares. Entre éstas, pueden ser preferidas la resina acrílica y/o la resina de estireno. La resina en partículas dispersable en agua constituida con una resina acrílica y/o una resina de estireno puede obtenerse por polimerización de una composición de monómeros etilénicos insaturados que tienen un enlace etilénico insaturado en una molécula tales como ácido (met)acrílico, ésteres de (met)acrilato y estireno.

El monómero etilénico insaturado anteriormente mencionado no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen, monómeros etilénicos insaturados tipo carboxilatos tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico, y ácido itacónico; monómeros tipos ésteres de (met)acrilato tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, producto de reacción de (met)acrilato de 2-hidroxietilo y ϵ -caprolactona, (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de butilaminoetilo, (met)acrilato de glicidilo, y mono(met)acrilato de polietilenglicol; monómeros tipo monoéster de un ácido dicarboxílico etilénico insaturado tales como maleato de etilo, maleato de butilo, itaconato de etilo, e itaconato de butilo; (met)acrilamidas, y derivados de los mismos tales como aminoetil(met)acrilamida, dimetilaminometil(met)acrilamida, metilaminopropil(met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, metoxibutil(met)acrilamida, y diacetona (met)acrilamida; monómeros basados en cianuros vinílicos tales como (met)acrilonitrilo, y α -cloro(met)acrilonitrilo; monómeros tipo ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, y propionato de vinilo; monómeros aromáticos tales como estireno, α -metilestireno, y viniltolueno, y similares. Con respecto al monómero que tiene un doble enlace etilénico insaturado, los monómeros anteriormente mencionados pueden usarse solos, o dos o más componentes pueden usarse en combinación.

Asimismo, puede prepararse una resina en partículas internamente reticulada dispersable en agua usando un monómero que tiene dos o más enlaces etilénicos insaturados en una molécula. El monómero que tiene dos o más enlaces etilénicos insaturados en una molécula no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen ésteres insaturados de monocarboxilatos de alcoholes polihídricos tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de 1,4-butanediol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanediol, di(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de glicerolaliloxi, di(met)acrilato de 1,1,1-trishidroximetiletano, tri(met)acrilato de 1,1,1-trishidroximetiletano, di(met)acrilato de 1,1-trishidroximetilpropano, y tri(met)acrilato de 1,1,1-trishidroximetilpropano; ésteres de alcoholes insaturados de ácidos polibásicos tales como cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, trimelitato de trialilo, tereftalato de dialilo, y ftalato de dialilo; monómeros aromáticos sustituidos con dos o más grupos vinílicos tales como divinilbenceno, y similares.

La resina en partículas dispersables en agua anteriormente mencionada es preferiblemente una resina acrílica en partículas y/o una resina de estireno en partículas que tiene un índice diseñado de grupo funcional hidrófilo de 1 a 200, que se obtiene por polimerización radical de una composición de monómeros etilénicos insaturados. Usando la resina en partículas dispersables en agua, puede conseguirse un efecto particularmente favorable para mejorar la estabilidad de la dispersión del compuesto de fosfato de titanio.

Además, el índice diseñado de grupo funcional hidrófilo representa un valor calculado (mg) derivado de multiplicar el número de moles del grupo funcional hidrófilo tal como un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo sulfona, un grupo fosfona, un grupo poli(óxido de alquileo), un grupo amino y un grupo amida, en 1 g de la composición de monómeros por el peso molecular de hidróxido de potasio (peso molecular: 56,10). Por ejemplo, en el caso del índice diseñado de grupo funcional hidrófilo de la resina en partículas obtenida por polimerización radical que es 3 partes en masa de ácido metacrílico (peso molecular: 86), que es un monómero que tiene un grupo carboxilo en una molécula, y 97 partes en masa de metacrilato de metilo (peso molecular: 100), que es un monómero que no tiene un grupo funcional hidrófilo, en primer lugar se determina el número de moles del grupo funcional hidrófilo (en la presente memoria, el grupo carboxilo en el ácido metacrílico) en un g de la composición de monómeros (en el presente caso, se determinó que era 0,00035 moles). A continuación, la determinación se hace multiplicando el valor anterior por el peso molecular del hidróxido de potasio (en el presente caso, el índice diseñado de grupo funcional hidrófilo se determinó que aproximadamente era 20). Asimismo, en el caso de monómeros que tienen un grupo funcional hidrófilo diferente del grupo carboxilo en una molécula, el índice diseñado de grupo funcional hidrófilo puede determinarse similarmente. Cuando el índice diseñado de grupo funcional hidrófilo es menor que 1, puede que no se consiga el efecto de la presente invención. Por otra parte, cuando el índice diseñado de grupo funcional hidrófilo es mayor que 200, se hace difícil obtener industrialmente la resina hidrófila en partículas.

La resina en partículas dispersable en agua preferiblemente tiene un D_{50} de menos que 3 mm, y es más preferido que el límite inferior sea 0,01 mm y el límite superior sea 1 mm. Cuando el D_{50} es menor que 0,01 mm, la producción industrial se hace difícil aunque puede alcanzarse un comportamiento en servicio satisfactorio. Cuando el D_{50} es mayor que 1 mm, probablemente se hace difícil que sedimento sin adsorción al compuesto de fosfato de titanio, mediante lo cual puede deteriorarse la estabilidad del compuesto de fosfato de titanio.

El compuesto tipo arcilla anteriormente mencionado no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen, esmectitas tales como montmorillonita, beidellita, saponita, y hectorita; caolinitas tales como caolinita, y haloisita; vermiculitas tales como vermiculita dioctahédrica, y vermiculita trioctahédrica; micas tales como teniolita, mica tetrasilícica, muscovita, ilita, sericita, flogopita, y biotita; hidrotalcita; pirofilolita; polisilicatos estratificados tales como canemita, macatita, ilerita, magadiita, y kenaiita, y similares. Estos compuestos tipo arcilla pueden ser un mineral que se encuentre en la naturaleza o un mineral sintético obtenido por síntesis hidrotérmica, un procedimiento en masa fundida, un procedimiento en fase sólida, o similares.

