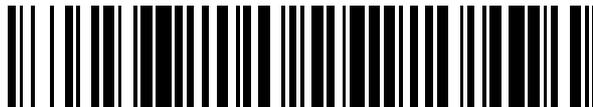


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 168**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2006 E 06796606 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 1930474**

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

30 Prioridad:

**19.08.2005 JP 2005239233**

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

**13.01.2016**

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)  
Trakehner Strasse 3  
60487 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 556 168 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

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

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

## 5 Problemas a Resolver por la Invención

Teniendo en cuenta los problemas arriba mencionados, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de acondicionamiento de superficies para utilización en acondicionamiento de superficies realizado antes de un tratamiento de conversión química. En la reacción de tratamiento de conversión química, la composición de acondicionamiento de superficies puede dar como resultado una eficiencia de conversión química mayor en comparación con la obtenida convencionalmente, puede formar una película de recubrimiento de conversión química de metal denso, puede moderar la corrosión electrolítica de los materiales metálicos basados en aluminio durante el tratamiento de conversión química, puede formar una cantidad suficiente de película de recubrimiento de conversión química incluso cuando el tratamiento de conversión química se realiza sobre materiales metálicos resistentes a la conversión tales como materiales metálicos basados en aluminio y chapas de acero de alta tracción, puede acortar el tiempo requerido para el tratamiento de conversión química por mejora de las propiedades de conversión química, y tiene una estabilidad de dispersión excelente a largo plazo durante el baño de tratamiento.

## Medios para Resolver los Problemas

La composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención incluye partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes, y tiene un pH de 3 a 12, que se caracteriza por el valor  $D_{50}$  de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes que no es mayor que  $3 \mu\text{m}$ , y que contiene (1) un compuesto fenólico y (2) un estabilizador como se define en la reivindicación 1 del presente expediente.

La partícula de fosfato metálico bivalente o trivalente arriba mencionada es preferiblemente fosfato de cinc. El compuesto fenólico (1) arriba mencionado se selecciona del grupo constituido por flavonoide, tanino, ácido gálico, lignina, catequina, y pirogalol. En los casos en que la composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención es el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies, se prefiere que esté contenida en él una concentración de 1 a 1000 ppm del compuesto fenólico (1) arriba mencionado. El estabilizador (2) arriba mencionado se selecciona del grupo constituido por ácido fosfónico, ácido fítico, ácido polifosfórico, resina acrílica y resina vinílica que contiene grupo ácido fosfónico, resina acrílica y resina vinílica que contiene grupo carboxilo, sacárido, y mineral de arcilla estratificado. En los casos en que la composición para acondicionamiento de superficies de la presente invención es el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies, se prefiere que esté contenida en él una concentración de 1 a 1000 ppm del estabilizador (2) arriba mencionado.

En la presente invención, un método para acondicionamiento de superficies incluye un paso de poner el líquido de tratamiento conforme a la reivindicación 1 del presente expediente para acondicionamiento de superficies en contacto con una superficie de material metálico.

El término "composición de acondicionamiento de superficies" a que se hace referencia en esta memoria indica la inclusión de dilución tanto de un "líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies" que es un líquido de tratamiento para puesta en contacto con el material metálico que se encuentra realmente en el tratamiento de acondicionamiento de superficies, como de un "líquido de dispersión concentrado" que es un líquido de dispersión de las partículas de fosfato metálico utilizadas para producir el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies por dilución. El líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se obtiene por dilución del líquido de dispersión concentrado con un disolvente tal como agua para dar una concentración predeterminada, y adición de los aditivos necesarios seguido por ajuste del pH.

Adicionalmente, en los casos en que se utiliza la composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención, el tratamiento de acondicionamiento de superficies se lleva a cabo después de someter el material metálico a un tratamiento necesario, realizándose luego un tratamiento de conversión química. Dicho de otro modo, el término "tratamiento de acondicionamiento de superficies" a que se hace referencia en esta memoria indica un primer tratamiento con fosfato, que es un paso para permitir que se adhieran partículas de fosfato metálico a una superficie de material metálico. Adicionalmente, el término "tratamiento de conversión química" indica un segundo tratamiento con fosfato subsiguiente al tratamiento de acondicionamiento de superficies, que es un tratamiento para permitir que las partículas de fosfato adheridas a la superficie de material metálico por el tratamiento de acondicionamiento de superficies crezcan en forma de cristales. Además, la película de recubrimiento del fosfato metálico formado por el tratamiento de acondicionamiento de superficies se designa en esta memoria como una "película de recubrimiento de fosfato", mientras que la película de recubrimiento de partículas de fosfato metálico formadas por el tratamiento de conversión química se designa como una "película de recubrimiento de conversión química".

La presente invención se explica a continuación en detalle.

[Composición para Acondicionamiento de superficies]

La composición para acondicionamiento de superficies de la presente invención mejora adicionalmente la función de la composición de acondicionamiento de superficies para proporcionar una composición de acondicionamiento de superficies de propiedades superiores por adición de (1) compuestos fenólicos a una composición de acondicionamiento de superficies que contiene partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes, y (2) un estabilizador como se define en la reivindicación 1 del presente expediente. Además, muchos de estos compuestos fenólicos (1) tienen simultáneamente actividad antibacteriana y poder desengrasante, y por consiguiente el agente antibacteriano y el equipo de esterilización, que se utilizan en muchos casos, no son necesarios, siendo posible prevenir la repelencia debida a la introducción de aceite en el paso previo. La composición de acondicionamiento de superficies a que se hace referencia en esta memoria indica la inclusión a la vez un líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies que se utiliza para el tratamiento de acondicionamiento de superficies, y un líquido de dispersión concentrado que se utiliza para producir el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies por dilución.

La composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención incluye partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes cuya  $D_{50}$  no es mayor que  $3 \mu\text{m}$ , (1) un compuesto fenólico y (2) un estabilizador como se define en la reivindicación 1 del presente expediente. En comparación con las composiciones de acondicionamiento de superficies conocidas convencionalmente, la composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención tiene estabilidad de dispersión superior en un líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies, es capaz de moderar la corrosión electrolítica de los materiales metálicos durante el tratamiento de conversión química, y es capaz de formar una cantidad suficiente de película de recubrimiento de fosfato incluso en caso de ser aplicada a materiales metálicos resistentes a la conversión tales como materiales metálicos basados en aluminio y chapas de acero de alta tracción.

La composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención contiene el compuesto fenólico (1), y por consiguiente las partículas de fosfato cinc son adsorbidas muy fácilmente por las partículas de fosfato unidas a la superficie metálica. Además, dado que el compuesto fenólico es de bajo peso molecular, se especula que la eficiencia de pulverización/dispersión no se deteriora, y que la partícula de fosfato metálico se une fácilmente incluso a los materiales metálicos resistentes a la conversión tales como materiales metálicos basados en aluminio y chapas de acero de alta tracción, que se ven afectados de modo particularmente probable por las películas de óxido superficiales y análogos, debido a interacciones (tales como enlaces de hidrógeno y cargas basadas en los grupos hidroxilo del sistema fenólico) con la superficie de los materiales metálicos, dando como resultado eficiencia de conversión química superior.

En los casos en que un líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies que incluye partículas de fosfato conocidas convencionalmente de metales bivalentes o trivalentes se aplica a materiales metálicos resistentes a la conversión tales como materiales metálicos basados en aluminio y chapas de acero de alta tracción, no se forma una cantidad suficiente de película de recubrimiento de conversión química en un tratamiento de conversión química, dando como resultado un problema en el sentido de que no se imparte a tales materiales metálicos una resistencia suficiente a la corrosión. Sin embargo, en los casos en que se utiliza la composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención, es posible formar una cantidad suficiente de película de recubrimiento en un tratamiento de conversión química, incluso a materiales metálicos resistentes a la conversión tales como materiales metálicos basados en aluminio y chapas de acero de alta tracción.

Esto hace posible impartir suficiente resistencia a la corrosión incluso a los materiales metálicos mencionados anteriormente. Además, en los casos en que el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies de la presente invención se aplica a materiales metálicos tales como chapas de acero laminado en frío y chapas de acero galvanizado, para los cuales puede obtenerse una resistencia satisfactoria a la corrosión con una composición convencional de acondicionamiento de superficies, es posible aumentar adicionalmente la densidad de una película de recubrimiento de conversión química formado en el tratamiento de conversión química subsiguiente, mejorando con ello adicionalmente la resistencia a la corrosión.

Adicionalmente, cuando se utilizan simultáneamente materiales metálicos para contacto del líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies, por ejemplo, materiales metálicos basados en hierro o cinc y materiales metálicos basados en aluminio, y puede haber una porción en la cual los materiales metálicos basados en hierro o cinc y los materiales metálicos basados en aluminio están en contacto unos con otros. Si se realiza un tratamiento de conversión química sobre dichos materiales metálicos, durante el tratamiento de conversión química, la porción de material metálico basada en aluminio se convierte en ánodo y la porción de material metálico basada en hierro o cinc se convierte en cátodo en la porción de contacto. Como resultado, puede ser difícil la formación de una película de recubrimiento de conversión química en la porción de contacto de la porción del material metálico basada en aluminio.

En los casos en que se utiliza la composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención, se especula que el tratamiento de conversión química es acelerado por la cantidad aumentada de la película de fosfato a adherir a un producto tratado. Como resultado, cuando se comparan con casos en los que se utiliza la composición convencional de acondicionamiento de superficies, se especula que es posible moderar la corrosión

electrolítica en la porción de material metálico basado en aluminio en la que las diferentes clases de metales (es decir los materiales metálicos basados en hierro o cinc y los materiales metálicos basados en aluminio) están en contacto unos con otros.

5 Debido a esto, si el acondicionamiento de superficies se realiza con el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies de la presente invención sobre materiales metálicos que tienen una porción en la que materiales metálicos basados en hierro o cinc y materiales metálicos basados en aluminio están en contacto unos con otros, y se realiza subsiguientemente un tratamiento de conversión química, es posible formar una película de recubrimiento de conversión química satisfactorio sobre la porción de material metálico basada en aluminio en la porción de contacto. Además, es posible formar una película de recubrimiento de conversión química satisfactorio sobre la superficie de los materiales metálicos resistentes a la conversión.

