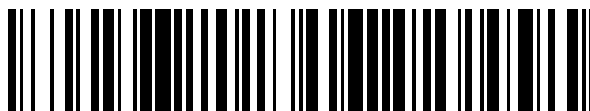


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 465**

51 Int. Cl.:

C23C 22/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2005 E 05003530 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 1566465**

54 Título: **Disolución concentrada para preparar un acondicionador de superficies**

30 Prioridad:

20.02.2004 JP 2004044564

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

26.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NAKAZAWA, TOSHIKO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 561 465 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

Disolución concentrada para preparar un acondicionador de superficies

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies.

Antecedentes de la técnica

10 Las carrocerías de automóviles, los electrodomésticos o similares se comercializan formando moldes metálicos a partir de materiales metálicos tales como una lámina de acero, una lámina de acero galvanizado, una aleación de aluminio o similares, revistiendo y montando. El revestimiento de tales moldes metálicos se lleva a cabo después de realizar varias etapas tales como desengrasar, acondicionar la superficie, tratamiento de conversión química, y electrodeposición.

15 El acondicionamiento de superficies es un tratamiento aplicado de tal forma que se forma uniforme y rápidamente un revestimiento que consiste en cristales de fosfato con una densidad alta sobre toda la superficie de metal en el tratamiento de conversión química de un revestimiento con fosfato de la etapa subsiguiente, y un tratamiento en el cual en general se forman núcleos de cristales de fosfato sobre la superficie metálica sumergiendo un metal en un depósito para acondicionar superficies.

20 Por ejemplo, en la Publicación Japonesa no Examinada (Kokai) Sho-59-226181, se describe un método para pretratar una superficie metálica, caracterizado por pretratar una superficie metálica mediante un baño de prelavado que incluye fosfato de titanio dispersado finamente o fosfato de zinc terciario y montmorillonita, dispersados finamente, antes de fosfatar mediante una disolución de fosfato de zinc. La tecnología descrita en la misma es un método para sostener el efecto de un baño de prelavado durante largo tiempo.

25 Sin embargo, el efecto sostenido de un baño de prelavado descrito en la misma representa la estabilidad de dispersión en un baño de tratamiento de un acondicionador de superficies diluido el cual se emplea en un acondicionamiento de superficies (pretratamiento) y no puede decirse que la estabilidad de dispersión en la disolución concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies sea suficiente. Con respecto a un acondicionador de superficies, en general se almacena en forma de una disolución concentrada para preparar un acondicionador de superficies y se ajusta a un acondicionador de superficies de una concentración predeterminada diluyendo la disolución concentrada para preparar un acondicionador de superficies en su uso (cuando se lleva a cabo realmente el acondicionamiento de superficies).

30 Cuando la estabilidad de dispersión de la disolución concentrada para preparar un acondicionador de superficies no es alta, algunos ingredientes tales como las partículas de fosfato de zinc en la disolución concentrada pueden precipitar y flocular durante el almacenamiento. Cuando los ingredientes en la disolución concentrada han precipitado y floculado, la disolución concentrada necesita ser agitada en primer lugar para dispersar homogéneamente los ingredientes de la disolución en el ajuste de un acondicionador de superficies diluyendo la disolución concentrada. Y, pueden existir casos en los que los ingredientes no puedan ser homogéneamente dispersados incluso por agitación, dependiendo de la extensión de la precipitación y floculación.

35 Esto es, cuando la estabilidad de dispersión de la disolución concentrada para preparar un acondicionador de superficies no es alta, puede surgir un problema porque se hace necesario agitar y dispersar la disolución concentrada o llega a ser imposible alcanzar el efecto deseado de acondicionar superficies porque los ingredientes no pueden dispersarse homogéneamente incluso agitando. Por lo tanto, se desea desarrollar una sustancia la cual sea superior no sólo en la estabilidad de dispersión del acondicionador de superficies sino también en la estabilidad de dispersión de la disolución concentrada para preparar un acondicionador de superficies.

45 Y, en la Publicación Japonesa no Examinada Hei-10-245685, se describe una disolución de pretratamiento para acondicionar una superficie antes de aplicar el tratamiento de conversión química de un revestimiento de fosfato metálico, el cual contiene una o más especies seleccionadas de fosfato que al menos contiene una especie de metales bivalentes o trivalentes que incluyen partículas que tienen un diámetro de partícula de 5 µm o menos, sal de metal alcalino o sal de amonio o una mezcla de los mismos, y al menos una especie seleccionada del grupo de partículas finas de óxidos que portan cargas aniónicas y dispersadas, un polímero orgánico aniónico soluble en agua, un polímero orgánico no iónico soluble en agua, un tensioactivo aniónico y un tensioactivo no iónico, y se ajusta a un pH de 4 a 13.

50 Además, en la Publicación Japonesa no Examinada 2000-96256, se describe una disolución de tratamiento para acondicionar una superficie antes de aplicar el tratamiento de conversión química de un revestimiento con fosfatos, el cual contiene partículas de una o más especies de fosfato seleccionadas de fosfato que contiene una o más especies de metales bivalentes y/o trivalentes y además contiene (1) una o más especies seleccionadas de monosacáridos, polisacáridos y sus derivados, o (2) una o más especies de ácido ortofosfórico, poli(ácido fosfórico) o compuestos tipo ácidos fosfónicos orgánicos, o (3) una o más especies de compuestos poliméricos de alto peso

5 molecular solubles en agua los cuales consisten en polímeros de acetato de vinilo, su derivado o copolímeros de monómeros que son copolimerizables con acetato de vinilo y acetato de vinilo, o (4) polímeros o copolímeros obtenidos polimerizando al menos una especie seleccionada de monómeros específicos o monómeros tipo ácidos carboxílicos α , β insaturados, y monómeros que son copolimerizables con el anterior monómero en una cantidad de 50% en peso o menos.

10 Sin embargo, la disolución de tratamiento para acondicionar la superficie descrita en la misma es de baja estabilidad de dispersión en una disolución de tratamiento, particularmente en la estabilidad de dispersión en una disolución de tratamiento concentrada. E, incluso cuando se usa un dispersante inorgánico, la estabilidad de dispersión de la disolución concentrada para preparar un acondicionador de superficies es particularmente insuficiente usando un dispersante de sílice.

El documento EP-A-1 378 586 muestra un agente acondicionar de superficies que contiene fosfato de zinc el cual contiene 500-20.000 ppm de fosfato de zinc y el cual tiene un pH de 3-11, donde el fosfato de zinc tiene un tamaño medio de partícula de como máximo 3 μm y un D_{90} de como máximo 4 μm . Se menciona la posibilidad de incluir un espesante inorgánico en el agente tal como mica.

15 El documento EP-A-0 117 599 muestra un procedimiento para pretratar antes del fosfatado subsiguiente una superficie metálica por medio de un baño de prelavado acuoso que contiene activadores y montmorillonita.

El documento DE-A-3 814 391 muestra una dispersión acuosa de un ortofosfato de titanio y un silicato estratificado tal como una hectorita. El propósito de incluir el silicato estratificado es estabilizar el baño activador por medio de la capacidad de intercambio de cationes del anterior.

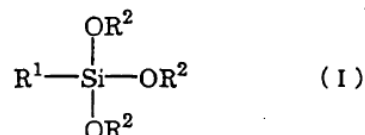
20 Sumario de la invención

A la vista del estado de la técnica anteriormente mencionado, es un objeto de la presente invención proporcionar una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies.

25 Según la presente invención, se proporciona una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies, dispersión que tiene un pH de 3 a 12 y que comprende 3-60% en peso de partículas de fosfato de zinc que tienen un D_{50} de 3 μm o menos y:

(i) un mineral laminar de la arcilla el cual es una hectorita natural y/o una hectorita sintética, o

(ii) una superficie de bentonita tratada con un alquiltrialcoxisilano representado por la siguiente fórmula (I):



30 en la que R^1 es un grupo alquilo saturado que tiene 1 a 22 átomos de carbono, y R^2 s son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo.

Breve descripción del dibujo

La Fig. 1 es una vista esquemática de bentonita modificada con un alquiltrialcoxisilano que tiene una estructura tipo mosaico.