Además, se prefiere que el diámetro medio de partícula del compuesto tipo arcilla en estado dispersado en agua sea 0,1 mm o menos. Cuando se aplica un compuesto tipo arcilla que tiene un diámetro medio de partícula en estado dispersado en agua de más que 0,1 mm, la estabilidad de la dispersión puede deteriorarse. Adicionalmente, la relación de aspecto media (valor medio de tamaño máximo/tamaño mínimo) del compuesto tipo arcilla es más preferiblemente 10 ó mayor, y aún más preferiblemente 20 ó mayor. Cuando la relación de aspecto es menor que 10, la estabilidad de la dispersión puede deteriorarse. El diámetro medio de partícula anteriormente mencionado en el estado dispersado en agua puede determinarse por TEM o SEM seguido por liofilización del líquido en dispersión acuosa. Asimismo, dos o más de éstos pueden usarse concurrentemente.

Adicionalmente, cuando se requiera, pueden usarse compuestos de intercalación del compuesto tipo arcilla anteriormente mencionado (cristales de pilares y similares), así como los sometidos a un tratamiento de intercambio de iones o a modificación superficial, tales como un tratamiento de condensación con silanos, un tratamiento de formación de materiales compuestos con un ligante orgánico, o similares. Estos compuestos tipo arcilla pueden usarse solos, o dos o más pueden usarse en combinación.

Ejemplos de producto comercialmente disponible de la saponita incluyen saponita sintética ("Sumecton SA", nombre comercial, fabricado por Kunimine Industries Co., Ltd.), y similares. Ejemplos de productos comercialmente disponibles de la hectorita natural incluyen "BENTON EW" y "BENTON AD" (ambos fabricados por ELEMENTIS plc), y similares. Ejemplos de productos comercialmente disponibles de la hectorita sintética incluyen, nombres comerciales, "Laponite B, S, RD, RDS, XLG, XLS" y similares fabricados por ROOKWOOD Additives Ltd. Éstos están en el estado de un polvo blanco y forman fácilmente un sol ("Laponite S, RDS, XLS") o un gel ("Laponite B, RD, XLG") tras su adición a agua. Adicionalmente, También puede ejemplificarse "Lucentite SWN" de Co-Op Chemical Co., Ltd.. Estas hectoritas naturales y sintéticas pueden usarse solas, o dos o más pueden usarse en combinación.

El óxido en partículas finas anteriormente mencionado no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen sílice en partículas, alúmina en partículas, titanía en partículas, zirconia en partículas, óxido de niobio en partículas, y similares. Estos óxidos en partículas tienen convenientemente un diámetro medio de partícula de aproximadamente 1 nm a 300 nm. Éstos pueden usarse solos, o dos o más pueden usarse en combinación. Entre éstos, a la luz de sus propiedades tixotrópicas, pueden usarse preferiblemente alúmina en partículas y un compuesto de ácido silícico.

El agente espesante soluble en agua anteriormente mencionado no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen agentes espesantes basados en poliamidas tales como una dispersión hinchada de amidas grasas, ácidos grasos basados en amidas tales como acrilamida, y fosfatos de poliaminoamida de cadena larga; pigmentos inorgánicos tales como silicato de aluminio, y sulfato de bario; pigmentos mate que producen viscosidad debido a la forma del pigmento, y similares. Entre éstos, a la luz de la baja probabilidad de provocar inhibición de la conversión química, se usan preferiblemente acrilamida, poli(ácido acrílico) y copolímeros del ácido acrílico.

Con respecto al contenido del compuesto (c), se prefiere que el límite inferior sea 0,01% en masa y el límite superior sea 1000% en masa sobre la base de la masa del compuesto de fosfato de titanio (contenido de sólidos). Cuando el contenido es menor que 0,01% en masa, la cantidad de adsorción al compuesto de fosfato de titanio llega a ser insuficiente, mediante lo cual puede no ser suficiente el efecto de adsorción de las partículas al material metálico, lo cual puede llevar a anticipar inexactamente el efecto de adición. Un contenido de más que 1000% en masa no es económico porque no se consigue ninguna adición al efecto deseado. El límite inferior es más preferiblemente 0,1% en masa, mientras que el límite superior es más preferiblemente 100% en masa.

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

Con respecto al contenido del compuesto (c), se prefiere que el límite inferior sea 1 ppm, y el límite superior sea 1000 ppm en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies. Cuando el contenido es menor que 1 ppm, la cantidad de adsorción del compuesto de fosfato de titanio puede ser insuficiente; por lo tanto, puede que no se facilite la adsorción y propiedades similares del compuesto de fosfato de titanio a la superficie del material metálico. Un contenido de más que 1000 ppm no es económico porque no puede conseguirse ningún efecto deseable adicional. El límite inferior es más preferiblemente 10 ppm, mientras que el límite superior es más preferiblemente 500 ppm.

Se prefiere incluir todos los compuestos (a) a (c) que se describieron anteriormente a la luz de la estabilización del compuesto de fosfato de titanio en una disolución acuosa, adsorción de las partículas al sustrato, y estabilidad en el líquido concentrado.

Por otra parte, a la composición anteriormente mencionada para acondicionar superficies pueden añadirse una variedad de componentes para usar en las composiciones para acondicionar superficies, además de los compuestos que se describieron anteriormente.

Compuesto (d)

La composición para acondicionar superficies anteriormente mencionada puede además contener al menos un compuesto (d) seleccionado del grupo que consiste en una resina soluble en agua que contiene grupos carboxílicos, un sacárido, y un compuesto tipo ácido fosfónico.

El compuesto (d) anteriormente mencionado tiende a estar negativamente cargado en una disolución, y la adhesión o propiedades similares del mismo a la superficie del compuesto de fosfato de titanio da lugar a una acción electromagnéticamente repulsiva. Consecuentemente, se especula que se suprime la reagregación del compuesto de fosfato de titanio, haciendo más fácil la adhesión con una densidad uniforme sobre la superficie del material metálico como el núcleo cristalino y, por tanto, puede formarse una película de revestimiento de fosfatos de cantidad suficiente sobre la superficie del material metálico en el tratamiento de conversión química.

El compuesto (d) anteriormente mencionado no sólo suprime la sedimentación del compuesto de fosfato de titanio en la composición para acondicionar superficies, sino que también suprime la sedimentación del compuesto de fosfato de titanio en el líquido acuoso en dispersión del compuesto de fosfato de titanio (líquido concentrado antes de usar en el acondicionamiento de superficies). Por consiguiente, puede mantenerse la estabilidad durante el almacenamiento a largo plazo del líquido concentrado.