[Compuesto Fenólico]

15 La composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención incluye un (1) compuesto fenólico, que incluye, v.g., compuestos que tienen como mínimo dos grupos hidroxilo fenólicos tales como ácido gálico, pirogalol o compuestos que tienen un esqueleto básico de los compuestos arriba mencionados (v.g., compuestos polifenólicos que incluyen flavonoide, tanino, catequina), lignina. El flavonoide mencionado anteriormente no está limitado particularmente, y Ejemplos del mismo incluyen flavona, isoflavona, flavonol, flavanona, flavanol, antocianidina, aurona, calcona, galato de epigalocatequina, galocatequina, teaflavina, daidzina, genistina, rutina, miricitrina, y análogos.

[Tanino]

20 El tanino arriba mencionado es un nombre genérico de compuestos aromáticos que tienen una estructura complicada que contiene muchos grupos hidroxilo fenólicos, y que están distribuidos ampliamente en el reino vegetal. El tanino puede ser tanino hidrolizado o tanino condensado.

25 Ejemplos del tanino incluyen tanino de hamameli, tanino de caqui, tanino de té, tanino de agallas de roble, tanino de nuez de agallas, tanino de mirobálano, tanino de divi-divi, tanino de algarrobilla, tanino de valonia, tanino de catequina, y análogos. El tanino puede ser también tanino hidrolizado producido por descomposición con un proceso tal como hidrólisis o análogo de tanino encontrado en una planta.

30 Ejemplos del tanino arriba mencionado que pueden utilizarse incluyen también taninos disponibles comercialmente tales como, v.g., Extracto A de ácido tánico", "ácido tánico B", "ácido tánico N", "ácido tánico industrial", "ácido tánico purificado", "ácido tánico Hi", "ácido tánico F", "ácido tánico oficial", (todos los cuales son nombres comerciales, fabricados por Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd.), "ácido tánico: AL" (nombre comercial, fabricado por Fuji Chemical Industry Co., Ltd.), y análogos. Adicionalmente, pueden utilizarse en asociación como mínimo dos de los taninos arriba mencionados. La lignina mencionada anteriormente es un compuesto polímero reticulado que tiene un derivado fenol, al cual está unido como unidad básica un grupo propilo.

35 Por utilización del compuesto fenólico (1) arriba mencionado en combinación con la composición de acondicionamiento de superficies, se mejora la propiedad de adhesión de las partículas de fosfato metálico al material metálico. Particularmente, además de una mejora en la reactividad en el tratamiento de conversión química de los materiales metálicos basados en aluminio resistentes a la conversión, se mejora la estabilidad de la composición de acondicionamiento de superficies.

40 Dicho de otro modo, si se añade el compuesto fenólico (1) arriba mencionado, la estabilidad al almacenamiento en el caso de la preservación durante largo periodo de tiempo en un estado líquido de dispersión concentrada, y la estabilidad del líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies son superiores. Adicionalmente, incluso en los casos en que el líquido está contaminado con un componente endurecedor tal como un ion calcio, un ión magnesio o análogos derivados del agua del grifo, es difícil que las partículas del fosfato metálico de la composición de acondicionamiento de superficies se agreguen.

45 [Contenido de Compuesto Fenólico]

50 El contenido del compuesto fenólico (1) arriba mencionado en el líquido de dispersión concentrado tiene preferiblemente un límite inferior de 0,01 partes en peso y un límite superior de 1000 partes en peso por cada 100 partes en peso del contenido de sólidos de las partículas de fosfato. Cuando el contenido es menor que 0,01 partes en peso, la adsorción a las partículas de fosfato no es suficiente; por tanto, el efecto de la adhesión de las partículas a los materiales metálicos no puede obtenerse. Adicionalmente, un contenido de 1000 partes en peso o mayor no es económico dado que no puede alcanzarse un efecto que exceda del efecto deseado. Con respecto a la concentración, son más preferidos un límite inferior de 0,1 partes en peso y un límite superior de 100 partes en peso, siendo todavía más preferidos un límite inferior de 0,5 partes en peso y un límite superior de 20 partes en peso. Una concentración particularmente preferida es un límite inferior de 1 parte en peso y un límite superior de 10 partes en peso.

Se prefiere que el contenido del compuesto fenólico (1) arriba mencionado sea 1 ppm y el límite superior 1000 ppm en el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies. Cuando el contenido es menor que 1 ppm, la cantidad de adsorción a las partículas de fosfato metálico es insuficiente; por tanto, la adhesión de las partículas de fosfato metálico a la superficie del material metálico no puede facilitarse. Un contenido mayor que 1000 ppm no es económico debido que un efecto que excede del efecto deseado no puede conseguirse nunca. Con respecto al contenido, son más preferidos un límite inferior de 5 ppm y un límite superior de 500 ppm, siendo todavía más preferidos un límite inferior de 10 ppm y un límite superior de 200 ppm. Un límite superior particularmente preferible del contenido es 100 ppm.

[Partículas de Fosfato Metálico]

10 La composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención contiene partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes. Las partículas de fosfato metálico mencionadas anteriormente están destinadas a ser los núcleos cristalinos para adquirir una película de recubrimiento de conversión química satisfactorio. Se especula que la reacción para el tratamiento de conversión química es acelerada por la adhesión de estas partículas a la superficie del material metálico.

15 Las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes no están limitadas particularmente, y Ejemplos de las mismas incluyen, verbigracia, partículas de  $Zn_3(PO_4)_2$ ,  $Zn_2Fe(PO_4)_2$ ,  $Zn_2Ni(PO_4)_2$ ,  $Ni_3(PO_4)_2$ ,  $Zn_2Mn(PO_4)_2$ ,  $Mn_3(PO_4)_2$ ,  $Mn_2Fe(PO_4)_2$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Zn_2Ca(PO_4)_2$ ,  $FePO_4$ ,  $AlPO_4$ ,  $CoPO_4$ ,  $Co_3(PO_4)_2$ , y análogas. Entre ellas, se prefieren las partículas de fosfato de cinc teniendo en cuenta la semejanza con los cristales de la película de recubrimiento en tratamiento con ácido fosfórico, particularmente para el tratamiento con fosfato de cinc, del  
20 tratamiento de conversión química.

[Diámetro de Partícula de las Partículas de Fosfato Metálico]

El valor  $D_{50}$  de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes arriba mencionadas no es mayor que 3  $\mu m$ . Por ajuste de  $D_{50}$  de modo que caiga dentro del intervalo anterior, es posible formar una película de recubrimiento de conversión química denso. Además, si el diámetro de partícula de las partículas de fosfato metálico es mayor, puede presentarse un problema en el sentido de que las partículas de fosfato metálico son capaces de formar sedimento en el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies debido a la densidad relativa.

Por otra parte, dado que la composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención contiene las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes con un diámetro medio de partícula representado por  $D_{50}$  no mayor que 3  $\mu m$ , la estabilidad de la dispersión en el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies es superior, pudiendo moderarse la sedimentación de las partículas de fosfato metálico en el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies, y pudiendo formarse una película de recubrimiento de conversión química denso después del tratamiento de conversión química.

En cuanto al valor  $D_{50}$  de las partículas de fosfato metálico, se prefiere que un límite inferior sea 0,01  $\mu m$ , y un límite superior sea 3  $\mu m$ . Un límite inferior del valor  $D_{50}$  menor que 0,01  $\mu m$  no es económico debido a la menor productividad del tratamiento de acondicionamiento de superficies. Cuando el mismo es mayor que 3  $\mu m$ , la función de acondicionamiento de superficies no puede alcanzarse suficientemente, por lo cual la eficiencia de producción del tratamiento de conversión química puede reducirse significativamente. Más preferiblemente, el límite inferior es 0,1  $\mu m$  y el límite superior es 1  $\mu m$ .

El valor  $D_{90}$  de las partículas de fosfato metálico es preferiblemente no mayor que 4  $\mu m$ . En este caso, como para las partículas de fosfato metálico, además de que  $D_{50}$  no sea mayor que 3  $\mu m$ ,  $D_{90}$  no es mayor que 4  $\mu m$ , y por tanto la proporción de la presencia de las partículas gruesas entre las partículas de fosfato metálico disminuye comparativamente. Como se ha descrito arriba, por utilización de partículas de fosfato metálico con  $D_{50}$  no mayor que 3  $\mu m$ , es posible formar una película de recubrimiento de conversión química que tiene cristales de fosfato diminutos sobre una superficie de material metálico en un tratamiento de conversión química breve.

45 No obstante, cuando se emplea un medio tal como pulverización para proporcionar dispersión con un diámetro no mayor que 3  $\mu m$ , una pulverización excesiva puede dar como resultado la escasez de componentes que actúen como dispersante debido al aumento del área de superficie específica, y pueden reagregarse partículas de dispersión excesiva para formar partículas grandes, con lo cual puede deteriorarse la estabilidad de un líquido de dispersión de partículas de fosfato metálico. Además, dependiendo de las condiciones de composición y dispersión de la composición de acondicionamiento de superficies, puede generarse una fluctuación en la dispersabilidad de las partículas del fosfato metálico, conduciendo a la probabilidad de causar un aumento de viscosidad y reagregación de las partículas diminutas. Por el contrario, cuando el valor  $D_{90}$  de las partículas de fosfato metálico no es mayor que 4  $\mu m$ , puede moderarse la existencia de los problemas que anteceden.

Como para el valor  $D_{90}$  las partículas de fosfato metálico, se prefiere que el límite inferior sea 0,01  $\mu m$ , y que el límite superior sea 4  $\mu m$ . Cuando el valor  $D_{90}$  es menor que 0,01  $\mu m$ , puede ocurrir reagregación de las partículas. Cuando el valor  $D_{90}$  es mayor que 4  $\mu m$ , la proporción de partículas de fosfato metálico diminutas disminuye, y por tanto no es adecuada. El límite inferior es más preferiblemente 0,05  $\mu m$ , y el límite superior es más preferiblemente 2  $\mu m$ .

