



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 381 251**

51 Int. Cl.:  
**C23C 22/00** (2006.01)  
**C23C 22/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00988297 .8**  
96 Fecha de presentación : **22.12.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1246953**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.10.2002**

54 Título: **Composición y proceso para el tratamiento de una superficie metálica y artículo así obtenido.**

30 Prioridad: **27.12.1999 JP 11-371035**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.05.2012**

73 Titular/es: **NIHON PARKERIZING Co., Ltd.**  
**Parker Building 15-1**  
**Nihonbashi 1-chome, Chuo-ku, Tokyo 103-0027,**  
**JP**

72 Inventor/es: **Sako, Ryosuke;**  
**Ueno, Keiichi y**  
**Honda, Takumi**

74 Agente/Representante:  
**Aznárez Urbieto, Pablo**

ES 2 381 251 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 y proceso para el tratamiento de una superficie metálica y artículo así obtenido.

5 **Campo y Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a: una composición líquida, sin cromo, para el tratamiento de superficies metálicas que forma, a través de una reacción química espontánea con una superficie metálica, un recubrimiento de tratamiento con una resistencia superior a la corrosión, resistencia a los álcalis y resistencia a las huellas digitales; un proceso de tratamiento de superficies metálicas que emplea la composición de tratamiento según la invención; y artículos de fabricación que comprenden las superficies metálicas tratadas mediante un proceso según la invención. Los sustratos adecuados para la invención incluyen, pero sin limitarse a ellos, artículos de metal moldeado, artículos de metal colado, y planchas de metal, bobinas y similares empleados en las carrocerías automotrices, los materiales de construcción, los artículos electrodomésticos y similares. Las superficies metálicas preferidas para el tratamiento según la invención son aceros zincados y aceros revestidos con aleaciones de zinc, acero sin revestimiento (no inoxidable), y aluminio.

Las superficies metálicas como éstas se corroen fácilmente debido a la oxidación por el oxígeno en la atmósfera, humedad, iones contenidos en la humedad, etc. Se han incluido métodos convencionales empleados en la prevención de dicha corrosión depositando una película de recubrimiento de cromato sobre el material metálico, haciendo así que la superficie del material metálico entre en contacto con la solución de tratamiento que contiene el cromo en la forma de ácido crómico, al menos un cromato, etc. Dicha película de recubrimiento de cromato inorgánico por sí sola presenta propiedades anticorrosivas a corto plazo en entornos relativamente moderados, pero posee una resistencia insuficiente a la corrosión a largo plazo y/o una resistencia a la corrosión en entornos más agresivos. Más aún, cuando las planchas o bobinas tratadas sólo con cromato se cortan y/o moldean, la película de recubrimiento moldeado generalmente es dura y quebradiza y no posee propiedades de deslizamiento fácil. En consecuencia, no sólo puede perderse la película de recubrimiento de manera que la apariencia externa se perjudica, sino que con frecuencia no puede hacerse suficiente trabajo sin crear grietas en el material. Además, las huellas digitales de los obreros que manejan el metal se adhieren a la superficie durante el trabajo, y trazas de estas huellas digitales permanecen aún después del desgrasado y limpieza, de forma que ocurre un efecto adverso adicional sobre la apariencia externa. Por consiguiente, para satisfacer todos los requerimientos de actuación por lo que respecta a la alta resistencia a la corrosión, la resistencia a las huellas digitales, la resistencia al rayado, las propiedades de deslizamiento, y la adhesión de la pintura, etc., generalmente se realiza un tratamiento de dos capas en donde se forma una película de recubrimiento de cromato en la superficie del material metálico, y sobre dicha película de recubrimiento de cromato se forma una película de recubrimiento de resina. Asimismo, además de ser inadecuada por lo que respecta a su rendimiento, el recubrimiento con una película de cromato ocasiona problemas y gastos con respecto al desecho de las aguas residuales, ya que la solución de tratamiento contiene cromo hexavalente contaminante. Además, ya que la película de recubrimiento formada también contiene cromo hexavalente, suelen evitarse estas películas de recubrimiento de cromato debido a consideraciones de seguridad y medio ambiente.