Descripción detallada de la invención

35 De aquí en adelante en la presente memoria, la presente invención será descrita en detalle.

40 Una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies es una dispersión acuosa concentrada la cual no está aún ajustada por dilución a un acondicionador de superficies que se describirá luego, y en general una dispersión en un estado de ser almacenada antes de su uso (antes de acondicionar una superficie). El acondicionador de superficies se prepara en general diluyendo la dispersión acuosa concentrada anteriormente mencionada para preparar un acondicionador de superficies a una concentración predeterminada.

Una primera dispersión acuosa concentrada para preparar el acondicionador de superficies contiene partículas de fosfato de zinc que tienen un D_{50} de 3 μm o menos y una hectorita natural y/o una hectorita sintética laminar (las cuales son minerales de la arcilla) y tiene un pH de 3 a 12.

45 La primera dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies se forma mezclando una hectorita natural y/o sintética en una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies que contiene partículas de fosfato de zinc que tienen D_{50} de 3 μm o menos. Se estima que la hectorita actúa como agente anti-sedimentación en la dispersión acuosa concentrada. Por lo tanto, no sólo impide que precipiten

partículas de fosfato de zinc en el acondicionador de superficies obtenido diluyendo la primera dispersión acuosa concentrada sino que también impide que precipiten partículas de fosfato de zinc en la dispersión acuosa concentrada, y por lo tanto puede retener la estabilidad de dispersión a largo plazo de la dispersión acuosa concentrada. Añadiendo la hectorita puede ejercerse un excelente efecto de espesamiento y mediante esta adición puede ejercerse repulsión de las partículas cargadas. Por consiguiente, aunque no está clara la razón de porqué puede impedirse la precipitación de la primera dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies, se estima que se ejerce un efecto anti-sedimentación extremadamente excelente de las partículas de fosfato de zinc en virtud de este efecto espesante en sinergia con la repulsión de partículas cargadas, y como resultado de esto, incluso en la dispersión acuosa concentrada, la precipitación de partículas de fosfato de zinc puede impedirse más y puede retenerse la estabilidad de dispersión a largo plazo.

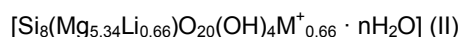
Y, la hectorita (natural y/o sintética) anteriormente mencionada tiene repulsión eléctrica per se. Así, cuando la hectorita se adhiere to circunferencias de partículas de fosfato de zinc, partículas de fosfato de zinc en la primera dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies puede estabilizarse por repulsión eléctrica. Por lo tanto, en la preparación de la primera dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies, es posible conseguir partículas de fosfato de zinc más finas en la dispersión de los ingredientes, tales como partículas de fosfato de zinc, en la dispersión acuosa y también mejorar más la eficiencia de dispersión.

La hectorita natural o sintética es un mineral laminar de arcilla que tiene una estructura laminar y una sustancia formada a través de la estratificación de muchas láminas (lámina tetraédrica de ácido silícico, lámina octaédrica construida que contiene Al, Mg o similares, etc.). Conteniendo la hectorita, es posible proporcionar una excelente estabilidad de dispersión a la primera dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies y también para mejorar la eficiencia de dispersión.

La hectorita natural o sintética tiene preferiblemente un diámetro medio (una media de longitudes máximas) de 5 μm o menos y más preferiblemente un diámetro medio de 1 μm o menos. Cuando el diámetro medio es mayor que 5 μm , la estabilidad de dispersión puede deteriorarse. La relación de aspecto media (= una media de longitud máxima/longitud mínima) de la hectorita anterior es preferiblemente 10 ó más, más preferiblemente 20 o más y además preferiblemente 40 ó más. Cuando es menos que 10, la estabilidad de dispersión puede deteriorarse.

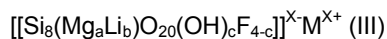
La hectorita natural y/o una hectorita sintética pueden impartir una excelente estabilidad de dispersión a la primera dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies y puede mejorar más la eficiencia de dispersión.

La hectorita natural anteriormente mencionada es un mineral de la arcilla tipo trioctaédrico incluido en el grupo de la montmorillonita expresada por la siguiente fórmula (II);



Como un producto comercialmente disponible de la anterior hectorita natural puede darse, por ejemplo, BENTON EW, BENTON AD (producido por ELEMENTIS PLC), etc.

La hectorita sintética anteriormente mencionada es una sustancia que es análoga a la hectorita que pertenece a un mineral trioctaédrico de un tipo de expansión de capas infinitas que tiene una estructura cristalina trilaminar y una red expansiva y expresada por la siguiente fórmula (III);



en la que a, b y c satisfacen la relación de $0 < a \leq 6$, $0 < b \leq 6$, $4 < a+b < 8$, $0 \leq c < 4$ y $x = 12-2a-b$, y M es casi sodio. La hectorita sintética comprende magnesio, silicio, sodio, como ingredientes principales, y trazas de litio y flúor.

La anterior hectorita sintética tiene una estructura trilaminar y cada capa de una estructura cristalina en la estructura laminar consiste en una plaqueta bidimensional de aproximadamente 1 nm de espesor. Un átomo de litio que tiene una valencia baja sustituye isomórficamente a una parte de átomos de magnesio que existe en una capa media de esta unidad de plaqueta, y por lo tanto la unidad de plaqueta está negativamente cargada. En estado seco, esta carga negativa se equilibra con un catión desplazable presente en el exterior de una estructura de red en un plano de la placa y estas partículas se combinan unas con otras mediante fuerzas de Van der Waals en una fase sólida para formar un haz de placas.

Cuando tal hectorita sintética se dispersa en una fase acuosa, un catión desplazable es hidratado y las partículas se provocan hinchamiento y puede alcanzarse un sol estable dispersando las partículas resultantes usando una máquina usual de dispersión tal como un equipo para disolver de alta velocidad. En tal estado de estar dispersadas en una fase acuosa, las plaquetas portan cargas negativas sobre su superficie, se repelen unas a otras en virtud de sus cargas electrostáticas y llegan a formar un sol estable el cual ha sido fraccionado hasta una partícula primaria con forma de plaqueta. Pero, cuando se aumenta la concentración de partículas o la concentración de iones, se disminuye la repulsión en virtud de la carga negativa sobre la superficie y esto permite que una porción del extremo

de la plaqueta positivamente cargada se oriente eléctricamente a una placa de otra plaqueta cargada negativamente y forme la denominada estructura de castillo de naipes, dando lugar a un aumento de la viscosidad.

Se estima que cuando se usa la hectorita sintética anterior puede así ejercerse una excelente propiedad espesante y por lo tanto es posible impedir que las partículas de fosfato de zinc precipiten más no sólo en el primer acondicionador de superficies obtenido diluyendo la dispersión acuosa concentrada sino también en la dispersión acuosa concentrada, y como resultado de esto es posible retener más la estabilidad de dispersión a largo plazo de la dispersión acuosa concentrada. Y, se estima que puesto que las partículas de fosfato de zinc en la primera dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies pueden estar más estabilizadas, es posible conseguir partículas más finas de fosfato de zinc al dispersar los ingredientes, tales como partículas de fosfato de zinc, y también mejorar más la eficiencia de dispersión.

Como productos comercialmente disponibles de la anterior hectorita sintética pueden ponerse, por ejemplo, los tipos B, S, RD, RDS, XLG y XLS de la serie LAPONITE (nombre comercial) producida por Laporte Industries Ltd. Estos son polvos blancos y forman fácilmente soles (tipos S, RDS y XLS de la serie LAPONITE) o geles (tipos B, RD y XLG de la serie LAPONITE) cuando se añaden a agua. Además, también se puede mencionar LUCENTITE SWN producido por CO-OP CHEMICAL Co., Ltd. Estas hectoritas naturales y sintéticas pueden usarse solas o en combinación de dos o más especies.

En la primera dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) anteriormente mencionada para preparar un acondicionador de superficies, el contenido de los anteriores minerales de arcilla laminar tipo hectorita está preferiblemente dentro del intervalo de 0,1% en peso (límite inferior) a 20% en peso (límite superior). Cuando el contenido es menor que 0,1% en peso, puede que no se alcance un efecto suficiente de anti-sedimentación de las partículas de fosfato de zinc. Cuando es mayor que 20% en peso, la dispersión acuosa concentrada llega a ser demasiado viscosa y puede surgir un problema de manipulación porque se hace difícil dispersar la primera dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies o para extraer un producto de un recipiente. Más preferiblemente, el anterior límite inferior es 0,3% en peso y el anterior límite superior es 10% en peso.