El valor  $D_{50}$  (el diámetro de las partículas correspondientes al 50% en términos de volumen) y el valor  $D_{90}$  (el diámetro de las partículas correspondientes al 90% en términos de volumen) son los diámetros de las partículas en los puntos de 50%, y 90%, respectivamente, en una curva acumulativa determinada suponiendo que el volumen total de las partículas es 100% sobre la base de la distribución de diámetros de partícula en el líquido de dispersión. El valor  $D_{50}$  puede medirse utilizando un aparato para medida del grado de las partículas, tal como un analizador de tamaño de partículas de tipo de difracción óptica ("LA-500", nombre comercial, fabricado por Horiba, Ltd.). En esta memoria, la descripción "diámetro medio de partícula" indica el valor  $D_{50}$ .

[Contenido de Partículas de Fosfato]

En el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies de la presente invención, el contenido de las partículas de fosfato metálico tiene preferiblemente un límite inferior de 50 ppm y límite superior de 20.000 ppm. Cuando el contenido es menor que 50 ppm, las partículas de fosfato metálico que deben ser los núcleos cristalinos pueden ser deficientes, y por tanto el efecto de acondicionamiento de superficies puede no conseguirse suficientemente. Un contenido mayor que 20.000 ppm no es económico debido a que no puede alcanzarse un efecto que exceda del efecto deseado. Con respecto al contenido, un límite inferior de 150 ppm y un límite superior de 10.000 ppm son más preferidos, y un límite inferior de 250 ppm y un límite superior de 2.500 ppm son todavía más preferidos. Con respecto al contenido, son más preferidos un límite inferior de 500 ppm y un límite superior de 2000 ppm.

[Estabilizador]

El estabilizador (2) arriba mencionado indica un compuesto que tiene efecto para mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes en un disolvente acuoso tal como agua. Un compuesto de este tipo puede seleccionarse del grupo constituido por ácido fosfónico, ácido fítico, ácido polifosfórico, una resina acrílica y resina vinílica que contienen un grupo ácido fosfónico, una resina acrílica y resina vinílica que contienen grupo carboxilo, sacárido, mineral de arcilla estratificado, sílice coloidal y acrilamida. Desde el punto de vista de que su adquisición es fácil, se prefieren ácido polifosfórico, resina acrílica que contiene grupo carboxilo, sacárido, mineral de arcilla estratificada, sílice coloidal, acrilamida, ácido fosfónico, y ácido fítico. Adicionalmente, pueden utilizarse dos de estos compuestos en combinación.

[Resina Acrílica y Resina Vinílica que Contienen Grupo Carboxilo]

La resina que contiene grupo carboxilo y resina vinílica no están limitadas particularmente, incluyendo Ejemplos de las mismas resinas obtenidas por polimerización de una composición de monómero insaturado que contiene un monómero insaturado que contiene grupo carboxilo tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido fumárico. Teniendo en cuenta su fácil adquisición, se prefiere el ácido poliacrílico.

[Resina Acrílica y Resina Vinílica que Contienen Grupo Ácido Fosfónico]

La resina acrílica y resina vinílica que contienen grupo ácido fosfónico no están limitadas particularmente, y Ejemplos de las mismas incluyen resinas obtenidas por polimerización de una composición de monómeros que contiene un monómero etilénico que contiene grupo fosfónico tal como ácido 3-(met)acriloxi-propil-fosfónico.

[Sacárido]

El sacárido mencionado anteriormente no está particularmente limitado, y Ejemplos del mismo incluyen polisacáridos, derivados de polisacáridos, y sales de metal alcalino tales como sales de sodio y sales de potasio de los mismos, y análogos.

Ejemplos del polisacárido incluyen celulosa, metilcelulosa, etil-celulosa, metiletil-celulosa, hemicelulosa, almidón, metil-almidón, etil-almidón, metiletil-almidón, agar, musgo de Irlanda, ácido algínico, ácido péctico, goma guar, goma de semilla de tamarindo, goma de algarrobia, manano, konjac, dextrano, goma de xantano, pululano, goma de gelano, quitina, quitosano, sulfato de condroitina, heparina, ácido hialurónico, y análogos.

Ejemplos del derivado de polisacárido incluyen polisacáridos carboxialquilados o hidroxialquilados arriba descritos, tales como carboximetil-celulosa (CMC), e hidroxietil-celulosa, almidón-ácido glicólico, derivados de agar, derivados de musgo de Irlanda, y análogos. Se prefiere emplear carboximetilcelulosa dado que la misma es sumamente eficaz en la mejora de la estabilidad de la dispersión.

[Mineral de Arcilla Estratificado]

El mineral de arcilla estratificado no está limitado particularmente, y Ejemplos del mismo incluyen sales de ácido polisilícico estratificadas, v.g., esmectitas tales como montmorillonita, saponita, y hectorita; caolinitas tales como caolinita y halloysita; vermiculitas tales como vermiculita dioctaédrica, y vermiculita trioctaédrica; micas tales como teniolita, mica tetrasilícica, muscovita, illita, sericita, flogopita, y biotita; hidrotalcita; pirofilolita; kanemita, makatita, ilerita, magadiíta, keniaíta, y análogos. Estos minerales de arcilla estratificados pueden ser un mineral existente

naturalmente, o un mineral sintético producido por síntesis hidrotérmica, un proceso de fusión, un proceso en fase sólida o análogos.

5 En primer lugar, son preferibles las esmectitas, y son más preferibles hectoritas naturales y/o hectoritas sintéticas debido a que son sumamente eficaces en la mejora de la estabilidad de dispersión. De acuerdo con ello, puede impartirse una estabilidad de dispersión más notable al líquido de dispersión concentrado, pudiendo mejorarse también la eficiencia de dispersión.

10 El estabilizador (2) arriba mencionado está cargado negativamente en solución. Cuando el estabilizador se adsorbe en la superficie de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes, las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes se repelen unas a otras, con lo cual las partículas no se acumulan excesivamente como núcleos cristalinos. Como resultado, las partículas pueden adherirse en la superficie del material metálico con densidad uniforme. Se especula que esto forma una película de recubrimiento de conversión química excelente en un tratamiento de conversión química.

15 El estabilizador (2) arriba mencionado no sólo previene la sedimentación de las partículas de fosfato cinc en el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies, sino también la sedimentación de las partículas de fosfato cinc en el líquido de dispersión concentrado, haciendo con ello posible mantener la estabilidad de dispersión a largo plazo del líquido de dispersión concentrado.

[Contenido de Estabilizador]

20 El contenido del estabilizador (2) arriba mencionado en el líquido de dispersión concentrado tiene preferiblemente un límite inferior de 0,01 partes en peso y un límite superior de 1000 partes en peso por cada 100 partes en peso del contenido de sólidos de las partículas de fosfato. Cuando el contenido es menor que 0,01 partes en peso, el efecto de prevención de la sedimentación puede no conseguirse suficientemente. Además, un contenido de 1000 partes en peso o mayor no es económico debido a que no puede conseguirse un efecto que exceda del efecto deseado. Con respecto al contenido, son más preferidos un límite inferior de 0,1 partes en peso y un límite superior de 100 partes en peso, y un límite inferior de 0,5 partes en peso y un límite superior de 25 partes en peso son todavía más preferidos. Con respecto al contenido, son particularmente preferidos un límite inferior de 1 parte en peso y un límite superior de 10 partes en peso.

30 Con respecto al contenido del estabilizador (2) arriba mencionado en el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies, se prefieren un límite inferior de 1 ppm y un límite superior de 1000 ppm. Cuando el contenido es menor que 1 ppm, el efecto como el estabilizador (2) arriba mencionado puede no alcanzarse suficientemente. Un contenido mayor que 1000 ppm no es económico debido a que no puede conseguirse sin embargo un efecto que exceda del efecto deseado. Con respecto al contenido, son más preferidos un límite inferior de 10 ppm y límite superior de 500 ppm, y son todavía más preferidos un límite inferior de 10 ppm y un límite superior de 200 ppm. El límite superior particularmente preferible del contenido es 100 ppm. Debe indicarse que se pueden utilizar en combinación dos o más clases del estabilizador (2) arriba mencionado.

35 [Agente Quelante y/o Surfactante]

40 La composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención puede incluir adicionalmente un agente quelante y/o un surfactante. Por inclusión del agente quelante, incluso en casos en que componentes de dureza, tales como iones calcio e iones magnesio que están presentes el agua del grifo, contaminan la composición de acondicionamiento de superficies, se modera la agregación de las partículas de fosfato metálico, haciendo con ello posible mejorar la estabilidad del baño de tratamiento de acondicionamiento de superficies.

[Agente Quelante]

45 El agente quelante no está limitado particularmente, con tal que el agente quelante pueda formar quelatos con componentes de dureza tales como iones calcio e iones magnesio, y Ejemplos del mismo incluyen ácido cítrico, ácido tartárico, pirofosfato, tripolifosfato de Na, EDTA, ácido glucónico, ácido succínico y ácido málico, y compuestos y derivados de los mismos.

[Contenido de Agente Quelante]

50 El contenido del agente quelante en el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies está comprendido preferiblemente entre un límite inferior de 1 ppm y un límite superior de 10.000 ppm. Cuando el contenido es menor que 1 ppm, los componentes de dureza en el agua del grifo no pueden quelarse suficientemente, y por tanto cationes metálicos tales como iones calcio que son los componentes de dureza, pueden causar agregación de las partículas de fosfato metálico. Incluso si el contenido es mayor que 10.000 ppm, no puede alcanzarse un efecto que exceda del efecto deseado, y es probable que pueda producirse una reacción con el ingrediente activo del líquido de tratamiento de conversión química inhibiendo con ello la reacción de tratamiento de conversión química. Con respecto al contenido, son más preferidos un límite inferior de 10 ppm y un límite superior de 1000 ppm. Un límite superior más preferible del contenido es 200 ppm.

## [Surfactante]

El surfactante arriba mencionado es más preferiblemente un surfactante aniónico o un surfactante no iónico. El surfactante aniónico o el surfactante no iónico están contenidos en la composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención. De acuerdo con ello, en el tratamiento de conversión química después del tratamiento de acondicionamiento de superficies, es posible formar una cantidad suficiente de película de recubrimiento de conversión química satisfactorio en la porción del material metálico basado en aluminio de la porción de corrosión electrolítica constituida por los materiales metálicos basados en hierro o cinc y los materiales metálicos basados en aluminio. Esto hace que sea posible reducir la diferencia en la cantidad de las películas de recubrimiento de conversión química de la porción general y la porción de corrosión electrolítica. Además, es posible formar una película de recubrimiento de conversión química denso en la superficie de diversos materiales metálicos. Adicionalmente, es posible formar una cantidad suficiente de la película de recubrimiento de conversión química incluso en materiales metálicos resistentes a la conversión tales como los materiales metálicos basados en aluminio y la chapa de acero de alta tracción.