Se han investigado los cromatos de resina donde se forma al mismo tiempo un cromato y una película de recubrimiento de resina buscando satisfacer todos los requerimientos de actuación usando un tratamiento de capa única. En la solicitud japonesa de patente Kokoku n° 4-2672 se revela un método de tratamiento donde las superficies de placas de aluminio-acero galvanizado se recubren con una composición de resina que contiene una resina especificada dispersable en agua o soluble en agua y una cantidad especificada de cromo hexavalente, y en la solicitud japonesa de patente Kokoku n° 7-6070 se revela una composición de tratamiento de la superficie metálica que contiene iones de cromo hexavalente o iones de cromo hexavalente e iones de cromo trivalente de un compuesto inorgánico y una emulsión acrílica polimerizada bajo condiciones especificadas de polimerización de la emulsión. Sin embargo, aunque las cantidades de cromo hexavalente contenidas en estas películas de recubrimiento son pequeñas, este cromo hexavalente se eluye gradualmente de las películas de recubrimiento, de manera que se producen problemas por lo que respecta a la seguridad y medio ambiente, como se ha descrito previamente.

En cuanto a los métodos donde se emplea una solución de tratamiento que no contiene cromo: En la solicitud japonesa de patente Kokai n° 7-278410 se revela una composición polimérica usada para el tratamiento superficial de materiales metálicos que contienen un polímero de tipo de resina fenólica con una estructura y un compuesto ácido especificados, y un método de tratamiento superficial usando esta composición; en la solicitud japonesa de patente Kokai n° 8-73775 se revela un agente para el tratamiento de una superficie metálica que contiene dos o más tipos de agentes de acoplamiento de silano que contienen grupos funcionales reactivos con estructuras especificadas capaces de reaccionar entre sí y con otros tipos de grupos, y que es superior por lo que respecta a la resistencia a las huellas digitales, etc., y un método de tratamiento usando este agente de tratamiento de la superficie metálica; en la solicitud japonesa de patente Kokai n° 9-241576 se revela un agente de tratamiento de la superficie metálica que contiene un agente de acoplamiento de silano que posee una estructura especificada y un polímero del tipo resina fenólica con una estructura especificada, y un método de tratamiento usando este agente de tratamiento de la superficie metálica; en la solicitud japonesa de patente Kokai n° 10-1789 se revela un agente de tratamiento de la superficie metálica que contiene un anión polivalente especificado y un polímero orgánico, como por ejemplo una resina epoxi, resina acrílica o resina de uretano, etc., que contiene al menos un átomo de nitrógeno por molécula, un método de tratamiento usando este agente de tratamiento de la superficie metálica y un material metálico tratado; y en la solicitud japonesa de patente Kokai n° 10-60233 se revela (i) un agente anti-corrosión que contiene una resina de tipo bisfenol A epoxi con una estructura especificada, y (ii) un agente anti-corrosión que contiene una resina tipo fenólica y otra resina especificada

## ES 2 381 251 T3

como un poliéster, etc., en una relación especificada, así como un método de tratamiento usando (i) y (ii), y un material metálico tratado.

5 Sin embargo, aunque los tratamientos de la superficie metálica que no emplean cromo tienen la ventaja de que la solución de tratamiento no contiene cromo hexavalente, la resistencia a la corrosión producida por dichos tratamientos es frecuentemente insuficiente, y en especial, la resistencia a la corrosión obtenida en las partes rayadas y partes trabajadas es notoriamente inferior a la obtenida con las películas de recubrimiento de cromato. Más aún, generalmente la resistencia a las huellas digitales, resistencia al rayado y propiedades de deslizamiento son también insuficientes.

10 Por lo tanto, hasta la fecha no se ha obtenido todavía un agente de tratamiento de la superficie metálica del tipo que no contiene cromato capaz de formar una película de recubrimiento que le otorgue a las superficies de los materiales metálicos una resistencia superior a la corrosión, resistencia a los álcalis y resistencia a las huellas digitales, de la que los solicitantes tengan conocimiento.