La resina soluble en agua que contiene grupos carboxílicos no está particularmente limitada en tanto y cuanto sea una resina soluble en agua, y ejemplos de la misma incluyen resinas obtenidas por polimerización de una composición que contiene un monómero etilénico insaturado que contiene grupos carboxilo tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico o ácido fumárico, y similares. La resina soluble en agua que contiene grupos carboxílicos es preferiblemente una resina que se obtiene por polimerización radical de una composición de monómeros etilénicos insaturados y tiene un índice de acidez de 10 a 500. Usando tal resina, la estabilidad de la dispersión del compuesto de fosfato de titanio puede mejorarse adicionalmente. La resina soluble en agua que contiene grupos carboxílicos puede ser un producto

comercialmente disponible, y, por ejemplo, puede usarse "Aron A12SL" (fabricado por Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.).

El sacárido anteriormente mencionado no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen polisacáridos, derivados de polisacáridos, y sales de metales alcalinos tales como sales de sodio y sales de potasio de los mismos, y similares. Ejemplos del polisacárido incluyen celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, metiletilcelulosa, hemicelulosa, almidón, metilalmidón, etilalmidón, metiletilalmidón, agar, carragenano, ácido alginico, ácido péctico, goma guar, goma de semillas de tamarindo, goma de algarrobilla, konjac manano, dextrano, goma xantano, pilulano, goma gelano, quitina, quitosano, sulfato de condroitina, heparina, ácido hialurónico, y similares. Por otra parte, ejemplos del derivado de polisacárido incluyen polisacáridos carboxialquilados o hidroxialquilados descritos anteriormente tales como carboximetilcelulosa (CMC) e hidroxietilcelulosa, almidón-ácido glicólico, derivados de agar, derivados de carragenano, y similares.

Ejemplos del compuesto tipo ácido fosfónico incluyen ácido fosfónico, y productos obtenidos por enlace directo de un átomo de carbono y un átomo de fósforo, así como sus sales de aminas o amonio, pero los ésteres del ácido fosfórico no están incluidos.

En la composición para acondicionar superficies que se describió anteriormente, el contenido del compuesto (d) es preferiblemente 0,01% a 1000% en masa sobre la base de la masa del compuesto de fosfato de titanio (contenido de sólidos). Cuando el contenido es menor que 0,01% en masa, puede que no se consiga suficientemente el efecto de prevención de la sedimentación. Un contenido de más que 1000% en masa no es económico porque puede que no se consiga ningún efecto adicional deseable. La concentración es más preferiblemente 0,1% a 100% en masa.

Además, el contenido del compuesto (d) en el líquido concentrado es preferiblemente 0,1% a 40% en masa.

El contenido del compuesto (d) es preferiblemente 1 ppm o mayor y 1000 ppm o menos en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies. Cuando el contenido es menor que 1 ppm, puede que no se consiga suficientemente el efecto de prevención de la sedimentación. El contenido de más que 1000 ppm no es económico porque puede que no obstante no se consiga el efecto de superar un efecto deseable. La concentración es más preferiblemente 10 ppm o mayor y 500 ppm o menos.

Compuesto (e)

La composición para acondicionar superficies anteriormente mencionada puede además incluir un compuesto (e) que es un agente quelante y/o un tensioactivo. Incluyendo el compuesto (e) puede conseguirse una estabilidad de la dispersión más superior y pueden mejorarse las propiedades de estabilidad en dispersión. Más específicamente, incluso en el caso en el cual componentes que aportan dureza contaminan la composición para acondicionar superficies, tales como los iones de calcio, iones de magnesio, y similares derivados contenidos en el agua corriente, puede mantenerse la estabilidad del baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies sin agregación del compuesto de fosfato de titanio. Por consiguiente, el agente quelante anteriormente mencionado significa un compuesto que tiene la capacidad de capturar los iones de magnesio y los iones de calcio en una disolución acuosa.

El agente quelante no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen ácido nítrico, ácido tartárico, EDTA, ácido glucónico, ácido succínico y ácido málico, y compuestos y derivados de los mismos.

El contenido del agente quelante en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies es preferiblemente 1 ppm a 10000 ppm. Cuando el contenido es menor que 1 ppm, no pueden quelarse lo suficiente los componentes que aportan dureza al agua corriente, mediante lo cual las polimerizaciones metálicas, tales como los iones de calcio, que son el componente que aporta dureza pueden dejar que se agregue el compuesto e fosfato de titanio. Un contenido de más que 10000 ppm no consigue ninguna adición al efecto deseado, y las propiedades de conversión química pueden deteriorarse a través de una reacción con los ingredientes activos en el líquido de conversión química. El contenido es más preferiblemente 10 ppm a 1000 ppm.

Como el tensioactivo anteriormente mencionado, puede usarse más preferiblemente un tensioactivo aniónico o un tensioactivo no iónico.

El tensioactivo no iónico anteriormente mencionado no está particularmente limitado, pero se prefieren tensioactivos no iónicos que tengan un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de 6 ó mayor, y ejemplos de los mismos incluyen polioxietileno alquil éter, polioxialquilenos alquil éter, derivados de polioxietileno, copolímeros de bloque oxietileno-oxipropileno, ésteres de sorbitán de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos polioxietilenados de sorbitán, ésteres de ácidos grasos polioxietilenados de sorbitol, ésteres de ácidos grasos de glicerol, ésteres de ácidos grasos polioxietilenados, alquilamina polioxietilenada, alquilalcanoamida, nonilfenol, alquilnonilfenol, polioxialquilenglicol, óxido de alquilamina, acetilendiol, nonilfenil éter polioxietilenado, tensioactivos basados en silicio tales como silicona polioxietilenada modificada con

alquilfenil éter, tensioactivos basados en flúor preparados por medio de la sustitución de al menos un átomo de hidrógeno en un grupo hidrófobo de un tensioactivo basados en hidrocarburos con un átomo de flúor, y similares. Entre ellos, son particularmente preferidos los alquil éter polioxietilenados y los alquil éter polioxialquilenados a la luz de lograr más el efecto ventajoso de la presente invención.