El surfactante no iónico arriba mencionado no está limitado particularmente, pero se prefieren surfactantes no iónicos que tienen un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de 6 o mayor, incluyendo Ejemplos de los mismos polioxietileno-alkil-éter, polioxialquileno-alkil-éter, derivados de polioxietileno, copolímeros de bloques oxietileno-oxipropileno, ésteres de ácidos grasos de sorbitán, ésteres de ácidos grasos de poli(oxietileno-sorbitán), ésteres de ácidos grasos de polioxietileno-sorbitol, ésteres de ácidos grasos de glicerina, ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, polioxietileno-alkilamida, alquilalcanol-amina, nonilfenol, alquilnonilfenol, polioxi-alkilenglicol, óxido de alquilamina, acetileno-diol, polioxietileno-nonilfenil-éter, surfactantes basados en silicona tales como silicona modificada con polioxietileno-alkilfenil-éter, surfactantes basados en flúor preparados por sustitución de como mínimo un átomo de hidrógeno en un grupo hidrófobo de un surfactante basado en hidrocarburos con un átomo de flúor, y análogos. Entre ellos, se prefieren polioxietileno-alkil-éter y polioxialquileno-alkil-éter debido a la obtención de efectos adicionalmente mejorados de la presente invención. Éstos pueden utilizarse solos, o pueden utilizarse dos o más de ellos en combinación.

El surfactante aniónico no está limitado particularmente, y Ejemplos de los mismos incluyen, v.g., sales de ácidos grasos, sales de ésteres de ácido alquilsulfúrico, sales de ésteres de ácidos alquiletersulfúricos, alquilbenceno-sulfonato, alquilnaftaleno-sulfonato, alquilsulfosucinato, alquildifenil-éter-disulfonato, polibisfenol-sulfonato, alquilfosfato, sales de ésteres de ácido polioxietilalquilsulfúricos, sales de ésteres de ácidos polioxietilalquilalilsulfúricos, alfa-olefinsulfonato, sales de ácidos de metiltaurina, poliaspartato, éter-carboxilato, condensados de ácido naftalenosulfónico-formalina, ésteres de polioxietileno-alkilfosfato, sales de ésteres de ácido alkil-éter-fosfórico, y análogos. Entre ellas, se prefieren las sales de ésteres de ácidos alkil-éter-fosfóricos debido a la obtención de efectos adicionales mejorados de la presente invención.

Los surfactantes aniónicos pueden utilizarse después de neutralización con agente neutralizante basado en amoníaco o aminas. Ejemplos del agente neutralizante basado en aminas incluyen, v.g., dietilamina (DEA), trietilamina (TEA), monoetanolamina (META), dietanolamina (DETA), trietanolamina (TETA), dimetiletanolamina (DMEA), dietiletanolamina (DEEA), isopropiletanolamina (IPEA), diisopropanolamina (DIPA), 2-amino-2-metilpropanol (AMP), 2-(dimetilamino)-2-metilpropanol (DMAMP), morfolina (MOR), N-metilmorfolina (NMM), N-etilmorfolina (NEM), y análogos. Entre ellos, se utiliza preferiblemente 2-amino-2-metilpropanol (AMP).

## 40 [Contenido de Surfactante]

Con respecto al contenido del surfactante aniónico o el surfactante no iónico en el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies, se prefieren un límite inferior de 3 ppm y un límite superior de 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. Éstos pueden utilizarse solos, o pueden utilizarse en combinación dos o más de ellos.

## [Nitrito Metálico]

Puede añadirse a la composición de acondicionamiento de superficies un nitrito metálico bivalente o trivalente en caso necesario para moderar todavía más la generación de herrumbre.

## [Medio de Dispersión]

La composición de acondicionamiento de superficies puede contener un medio de dispersión para permitir que las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes arriba mencionadas se dispersen. Ejemplos del medio de dispersión incluyen un medio acuoso que contiene como mínimo 80% en peso de agua. Pueden utilizarse diversos disolventes orgánicos solubles en agua como el medio distinto de agua; sin embargo, se desea que el contenido del disolvente orgánico sea lo menor posible, y preferiblemente asciende a no más de 10% en peso del medio acuoso, y más preferiblemente no más de 5% en peso. Un líquido de dispersión que contenga exclusivamente agua es también aceptable.

El disolvente orgánico soluble en agua no está limitado particularmente, y Ejemplos del mismo incluyen, v.g., disolventes alcohólicos tales como metanol, etanol, isopropanol y etilenglicol; disolventes basados en éteres tales como etilenglicol-monopropiléter, 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; 5 disolventes basados en éteres tales como acetato de etilcarbital, y análogos. Éstos pueden utilizarse solos, o pueden utilizarse en combinación dos o más de ellos.

#### [Sal Alcalina]

A la composición de acondicionamiento de superficies puede añadirse una sal alcalina tal como cenizas de sosa para el propósito de estabilizar adicionalmente las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes en el medio 10 de dispersión para formar una película de recubrimiento de conversión química diminuto en el paso de tratamiento de conversión química realizado posteriormente.

Con respecto a los diversos aditivos arriba mencionados, la clase, cantidad de adición y análogos pueden seleccionarse libremente.

#### [pH de la Composición de Acondicionamiento de Superficies]

15 Con relación al pH de la composición de acondicionamiento de superficies arriba mencionada, el límite inferior es 3 y un límite superior es 12. Cuando el pH es menor que 3, las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes pueden llegar a disolverse fácilmente y volverse inestables, lo cual puede afectar al paso subsiguiente. Cuando el pH es mayor que 12, el pH del baño de tratamiento de conversión química en el paso subsiguiente puede aumentar, lo cual puede conducir a una conversión química deficiente. El límite inferior del pH de la composición de 20 acondicionamiento de superficies es preferiblemente 6, mientras que el límite superior es preferiblemente 11.

#### [Método para Producción de la Composición de Acondicionamiento de Superficies Metálicas]

La composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención puede producirse, por ejemplo, por el método siguiente. Cuando se utiliza fosfato de cinc como las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes, 25 pueden obtenerse partículas de fosfato de cinc, por ejemplo, utilizando fosfato de cinc como materia prima. El fosfato de cinc de la materia prima se representa como  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , es generalmente un sólido cristalino incoloro, y está disponible comercialmente como un polvo blanco.

30 Como método para producción del fosfato de cinc de la materia prima, por ejemplo, líquidos diluidos de sulfato de cinc e hidrogenofosfato disódico se mezclan en una ratio molar de 3:2 seguido por calentamiento, y se genera tetrahidrato del fosfato de cinc como precipitado cristalino. Además, puede obtenerse también tetrahidrato del fosfato de cinc por reacción de una solución acuosa de ácido fosfórico diluido y óxido de cinc o carbonato de cinc. El cristal del tetrahidrato pertenece al sistema ortorrómbico, y tiene tres clases de confirmaciones. Cuando se calienta, el mismo se convierte en un dihidrato a 100°C, monohidrato a 190°C, y anhídrido a 250°C. Como el fosfato de cinc en la presente invención, está disponible cualquiera del tetrahidrato, dihidrato, monohidrato y anhídrido, pero el uso del tetrahidrato es suficiente como tal, el cual es generalmente fácil de obtener.

35 La forma de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes de la materia prima no está limitada particularmente, pero puede utilizarse cualquiera que tenga una forma arbitraria. Aunque los productos disponibles comercialmente se encuentran generalmente en estado de un polvo blanco, la forma del polvo puede ser una cualquiera tal como partículas finas, placas, escamas, o análogos. Adicionalmente, el diámetro de partícula de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes de la materia prima no está limitado particularmente, pero en 40 general, pueden utilizarse polvos que exhiban un diámetro medio de partícula de aproximadamente varios micrómetros ( $\mu m$ ). En particular, pueden utilizarse adecuadamente productos disponibles en el comercio como pigmentos preventivos de la herrumbre, tales como productos que tengan una acción de tamponamiento mejorada por sometimiento a un tratamiento para impartir basicidad.

45 Como se expone más adelante, en la presente invención, puede prepararse un fluido de dispersión concentrado estable en el cual las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes están dispersadas en un medio de dispersión, y por consiguiente es posible obtener un efecto de acondicionamiento de superficies estable con indiferencia del diámetro o forma de la partícula primaria de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes de la materia prima.

50 Se prefiere que las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes se preparen y se utilicen de tal modo que estén dispersadas finamente en el medio de dispersión. El método de preparación del líquido de dispersión concentrado, en el cual las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes se dispersan en un medio acuoso, no está limitado, pero preferiblemente se consigue por mezcladura de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes de la materia prima en el medio de dispersión arriba mencionado tal como agua o un disolvente orgánico soluble en agua, y realizando pulverización húmeda en presencia del compuesto fenólico (1) y el estabilizador (2) 55 arriba mencionados. Además, el compuesto fenólico (1) arriba mencionado puede añadirse en caso necesario después de preparar o diluir el líquido de dispersión concentrado.

Debe indicarse que, con objeto de obtener el líquido de dispersión concentrado de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes, es conveniente en términos de pasos realizar la pulverización húmeda del fosfato metálico bivalente o trivalente de la materia prima junto con el medio acuoso en el momento de la preparación del líquido de dispersión concentrado; no obstante, el líquido de dispersión concentrado puede prepararse también por reemplazamiento del disolvente después de realizar la pulverización húmeda en un medio de dispersión distinto del medio concentrado.

En la preparación del líquido de dispersión concentrado, la cantidad del fosfato metálico bivalente o trivalente de la materia prima en el líquido de dispersión concentrado está comprendida preferiblemente, por regla general, entre un límite inferior de 0,5% en peso y un límite superior de 50% en peso. Cuando la cantidad es menor que 0,5% en peso, el efecto del líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies que se prepara por el líquido de dispersión concentrado puede no alcanzarse suficientemente debido a que el contenido del fosfato metálico bivalente o trivalente es demasiado bajo. Cuando la cantidad es mayor que 50% en peso, se hace difícil obtener una distribución de diámetros de partícula uniforme y diminuta por pulverización húmeda, y las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes pueden tender a reagregarse. Con respecto al contenido, son más preferidos un límite inferior de 1% en peso y un límite superior de 40% en peso, siendo particularmente preferidos un límite inferior de 10% en peso y un límite superior de 30% en peso.