15 El objetivo principal de esta invención es proporcionar una composición para el tratamiento de superficies metálicas que no contenga cromo y le otorgue a los materiales metálicos al menos una de las siguientes resistencias: a la corrosión, a los álcalis y a las huellas digitales, que sea superior a las obtenidas mediante las composiciones sin cromato conocidas anteriormente en el área, así como un proceso para el empleo de esta composición de tratamiento de las superficies metálicas y artículos de fabricación producidos de esta manera.

20

### Breve resumen de la invención

Se ha descubierto que puede obtenerse una película de recubrimiento con una resistencia superior a la corrosión, resistencia a los álcalis y resistencia a las huellas digitales mediante el tratamiento de la superficie de un material metálico con una composición de tratamiento de la superficie metálica que contiene una resina con una estructura especificada, un compuesto de vanadio y un compuesto metálico especificado como componentes esenciales.

25

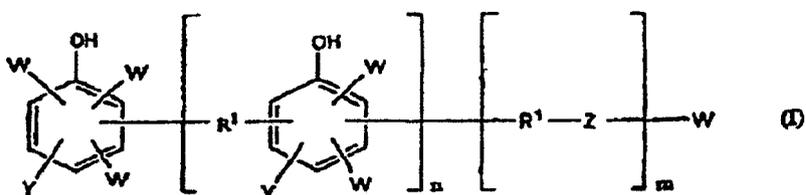
### Descripción detallada de la invención y Realizaciones preferidas

30 Específicamente, una composición de tratamiento de la superficie metálica de la invención actual comprende agua y los siguientes componentes, preferentemente está compuesta esencialmente de agua y los siguientes componentes, o más preferentemente está compuesta de agua y los siguientes componentes:

35

(A) un componente de moléculas de resina con la siguiente fórmula (I):

40



45

donde:

50

- n representa 0 ó un entero del 1 al 29, preferentemente es al menos 1 e independiente y preferentemente no es más de 25, 20, 15, 10 u 8, con preferencia creciente en el orden dado;

55

- m representa 0 ó un entero del 1 al 10 y que preferentemente no es mayor de 8, 6 ó 5, con preferencia creciente en el orden dado;

- W representa un grupo seleccionado entre el grupo formado por:

60

1) un grupo formado por un átomo de hidrógeno; y

2) grupos que obedecen una de las fórmulas generales -CH<sub>2</sub>X, -CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>X y -CH=NCH<sub>2</sub>X, en donde en todos los casos "X" representa un grupo seleccionado entre el grupo formado por:

65

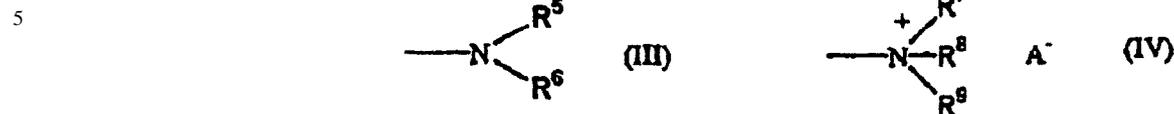
-- -OH;

-- grupos del tipo -OR<sup>4</sup>, donde R<sup>4</sup> se selecciona entre el grupo formado por grupos alquílicos que contienen de 1 a 5 átomos de carbono y grupos hidroxialquílicos que contienen entre 1 y 5 átomos de carbono;

-- grupos de átomos de halógeno enlazados covalentemente; y

## ES 2 381 251 T3

-- grupos del tipo de una fórmula general (III) o una fórmula general (IV):



10 donde:

--- cada uno de los siguientes: R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> representa independientemente un grupo seleccionado entre el grupo formado por:

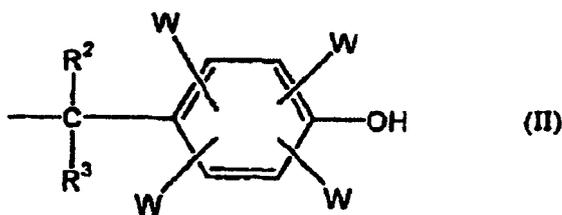
- grupos de átomos de hidrógeno;
- grupos alquilo que contienen entre 1 y 10 átomos de carbono; y
- grupos hidroxialquilo que contienen entre 1 y 10 átomos de carbono; y
- A<sup>-</sup> representa un ión hidroxilo o un anión de un ácido;

25 - cada símbolo "W" en la fórmula general (I) se selecciona independientemente, sujeto a las siguientes restricciones:

- un número positivo de las selecciones de "W" no son grupos de átomos de hidrógeno; y
- dicho número positivo de las selecciones de "W" que no son grupos de átomos de hidrógeno está en relación con el número n + m + 1, denotándose esta relación de ahora en adelante como la "relación P", que es al menos, con creciente preferencia en el orden dado, 0,2:1,00, 0,4:1,00 ó 0,6:1,00, e independiente y preferentemente no más de 4,0:1,00, 3,5:1,00, 3,0:1,00 ó 2,5:1,00, con preferencia creciente en el orden dado.

35 - R<sup>1</sup>, independientemente para cada una de las unidades n+m mostradas entre corchetes en la fórmula (I), representa un grupo seleccionado entre el grupo formado por -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>- y -CH=N-CH<sub>2</sub>-;

40 - Y, independientemente para cada uno de los casos n + 1 del símbolo en la fórmula general, representa un grupo hidrógeno o un grupo de fórmula general (II):



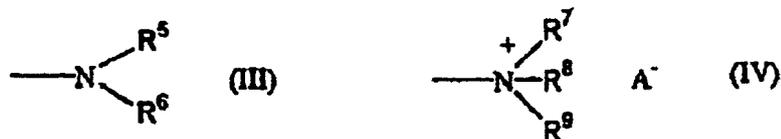
55 donde cada uno de los R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con no más de 3 átomos de carbono y W, independientemente en cada ocasión en que ocurre en la fórmula (II), se selecciona del grupo formado por:

- (1) un grupo de átomos de hidrógeno; y
- (2) grupos que presentan una de las fórmulas generales -CH<sub>2</sub>X, -CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>X, y -CH=NCH<sub>2</sub>X, en donde en todos los casos "X" representa un grupo seleccionado entre el grupo formado por:
  - -OH;
  - grupos del tipo -OR<sup>4</sup>, donde R<sup>4</sup> se selecciona entre el grupo formado por grupos alquilo que contienen de 1 a 5 átomos de carbono y grupos hidroxialquilo que contienen entre 1 y 5 átomos de carbono;

## ES 2 381 251 T3

- grupos de átomos de halógeno enlazados covalentemente; y
- grupos del tipo de una fórmula general (III) o una fórmula general (IV):

5



10

donde:

15

--- cada uno de los siguientes:  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ , y  $\text{R}^9$ , representa independientemente un grupo seleccionado entre el grupo formado por:

20

- grupos de átomos de hidrógeno;
- grupos alquilo que contienen entre 1 y 10 átomos de carbono; y
- grupos hidroxialquilo que contienen entre 1 y 10 átomos de carbono; y
- $\text{A}'$  representa un ión hidroxilo o un anión de un ácido;

25

- Z se selecciona entre el grupo formado por:

30

(1) grupos divalentes que:

35

- pueden formarse mediante la pérdida de dos átomos de hidrógeno en un compuesto orgánico que puede seguir una reacción de adición condensación con formaldehído y que contiene al menos un anillo de 5 ó 6 miembros que incluye dos enlaces dobles conjugados, donde dichos átomos de hidrógeno estaban enlazados originalmente a un átomo de carbono que formaba parte de dicho anillo de 5 ó 6 miembros; y
- difieren del anillo aromático que contiene el grupo en la parte de la fórmula (I) entre los corchetes con el subíndice "n"; y

40

(2) grupos divalentes que pueden formarse mediante la pérdida de un átomo de hidrógeno de cada uno de los dos grupos diferentes de grupos aminos de melanina, guanamina y urea; y