- 5 El tensioactivo aniónico anteriormente mencionado no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen sales de ácidos grasos, sales de ésteres de ácidos alquilsulfúrico, sales de ésteres de ácidos alquil-éter-sulfúrico, alquilbencensulfonatos, alquilnaftalensulfonatos, alquilsulfosuccinatos, alquildifenil-éter-disulfonatos, polibisfenolsulfonatos, alquifosfatos, sales de ésteres de ácidos polioxietilalquilo, sales de ésteres de ácidos polioxietilalquilalilsulfúrico, alfa-olefinsulfonatos, sales del ácido metiltaurina, poliaspartatos, éter-carboxilatos, condensados de ácido naftalensulfónico-formalina, ésteres de polioxietileno alquifosfatos, sales de ésteres de ácidos alquil-éter-fosfóricos, y similares. Entre ellos, las sales de ésteres de ácidos alquil-éter-fosfóricos son preferidas a la luz de una mejora adicional del efecto ventajoso de la presente invención.

- 10 Con respecto al contenido del tensioactivo, es más preferido que en el baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies el límite inferior sea 3 ppm, y el límite superior sea 500 ppm. Cuando el contenido cae dentro del intervalo anterior el efecto de la presente invención puede conseguirse favorablemente. El límite inferior es más preferiblemente 5 ppm, mientras que el límite superior es más preferiblemente 300 ppm. El tensioactivo pueden usarse solo, o dos o más pueden usarse en combinación.

Ion (f)

- 20 Se prefiere que la composición para acondicionar superficies contenga además un ion de un complejo de Zr y/o un ion de un metal oxidado (f). El ion (f) puede preferiblemente usarse a la luz de la eliminación de productos de segregación sobre la superficie del sustrato. El ion de un metal oxidado referido en la presente memoria quiere decir un ion de un metal que tiene una valencia mayor en un metal que tiene una pluralidad de valencias. Ejemplos específicos incluyen iones de metales oxidados de Fe, Mn Co, Ni, Ce, y similares.

- 25 La fuente del ion de un complejo de Zr no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen hidrófluoruro de zirconio, carbonato de zirconio y amonio; zirconio hidroxilado, oxicarbonato de zirconio, carbonato básico de zirconio, borato de zirconio, oxalato de zirconio, sulfato de zirconio, nitrato de zirconio, nitrato de zirconilo, cloruro de zirconio y similares; compuestos orgánicos de zirconio tales como dilaurilato de dibutilzirconio, dioctato de dibutilzirconio, naftenato de zirconio, octilato de zirconio y acetilacetona de zirconio, y similares. Entre éstos, el hidrófluoruro de zirconio y el nitrato de zirconilo son preferiblemente usados a la luz de la eliminación de productos de segregación sobre la superficie del sustrato.

- 30 La fuente del ion de un metal oxidado de Fe no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen sales férricas solubles en agua tales como sulfato de hierro (III), nitrato de hierro (III), y perclorato; sales ferrosas solubles en agua tales como sulfato de hierro (II), y nitrato de hierro (II), y similares. Entre éstas, el nitrato férrico se usa preferiblemente a la luz de la oxidación de la superficie del sustrato.

- 35 La fuente del ion de un metal oxidado de Mn no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen sales de ácidos orgánicos tales como acetato de manganeso, benzoato de manganeso, lactato de manganeso, formiato de manganeso, y tartrato de manganeso; productos halogenados tales como cloruro de manganeso, y bromuro de manganeso; sales de ácidos inorgánicos tales como nitrato de manganeso, carbonato de manganeso, fosfato de manganeso, sulfato de manganeso, y fosfato de manganeso; alcóxidos tales como metóxido de manganeso; acetilacetona de manganeso (II), acetilacetona de manganeso (III), dióxido de manganeso, óxido de manganeso, y similares. Entre éstos, el permanganato de potasio puede preferiblemente usarse a la luz de la oxidación de la superficie del sustrato.

La fuente del ion de un metal oxidado de Co no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, y similares.

- 45 La fuente del ion de un metal oxidado de Ni no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen carbonatos tales como carbonato de níquel (II), carbonato básico de níquel (II), y carbonato ácido de níquel (II); fosfatos tales como fosfato de níquel (II), y pirofosfato de níquel; nitratos tales como nitrato de níquel (II), y nitrato básico de níquel; sulfatos tales como sulfato de níquel (II); óxidos tales como óxido de níquel (II), tetraóxido de triníquel, y óxido de níquel (III); acetatos tales como acetato de níquel (II), y acetato de níquel (III); oxalatos tales como oxalato de níquel (II); sulfato de níquelamida, acetilacetona de níquel (II), níquel (II) hidroxilado, y similares.

La fuente del ion de un metal oxidado de Ce no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen nitrato de cerio, sulfato de cerio, y similares.

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

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

Cuando se necesite para suprimir aún más la generación de roña, a la composición para acondicionar superficies puede añadirse un nitrito de un metal bivalente o trivalente.

- 10 Además, con la composición para acondicionar superficies pueden además mezclarse un alcóxido de un metal, un agente desespumante, un agente para prevenir la formación de roña, un agente antiséptico, un agente espesante, un reforzante de la detergencia alcalino tal como silicato de sodio, y similares, en un intervalo que no inhiba el efecto de la presente invención, además de los componentes que se describieron anteriormente. Con el fin de cubrir para disminuir la falta de uniformidad pueden añadirse varios tensioactivos para mejorar la humectabilidad.

- 15 La composición anteriormente mencionada para acondicionar superficies también puede incluir un medio de dispersión para dejar que el compuesto de fosfato de titanio se disperse. Ejemplos del medio de dispersión incluyen medios acuosos que contienen 80% en masa o más de agua. Además, como medio diferente del agua pueden usarse varios disolventes orgánicos solubles en agua; sin embargo, se desea que el contenido del disolvente orgánico sea tan bajo como sea posible, y preferiblemente represente 10% en masa o menos del medio acuoso, y más preferiblemente 5% en masa o menos. También puede proporcionarse un líquido en dispersión sin incluir ningún medio de dispersión diferente del agua.

- 20 El disolvente orgánico soluble en agua no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen disolventes alcohólicos tales como metanol, etanol, isopropanol, y etilenglicol; disolventes basados en éter tales como etilenglicol monopropil éter, butilglicol, y 1-metoxi-2-propanol; disolventes basados en cetonas tales como acetona, y diacetona alcohol; disolventes basados en amidas tales como dimetilacetamida y metilpirrolidona; disolventes basados en ésteres tales como acetato de etilcarbitol, y similares. Éstos pueden usarse solos, o dos o más pueden usarse en combinación.

- 25 Además, a la composición para acondicionar superficies puede añadirse una sal alcalina tal como carbonato de sodio calcinado, con el fin de estabilizar el compuesto de fosfato de titanio y formar una película fina por conversión en la etapa de conversión química por tratamiento con fosfatos llevada a cabo subsiguientemente.