La segunda dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies de la presente invención contiene partículas de fosfato de zinc que tienen un D_{50} de 3 μm o menos y la superficie de bentonita tratada con un alquiltrialcoxisilano expresado mediante la anterior fórmula (I) y tiene un pH de 3 a 12. La segunda dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) anteriormente mencionada para preparar un acondicionador de superficies tiene un efecto similar al efecto conseguido añadiendo a un mineral laminar de la arcilla en la primera dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies descrita anteriormente.

En el alquiltrialcoxisilano expresado mediante la anterior fórmula (I), el anterior R^1 es un grupo alquilo saturado que tiene 1 a 22 átomos de carbono en la anterior fórmula (I). El anterior R^1 puede ser de cadena lineal o ramificada. Los anteriores R^2 s son idénticos a o diferentes uno de otro y un grupo metilo, etilo, propilo o butilo.

El tratamiento superficial de la anteriormente mencionada bentonita (montmorillonita) con un alquiltrialcoxisilano es un tratamiento en el cual en una bentonita purificada, se añade un alquiltrialcoxisilano a un grupo hidroxilo hidrófilo que existe en la superficie de la bentonita y hace la superficie hidrófoba en parte. De este modo, las partículas dispersadas de bentonita modificada que ha sido tratada superficialmente en un sistema en dispersión acuosa están asociadas en virtud de un grupo hidrófobo para formar una estructura plástica, dando lugar a un notable aumento de la viscosidad aparente del sistema.

Esto es, se estima que cuando se usa la superficie de bentonita (montmorillonita) tratada con un alquiltrialcoxisilano expresado mediante la anterior fórmula (I) en la anterior segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies, puede ejercerse una excelente propiedad de espesamiento a través del efecto descrito anteriormente. También se estima que como resultado de lo anteriormente mencionado, es posible impedir más que las partículas de fosfato de zinc precipiten no sólo en el segundo acondicionador de superficies obtenido diluyendo la dispersión acuosa concentrada sino también en la dispersión acuosa concentrada y por lo tanto es posible retener más la estabilidad de dispersión a largo plazo de la dispersión acuosa concentrada. Y, se estima que puesto que las partículas de fosfato de zinc en la segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies pueden estabilizarse más, es posible conseguir partículas más finas de fosfato de zinc al dispersar los ingredientes, tales como partículas de fosfato de zinc, y también mejorar más la eficiencia de dispersión.

Como un producto comercialmente disponible de la anteriormente mencionada superficie de bentonita (montmorillonita) tratada con un alquiltrialcoxisilano expresado mediante la anterior fórmula (I), puede darse, por ejemplo, BEN-GEL-SH (producido por HOJUN Co., Ltd.).

El producto BEN-GEL-SH anteriormente mencionado forma una estructura tipo mosaico como se muestra en la Fig. 1 distinta de la estructura de castillo de naipes que forma la montmorillonita convencional en agua. Puesto que esta estructura tipo mosaico se forma asociando partículas cristalinas laminares de montmorillonita con un plano, puede ejercer una viscosidad sobresalientemente alta. Esto es, entre la anterior superficie de bentonita (montmorillonita)

tratada con un alquiltrialcoxisilano expresado mediante la anterior fórmula (I), es particularmente preferida una sustancia que tiene tal estructura tipo mosaico porque ejerce más tal efecto.

La superficie de bentonita tratada con un alquiltrialcoxisilano expresado mediante la anterior fórmula (I) (de aquí en adelante en la presente memoria, también denominada como "bentonita tratada superficialmente") preferiblemente tiene un diámetro medio (una media de longitudes máximas) de 5 μm o menos y más preferiblemente un diámetro medio de 1 μm o menos. Cuando el diámetro medio es mayor que 5 μm , la estabilidad de dispersión puede deteriorarse. Y, la relación de aspecto media (= una media de longitud máxima/longitud mínima) de la anterior bentonita tratada superficialmente es preferiblemente 10 ó más, más preferiblemente 20 ó más y además preferiblemente 40 ó más. Cuando es menos que 10, la estabilidad de dispersión puede deteriorarse.

En la anteriormente mencionada segunda dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies, el contenido de la anterior bentonita tratada superficialmente está preferiblemente dentro del intervalo de 0,1% en peso (límite inferior) a 20% en peso (límite superior). Cuando el contenido es menor que 0,1% en peso, puede que no se alcance un efecto suficiente de anti-sedimentación de las partículas de fosfato de zinc. Cuando es mayor que 20% en peso, la dispersión acuosa concentrada llega a ser demasiado viscosa y puede surgir un problema de manipulación porque se hace difícil dispersar la segunda dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies o para extraer un producto de un recipiente. Más preferiblemente, el anterior límite inferior es 0,3% en peso y el anterior límite superior es 10% en peso.

Además, en las anteriores primera y segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies, puede además mezclarse un dispersante con el mineral de arcilla laminar y la bentonita tratada superficialmente, descritos anteriormente, dentro de los límites de no inhibir el efecto de la presente invención. El dispersante anteriormente mencionado no está particularmente limitado y pueden ponerse un polímero dispersante, un tensioactivo y un agente de condensación, públicamente conocidos.

La primera y la segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies de la presente invención contienen partículas de fosfato de zinc que tienen un D_{50} (diámetro al 50% del volumen acumulativo) de 3 μm o menos. Puesto que pueden proporcionarse más núcleos de cristales antes de aplicar el tratamiento de conversión química de fosfato usando las partículas de fosfato de zinc que tienen un D_{50} de 3 μm o menos, los cristales finos de fosfato pueden ser precipitados en un tiempo relativamente corto de tratamiento por conversión química. Además, en la presente memoria el anterior D_{50} es un diámetro de dispersión medio y un diámetro de partícula medio.

El D_{50} de las anteriormente mencionadas partículas de fosfato de zinc está preferiblemente dentro del intervalo 0,001 μm (límite inferior) a 3 μm (límite superior). Cuando el D_{50} es menor que 0,001 μm , las partículas pueden ser floculadas debido a un fenómeno de dispersión excesiva. Cuando es mayor que 3 μm , la relación de partículas finas de fosfato de zinc pueden llegar a ser pequeñas y esto es impropio. Más preferiblemente, el anterior límite inferior es 0,005 μm y el anterior límite superior es 1 μm .

La primera y la segunda dispersión acuosa concentrada anteriormente mencionadas para preparar un acondicionador de superficies contienen preferiblemente partículas de fosfato de zinc que tienen un D_{90} (diámetro al 90% de volumen acumulativo) de 4 μm o menos. En este caso, puesto que las anteriores partículas de fosfato de zinc tienen un D_{50} de 3 μm o menos y además tienen un D_{90} de 4 μm o menos, la porción de las partículas de fosfato de zinc que constituye partículas gruesas es relativamente pequeña. Como se describió anteriormente, los cristales finos de fosfato pueden ser precipitados en un tiempo corto de tratamiento de conversión química usando el fosfato de zinc que tiene un D_{50} de 3 μm o menos, pero cuando se emplea un molino o similar con el fin de dispersar las partículas para que sean de 3 μm o menos, si las partículas se muelen excesivamente, el aumento de la superficie específica provoca escasez del mineral laminar de la arcilla y de la bentonita tratada superficialmente y las partículas sobre-dispersadas son floculadas para formar partículas gruesas por los contrarios, dando lugar a que se produzca un fenómeno de dispersión excesiva que perjudica la estabilidad de dispersión. Además, la formulación y las condiciones de dispersión de la primera y de la segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies genera la variación de dispersabilidad y de las partículas gruesas y finas, y causa la floculación de partículas y el aumento de la viscosidad de la dispersión acuosa debido a una estructura estrechamente empaquetada que procede de las partículas gruesas y finas y la mutua floculación de las partículas finas. Pero, cuando el anterior D_{90} (diámetro al 90% de volumen acumulativo) de fosfato de zinc es 4 μm o menos, tales desventajas pueden protegerse.