Con respecto a la cantidad de adición del compuesto fenólico (1) y el estabilizador (2) arriba mencionados en el líquido de dispersión concentrado, se prefieren un límite inferior de 0,1% en peso y un límite superior de 50% en peso. Cuando el contenido es menor que 0,1% en peso, no puede obtenerse un líquido de dispersión concentrado, que es preferible para la preparación de un líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies. Cuando la cantidad es mayor que 50% en peso, la dispersabilidad puede verse deteriorada debido a que la influencia del compuesto fenólico (1) arriba mencionado y/o el estabilizador (2) arriba mencionado sea excesiva, lo cual no es económico aun cuando la dispersión sea satisfactoria. El límite inferior es más preferiblemente 0,5% en peso, mientras que el límite superior es más preferiblemente 20% en peso.

El método para obtención del líquido de dispersión concentrado, en el cual las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes están finamente dispersadas con un valor  $D_{50}$  no mayor que 3  $\mu\text{m}$ , no está limitado, pero preferiblemente, se hace que estén presentes 0,5 a 50% en peso del fosfato metálico bivalente o trivalente de la materia prima, y 0,1 a 50% en peso del compuesto fenólico (1) y el estabilizador (2) arriba mencionados en un medio de dispersión, realizándose la pulverización húmeda. El método de pulverización húmeda no está limitado particularmente, pudiendo utilizarse un medio de pulverización húmeda general; por ejemplo, pueden utilizarse uno cualquiera de molinos de perlas implicados por el tipo de disco, tipo de husillo y análogos, homogeneizadores de alta presión, máquinas de dispersión sin medio tipificadas por máquinas de dispersión ultrasónicas.

En la pulverización húmeda, por monitorización del valor  $D_{90}$  de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes, puede prevenirse una dispersión excesiva, y la agregación, así como el espesamiento o reagrupación de partículas diminutas pueden prevenirse. En la presente invención, es preferible ajustar el valor  $D_{90}$  a no más de 4  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, es deseable seleccionar condiciones de composición y dispersión que no causen una dispersión excesiva.

Por el método arriba mencionado para producción del líquido de dispersión concentrado, el valor  $D_{50}$  de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes puede regularse dentro del rango de no más de 3  $\mu\text{m}$  en el medio acuoso. De acuerdo con ello, es posible obtener un líquido de dispersión concentrado que es superior en estabilidad y que tiene una eficiencia excelente como composición de acondicionamiento de superficies. El valor  $D_{50}$  puede regularse a un diámetro medio de partícula deseado dentro de un intervalo de 0,01 a 3  $\mu\text{m}$ .

Por preparación de un líquido de dispersión concentrado por los métodos arriba mencionados para preparación del líquido de dispersión concentrado, puede dispersarse incluso un fosfato metálico bivalente o trivalente de más de 3  $\mu\text{m}$  en un líquido en un estado en el que el valor  $D_{50}$  no es mayor que 3  $\mu\text{m}$ . Lo anterior es aplicable incluso a un fosfato metálico bivalente o trivalente que tenga un tamaño de partícula primaria del orden de docenas de  $\mu\text{m}$ . Esto es debido a que el diámetro de partícula primaria de las partículas de fosfato metálico puede reducirse conduciendo la pulverización húmeda conforme al proceso arriba descrito, sin utilizar fosfato metálico bivalente o trivalente que tenga originalmente un diámetro de partícula primaria pequeño. Conforme al método arriba mencionado, el valor  $D_{50}$  de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes en el líquido de dispersión concentrado puede ser 3  $\mu\text{m}$  o menos, o mejor aún 1  $\mu\text{m}$  o menos, o mejor incluso 0,2  $\mu\text{m}$  o menos.

En el líquido de dispersión concentrado arriba mencionado, el valor  $D_{50}$  de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes en el líquido puede regularse de modo que esté comprendido en el intervalo de 0,01 a 3  $\mu\text{m}$  para satisfacer el uso propuesto. De acuerdo con ello, éste es un líquido en dispersión concentrado que es excelente en estabilidad de dispersión.

Dado que la proporción de las partículas grandes de un diámetro de partícula mayor que  $D_{90}$  puede reducirse por el método de pulverización húmeda, es posible producir un líquido dispersión concentrado que tiene una distribución de diámetros de partícula neta, en la cual la mezcladura de partículas con un diámetro de dispersión grande se modera, y en el cual el valor  $D_{90}$  es particularmente no mayor que 4  $\mu\text{m}$ , o aún más 2,6  $\mu\text{m}$  o menos, o todavía aún

más 0,3  $\mu\text{m}$  o menos. De acuerdo con ello, se especula que las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes están dispersadas finamente en el medio acuoso, y que el estado de dispersión es estable. Además, dado que la proporción de partículas grandes es baja, se especula que las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes en la composición de acondicionamiento de superficies contribuyen eficientemente a la generación de núcleos cristalinos. Dado que la distribución de tamaño de partícula es bien definida, se especula que se forman núcleos cristalinos con diámetros de partícula más uniformes y finos en el paso de tratamiento de acondicionamiento de superficies, y se forma una película de recubrimiento de conversión química más uniforme en el paso de tratamiento de conversión química subsiguiente, formándose con ello una película de recubrimiento de conversión química uniforme y superior en la superficie de la chapa de acero de tratamiento de conversión química obtenida. Adicionalmente, se especula que esto mejora las eficiencias de tratamiento en partes o miembros en forma de bolsa con una estructura compleja, así como en los materiales metálicos resistentes a la conversión tales como materiales metálicos basados en aluminio y chapas de acero de alta tracción.

En cuanto al líquido de dispersión de concentración arriba mencionado, puede obtenerse también un líquido de dispersión de concentración con alta concentración en el cual el fosfato metálico bivalente o trivalente está mezclado en una cantidad de como mínimo 10% en peso, aún más como mínimo 20% en peso, y todavía aún más como mínimo 30% en peso. Esto hace posible preparar fácilmente un líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies que logra alta eficiencia.

Otros componentes (nitrito metálico bivalente o trivalente, medio de dispersión, agente de espesamiento, y análogos) pueden mezclarse también en el líquido de dispersión concentrado obtenido como se ha descrito arriba. El método de mezclado del líquido de dispersión concentrado con el otro componente no está limitado particularmente pero, por ejemplo, el otro componente puede añadirse a y mezclarse con el líquido de dispersión concentrado, o el otro componente puede mezclarse durante la preparación del líquido de dispersión concentrado.

El líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se prepara, por ejemplo, por dilución del líquido de dispersión concentrado arriba mencionado en un medio acuoso tal como agua. El líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies es excelente en estabilidad de dispersión, y puede aplicarse por tanto un tratamiento de superficies favorable al material metálico. El compuesto fenólico (1) arriba mencionado puede añadirse a un medio acuoso al mismo tiempo de la adición del fosfato metálico bivalente o trivalente, o puede añadirse al líquido de dispersión concentrado en el cual se ha dispersado el fosfato metálico bivalente o trivalente, o puede añadirse después de dilución del líquido de dispersión concentrado.

#### 30 [Método para Acondicionamiento de Superficies]

El método para acondicionamiento de superficies de la presente invención incluye un paso de puesta en contacto del líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies, que es la composición de acondicionamiento de superficies, con una superficie metálica. Por tanto, las partículas diminutas del fosfato metálico bivalente o trivalente pueden adherirse a la superficie no sólo de los materiales metálicos basados en hierro y cinc, sino también materiales metálicos resistentes a la conversión tales como materiales metálicos basados en aluminio y chapas de acero resistentes a la tracción, y puede formarse una cantidad suficiente de película de recubrimiento de conversión química en el paso de tratamiento de conversión química. Adicionalmente, clases múltiples de materiales metálicos tales como, por ejemplo, un material metálico basado en hierro o cinc y un material metálico basado en aluminio, pueden tratarse simultáneamente para acondicionamiento de superficies, y por tanto puede formarse una película de recubrimiento de conversión química de una manera más favorable.

El proceso para puesta del líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies en contacto con la superficie del material metálico en el método arriba indicado para acondicionamiento de superficies no está limitado particularmente, sino que puede emplearse libremente un método convencionalmente conocido tal como inmersión o pulverización.

El material metálico a someter al acondicionamiento de superficies no está limitado particularmente, y el proceso es aplicable a una diversidad de metales sometidos generalmente al tratamiento de conversión química, tales como, por ejemplo, chapas de acero galvanizado, materiales metálicos basados en aluminio, aleaciones de magnesio, o materiales metálicos basados en hierro tales como chapas de acero laminado en frío y chapas de acero de alta tracción. Adicionalmente, el mismo es adecuadamente aplicable a uso por el cual múltiples clases de materiales metálicos tales como, por ejemplo, una chapa de acero con alma de hierro ("iron steel") o chapa de acero galvanizado y un material metálico basado en aluminio se someten simultáneamente al tratamiento.

Además, utilizando la composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención, puede realizarse un paso de acondicionamiento de superficies en combinación con desengrasado. En este caso, el paso para lavado con agua después de un tratamiento de desengrasado puede omitirse. En el paso arriba mencionado de acondicionamiento de superficies en combinación con desengrasado, un mejorador alcalino inorgánico conocido, un mejorador orgánico o análogos pueden añadirse para el propósito de aumentar la detergencia. Adicionalmente, puede añadirse un fosfato condensado conocido o análogo. En el paso de acondicionamiento de superficies que se ha descrito arriba, el tiempo de contacto de la composición de acondicionamiento de superficies con la superficie del

material metálico y la temperatura de la composición de acondicionamiento de superficies no están limitados particularmente, sino que el proceso puede llevarse a cabo en condiciones convencionalmente conocidas.