- 30 La composición anteriormente mencionada para acondicionar superficies puede por ejemplo producirse por el siguiente método. El compuesto de fosfato de titanio puede obtenerse usando un compuesto de fosfato de titanio para ser usado como materia prima en composiciones convencionales para acondicionar superficies.

- 35 La forma del compuesto de fosfato de titanio materia prima no está particularmente limitada, pero puede usarse uno que tenga una forma arbitraria. Aunque los productos comercialmente disponibles están en general en el estado de un polvo blanco, la forma del polvo puede ser una cualquiera tales como partículas finas, laminares, escamosas, o similares. También, el diámetro de partícula del compuesto de fosfato de titanio no está particularmente limitado, pero en general, puede usarse un polvo que exhiba un D_{50} de aproximadamente varios micrómetros (μm). Particularmente, pueden convenientemente usarse productos comercialmente disponibles como pigmentos que previenen la formación de roña tales como productos que tienen una mejor acción amortiguadora del pH sometiendo a un tratamiento para impartir basicidad. Según la presente invención que se describe posteriormente, puede prepararse un líquido estable en dispersión del compuesto de fosfato de titanio fina y uniformemente dispersado independientemente del diámetro de partícula y de la forma iniciales del compuesto de fosfato de titanio materia prima.

- 40 Según el líquido en dispersión acuosa anteriormente mencionado, también puede obtenerse un líquido en dispersión acuosa de alta concentración en el cual el compuesto de fosfato de titanio esté mezclado en una cantidad de 10% en masa o más, adicionalmente 20% en masa o más, y particularmente 30% en masa o más.

- 45 Cuando se necesite también pueden mezclarse otros componentes (un compuesto tipo nitrito de metal bivalente o trivalente, un medio de dispersión, un agente espesante, y similares) en el líquido en dispersión acuosa obtenido como se describió en lo que precede. El método de mezclado del líquido en dispersión acuosa con el otro componente no está particularmente limitado pero, por ejemplo, el otro componente puede añadirse a y mezclarse con el líquido en dispersión acuosa, o el otro componente puede mezclarse durante la preparación del líquido en dispersión acuosa. Además, la estabilidad de la dispersión del compuesto de fosfato de titanio puede mejorarse usando cualquier molino de bolas tipificado como tipo discos, tipo pásas y similares, homogeneizadores de alta presión, máquinas de dispersión sin medio tipificadas mediante las máquinas ultrasónicas de dispersión. Se asume que esto es el resultado de cubrir el compuesto
- 50

de fosfato de titanio con el compuesto (a) tipo amina o el compuesto (b) anteriormente mencionados que sirven como dispersantes.

La composición para acondicionar superficies se prepara, por ejemplo, diluyendo en agua el líquido en dispersión acuosa anteriormente mencionado. Preferiblemente, el aditivo se añade cuando se necesita al medio acuoso concurrentemente a la adición del compuesto de fosfato de titanio; sin embargo, puede añadirse después al líquido en dispersión acuosa preparado dispersando el compuesto de fosfato de titanio. La composición para acondicionar superficies es superior en estabilidad en dispersión, y de este modo puede hacerse un acondicionamiento favorable de la superficie del material metálico.

El método de acondicionamiento de superficies de la presente invención incluye la etapa de poner en contacto la composición anteriormente mencionada para acondicionar superficies con una superficie del material metálico. Por tanto, partículas finas del compuesto de fosfato de titanio pueden adherirse en una cantidad suficiente a la superficie no sólo de materiales metálicos basados en hierro y zinc, sino también a materiales metálicos resistentes a la conversión tales como aluminio y láminas de acero de alta resistencia a la tracción, y por tanto, en la etapa de tratamiento de conversión química puede formarse una película favorable de revestimiento por conversión.

El procedimiento para poner en contacto la composición para acondicionar superficies con la superficie del material metálico en el método anterior para acondicionar superficies no está particularmente limitado, pero puede emplearse libremente un método convencionalmente conocido tal como inmersión o pulverización.

El material metálico a ser sometido al acondicionamiento de su superficie no está particularmente limitado, pero el procedimiento puede aplicarse a una variedad de metales en general sometidos al tratamiento de conversión con fosfatos tales como, por ejemplo, láminas de acero galvanizado, materiales metálicos basados en aluminio tales como aluminio o aleaciones de aluminio, composición para magnesio, o materiales metálicos basados en hierro tales como láminas de acero laminado en frío y láminas de acero de alta resistencia a la tracción. Particularmente, puede adecuadamente aplicarse a láminas de acero laminado en frío y a láminas de acero de alta resistencia a la tracción.

Por otra parte, usando la composición para acondicionar superficies que se describió anteriormente, también puede llevarse a cabo una etapa de acondicionamiento superficial en combinación con un desengrasado. Por consiguiente, puede omitirse la etapa de lavado con agua que sigue a un tratamiento de desengrasado. En la etapa anteriormente mencionada de acondicionamiento superficial en combinación con un desengrasado, puede añadirse un reforzante de la detergencia inorgánico alcalino conocido, un reforzante de la detergencia orgánico o similares con el fin de aumentar la detergencia. Asimismo, puede añadirse un fosfato condensado conocido o similar. En la etapa de acondicionamiento de superficies que se describió anteriormente, el tiempo de contacto de la composición para acondicionar superficies con la superficie del material metálico y la temperatura de la composición para acondicionar superficies no están particularmente limitados, pero el procedimiento puede realizarse en condiciones convencionalmente conocidas.

Después de realizar el acondicionamiento de la superficie, a continuación se lleva a cabo el tratamiento de conversión química con fosfatos para permitir la producción de una lámina metálica tratada por conversión química con fosfatos. El procedimiento para el tratamiento de conversión química con fosfatos no está particularmente limitado, pero puede emplearse uno cualquiera de varios procedimientos conocidos tales como un tratamiento de inmersión, un tratamiento de pulverización, o un tratamiento electrolítico. Pueden llevarse a cabo múltiples clases de estos tratamientos en combinación. Además, con respecto al fosfato de la película de revestimiento de cristales de fosfato a depositar sobre la superficie del material metálico, no está particularmente limitado en tanto y cuanto sea un fosfato de metal, y ejemplos del mismo incluyen fosfato de zinc, fosfato de hierro, fosfato de manganeso, fosfato de calcio y similares, pero de ningún modo se limitan a los mismos. En el tratamiento de conversión química con fosfatos, el tiempo de contacto del agente de tratamiento de conversión química con la superficie del material metálico y la temperatura del agente de tratamiento de conversión química no están particularmente limitados, pero pueden ser condiciones convencionalmente conocidas.