El D_{90} de las anteriores partículas de fosfato de zinc está preferiblemente dentro del intervalo de 0,01 μm (límite inferior) a 4 μm (límite superior). Cuando el D_{50} es menor que 0,01 μm , las partículas pueden ser floculadas debido a un fenómeno de excesiva dispersión. Cuando es mayor que 4 μm , la relación de partículas finas de fosfato de zinc puede llegar a ser pequeña y es impropia. Más preferiblemente, el anterior límite inferior es 0,05 μm y el anterior límite superior es 2 μm .

Los anteriormente mencionados D_{50} (diámetro al 50% del volumen acumulativo) y D_{90} (diámetro al 90% de volumen acumulativo) son diámetros de partículas en puntos, respectivamente, en los cuales una curva acumulativa alcanza 50% y 90% cuando se determina una curva acumulativa suponiendo que el volumen total de todas las partículas es 100% basado en la distribución del tamaño de partícula en una dispersión. Los anteriores D_{50} y D_{90} pueden medirse automáticamente usando un aparato para medir el tamaño de partícula tal como un analizador de tamaño de partícula tipo láser Doppler (Microtrac UPA 150 fabricado por NIKKISO CO., LTD.).

Las anteriores partículas de fosfato de zinc no están particularmente limitadas en tanto y cuanto su D_{50} sea 3 μm o menos. Y pueden ser una mezcla de partículas que satisfacen la condición de que D_{50} sea 3 μm o menos.

Cada una de las anteriormente mencionadas primera y segunda dispersión acuosa concentrada (concentrados líquidos) para preparar un acondicionador de superficies preferiblemente tiene un contenido de partículas de fosfato de zinc de 3% en peso (límite inferior) a 60% en peso (límite superior). En el caso de que el contenido sea menor que 3% en peso, el fosfato necesario para obtener núcleos de cristales puede ser insuficiente y puede que no se consiga un efecto suficiente de acondicionar una superficie cuando se lleva a cabo el acondicionamiento de una superficie con el primer o el segundo acondicionador de superficies obtenido a partir de las dispersiones acuosas concentradas. Además, puesto que con el fin de retener la concentración de fosfato de zinc requerida en un baño de acondicionamiento de superficies se requiere una gran cantidad de las dispersiones acuosas concentradas, la trabajabilidad es mala y además puede que no sea económica. Cuando el contenido es mayor que 60% en peso, la estabilidad de dispersión de las partículas de fosfato de zinc en la primera y la segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies puede ser rebajada y las partículas pueden ser precipitadas. Más preferiblemente, el anterior límite inferior es 5% en peso y el anterior límite superior es 50% en peso.

La primera y la segunda dispersión acuosa concentrada anteriores para preparar un acondicionador de superficies preferiblemente contienen un compuesto tipo nitrito de metal bivalente o trivalente. Puesto que el acondicionamiento de superficies se aplica usualmente a una superficie metálica limpia después de desengrasar y enjuagar, pueden ocurrir problemas tales como oxidación o corrosión de la superficie metálica durante una etapa de acondicionamiento de superficies, pero cuando las dispersiones acuosas concentradas contienen un compuesto tipo nitrito de metal bivalente o trivalente, la formación de herrumbre sobre la superficie metálica después de acondicionar la superficie puede suprimirse adecuadamente. Como resultado de la supresión de herrumbre, puede mejorarse mucho la propiedad de convertir químicamente en un tratamiento de conversión química.

El anteriormente mencionado compuesto tipo nitrito de metal bivalente o trivalente no está particularmente limitado en tanto y cuanto sea un nitrito que contenga un metal bivalente o trivalente, y por ejemplo, pueden ponerse nitrito de zinc, nitrito de cobre, nitrito de níquel, y nitritos de metales alcalino-térreos tales como nitrito de magnesio, nitrito de calcio, nitrito de estroncio, nitrito de bario y similares. Entre otros, se prefiere el nitrito de zinc. Cuando se usa nitrito de zinc para acondicionar una superficie, el control del baño de una disolución para un tratamiento de conversión química es fácil puesto que el nitrito de zinc impide que un metal heterogéneo se acumule en un baño de tratamiento de conversión química durante la formación de un revestimiento de fosfato de zinc por conversión química en una etapa de tratamiento por conversión química. Y, la formación de herrumbre sobre la superficie metálica después de acondicionar la superficie puede suprimirse más. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más especies.

Cada una de las anteriores primera y segunda dispersión acuosa concentrada (concentrados líquidos) para preparar un acondicionador de superficies tiene preferiblemente un contenido de compuesto tipo nitrito de metal bivalente o trivalente de 0,1% en peso (límite inferior) a 10% en peso (límite superior). Cuando el contenido es menor que 0,1% en peso, puede que no se encuentren bien la propiedad de prevención de la herrumbre y la sustitución metálica del primer y del segundo acondicionador de superficies obtenidos a partir de las dispersiones acuosas concentradas. Cuando el contenido es mayor que 10% en peso, en el caso de usar un compuesto tipo nitrito de metal, un componente catiónico en el compuesto tipo nitrito de metal puede inhibir la dispersabilidad y también puede que no sea económico. Más preferiblemente, el anterior límite inferior es 0,5% en peso y el anterior límite superior es 5% en peso.

La primera y la segunda dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) anteriores para preparar un acondicionador de superficies pueden contener un medio dispersante para dispersar las partículas de fosfato de zinc. Como el anteriormente mencionado medio dispersante, se da un medio de base acuosa, y además pueden usarse varios disolventes orgánicos como un medio diferente del agua. De acuerdo con la presente invención, puede usarse una disolución de dispersión que no contenga ningún medio dispersante diferente del agua.

Un disolvente orgánico soluble en agua no está particularmente limitado y pueden ponerse disolventes alcohólicos tales como metanol, isopropanol, etilenglicol, etilenglicol monopropil éter y similares; disolventes hidrocarburos tales como hexano, heptano, xileno, tolueno, ciclohexano, nafta y similares; disolventes cetónicos tales como metil isobutil cetona, metil etil cetona, isoforona, acetofenona y similares; disolventes tipo amida tales como dimetilacetamida, metil pirrolidona, y similares; y disolventes tipo éster tales como acetato de etilo, acetato de isobutilo, acetato de octilo, etilenglicol acetato monometil éter, dietilenglicol acetato monometil éter y similares. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más especies.

Cuando se requiera puede añadirse un espesante a la primera y la segunda dispersión acuosa concentrada anteriores para preparar un acondicionador de superficies con el fin de mejorar adicionalmente la estabilidad.

El espesante anteriormente mencionado no está particularmente limitado y pueden ponerse espesantes inorgánicos tales como caolín, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, sulfato de bario, óxido de titanio, alúmina blanca, sílica, hidróxido de aluminio y similares, espesantes orgánicos tales como un poli(éster acrílico), un poliuretano, un poliéster, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliestireno, polisiloxano, un espesante tipo polisacárido, una resina fenólica, una resina epoxi, una resina de benzoguanamina y similares o espesantes que contienen polímeros de los mismos. Además, el anterior espesante orgánico puede añadirse dentro de los límites de no inhibir el efecto de la presente invención. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más especies.

Puede añadirse una sal alcalina, tal como ceniza de sosa, a la primera y la segunda dispersión acuosa concentrada anteriores para preparar un acondicionador de superficies con el fin de estabilizar adicionalmente las partículas de fosfato de zinc y formar un revestimiento fino por conversión química en una etapa subsecuente de tratamiento por conversión química de un revestimiento con fosfatos.

La primera y segunda dispersión acuosa concentrada anteriores para preparar un acondicionador de superficies tienen un pH de 3 (límite inferior) a 12 (límite superior), respectivamente. Cuando el pH es menor que 3, las partículas de fosfato de zinc son aptas para disolverse e inestables y esto puede tener un efecto sobre una etapa posterior. Cuando es mayor que 12, esto da lugar a la reducción del pH del baño de conversión química de la etapa subsiguiente y por lo tanto puede encontrarse el efecto de un defecto en la conversión química. Preferiblemente, el anterior límite inferior es 6 y el anterior límite superior es 11.