45

(B) un componente seleccionado entre el grupo formado por compuestos de vanadio en donde la valencia de los átomos de vanadio es 5, 4 ó 3, en donde la proporción de compuesto(s) de vanadio en el componente con una valencia de 3 ó 4, es decir,  $(\text{V}^{3+} + \text{V}^{4+})/\text{V}$ , donde  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  y  $\text{V}$ , respectivamente, indican la masa de vanadio con una valencia de 3, la masa de vanadio con una valencia de 4, y la masa de vanadio total, es de 0,1 a 1,0; y

50

(C) un componente seleccionado entre el grupo formado por compuestos que contienen al menos un metal seleccionado entre el grupo formado por zirconio, titanio, molibdeno, tungsteno, manganeso y cerio.

55

Con el fin de mantener una alta resistencia a la corrosión y resistencia a los álcalis en la película de recubrimiento formada a partir del agente de tratamiento en la invención actual, al menos parte de los compuestos de vanadio en el componente (B) de la composición de tratamiento de la superficie metálica de la invención actual consiste en un compuesto de vanadio cuyo número de oxidación es 3 ó 4.

60

Con el fin de aumentar aún más la resistencia a la corrosión, resistencia a las huellas digitales y viabilidad, se prefiere independientemente que la composición de tratamiento de la superficie metálica de la invención actual incluya adicionalmente un componente (D) seleccionado entre el grupo formado por polímeros orgánicos que:

65

- no poseen la fórmula general (I);
- tienen un peso molecular promedio entre 1.000 y 1.000.000; y
- se dispersan o disuelven en la composición de tratamiento del metal.

## ES 2 381 251 T3

Más aún, con el fin de facilitar más la formación de una película de recubrimiento uniforme mediante el mejoramiento de la estabilidad del compuesto o compuestos de vanadio en la solución de tratamiento de la invención actual, se prefiere independientemente que la composición de tratamiento de la superficie metálica de la invención actual incluya un componente adicional (E) seleccionado entre el grupo formado por compuestos orgánicos solubles en agua que no forman parte de los componentes (A) a (D) y contienen en cada molécula al menos un grupo seleccionado entre el grupo formado por grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico, grupos amino primarios, secundarios y terciarios, y grupos amido.

Más aún, con el fin de aumentar la adhesión de la película de recubrimiento producida sobre la superficie metálica mediante el uso de una composición de tratamiento según esta invención, se prefiere que la composición de tratamiento de la superficie metálica de la invención actual incluya adicionalmente un componente (F) que se selecciona entre el grupo formado por fluoruros solubles en agua y fluoruros complejos.

Asimismo, podría incluirse en la composición de tratamiento de la superficie un componente ácido o alcalino (G) para ajustar el pH, con el fin de aumentar la solubilidad o dispersibilidad del componente de resina (A) en la composición de tratamiento de la superficie metálica. Algunos ejemplos de ácidos y álcalis adecuados incluyen ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco y aminas primarias, secundarias y terciarias. Preferentemente el valor del pH en una composición de tratamiento de la superficie de trabajo según la invención oscila entre 1,0 y 11, o más preferentemente entre 2,0 y 10,0.

Otra realización de la invención actual es un proceso para el tratamiento de una superficie metálica, en donde dicha superficie metálica entra en contacto durante al menos cierto tiempo con una composición de tratamiento según la invención para así formar un recubrimiento de dicha composición líquida sobre dicha superficie metálica y dicho recubrimiento de dicha composición líquida se seca *in situ*, adhiriéndose a la superficie metálica.

Aún otra realización de la invención es un artículo de fabricación formado por una superficie metálica subyacente cubierta con una película de recubrimiento formada mediante un proceso según la invención.

En cuanto al componente de la resina (A) contenida en una composición de tratamiento de la superficie metálica de la invención actual, ejemplos de grupos alquilo con 1 a 3 átomos de carbono indicados por  $R^2$  y  $R^3$  en la definición de Y en la fórmula general (I) incluyen grupos metilo, grupos etilo, grupos propilo y grupos isopropilo.