Después de realizar el acondicionamiento de superficies, el tratamiento de conversión química se lleva a cabo con un agente del tratamiento de conversión química que contiene fosfato a fin de permitir la producción de una chapa metálica tratada por conversión química. El proceso para el tratamiento de conversión química no está limitado particularmente, sino que pueden emplearse uno cualquiera de diversos procesos conocidos tales como tratamiento de inmersión, tratamiento de pulverización, o tratamiento electrolítico. Pueden utilizarse en combinación clases múltiples de estos tratamientos. Adicionalmente, con relación al fosfato que constituye la película de recubrimiento de conversión química de metales a depositar, el mismo no está limitado particularmente con tal que se trate de un fosfato metálico, y Ejemplos del mismo incluyen fosfato de cinc, fosfato de hierro, fosfato de manganeso, fosfato cinc-calcio y análogos, pero sin estar limitado a los mismos. Entre ellos, se prefiere fosfato de cinc. En el tratamiento de conversión química, 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 limitados particularmente, pudiendo realizarse el tratamiento en condiciones convencionalmente conocidas.

Después de la realización del acondicionamiento de superficies arriba mencionado y el tratamiento de conversión química arriba mencionado, puede producirse una chapa de acero recubierta por realización ulterior del recubrimiento. El proceso de recubrimiento es por regla general recubrimiento por electrodeposición.

La solución para uso en el recubrimiento no está limitada particularmente, sino que puede ser de diversos tipos utilizados generalmente en el recubrimiento de una chapa de acero tratada por conversión química, y Ejemplos de las mismas incluyen, v.g., soluciones de epoximelamina, así como soluciones para electrodeposición catiónica, soluciones de recubrimiento intermedias basadas en poliéster y soluciones de recubrimiento superior basadas en poliéster, y análogas. Pueden emplearse procesos conocidos en los cuales se realiza un paso de lavado después del tratamiento de conversión química, y antes del recubrimiento.

La composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención contiene las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes con el valor  $D_{50}$  no mayor que 3  $\mu\text{m}$ , tiene un pH de 3 a 12, y contiene el compuesto fenólico (1) y el estabilizador (2). De acuerdo con ello, en los casos en que se realiza acondicionamiento de superficies, con el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies, sobre materiales metálicos que tienen una porción de contacto de clases diferentes de metales tales como material metálico basado en hierro o cinc y un material metálico basado en aluminio, y se realiza subsiguientemente el tratamiento de conversión química, puede formarse una cantidad suficiente de película de recubrimiento de conversión química sobre el material metálico basado en aluminio de la porción de contacto de clase diferentes de metales. Adicionalmente, puede formarse una cantidad suficiente de película de recubrimiento de conversión química incluso en casos en los que la misma se aplica a materiales metálicos resistentes a la conversión tales como materiales metálicos basados en aluminio y chapas de acero de alta tracción.

Además, el uso de un componente particular hace posible facilitar la formación de una película de recubrimiento de conversión química sobre una superficie de material metálico, y formar una película de recubrimiento de conversión química denso. Adicionalmente, dado que las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes con un valor  $D_{50}$  no mayor que 3  $\mu\text{m}$  están contenidas, la estabilidad de la dispersión en el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies es superior. Por tanto, la conversión de acondicionamiento de superficies puede utilizarse preferiblemente para acondicionamiento de superficies de diversos materiales metálicos.

#### Efectos de la Invención

Dado que la composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención está constituida como se ha descrito arriba, en los casos en que la composición se aplica a materiales metálicos tales como hierro, cinc y aluminio, y particularmente en casos en que la composición se aplica a materiales metálicos resistentes a la conversión tales como materiales metálicos basados en aluminio o chapas de acero de alta tracción en un tratamiento de acondicionamiento de superficies, es posible formar una cantidad suficiente de película de recubrimiento de conversión química sobre la superficie de metales metálicos en un tratamiento de conversión química subsiguiente, y la estabilidad de la dispersión en el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies es superior, haciendo por ello posible moderar la corrosión electrolítica en los materiales metálicos durante el tratamiento de conversión química.

Adicionalmente, la invención es superior también en estabilidad de dispersión. La composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención puede utilizarse adecuadamente para una diversidad de materiales metálicos que se han empleado en carrocerías de automóviles, aparatos electrodomésticos, y análogos.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Fig. 1 muestra un dibujo esquemático de una chapa de test de aluminio para corrosión electrolítica utilizada en los Ejemplos.

## MODO PREFERIDO PARA REALIZACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se explica con mayor detalle a continuación con mayor detalle mediante Ejemplos, pero la presente invención no se limita exclusivamente a estos Ejemplos. En los Ejemplos que siguen, "parte" o "%" representa en cada caso "parte en peso" o "% en peso", respectivamente, a no ser que se especifique otra cosa.

5 Debe indicarse que el valor  $D_{50}$  (el método para medida del mismo es como sigue) de partículas de fosfato de cinc en la composición de acondicionamiento de superficies de los Ejemplos 1 a 9 y Ejemplos Comparativos 1 a 6, que se describen más adelante, se muestra en la Tabla 1. Además, en el tratamiento de acondicionamiento de superficies, el líquido de tratamiento que se pone de hecho en contacto con el material metálico se designa como "líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies", mientras que el líquido de dispersión de las  
10 partículas de fosfato metálico para uso en la producción del líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies por dilución se designa como "líquido de dispersión concentrado". El líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se obtiene por dilución del líquido de dispersión concentrado con un disolvente tal como agua para dar una concentración predeterminada, y adición de los aditivos necesarios, seguido por ajuste del pH.

15 Ejemplo 1: Preparación de la Composición de Acondicionamiento de Superficies

A 60 partes en peso de agua pura se añadieron 1 parte en peso de pirogalol, 1 parte en peso de ácido polifosfórico ("SN2060", nombre comercial, fabricado por San Nopco Limited) basado en el contenido de sólidos, y 20 partes en peso de partículas de fosfato de cinc. Se añadió a la mezcla agua pura hasta completar 100 partes en peso. La  
20 mezcla se dejó dispersar con un molino SG durante 180 minutos a una ratio de llenado con perlas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido de dispersión concentrado resultante se diluyó con agua del grifo para dar una concentración de fosfato de cinc de 0,1%, y el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se obtuvo por ajuste del pH a 9 con NaOH.

Ejemplos 2 y 3: Preparación de la Composición de Acondicionamiento de superficies

25 Se preparó un líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se preparó análogamente al Ejemplo 1, excepto que las clases de compuesto fenólico (1) y estabilizador (2) se modificaron como se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 4: Preparación de la Composición de Acondicionamiento de Superficies

A 60 partes en peso de agua pura se añadieron 1 parte en peso de "SN2060" (mencionado anteriormente) hasta en el contenido de sólidos, y 20 partes en peso de partículas de fosfato de cinc. Se añadió a esta mezcla agua hasta completar una cantidad total de 100 partes en peso. La mezcla se dejó dispersar con un molino SG durante 180  
30 minutos a una ratio de llenado con perlas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido de dispersión concentrada resultante se diluyó con agua del grifo para dar una concentración de fosfato de cinc de 0,1%, y el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se obtuvo por ajuste del pH a 9 con NaOH.

Ejemplo 5: Preparación de la Composición de Acondicionamiento de Superficies

A 60 partes en peso de agua pura se añadieron 1 parte en peso de ácido tánico (reactivo), 1 parte en peso de "SN2060" (mencionado anteriormente) basado en el contenido de sólidos, y 20 partes en peso de partículas de fosfato de cinc. Se añadió a esta mezcla agua hasta completar una cantidad total de 100 partes en peso, seguido por el tratamiento con NaOH. La mezcla se dejó dispersar con un molino SG durante 180 minutos a una ratio de llenado con perlas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido de dispersión concentrada resultante se diluyó con agua del grifo para dar una concentración de fosfato de cinc de 0,1%, y el líquido de tratamiento para acondicionamiento de  
40 superficies se obtuvo por ajuste del pH a 9 con NaOH.

Ejemplo 6: Preparación de la Composición de Acondicionamiento de Superficies

A 60 partes en peso de agua pura se añadieron 20 partes en peso de pirogalol, 1 parte en peso de "SN2060" (mencionado anteriormente) basada en el contenido de sólidos, 1 parte en peso de esmectita ("Kunipia F", nombre comercial, Kunimine Industries Co., Ltd.), y 20 partes en peso de partículas de fosfato de cinc. Se añadió a la  
45 mezcla agua hasta completar 100 partes en peso. La mezcla se dejó dispersar con un molino SG durante 180 min a una ratio de llenado por perlas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido de dispersión concentrada resultante se diluyó con agua del grifo para dar una concentración de fosfato de cinc de 0,1%, y el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se obtuvo por ajuste del pH a 9 con NaOH.

Ejemplos 7 y 8: Preparación de la Composición de Acondicionamiento de Superficies

50 Un líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se preparó análogamente al Ejemplo 6, excepto que las clases de compuesto fenólico (1) y estabilizador (2) se cambiaron como se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 9: Preparación de la Composición de Acondicionamiento de Superficies

A 60 partes en peso de agua pura se añadieron 1 parte en peso de ácido tánico (reactivo), 1 parte en peso de ácido polifosfórico basado en el contenido de sólidos, 1 parte en peso de una resina de uretano ("TAFIGEL PUR40",

nombre comercial, fabricado por Kusumoto Chemicals, Ltd.), y 20 partes en peso de partículas de fosfato de cinc. Se añadió a esta mezcla agua pura hasta completar una cantidad total de 100 partes en peso, seguido por neutralización con NaOH. La mezcla se dejó dispersar con el molino SG durante 180 min a una ratio de llenado de perlas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido de dispersión concentrada resultante se diluyó con agua del grifo para dar una concentración de fosfato de cinc de 0,1%, y el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se obtuvo por ajuste del pH a 9 con NaOH.

Ejemplo Comparativo 1: Preparación de la Composición de Acondicionamiento de Superficies

A 60 partes en peso de agua pura se añadieron 1 parte en peso de "SN2060" (mencionado anteriormente) basada en el contenido de sólidos, y 20 partes en peso de partículas de fosfato de cinc. Se añadió a esta mezcla agua hasta completar una cantidad total de 100 partes en peso. La mezcla se dejó dispersar con el molino SG durante 180 min a una tasa de llenado de perlas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido de dispersión concentrado resultante se diluyó con agua del grifo para dar una concentración de fosfato de cinc de 0,1%, y el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se obtuvo por ajuste del pH a 9 con NaOH.