El primer y el segundo acondicionador de superficies permiten que las partículas finas de fosfato de zinc se adhieran a una superficie metálica por medio de sus usos en un acondicionamiento de superficies el cual es un pretratamiento del tratamiento de conversión química de un revestimiento con fosfatos y promueve la formación de un revestimiento de fosfato de zinc usando las anteriores partículas finas como núcleo cristalino en una etapa de tratamiento de conversión química de fosfato de zinc para formar un buen revestimiento de fosfato de zinc. Cuando el tratamiento de conversión química se realiza después de llevar a cabo un acondicionamiento de la superficie de un material metálico usando esta función de pretratamiento, es posible precipitar cristales finos de fosfato en un tiempo de tratamiento de conversión química relativamente corto y cubrir una superficie metálica completa con los cristales precipitados. Estos acondicionadores de superficies pueden ser obtenidos, por ejemplo, diluyendo la primera y la segunda dispersión acuosa concentrada anteriormente mencionadas para preparar un acondicionador de superficies para ajustar las dispersiones acuosas concentradas a una concentración predeterminada.

El primer acondicionador de superficies contiene partículas de fosfato de zinc que tienen un D_{50} de 3 μm o menos y una hectorita natural y/o una hectorita sintética como mineral de arcilla laminar y tiene un pH de 3 a 12. Por lo tanto, el anterior primer acondicionador de superficies tiene una excelente estabilidad de dispersión. Los minerales laminares de la arcilla contenidos en el anterior primer acondicionador de superficies son similares a los minerales laminares de la arcilla contenidos en la anterior primera dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies.

El segundo acondicionador de superficies contiene partículas de fosfato de zinc que tienen un D_{50} de 3 μm o menos y una superficie de bentonita tratada con un alquiltrialcoxisilano expresado mediante la anterior fórmula (I) y tiene un pH de 3 a 12. Por lo tanto, el anterior segundo acondicionador de superficies tiene una excelente estabilidad de dispersión. La bentonita tratada superficialmente contenida en el anterior segundo acondicionador de superficies es similar a la bentonita tratada superficialmente contenida en la anterior segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies.

Las partículas de fosfato de zinc contenidas en los anteriores primer y segundo acondicionador de superficies también son similares a las partículas de fosfato de zinc contenidas en la primera y la segunda dispersión acuosa concentrada anteriores para preparar un acondicionador de superficies. Los anteriores primer y segundo acondicionador de superficies pueden contener un compuesto tipo nitrito de metal bivalente o trivalente, un dispersante, un medio dispersante y un espesante los cuales son similares a los de la primera y la segunda dispersión acuosa concentrada anteriores para preparar un acondicionador de superficies.

En el anteriormente mencionado primer acondicionador de superficies, el contenido de los anteriores minerales laminares de la arcilla tipo hectorita está preferiblemente dentro del intervalo de 3 ppm (límite inferior) a 600 ppm (límite superior). Cuando el contenido es menor que 3 ppm, puede que no se alcance el efecto suficiente de anti-sedimentación de las partículas de fosfato de zinc en el primer acondicionador de superficies. Cuando es mayor que 600 ppm, puede producirse la adsorción de los minerales de la arcilla a una superficie metálica y esta adsorción puede tener un efecto sobre una etapa subsiguiente de tratamiento por conversión química. Más preferiblemente, el anterior límite inferior es 10 ppm y el anterior límite superior es 450 ppm.

En el anteriormente mencionado segundo acondicionador de superficies, el contenido de la anterior bentonita tratada superficialmente está preferiblemente dentro del intervalo de 3 ppm (límite inferior) a 600 ppm (límite superior). Cuando el contenido es menor que 3 ppm, puede que no se alcance un efecto suficiente de anti-sedimentación de

las partículas de fosfato de zinc en el segundo acondicionador de superficies. Cuando es mayor que 600 ppm, puede producirse la adsorción de la bentonita a una superficie metálica y esta adsorción puede tener un efecto sobre una etapa subsiguiente de tratamiento de conversión química. Más preferiblemente, el anterior límite inferior es 10 ppm y el anterior límite superior es 450 ppm.

5 Cada uno de los anteriores primer y segundo acondicionador de superficies tiene preferiblemente un contenido de partículas de fosfato de zinc de 50 ppm (límite inferior) a 20000 ppm (límite superior). Cuando el contenido es menor que 50 ppm, la cantidad de fosfato para formar núcleos de cristales puede ser insuficiente y puede que no se alcance un efecto suficiente de acondicionamiento de superficies. Puesto que incluso cuando el contenido es mayor que 20000 ppm no se consigue un efecto que exceda el efecto deseado, no es económico. Más preferiblemente, el anterior límite inferior es 150 ppm y el anterior límite superior es 10000 ppm.

10 Cada uno de los anteriores primer y segundo acondicionador de superficies tiene preferiblemente un contenido de compuesto tipo nitrito de metal bivalente o trivalente de 20 ppm (límite inferior) a 1000 ppm (límite superior). Cuando el contenido es menor que 20 ppm, puede que no se encuentren bien la propiedad preventiva de la herrumbre y la sustitución de metales del primer y del segundo acondicionador de superficies. Y, la cantidad de fosfato para formar núcleos de cristales puede ser insuficiente y puede que no se alcance un efecto suficiente de acondicionamiento de superficies. Cuando es mayor que 1000 ppm, no es económico puesto que es necesario añadir una gran cantidad de un componente alcalino tal como sosa cáustica en el primer y el segundo acondicionador de superficies. Más preferiblemente, el anterior límite inferior es 40 ppm y el anterior límite superior es 300 ppm.

15 Los anteriores primer y segundo acondicionador de superficies tienen un pH de 3 (límite inferior) a 12 (límite superior), respectivamente. Cuando el pH es menor que 3, las partículas de fosfato de zinc son aptas para disolverse e inestables y esto puede tener un efecto sobre una etapa posterior. Cuando es mayor que 12, esto da lugar a la reducción del pH del baño de conversión química de la etapa subsiguiente y por lo tanto puede que se encuentre el efecto de un defecto en la conversión química. Preferiblemente, el anterior límite inferior es 6 y el anterior límite superior es 11.

20 La primera y la segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies y el primer y el segundo acondicionador de superficies de la presente invención pueden, por ejemplo, producirse mediante el siguiente método.

25 Las anteriores partículas de fosfato de zinc pueden ser obtenidas usando, por ejemplo, fosfato de zinc como materia prima. El fosfato de zinc de una materia prima es uno expresado por la fórmula $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ y en general es un sólido cristalino incoloro, pero está disponible un producto comercial en forma de polvo blanco.

30 Como un método para producir el anterior fosfato de zinc de una materia prima se da, por ejemplo, un método en el cual se produce un tetrahidrato de fosfato de zinc como un precipitado cristalino mezclando sulfato de zinc y un diluyente de hidrógeno-fosfato de disodio en una relación molar de 3:2 y calentando la mezcla. Y, también puede producirse un tetrahidrato de fosfato de zinc haciendo reaccionar una disolución acuosa diluida de ácido fosfórico con óxido de zinc o carbonato de zinc. Un cristal de tetrahidrato es un sistema rómbico y tiene tres transformaciones. Cuando el cristal se calienta se transforma en dihidrato a 100°C, en monohidrato a 190°C, y en anhídrido a 250°C. En la presente invención es aplicable como fosfato de zinc cualquiera de estos tetrahidrato, dihidrato, monohidrato o anhídrido, pero es adecuado usar el tetrahidrato, el cual está en general disponible como tal.

35 Y, como el anterior fosfato de zinc de una materia prima, pueden usarse sustancias a las cuales se aplican varios tratamientos superficiales. Por ejemplo, puede usarse una superficie de fosfato de zinc tratada con un agente de condensación tipo silano, colofonia, un compuesto de silicona, o un alcóxido de metal tal como alcóxido de silicio y alcóxido de aluminio.