Después de llevar a cabo el acondicionamiento de superficies y el tratamiento de conversión química anteriormente mencionados, puede producirse una lámina revestida llevando a cabo un revestimiento adicional. En general, como procedimiento de revestimiento se emplea un revestimiento por electrodeposición. La pintura a usar en el revestimiento no está particularmente limitada, pero puede ser de los diversos tipos en general usados en el revestimiento de una lámina metálica tratada por conversión química con fosfatos, y ejemplos de la misma incluyen pinturas de epoximelamina, así como pinturas realizadas por electrodeposición de cationes, pinturas de revestimiento intermedio basadas en poliésteres y pinturas de revestimiento sobre las basadas en poliésteres, y similares. Pueden emplearse procedimientos conocidos en los cuales se lleva a cabo una etapa de lavado después del tratamiento de conversión química, y antes del revestimiento.

Ejemplos

La presente invención se explica con más detalle a continuación por medio de Ejemplos, pero la presente invención no está sólo limitada a estos Ejemplos. En los siguientes Ejemplos, "parte" o "%" representa cada uno "parte en masa" o "% en masa," respectivamente. Los Ejemplos 3, 4, 7, 8 y 10 son según la invención.

Producción de un compuesto de fosfato de titanio

- 5 A 30 partes en masa de agua pura se añadieron 10 partes en masa de sulfato de titanilo y 60 partes en masa de fosfato dibásico de sodio. Después de cocer con una amasadora caliente a 120°C durante 60 min, la mezcla se filtró para obtener un polvo de un compuesto de fosfato de titanio.

Ejemplo 1

- 10 A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio y 1 parte en masa de dietanolamina. A esta mezcla se añadió agua pura para rellenar hasta 100 partes en masa. Se dejó que la mezcla se dispersara con un molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

15 Ejemplo 2

- A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio y 1 parte en masa basadas en contenido de sólidos de poli(ácido fosfórico) ("SN2060", nombre comercial, fabricado por San Nopco Limited). A la mezcla se añadió agua pura para rellenar hasta 100 partes en masa. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

Ejemplo 3

- 25 A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio, 1 parte en masa de ácido tánico (reactivo), y 1 parte en masa de dietanolamina. A esta mezcla se añadió agua para rellenar hasta una cantidad total de 100 partes en masa, seguido por neutralización con NaOH. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

30 Ejemplo 4

- A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 10 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio, 0,5 partes en masa de ácido tánico (reactivo), y 1 parte en masa de dietanolamina. A esta mezcla se añadió agua para rellenar hasta una cantidad total de 100 partes en masa, seguido por neutralización con NaOH. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

Ejemplo 5

- 40 A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio, 1 parte en masa de ácido lignosulfónico ("SANX P252", nombre comercial, fabricado por Nippon Paper Industries Co., Ltd.), y 5 partes en masa de resina en partículas dispersables en agua. A esta mezcla se añadió agua pura para rellenar hasta un total de 100 partes en masa. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

Ejemplo 6

A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 25 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio, 1 parte en masa de ácido tánico (reactivo), 1 parte en masa de saponita, y 1 parte en masa de una resina acrílica ("Aron A12SL", nombre comercial, fabricada por Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.). A esta mezcla se añadió agua para rellenar hasta una

cantidad total de 100 partes en masa, seguido por neutralización con NaOH. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

5 Ejemplo 7

A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio, 3 partes en masa de dimetiletanolamina, 1 parte en masa de ácido gálico, y 1 parte en masa de acrilamida. A esta mezcla se añadió agua pura para rellenar hasta un total de 100 partes en masa. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

Ejemplo 8

A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio, 1 parte en masa de trietanolamina, 2 partes en masa de catequina, 1 parte en masa de sol de alúmina, y 1 parte en masa de ácido fosfónico. A esta mezcla se añadió agua pura para rellenar hasta un total de 100 partes en masa. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

20 Ejemplo 9

A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 30 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio, 1 parte en masa de dimetiletanolamina, 1 parte en masa basada en el contenido de sólidos de SN2060 (véase anteriormente), y 1 parte en masa de hidrofúoruro de zirconio. A esta mezcla se añadió agua pura para rellenar hasta un total de 100 partes en masa. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

Ejemplo 10

A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio, 3 partes en masa de trietilamina, 1 parte en masa de ácido tánico (reactivo), 5 partes en masa de resina en partículas dispersables en agua, y 1 parte en masa de fosfato tribásico de sodio. A esta mezcla se añadió agua para rellenar hasta una cantidad total de 100 partes en masa, seguido por neutralización con NaOH. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

Ejemplo 11

A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio, 1 parte en masa de dietanolamina, 3 partes en masa basadas en el contenido de sólidos de SNF 060 (véase anteriormente), 1 parte en masa de saponita, y 1 parte en masa de un tensioactivo. A esta mezcla se añadió agua pura para rellenar hasta 100 partes en masa. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

Ejemplo comparativo 1

A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%. A esta mezcla se añadieron 0,005 partes en masa de tripolifosfato de sodio, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

50 Ejemplo comparativo 2

A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio y 1 parte en masa de poli(ácido acrílico) ("SN44C", nombre comercial, fabricado por San Nobco Limited). A esta mezcla se añadió agua pura para rellenar hasta un total de 100 partes en masa. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

Ejemplo comparativo 3

A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio y 1 parte en masa de carboximetilcelulosa (CMC) ("APP84", nombre comercial, fabricado por Nippon Paper Industries Co., Ltd.). A esta mezcla se añadió agua pura para rellenar hasta un total de 100 partes en masa. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

Ejemplo comparativo 4

A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio y 1 parte en masa de PVA ("PVA105", nombre comercial, fabricado por Kuraray Co., Ltd.). A esta mezcla se añadió agua pura para rellenar hasta un total de 10 partes en masa. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 10.