Ejemplos Comparativos 2 y 3: Preparación de la Composición de Acondicionamiento de Superficies

Se preparó un líquido de tratamiento para una superficie metálica análogamente al Ejemplo Comparativo 1, excepto que la clase de estabilizador (2) se cambió como se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 4: Preparación de la Composición de Acondicionamiento de Superficies

A 60 partes en peso de agua pura se añadieron 1 parte en peso de ácido poliacrílico ("SN44C", nombre comercial, fabricado por San Nopco Limited) basado en el contenido de sólidos, y 20 partes en peso de partículas de fosfato de cinc. Se añadió agua pura a la mezcla hasta completar 100 partes en peso. La mezcla se dejó dispersar con el molino SG durante 180 min a una ratio de llenado de perlas de zirconia (1 mm) de 80%. El líquido de dispersión concentrado resultante se diluyó con agua del grifo para dar una concentración de fosfato de cinc de 0,1%, y el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se obtuvo por ajuste del pH a 9 con NaOH.

Ejemplo Comparativo 5: Preparación de la Composición de Acondicionamiento de Superficies

A 60 partes en peso de agua pura se añadieron 1 parte en peso de "SN44c" (descrito anteriormente) basado en el contenido de sólidos, 1 parte en peso de sílice coloidal ("SNOWTEX N", nombre comercial, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.) basado en el contenido de sólidos, y 20 partes en peso de partículas de fosfato de cinc. Se añadió a esta mezcla agua pura hasta completar 100 partes en peso. La mezcla se dejó dispersar con el molino SG durante 360 min a una tasa de llenado de perlas de zirconia (1 mm) de 0,1%, y el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se obtuvo por ajuste del pH a 9 con NaOH.

Ejemplo Comparativo 6: Preparación de la Composición de Acondicionamiento de Superficies

Un agente de acondicionamiento de superficies en polvo basado en fosfato de titanio ("SN10", nombre comercial, fabricado por NIPPON PAINT CO., LTD.) se diluyó con agua del grifo hasta 0,1%, y se ajustó el pH a 9 con NaOH.

Ejemplos 1 a 9 y Ejemplos Comparativos 1 a 6

[Producción de la Chapa de Test 1]

Una chapa de acero laminado en frío (SPC) (70 mm x 150 mm x 0,8 mm), una chapa de aluminio (Al) (serie #6000, 70 mm x 150 mm x 0,8 mm), una chapa de acero galvanizado (GA) (70 mm x 150 mm x 0,8 mm) y una chapa de acero de alta tracción (70 mm x 150 mm x 1,0 mm) se sometieron, respectivamente, a un tratamiento de desengrasado utilizando un agente de desengrasado ("SURF-CLEANER EC92", nombre comercial, 2%, fabricado por NIPPON PAINT CO., LTD.) a 40°C durante 2 min. A continuación, utilizando el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies obtenido en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se llevó a cabo el tratamiento de acondicionamiento de superficies a la temperatura ambiente durante 30 s. Subsiguientemente, cada chapa de acero se sometió a un tratamiento de conversión química utilizando un líquido de tratamiento de fosfato de cinc ("SURFDINE SD6350", nombre comercial, fabricado por NIPPON PAINT CO., LTD.) con un método de inmersión a 35°C durante 120 s, seguido por lavado con agua, lavado con agua pura, y secado para obtener una chapa de test.

[Producción de la Chapa de Test 2]

Análogamente a la producción arriba mencionada de la Chapa de Test 1, se produjeron una chapa de aluminio 3 y una chapa de acero galvanizado 2 sometidas al tratamiento de desengrasado, y la chapa de aluminio 3 y la chapa de acero galvanizado 2 después del tratamiento de desengrasado se unieron utilizando un clip 5 como se muestra en Fig. 1. A continuación, las chapas metálicas unidas se sometieron, análogamente la Producción de la Chapa de Test 1, al tratamiento de acondicionamiento de superficies, un tratamiento de conversión química, lavado con agua, lavado con agua pura, y secado para obtener la chapa de test. Los ratios de composición de los líquidos de tratamiento para acondicionamiento de superficies obtenidas como antecede se muestran en la Tabla 1.

[Test de Evaluación]

La evaluación se realizó por el método siguiente, y el resultado se muestra en la Tabla 2. Con respecto a la chapa de acero producida en la "Producción de la Chapa de Acero 2", la evaluación se realizó sobre 1 parte de la corrosión electrolítica 1 de la chapa de aluminio 3. En la Tabla 2, las producidas en "Producción de la Chapa de Test 1" se designan como "SPD", "GA", "AL", y " Chapa de acero de alta tracción", mientras que las producidas en "Producción de la Chapa de Test 2" se designan como "AL (parte de corrosión electrolítica)".

[Determinación del Diámetro de Partícula de las Partículas de Fosfato de Cinc]

Con respecto a los diámetros de partícula de las partículas de fosfato de cinc incluidas en el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies obtenido en los Ejemplos o Ejemplos Comparativos, se determinó la distribución de diámetros de partícula utilizando un analizador de tamaños de partícula del tipo de difracción óptica ("LA-500", nombre comercial, fabricado por Horiba, Ltd.), y se monitorizaron los valores  $D_{50}$  (diámetro medio de partícula de la dispersión) y  $D_{90}$  para determinar los valores  $D_{50}$  y  $D_{90}$ .

[Aspecto del Film de Recubrimiento]

El aspecto de la película de recubrimiento formado se evaluó visualmente sobre la base de los estándares siguientes. Adicionalmente, la presencia o ausencia de la generación de herrumbre después del secado se observó visualmente. En los casos en que se generó herrumbre, ello se designó como "parcialmente herrumbroso" o "herrumbroso" dependiendo del grado de herrumbre.

A: Recubrimiento uniforme y minucioso de toda la cara

B: Recubrimiento tosco de toda la cara

C: Algunas partes no estaban recubiertas

D: No se formó sustancialmente película de recubrimiento de conversión química

Adicionalmente, el tamaño de los cristales de la película de recubrimiento de conversión química formado se midió con un microscópico electrónico.

[Cantidad de Adhesión]

Después del sometimiento al tratamiento de acondicionamiento de superficies y reposo subsiguiente durante 1 hora más seguido por secado, las cantidades de la adhesión de partículas de fosfato se determinaron con un aparato de medida por fluorescencia de rayos X ("XRF-1700", nombre comercial, fabricado por Shimadzu Corporation).

[Cantidad de Film de Recubrimiento de Conversión Química (C/W)]

Las cantidades de películas de recubrimiento de conversión química de chapa SPC y chapa GA se determinaron por "XRF-1700" (mencionado anteriormente).

Cuando se utilizaron los materiales metálicos que eran comparativamente superiores en capacidad de tratamiento de conversión química tales como SPC y CA, se considera que la eficiencia de la conversión química es mayor a medida que el diámetro de las partículas cristalinas es más pequeño y a medida que la cantidad de película de recubrimiento es menor, dado que se desea la formación de cristales lo más densos posible. En contraste, en los casos de materiales metálicos resistentes a la conversión tales como los materiales metálicos basados en aluminio y las chapas de acero de alta tracción, se requiere un aumento en la cantidad de la película de recubrimiento cristalino debido a la baja eficiencia del tratamiento de conversión química. Por consiguiente, se ha determinado que cuando existe una cantidad mayor de película de recubrimiento, la eficiencia de la conversión química es alta.

[Estabilidad]

En lo que respecta a la estabilidad del líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies en los casos en que el líquido de tratamiento de desengrasado en el paso anterior estaba mezclado con el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies obtenido en los Ejemplos, se realizó lo siguiente suponiendo que el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies estaba contaminado. El líquido de tratamiento de desengrasado (arriba mencionado) que se diluyó a 1/100 y se mezcló con líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se puso en una incubadora a 30°C durante 90 días, y la propiedad de conversión química de SPC resultante se evaluó y se comparó con la propiedad inicial, evaluando para ello con los estándares como sigue. Debería indicarse que el líquido de tratamiento descompuesto para acondicionamiento de superficies se designó como "descompuesto".

A: El aspecto de la película de recubrimiento era equivalente al inicial

B: Se formó película de recubrimiento aunque inferior al inicial

C: No se formó sustancialmente película de recubrimiento de conversión química

[Humectabilidad]

5 En lo que respecta a la humectabilidad del líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies obtenido en los Ejemplos, se realizó lo siguiente basándose en la suposición de que el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies estaba contaminado después del desengrasado a 40°C durante 1 minuto utilizando el líquido de tratamiento de desengrasado tratado con las piezas de ensayo arriba mencionado. Un líquido mezclado con el líquido de tratamiento de desengrasado tratado con la pieza de test (arriba mencionado) que se había diluido a 1/100 se trató para acondicionamiento de superficies a la temperatura ambiente durante 30 s, y la humectabilidad de la pieza de test se evaluó con los estándares como sigue.

10 A: Sin repelencia

B: Repelencia sólo en el borde

C: Repelencia en toda la superficie

[Resistencia a la corrosión]

15 Las chapas de test después del tratamiento de conversión química se sometieron a recubrimiento por electrodeposición catiónica con una solución para electrodeposición catiónica ("POWERNIX110", nombre comercial, fabricada por NIPPON PAINT CO., LTD.) de tal modo que el espesor de película seco era 20 µm. Las chapas de test se produjeron por lavado con agua, seguido por secado al horno mediante calentamiento a 170°C durante 20 min. Después de la realización de 2 cortes paralelos longitudinales hasta llegar al material base, se sometieron las mismas a un test de inmersión en sal (agua salada al 5%, inmersión durante 480 horas a 35°C). Después de ello, se  
20 realizó un arrancamiento con cinta de las porciones cortadas, y se evaluó la anchura arrancada.