40 Se sabe que el fosfato de zinc en forma de partículas finas puede obtenerse añadiendo silica y poli(ácido fosfórico) en la reacción de un compuesto de zinc con ácido fosfórico por la Publicación Japonesa Examinada (Kokoku) Sho-49-2005, y que metales tales como magnesio, calcio, aluminio, etc., pueden sustituir en parte al zinc del fosfato de zinc amasando en húmedo fosfato de zinc y varios compuestos metálicos con un medio metálico y completando la reacción mecano-químicamente por la Publicación Japonesa sin Examinar (Kokai) Hei-4-310511, y puede usarse fosfato de zinc en el cual cualquier componente, tal como silica, calcio y aluminio, diferente de fósforo, oxígeno y zinc se introduce por tal medio o una sustancia que está comercialmente disponible como fosfato de zinc modificado con ácido silícico. En este caso, se prefiere que estas sustancias contengan fosfato de zinc en una cantidad de 25% en peso o más sobre una base de ZnO y 15% en peso o más sobre una base de P_2O_5 .

45 Una configuración del anterior fosfato de zinc de una materia prima no está particularmente limitada y puede usarse cualquier forma de fosfato de zinc. El producto comercial es en general blanco y en polvo, pero puede usarse el polvo en cualquier forma, tal como en partículas finas, placas, escamas, etc. El diámetro de partícula del anterior fosfato de zinc de una materia prima no está tampoco particularmente limitado, pero el diámetro medio de partícula es en general del orden de varios μm . Particularmente, son adecuadamente empleadas las sustancias comercialmente disponibles como pigmentos que previenen la herrumbre, tales como productos cuyas acciones tamponantes son reforzadas aplicando un tratamiento para proporcionar una propiedad básica. Puesto que en la presente invención puede prepararse como se describe posteriormente una dispersión estable, en la cual las

partículas de fosfato de zinc están dispersadas finamente, puede conseguirse un efecto estable de tratamiento de una superficie sin que sea afectado por un diámetro de partícula primario y una forma como fosfato de zinc de una materia prima.

5 Se prefiere usar el fosfato de zinc de una materia prima que ha sido fraccionada finamente convirtiendo previamente el fosfato de zinc de una materia prima en una dispersión. El método para preparar una dispersión basada en agua, formada dispersando las partículas de fosfato de zinc en un medio de base acuosa, no está limitado, pero la preparación de la dispersión basada en agua puede conseguirse preferiblemente mezclando el fosfato de zinc de una materia prima en el medio anteriormente mencionado, tal como agua o un disolvente orgánico y moliendo en húmedo en presencia del mineral laminar hectorita de la arcilla y la bentonita tratada superficialmente, descritos
10 anteriormente. Además, con ocasión de la obtención de la dispersión basada en agua de partículas de fosfato de zinc, es favorable para un procedimiento mezclar el fosfato de zinc de una materia prima en el medio de base acuosa para preparar una dispersión y llevar a cabo una molienda en húmedo, pero la dispersión basada en agua de partículas de fosfato de zinc puede prepararse realizando una sustitución de disolvente después de llevar a cabo la molienda en húmedo en un medio dispersante diferente del medio de base acuosa.

15 En la preparación de la dispersión basada en agua anteriormente mencionada, se prefiere que la cantidad del anterior fosfato de zinc de una materia prima a mezclar esté en general dentro del intervalo de 0,5% en peso (límite inferior) a 50% en peso (límite superior) con respecto a 100% en peso de la dispersión. Cuando está cantidad es menor que 0,5% en peso, puede que no se alcance un efecto suficiente del primer y el segundo acondicionador de superficies obtenidos usando la dispersión puesto que el contenido de fosfato de zinc es demasiado pequeño.
20 Cuando es mayor que 50% en peso, puede llegar a ser difícil obtener una distribución de tamaños de partícula uniforme y fina y formar un estado de dispersión fina moliendo en húmedo. Más preferiblemente, el anterior límite inferior es 1% en peso y el anterior límite superior es 40% en peso.

Además, en la anterior preparación de la dispersión basada en agua, se prefiere que la cantidad del anterior mineral laminar hectorita de la arcilla o de la anterior bentonita tratada superficialmente a añadir estén dentro del intervalo de
25 0,1% en peso (límite inferior) a 30% en peso (límite superior) con respecto a 100% en peso de la dispersión. Cuando está cantidad es menor que 0,1% en peso, la dispersabilidad puede ser insuficiente. Cuando es mayor que 30% en peso, la dispersabilidad puede llegar a ser mala debido a una interacción entre un exceso de minerales laminares de la arcilla tipo hectorita o un exceso de bentonita tratada superficialmente, e incluso cuando la dispersabilidad es suficiente, es económicamente desventajoso. Más preferiblemente, el anterior límite inferior es 0,5% en peso y el
30 anterior límite superior es 20% en peso.

El método para obtener una dispersión, en la cual las anteriores partículas de fosfato de zinc están dispersadas finamente de tal forma que el D_{50} de las partículas de fosfato de zinc es $3\ \mu\text{m}$ o menos, no está limitado, pero se prefiere que el fosfato de zinc de una materia prima se añada a un medio dispersante para que exista en un contenido de 0,5 a 50% en peso, y el mineral laminar de la arcilla o la bentonita tratada superficialmente se añaden
35 al medio dispersante para que existan en un contenido de 0,1 a 30% en peso y la mezcla resultante se muele en húmedo. El método de la molienda en húmedo anteriormente mencionado no está particularmente limitado y pueden emplearse medios usuales de molienda en húmedo, y por ejemplo, un molino de bolas representado mediante, por ejemplo, un dispersor tipo disco y un dispersor tipo alfiler y un dispersor sin medio representado por un homogeneizador de alta presión y un dispersor.

40 En la anterior molienda en húmedo, monitorizando el D_{90} de las partículas de fosfato de zinc, el fenómeno de una excesiva dispersión y el fenómeno de la floculación de partículas, pueden impedirse el aumento de la viscosidad de la disolución y la floculación mutua de partículas finas. En la presente invención, se prefiere ajustar el D_{90} a $4\ \mu\text{m}$ o menos. Y es deseable seleccionar la formulación y las condiciones de dispersión al nivel de no producir una excesiva dispersión.

45 Mediante un método para preparar una dispersión descrita anteriormente, es posible ajustar el D_{50} del fosfato de zinc en el medio de base acuosa a $3\ \mu\text{m}$ o menos y obtener la dispersión basada en agua que tiene la excelente estabilidad y que tiene el excelente funcionamiento del primer y del segundo acondicionador de superficies. El D_{50} puede en general ajustarse a la extensión deseada dentro del intervalo de 0,01 a $3\ \mu\text{m}$.

Es posible dispersar el fosfato de zinc en un estado que el D_{50} sea $3\ \mu\text{m}$ o menos en una disolución, incluso aunque el diámetro de partícula del fosfato de zinc sea $3\ \mu\text{m}$ o más, preparando la dispersión basada en agua según el método para preparar una dispersión descrita anteriormente. Lo mismo es verdad con respecto al fosfato de zinc que tiene un diámetro principal de partícula de varias decenas de μm . Esto también quiere decir que puede reducirse el diámetro de partícula principal del pigmento moliendo en húmedo según el método descrito anteriormente incluso aunque no se use el fosfato de zinc que originalmente tiene un diámetro principal de partícula pequeño. De acuerdo
55 con el anterior método, el D_{50} de las partículas de fosfato de zinc en la dispersión basada en agua también puede ajustarse a $3\ \mu\text{m}$ o menos, adicionalmente a $1\ \mu\text{m}$ o menos, y además a $0,2\ \mu\text{m}$ o menos.

La dispersión así obtenida es una dispersión basada en agua la cual puede ajustar el D_{50} de las partículas de fosfato de zinc en una disolución a $3\ \mu\text{m}$ o menos en conformidad con el uso y tiene la excelente estabilidad de dispersión y

puede ejercer la excelente función cuando usando ésta se preparan el primer y el segundo acondicionador de superficies.