Ejemplo comparativo 5

A 60 partes en masa de agua pura se añadieron 20 partes en masa del compuesto de fosfato de titanio, 1 parte en masa de ácido tánico (reactivo), y 1 parte en masa de dietanolamina. A esta mezcla se añadió agua para rellenar hasta una cantidad total de 100 partes en masa, seguido por neutralización con NaOH. Se dejó que la mezcla se dispersara con el molino SG durante 180 min con una relación de llenado de bolas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido en dispersión así resultante se vertió en un baño de agua corriente para dar una concentración de compuesto de fosfato de titanio de 0,1%, y la composición para acondicionar superficies se obtuvo ajustando el pH con sosa cáustica para que fuera 2,5.

Ejemplo comparativo 6

Se vertió en un baño de agua corriente un agente de acondicionamiento de superficies en polvo basado en titanio ("5N10", nombre comercial, fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) para dar 0,1%, y el pH se ajustó con NaOH para que fuera 10.

Producción de la lámina de ensayo 1

Una lámina de acero laminado en frío (SPC) (70 mm x 150 mm x 0,8 mm), una lámina de acero galvanizado (GA) (70 mm x 150 mm x 0,8 mm), una lámina de aluminio n°6000 (Al) (70 mm x 150 mm x 0,8 mm), y una lámina de acero de alta resistencia a la tracción (70 mm x 150 mm x 1,0 mm) se sometieron respectivamente a un tratamiento desengrasante usando un agente desengrasante ("SURFCLEANER EC92", nombre comercial, fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) a 40°C durante 2 min. A continuación, usando cada una de las composiciones para acondicionar superficies de los Ejemplos 1 a 11 y de los Ejemplos comparativos 1 a 6 obtenidas como se describió anteriormente, se llevó a cabo el tratamiento de acondicionamiento superficial a temperatura ambiente durante 30 s. Las relaciones de constitución de las composiciones para acondicionar superficies obtenidas como en lo precedente se muestran en la Tabla 1. Subsecuentemente, cada lámina de metal se sometió a un tratamiento de conversión química usando un líquido de tratamiento con fosfato de zinc ("SURFDINE 6350", nombre comercial, fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) con un método de inmersión a 35°C durante 2 min, seguido por lavado con agua, lavado con agua pura y secado para obtener una lámina de ensayo.

Tabla 1

		Fosfato		Compuesto tipo amina		Compuesto (b)		Compuesto (e)		Compuesto (d)		Compuesto (e), Ion (f)		Otros aditivos	
		Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad
Ejemplo 1	10	Fosfato de titanio	20%	Dietanolamina	1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 2	10	Fosfato de titanio	20%	-	-	Poli(ácido fosfórico) (SN2060)	1%	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 3	10	Fosfato de titanio	20%	Dietanolamina	1%	Acido tánico-Na neutralizado	1%	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 4	10	Fosfato de titanio	10%	Dietanolamina	1%	Acido tánico-Na neutralizado	0.5%	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 5	10	Fosfato de titanio	20%	-	-	Acido lignosulfónico	1%	Dispersable en agua	5%	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 6	10	Fosfato de titanio	25%	-	-	Acido tánico-Na neutralizado	1%	Saponita	1%	Resina acrílica	1%	-	-	-	-
Ejemplo 7	10	Fosfato de titanio	20%	Dietanolamina	3%	Acido gálico	1%	Acrilamida	1%	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 8	10	Fosfato de titanio	20%	Dietanolamina	1%	Catequina	2%	Sol alumina	1%	Acido fosfónico	1%	-	-	-	-
Ejemplo 9	10	Fosfato de titanio	30%	Dimetiletanolamina	1%	Poli(ácido fosfórico) (SN2060)	1%	-	-	-	-	Hidrofluoruro de zirconio	1%	-	-
Ejemplo 10	10	Fosfato de titanio	20%	triethylamina	3%	Acido tánico-Na neutralizado	1%	Dispersable en agua	5%	-	-	-	-	Fosfato tribásico de sodio	1%
Ejemplo 11	10	Fosfato de titanio	20%	Dietanolamina	1%	Poli(ácido fosfórico) (SN2060)	3%	Saponita	1%	-	-	tensioactivo	1%	-	-
Ejemplo comparativo 1	10	Fosfato de titanio	20%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Tripolifosfato de sodio	1%
Ejemplo comparativo 2	10	Fosfato de titanio	20%	-	-	-	-	-	-	Poli(ácido acrílico)	1%	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 3	10	Fosfato de titanio	20%	-	-	-	-	-	-	CMC (APP84)	1%	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 4	10	Fosfato de titanio	20%	-	-	-	-	-	-	PVA (PVA 105)	1%	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 5	10	Fosfato de titanio	20%	Dietanolamina	1%	Acido tánico-Na neutralizado	1%	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 6	10	Balo constituido con agente en polvo de acondicionamiento de superficies – 5N10 (0.1%)													

Ensayo de evaluación

El diámetro de partícula y la estabilidad del compuesto de fosfato de titanio de la composición para acondicionar superficies resultante se determinaron según los métodos siguientes, y se llevaron a cabo varias evaluaciones de las láminas de ensayo así obtenidas. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

5 Determinación del diámetro de partícula del compuesto de fosfato de titanio

Con respecto al diámetro de partícula del compuesto de fosfato de titanio incluido en las composiciones para acondicionar superficies obtenidas en los Ejemplos 1 a 11 y los Ejemplos comparativos 1 a 6, la distribución del diámetro de partícula se determinó usando un fotómetro electroforético de difusión de luz ("Photal ELS-800", nombre comercial, fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd.), y se determinó el D_{50} (diámetro medio de partícula de la dispersión).

10 Apariencia de la película de revestimiento

La apariencia de la película de revestimiento formada por conversión se evaluó visualmente sobre la base de los siguientes patrones. El caso en el cual se generaba roña se designó como "generación de roña". Además, el tamaño de los cristales de la película de revestimiento formada por conversión se midió con un microscopio electrónico.

A: uniforme y finamente cubierta sobre la cara entera

15 B: bastante cubierta sobre la cara entera

C: no cubierta en partes

CD: evaluada que cae dentro del alcance entre C y D

D: casi no se formó ninguna película de revestimiento por conversión.

Cantidad de película de revestimiento por conversión

20 Se midió la masa de la película de revestimiento por conversión usando un aparato de medida por fluorescencia de rayos X ("XRF-1700", nombre comercial, fabricado por Shimadzu Corporation), con la cantidad de elemento P incluido en la película de revestimiento por conversión como marcador.