Tabla 1

	FOSFATO DE CINC		COMPUESTO FENÓLICO		ESTABILIZADOR		ADITIVO, ETC.	
	DIÁMETRO DE PARTICULA (D <sub>50</sub> )	DIÁMETRO DE PARTICULA (D <sub>90</sub> )	CONCENTRACIÓN	CLASE	CONCENTRACIÓN	CLASE	CONCENTRACIÓN	CLASE
EJEMPLO 1	0,50	0,81	1000 ppm	PIROGALOL	50 ppm	ÁCIDO POLIFOSFÓRICO	50 ppm	NINGUNO
EJEMPLO 2	0,51	0,83	1000 ppm	ÁCIDO GÁLICO	50 ppm	ÁCIDO POLIACRÍLICO (SN44C)	50 ppm	NINGUNO
EJEMPLO 3	0,53	0,81	1000 ppm	CATEQUINA	50 ppm	CMC(APP84)	50 ppm	NINGUNO
EJEMPLO 4	0,52	0,84	1000 ppm	ADICIÓN DE PIROGALOL DESPUÉS DE VERTIDO EN EL BAÑO	50 ppm	ÁCIDO POLIFOSFÓRICO (SN 2060)	50 ppm	NINGUNO
EJEMPLO 5	0,51	0,82	1000 ppm	ÁCIDO TÁNICO-NEUTRALIZACIÓN CON NaOH	50 ppm	ÁCIDO POLIFOSFÓRICO (SN2060)	50 ppm	NINGUNO
EJEMPLO 6	0,52	0,82	1000 ppm	PIROGALOL	50 ppm	ÁCIDO POLIFOSFÓRICO	50 ppm	NINGUNO
						ESMECTITA	50 ppm	
EJEMPLO 7	0,51	0,81	1000 ppm	ÁCIDO GÁLICO	50 ppm	ÁCIDO POLIACRÍLICO (SN44C)	50 ppm	NINGUNO
						SÍLICE COLOIDAL (ST-30)	50 ppm	
EJEMPLO 8	0,53	0,81	1000 ppm	CATEQUINA	50 ppm	CMC (APP84)	50 ppm	NINGUNO
						ACRILAMIDA	5D ppm	
EJEMPLO 9	0,51	0,83	1000 ppm	ÁCIDO TÁNICO-NEUTRALIZACIÓN CON NaOH	50 ppm	ÁCIDO POLIFOSFÓRICO (SN2060)	50 ppm	RESINA DE URETANO
EJEMPLO COMPARATIVO 1	0,55	0,81	1000 ppm	NINGUNO		ÁCIDO POLIFOSFÓRICO (SN2060)	50 ppm	NINGUNO

(continuación)

	FOSFATO DE CINC		COMPUESTO FENÓLICO		ESTABILIZADOR		ADITIVO, ETC.		
	DIÁMETRO DE PARTICULA (D <sub>50</sub> )	DIÁMETRO DE PARTICULA (D <sub>90</sub> )	CLASE	CONCENTRACION	CLASE	CONCENTRACION	CLASE	CONCENTRACION	
EJEMPLO COMPARATIVO 2	0,52	(D <sub>50</sub> )	NINGUNO	1000 ppm	NINGUNO	ÁCIDO POLIACRÍLICO (SN44C)	50 ppm	NINGUNO	
EJEMPLO COMPARATIVO 3	0,51	(D <sub>50</sub> )	NINGUNO	1000 ppm	NINGUNO	CMC(APP84)	50 ppm	NINGUNO	
EJEMPLO COMPARATIVO 4	3,1	(D <sub>50</sub> )	PIROGALOL	1000 ppm	50 ppm	ÁCIDO POLIFOSFÓRICO (SN2060)	50 ppm	NINGUNO	
EJEMPLO COMPARATIVO 5	0,57	(D <sub>50</sub> )	NINGUNO	1000 ppm		ÁCIDO POLIACRÍLICO (SN44C)	50 ppm	NINGUNO	
						SÍLICE COLOIDAL (ST-30)	50 ppm		
EJEMPLO COMPARATIVO 6	COMPOSICIÓN DE ACONDICIONAMIENTO DE SUPERFICIES 5N-10 (1000 ppm)								

Tabla 2

	ASPECTO DE LA PELÍCULA DE RECUBRIMIENTO				ASPECTO DE LA PELÍCULA DE RECUBRIMIENTO (CRISTAL)				CANTIDAD DE ADHESIÓN (mg/m <sup>2</sup> )	CANTIDAD DE PELÍCULA DE RECUBRIMIENTO (g/m <sup>2</sup> )		ESTABILIDAD	HUMECTABILIDAD	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	
	SPC	GA	AI (PARTE DE CORROSIÓN ELECTROLÍTICA)	CHAPA DE ACERO DE ALTA	SPC	GA	AI (PARTE DE CORROSIÓN ELECTROLÍTICA)	CHAPA DE ACERO DE ALTA TRACCIÓN		SPC	AI				
EJEMPLO 1	A	A	A	ALTA	SPC	APROX. 1	2-5		SPC	AI	1,6	1,5	A	0mm	SPC
EJEMPLO 2	A	A	A	A	<1	APROX. 1	2-5	<1	12	18	1,6	1,6-	A	0mm	
EJEMPLO 3	A	A	A	A	<1	APROX. 1	2-5				1,5	1,5	A	0mm	
EJEMPLO 4	A	A	A	A	<1	APROX. 1	2-5	<1	12	19	1,5	1,4	A	0mm	
EJEMPLO 5	A	A	A	A	<1	APROX. 1	2-5				1,6	1,5	A	0mm	
EJEMPLO 6	A	A	A	A	<1	APROX. 1	2-5				1,6	1,7	A	0mm	
EJEMPLO 7	A	A	A	A	<1	APROX. 1	2-5	<1			1,5	i.£	A	0mm	
EJEMPLO 8	A	A	A	A	<1	APROX. 1	2-5				1,6	1,5	A	0mm	
EJEMPLO 9	A	A	A	A	<1	APROX. 1	2-5				1,5	1,6	A	0mm	
EJEMPLO COMPARATIVO 1	C	C	C	C: PARCIALM. HERRUMBRO-SO	-	-	-	-	-	-	2,0	0,8	B	5,2mm	
EJEMPLO COMPARATIVO 2	C	C	C	C: PARCIALM. HERRUMBRO-SO	-	-	-	-	-	-	1,9	0,7	B	5,5mm	

(continuación)

	ASPECTO DE LA PELÍCULA DE RECUBRIMIENTO				ASPECTO DE LA PELÍCULA DE RECUBRIMIENTO (CRISTAL)				CANTIDAD DE ADHESIÓN (mg/m <sup>2</sup> )		CANTIDAD DE PELÍCULA DE RECUBRIMIENTO (g/m <sup>2</sup> )		ESTABILIDAD	HUMECTABILIDAD	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN
	SPC	GA	AI (PARTE DE CORROSIÓN ELECTROLÍTICA)	CHAPA DE ACERO DE	SPC	GA	AI (PARTE DE CORROSIÓN ELECTROLÍTICA)	CHAPA DE ACERO DE ALTA TRACCIÓN	SPC	AI	SPC	AI			
EJEMPLO COMPARATIVO 3	C	C	C	CHAPA DE ACERO DE C: PARCIALMENTE HERRUMBROSO	1-2	2	5-10	2-5	1,5	0,8	1,9	0,8	B:	B	2,6mm
EJEMPLO COMPARATIVO 4	C	C	C	CHAPA DE ACERO DE C: PARCIALMENTE HERRUMBROSO	1-2	2	5-10	2-5	1,2	1,0	1,9	0,9	B	A	3,2mm
EJEMPLO COMPARATIVO 5	C	C	C	CHAPA DE ACERO DE C: PARCIALMENTE HERRUMBROSO	-	-	-	-	-	-	2,0	0,8	B	B	5,6mm
EJEMPLO COMPARATIVO 6	B	B	D	CHAPA DE ACERO DE D: PARCIALMENTE HERRUMBROSO	2	4	D	-	-	-	1,9	0,1	C	A	0,3mm

En los casos en que se utilizaron los líquidos de tratamiento para acondicionamiento de superficies de los Ejemplos, se formó una cantidad suficiente de película de recubrimiento de conversión química en todas las chapas de acero laminado en frío, chapas galvanizadas, chapas de acero laminado en caliente, y chapa de acero de alta tracción, y adicionalmente, se formó una cantidad suficiente de película de recubrimiento de conversión química también sobre una porción de corrosión electrolítica de la chapa de aluminio en la parte de contacto con diferentes clases de metales, a saber, la chapa de aluminio y la chapa galvanizada. Dicho de otro modo, aunque se sometieron simultáneamente clases diferentes de materiales metálicos al líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies de los Ejemplos, fue posible formar una cantidad suficiente de película de recubrimiento de conversión química. En otras palabras, incluso en los casos en que el líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies se utilizó después de reposo durante largo tiempo posterior a la dilución, fue posible formar una cantidad suficiente de película de recubrimiento de conversión química.

#### APLICABILIDAD INDUSTRIAL

La composición de acondicionamiento de superficies de la presente invención puede utilizarse convenientemente para una diversidad de materiales metálicos que han sido empleados en carrocerías de automóviles, aparatos electrodomésticos, y análogos.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de acondicionamiento de superficies que comprende partículas de fosfato de metal bivalente o trivalente y que tiene un pH de 3 a 12,  
en la que el valor  $D_{50}$  de las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes no es mayor que 3  $\mu\text{m}$ , y
- 5 la composición de acondicionamiento de superficies comprende además
- (1) un compuesto fenólico seleccionado del grupo constituido por flavonoide, tanino, ácido gálico, lignina, catequina y pirogalol y
- (2) un estabilizador seleccionado del grupo constituido por ácido fosfónico, ácido fítico, ácido polifosfórico, resina acrílica y resina vinílica que contienen grupo ácido fosfónico, resina acrílica y resina vinílica que contienen grupo carboxilo, sacárido, mineral de arcilla estratificado, sílice coloidal, y acrilamida.
- 10
2. La composición de acondicionamiento de superficies conforme a la reivindicación 1, en la que las partículas de fosfato metálico bivalentes o trivalentes son fosfato de cinc.
3. La composición de acondicionamiento de superficies conforme a la reivindicación 1 ó 2, en la que la composición comprende 1 a 1000 ppm del compuesto fenólico (1) como un líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies.
- 15
4. La composición de acondicionamiento de superficies conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la composición comprende 1 a 1000 ppm del estabilizador (2) como un líquido de tratamiento para acondicionamiento de superficies.
5. Un método para acondicionamiento de superficies que comprende un paso de poner la composición de acondicionamiento de superficies conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en contacto con un material metálico.
- 20

FIG. 1