Puesto que una porción de partículas gruesas, las cuales están representadas como una partícula que tiene un diámetro de partícula que excede el D_{90} , puede reducirse mediante el anterior procedimiento de molienda en húmedo, es imposible preparar una dispersión que particularmente tenga una distribución estrecha de un diámetro de dispersión en la cual estén restringidos los diámetros de dispersión grandes tal como un D_{90} de $4\ \mu\text{m}$ o menos, adicionalmente $2,6\ \mu\text{m}$ o menos, además $0,3\ \mu\text{m}$ o menos, como una distribución de diámetros de dispersión. Así, se estima que el fosfato de zinc está dispersado con diámetros de dispersión finos y tiene un estado de dispersión extremadamente estable. Además, a partir de una pequeña porción de partículas gruesas se estima que el fosfato de zinc en una disolución contribuye eficientemente a producir núcleos de cristales, estimados a partir de una distribución estrecha de un diámetro de dispersión y diámetro uniforme de partículas que, en una etapa de acondicionamiento de superficies, se forman núcleos de cristales más uniformes para proporcionar la formación de cristales uniformes de fosfato de zinc mediante un tratamiento de conversión química subsiguiente y, por lo tanto, las propiedades superficiales de la lámina de acero resultante sometida al tratamiento de conversión química llegan a ser homogéneas y excelentes, y se estima que esto mejora las propiedades de tratamiento para bolsas de miembros que tienen una estructura complicada o una lámina de acero tal como un acero negro revestido, la cual es difícil de ser tratada por conversión química.

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

Con respecto a la anterior dispersión basada en agua, también es posible conseguir una alta concentración de dispersión de base acuosa en la cual particularmente, el fosfato de zinc está mezclado en la cantidad de 10% en peso o más, adicionalmente 20% en peso o más, y además 30% en peso o más. Por lo tanto, pueden prepararse fácilmente el primer y el segundo acondicionador de superficies que exhiben altas prestaciones.

La primera y la segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies y el primer y el segundo acondicionador de superficies pueden, por ejemplo, prepararse mezclando la dispersión basada en agua obtenida de la manera descrita anteriormente y otros componentes (minerales laminares de la arcilla tipo hectorita, compuestos tipo nitritos de metal bivalente o trivalente, un medio dispersante y un espesante). El método de mezclar la anterior dispersión basada en agua y los anteriores otros componentes no está particularmente limitado y por ejemplo, puede emplearse un método de añadir los otros componentes a la dispersión de base acuosa y a continuación mezclar, o un método de mezclar los otros componentes en la dispersión basada en agua que se está preparando.

El método de acondicionar superficies comprende la etapa de poner en contacto el acondicionador de superficies (primer o segundo acondicionador de superficies) con una superficie metálica. Esto permite que las partículas finas de fosfato de zinc se adhieran bien a la superficie metálica anteriormente mencionada, tal como un metal base de hierro, un metal base de zinc y un metal base de aluminio, y puede formarse un buen revestimiento por conversión química en una etapa de tratamiento por conversión química.

El método de poner en contacto el primer o segundo acondicionador de superficies con una superficie metálica en el método anteriormente mencionado de acondicionar superficies no está particularmente limitado y pueden emplearse apropiadamente métodos convencionales públicamente conocidos, tales como inmersión, pulverización, etc.

Los materiales metálicos, a los cuales se aplica el anteriormente mencionado acondicionamiento de superficies, no están particularmente limitados y el acondicionamiento de superficies pueden aplicarse a varios materiales a los cuales se aplica en general el tratamiento de conversión química de fosfato, por ejemplo, acero, lámina de acero galvanizado, aluminio o aleación de aluminio y aleación de magnesio.

Y, es posible usar el primer y el segundo acondicionador de superficies para una etapa de desengrasado y acondicionamiento de superficies. De este modo, puede omitirse la etapa de enjuagado después del desengrasado. Con el fin de reforzar la detergencia, pueden añadirse al anterior desengrasado agentes reforzantes de la detergencia inorgánicos alcalinos, agentes reforzantes de la detergencia orgánicos y tensioactivos públicamente conocidos, y acondicionar la superficie. Y, pueden añadirse agentes quelantes y fosfatos condensados públicamente conocidos. En el anterior acondicionamiento de superficies, el tiempo de contacto entre el primer y el segundo acondicionador de superficies y la superficie metálica y la temperatura del primer y del segundo acondicionador de superficies no están particularmente limitados y pueden emplearse condiciones públicamente conocidas.

Es posible fabricar una lámina de acero tratada por conversión química con fosfato llevando a cabo el anterior acondicionamiento de superficies y a continuación realizar el tratamiento de conversión química de fosfato.

Un método del anterior tratamiento de conversión química de fosfato no está particularmente limitado y pueden aplicarse varios métodos públicamente conocidos tales como inmersión, pulverización, electrodeposición, etc. Estos métodos pueden usarse en combinación. Con respecto a un revestimiento con fosfatos a precipitar, no está particularmente limitado en tanto y cuanto sea fosfato, y no están restringidos en absoluto fosfato de zinc, fosfato de hierro, fosfato de manganeso, y fosfato de zinc y calcio. En el anterior tratamiento de conversión química de fosfato,

el tiempo de contacto entre un agente de tratamiento por conversión química y la superficie metálica y la temperatura de un agente de tratamiento de conversión química no están particularmente limitados y pueden emplearse condiciones públicamente conocidas.

5 Es posible fabricar una lámina de acero revestida revistiendo adicionalmente después de llevar a cabo el anterior acondicionamiento de superficies y el anterior tratamiento de conversión química. Como un método del anterior revestimiento es popular la electrodeposición. Las composiciones de revestimiento a usar en el revestimiento no están particularmente limitadas y pueden usarse varias composiciones de revestimiento en general usadas para revestir una lámina de acero tratada por conversión química con fosfato, por ejemplo una composición de revestimiento de melamina epoxi, una composición catiónica de electrorrevestimiento, una composición de revestimiento intermedia de poliéster, una composición de revestimiento de acabado de poliéster, etc. Además, después del tratamiento de conversión química se emplea un método públicamente conocido realizando una etapa de limpieza antes de revestir.

15 La primera dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies contiene partículas de fosfato de zinc que tienen un D_{50} de 3 μm o menos y un mineral laminar de la arcilla tipo hectorita y tiene un pH de 3 a 12. Y, la segunda disolución concentrada para preparar un acondicionador de superficies de la presente invención contiene partículas de fosfato de zinc que tienen un D_{50} de 3 μm o menos y una superficie de bentonita tratada y tiene un pH de 3 a 12. Por lo tanto, no sólo es excelente la estabilidad de dispersión del primer y del segundo acondicionador de superficies obtenidos diluyendo la primera y la segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies sino también la estabilidad de dispersión de las dispersiones acuosas concentradas (concentrado líquido). Y, es posible conseguir partículas más finas de fosfato de zinc y también mejorar más la eficiencia de dispersión. Esta dispersión acuosa concentrada también es superior en la estabilidad de dispersión en un baño debido a que contienen partículas de fosfato de zinc que tienen un D_{50} de 3 μm o menos. Por consiguiente, pueden usarse convenientemente para varios materiales metálicos el primer y el segundo acondicionador de superficies obtenidos diluyendo las anteriores primera y segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies.

25 Puesto que la primera y la segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies están construidas como se describió anteriormente, no sólo es excelente la estabilidad de dispersión del primer y del segundo acondicionador de superficies obtenidos diluyendo la primera y la segunda dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies sino también la estabilidad de dispersión de las dispersiones acuosas concentradas (concentrado líquido). Por consiguiente, el primer y el segundo acondicionador de superficies obtenidos a partir de las anteriores dispersiones acuosas concentradas pueden usarse convenientemente para varios materiales metálicos.

Los mejores modos de llevar a cabo la invención

35 De aquí en adelante en la presente memoria, la presente invención se describirá con más detalle por medio de los ejemplos, pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos. Además, en los Ejemplos "parte (s) " y "% " se refiere a "parte (s) en peso" y "% en peso", a menos que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1

Producción de una dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies y producción de un acondicionador de superficies

40 Se añaden 2 partes en peso de hectorita natural "BENTON EW" (producida por ELEMENTIS PLC) a 86 partes en peso de agua y esta mezcla se agitó durante 30 minutos a una velocidad rotacional de 3000 rpm usando un dispersor para obtener un pre-gel. Al pre-gel resultante se añadieron 2 partes en peso de un dispersante y 10 partes en peso de partículas de fosfato de zinc, y las partículas de fosfato de zinc de esta mezcla se dispersaron con bolas de zirconia hasta que se alcanzó una viscosidad predeterminada para obtener una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies (concentración de partículas de fosfato de zinc 10% en peso, concentración de hectorita natural 2% en peso).