25 Cuando se usaron los materiales metálicos que fueron comparativamente superiores en su capacidad de tratamiento de conversión química, tales como SPC y GA, se obtiene una mayor eficacia de la conversión cuando el diámetro de partícula es más pequeño y cuando la cantidad de película de revestimiento es más pequeña, debido a la formación de una película de revestimiento de cristales tan densa como se desee. En contraste, en los casos de materiales metálicos resistentes a la conversión, tales como las láminas de acero de alta resistencia a la tracción, se requiere un aumento de la cantidad de la película de revestimiento de cristales debido a la baja eficacia del tratamiento de conversión química. Consecuentemente, se ha determinado que cuando hay una mayor cantidad de película de revestimiento, la eficacia de la conversión es alta.

30

Estabilidad

Se dejó que la dispersión reposara a 40°C durante 30 días, y a continuación se evaluaron las apariencias y las eficacias según los siguientes patrones.

35 A: no se encontró ninguna apariencia anormal, sin alteración de la eficacia de la conversión química desde el producto inicial

B: apariencia acompañada de separación, sin alteración de la eficacia de la conversión química desde el producto inicial

C: se encontró sedimentación, la conversión química fracasó

-: no evaluada

Tabla 2

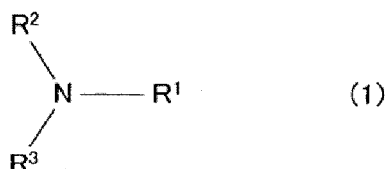
	Diámetro de partícula (µm)	Apariencia de la película de revestimiento				Apariencia de la película de revestimiento (cristal) µm				Cantidad de película de revestimiento de fosfato de zinc (g/m ²)			Estabilidad
		SPC	GA	AI	Lámina de acero de alta resistencia a la tracción	SPC	GA	AI	Lámina de acero de alta resistencia a la tracción	SPG	GA	Lámina de acero de alta resistencia a la tracción	
Ejemplo 1	0,1	B	B	B	A	2	4	Aprox. 10	4	1,8	2,9	1,9	-
Ejemplo 2	0,1	B	B	B	A	2	4	Aprox. 10	4	1,8	2,8	2	-
Ejemplo 3	0,1	A	A	B	A	Aprox. 1	Aprox. 1	Aprox. 5	Aprox. 1	1,6	2,4	1,7	-
Ejemplo 4	0,1	A	A	B	A	Aprox. 1	Aprox. 1	Aprox. 5	Aprox. 1	1,7	2,5	1,9	-
Ejemplo 5	0,08	A	A	B	A	Aprox. 1	Aprox. 1	Aprox. 5	Aprox. 1	1,7	2,4	1,9	A
Ejemplo 6	0,08	A	A	B	A	< 1	Aprox. 1	Aprox. 5	< 1	1,5	2,3	1,7	A
Ejemplo 7	0,11	A	A	B	A	Aprox. 1	Aprox. 1	Aprox. 5	Aprox. 1	1,6	2,3	1,8	A
Ejemplo 8	0,15	A	A	B	A	< 1	Aprox. 1	Aprox. 5	< 1	1,6	2,3	1,7	A
Ejemplo 9	0,1	A	A	B	A	< 1	Aprox. 1	Aprox. 5	< 1	1,6	2,3	1,7	-
Ejemplo 10	0,08	A	A	B	A	< 1	Aprox. 1	Aprox. 5	< 1	1,5	2,3	1,6	A
Ejemplo 11	0,1	A	A	B	A	Aprox. 1	Aprox. 1	Aprox. 5	Aprox. 1	1,6	2,3	1,7	A
Ejemplo comparativo 1	0,2	B	B	D	C generación de roña	2	4	-	-	1,9	3,2	-	C
Ejemplo comparativo 2	0,1	CD	CD	D	-	-	-	-	-	-	-	-	C
Ejemplo comparativo 3	0,1	CD	CD	D	-	-	-	-	-	-	-	-	B
Ejemplo comparativo 4	0,1	CD	CD	D	-	-	-	-	-	-	-	-	C
Ejemplo comparativo 5	-	D	D	D	-	-	-	-	-	-	-	-	C
Ejemplo comparativo 6	0,1	B	B	D	C generación de roña	2	4	-	-	1,9	3,2	-	C

5 Como está claro a partir de la Tabla 2, se averiguó que cuando se usó la composición para acondicionar superficies del Ejemplo de Producción, independientemente de ser un líquido en dispersión acuosa del compuesto de fosfato de titanio, se hizo posible el almacenamiento estable del líquido en dispersión acuosa durante un largo período de tiempo, y que pudo formarse una película favorable de revestimiento por conversión sobre todas las láminas de acero laminado en frío, láminas de acero galvanizado, láminas de aluminio, y láminas de acero de alta resistencia a la tracción.

REVINDICACIONES

1. Una composición para acondicionar superficies que comprende un compuesto de fosfato de titanio y que tiene un pH de 3 a 12, composición para acondicionar superficies que además comprende:

- un compuesto tipo amina representado por la siguiente fórmula general (1):



donde, R^1 , R^2 , y R^3 son cada uno seleccionados del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, y un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono y que tiene un grupo polar en su esqueleto; y R^1 , R^2 , y R^3 no son todos un átomo de hidrógeno, y

- al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un ácido orgánico aromático, compuestos fenólicos que tienen un grupo hidroxilo fenólico y una resina fenólica.
2. Una composición para acondicionar superficies según la reivindicación 1, donde el ácido orgánico aromático se selecciona del grupo de ácido benzoico, ácido salicílico, ácido gálico, ácido lignosulfónico y ácido tánico.
 3. Una composición para acondicionar superficies según la reivindicación 1 ó 2, donde el grupo polar es un grupo hidroxilo.
 4. Una composición para acondicionar superficies según las reivindicaciones 1 a 3, que además comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en resinas en partículas dispersables en agua, un compuesto tipo arcilla, óxidos en partículas finas, y un agente de espesamiento soluble en agua.
 5. Una composición para acondicionar superficies según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que además comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una resina soluble en agua que contiene grupos carboxílicos, un sacárido, y un compuesto tipo ácido fosfónico.
 6. Una composición para acondicionar superficies según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que además comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un agente quelante y un tensioactivo.
 7. Una composición para acondicionar superficies según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que además comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ion de un complejo de Zr y un ion de un metal oxidado.
 8. Un método para acondicionar superficies, que comprende una etapa de poner en contacto una composición para acondicionar superficies, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, con una superficie de un material metálico.