Además, la dispersión acuosa concentrada resultante se diluyó con agua y la dispersión acuosa diluida se ajustó a pH 9,5 con sosa cáustica para obtener un acondicionador de superficies (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de hectorita natural 300 ppm).

50 Ejemplo 2

Producción de una dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies y producción de un acondicionador de superficies

Se obtuvo una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto cambiando la cantidad de "BENTON EW" añadida a 1 parte en peso (concentración de partículas de fosfato de zinc 10% en peso, concentración de hectorita natural 1% en peso).

Además, se obtuvo un acondicionador de superficies (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de hectorita natural 150 ppm).

Ejemplo 3

5 Producción de una dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies y producción de un acondicionador de superficies

Se obtuvo una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que se usaron 3 partes en peso de "LAPONITE RD" (producido por Laporte Industries Ltd.), hectorita sintética, en lugar de 2 partes en peso de "BENTON EW" (concentración de partículas de fosfato de zinc 10% en peso, concentración de hectorita sintética 3% en peso). Además, se obtuvo un
10 acondicionador de superficies (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de hectorita sintética 450 ppm).

Ejemplo 4

Producción de una dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies y producción de un acondicionador de superficies

15 Se obtuvo una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que se usaron 3 partes en peso de "BEN-GEL-SH" (producido por HOJUN Co., Ltd.), bentonita modificada con un alquilalcoxisilano, en lugar de 2 partes en peso de "BENTON EW" (concentración de partículas de fosfato de zinc 10% en peso, concentración de bentonita modificada con un alquilalcoxisilano 3% en peso). Además, se obtuvo un acondicionador de superficies (concentración de partículas de
20 fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de bentonita modificada con un alquilalcoxisilano 450 ppm).

Ejemplo comparativo 1

Producción de una dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies y producción de un acondicionador de superficies

25 Se obtuvo una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que no se añadió "BENTON EW" (concentración de partículas de fosfato de zinc 10% en peso). Además, se obtuvo un acondicionador de superficies (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm).

Ejemplo comparativo 2

30 Producción de una dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies y producción de un acondicionador de superficies

Se obtuvo una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que se usaron 0,5 partes en peso de carboximetilcelulosa (CMC) en lugar de 2 partes en peso de "BENTON EW" (concentración de partículas de fosfato de zinc 10% en peso, concentración de CMC 0,5% en peso). Además, se obtuvo un acondicionador de superficies (concentración de
35 partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de CMC 75 ppm).

Ejemplo comparativo 3

Producción de una dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies y producción de un acondicionador de superficies

40 Se obtuvo una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que se usaron 2 partes en peso de poli(ácido acrílico) en lugar de 2 partes en peso de "BENTON EW" (concentración de partículas de fosfato de zinc 10% en peso, concentración de poli(ácido acrílico) 2% en peso). Además, se obtuvo un acondicionador de superficies (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de poli(ácido acrílico) 300 ppm).

Ejemplo comparativo 4

45 Producción de una dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies y producción de un acondicionador de superficies

Se obtuvo una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que se usaron 3 partes en peso de "AEROSIL n° 300" (producido por Nippon Aerosil Co., Ltd.), sílica, en lugar de 2 partes en peso de "BENTON EW" (concentración de partículas de fosfato de zinc 10% en peso, concentración de sílica 3% en peso). Además, se obtuvo un acondicionador de
50 superficies (concentración de partículas de fosfato de zinc 1500 ppm, concentración de sílica 450 ppm).

Ensayo de evaluación

Los ensayos de evaluación se realizaron según los siguientes métodos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Estabilidad de una dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido) para preparar un acondicionador de superficies

- 5 Cada una de las dispersiones acuosas concentradas para preparar un acondicionador de superficies, obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se dejó sola en las condiciones de: (1) a temperatura ambiente en una sala, (2) a 5°C en un refrigerador y (3) a 40°C en una incubadora, respectivamente, y su estabilidad se determinó visualmente después de un periodo de 3 meses según los siguientes criterios.

O; El aspecto es uniforme.

- 10 Δ; Se observa ligeramente líquido sobrenadante.

X; la dispersión acuosa concentrada se separa completamente en dos fases, precipita o se deteriora.

Estabilidad de un acondicionador de superficies (estabilidad del baño en un acondicionamiento de superficies)

- 15 A los acondicionadores de superficies, obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos comparativos, se añadieron $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hasta 20 ppm, respectivamente, sobre la base de Ca o Mg (metal) y se dejaron estar, y se programó un termostato a 50°C para realizar un ensayo secular acelerado de estabilidad. Cada Muestra se evaluó según los siguientes criterios.

O; El estado de dispersión es bueno.

X; Las partículas de fosfato de zinc son floculadas o deterioradas.

Medida del diámetro de partícula de partículas de fosfato de zinc

- 20 La distribución de tamaños de partícula de cada muestra se midió usando un analizador de distribución de tamaños de partícula por difusión láser ("LA-500" fabricado por HORIBA, Ltd.), y se monitorizaron y midieron el D_{50} (diámetro medio de materia dispersada) y el D_{90} .

Tabla 1

	Componente de adición		D ₅₀	D ₉₀	Estabilidad (3 meses) de la dispersión acuosa concentrada (concentrado líquido)			Estabilidad del baño de acondicionador de superficies
	Nombre y concentración de la estructura o material y	Nombre comercial			Temperatura ambiente (20°C)	5°C	40°C	
Ejemplo 1	Hectorita natural	BENTON EW	0,49 µm	0,88 µm	O	O	O	O
Ejemplo 2	Hectorita natural 1%	BENTON EW	0,54 µm	1,13 µm	O	O	O	O
Ejemplo 3	Hectorita sintética 3%	LAPONITE RD	0,57 µm	1,12 µm	O	O	O	O
Ejemplo 4	Bentonita producida mediante una reacción con un monómero orgánico 3%	BEN-GEL-SH	0,51 µm	0,98 µm	O	O	O	O
Ejemplo comparativo 1	Ninguno		0,66 µm	1,26 µm	X Precipitación	X Precipitación	X Precipitación	O
Ejemplo comparativo 2	CMC (carboximetilcelulosa) 0,5%		0,65 µm	1,24 µm	O	O	X Deterioro	X Deterioro
Ejemplo comparativo 3	Polímero tipo poli(ácido acrílico) 2%		0,50 µm	0,91 µm	X Precipitación	X Precipitación	X Precipitación	O
Ejemplo comparativo 4	Silica 3%	AEROSIL nº 300	0,51 µm	0,99 µm	X Precipitación	X Precipitación	X Precipitación	O

ES 2 561 465 T3

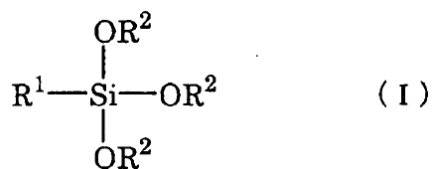
En los Ejemplos tanto la estabilidad de las dispersiones acuosas concentradas para preparar un acondicionador de superficies como la estabilidad de los acondicionadores de superficies fueron excelentes. Y, los acondicionadores de superficies de los Ejemplos tienen un diámetro de partícula (D_{50}) de partículas de fosfato de zinc más fino que el del Ejemplo comparativo 2.

- 5 El acondicionador de superficies puede usarse convenientemente para varios materiales metálicos los cuales se usan en carrocerías de automóviles, electrodomésticos y similares.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa concentrada para preparar un acondicionador de superficies, dispersión que tiene un pH de 3 a 12 y que comprende 3-60% en peso de partículas de fosfato de zinc que tienen un D_{50} de 3 μm o menos y:

- 5 i. un mineral laminar de la arcilla el cual es una hectorita natural y/o una hectorita sintética, o
ii. una superficie de bentonita tratada con un alquiltrialcoxilano representado por la siguiente fórmula (I):



a.

en la que R^1 es un grupo alquilo saturado que tiene 1 a 22 átomos de carbono, y R^2 s son independientemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo.

Fig.1