Algunos ejemplos de compuestos con anillos de 5 ó 6 miembros capaces de reacciones de adición polimerización con formaldehído son: ácido fenolsulfónico, glicol fenol éteres de alquilenos,  $\beta$ -naftol, ácido naftalensulfónico, tolueno, xileno, anilina, acetanilida, tiofenol, tiofeno, furfural y alcohol furfúrfilico.

Algunos ejemplos de grupos alquilo con 1 a 5 átomos de carbono indicados por  $R^4$  en la definición de X dentro de la definición de W en la fórmula general (I) incluyen: grupos metilo, grupos etilo, grupos propilo, grupos isopropilo, grupos butilo, grupos isobutilo, grupos pentilo y grupos isopentilo. Algunos ejemplo de grupos hidroxialquilo con 1 a 5 átomos de carbono son: grupos hidroximetilo, grupos 2-hidroxietilo, grupos 1-hidroxietilo, grupos 3-hidroxipropilo, grupos 4-hidroxibutilo y grupos 5-hidroxipentilo.

Algunos ejemplos de átomos de halógeno en la definición de X dentro de la definición de W en la fórmula (I) son: átomos de cloro, átomos de bromo, átomos de yodo y átomos de flúor.

Algunos ejemplos de grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono en la definición de X dentro de la definición de W en la fórmula general (I) son: grupos metilo, grupos etilo, grupos propilo, grupos isopropilo, grupos butilo, grupos isobutilo, grupos pentilo, grupos hexilo, grupos heptilo, grupos octilo, grupos nonilo y grupos decilo. Algunos ejemplos de grupos hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono son: grupos hidroximetilo, grupos 2-hidroxietilo, grupos 1-hidroxietilo, grupos 3-hidroxipropilo, grupos 4-hidroxibutilo, grupos 5-hidroxipentilo, grupos 6-hidroxihexilo, grupos 7-hidroxihexilo, grupos 8-hidroxioctilo, grupos 9-hidroxinonilo y 10-hidroxidecilo.

Algunos ejemplos de aniones de ácidos indicados por A' en la definición de X dentro de la definición de W en la fórmula general (I) incluyen aniones inorgánicos como aniones de haluros (cloruro, bromuro, fluoruro, etc.), iones sulfato, iones nitrato y iones fosfato, y aniones orgánicos como aniones acetato y aniones formato.

En cuanto a las unidades repetidas entre corchetes con subíndices n y m, la resina expresada mediante la fórmula general (I) podría tener una estructura en bloque, una estructura de enlaces alternados o una estructura de enlaces aleatorios.

Si el número de átomos de carbono de los grupos alquilo indicados por  $R^2$  y  $R^3$  en la definición de Y en la fórmula general (I) es mayor de 3, la hidrofobicidad será generalmente excesivamente alta. Si la relación P se encuentra fuera del intervalo 0,2 a 4,0, frecuentemente no puede obtenerse una resistencia a la corrosión y/o una resistencia a los álcalis suficiente. Si el número de átomos de carbono en los grupos alquilo o hidroxialquilo indicados por  $R^4$  en la definición del grupo X es mayor de 5, disminuye la estabilidad del agente de tratamiento. De forma similar, si el número de átomos de carbono en los grupos alquilo o hidroxialquilo indicados por  $R^5$ - $R^9$  en las fórmulas generales (III) y (IV) es mayor de 10, disminuye la estabilidad del agente de tratamiento. Más aún, si n es mayor de 29, la viscosidad podría ser imprácticamente alta y la estabilidad del componente de resina (A) en el agente de tratamiento disminuye.

## ES 2 381 251 T3

Las resinas con moléculas que obedecen la fórmula general (I) se conocen *per se* y/o pueden ser fabricadas fácilmente por un especialista en este campo. Específicamente, dicha resina puede obtenerse mediante la adición condensación de uno o más compuestos de tipo fenol o bisfenol y/o compuestos que contienen el grupo "Z" con una fuente de formaldehído.

Algunos ejemplos de compuestos de vanadio adecuados para el componente (B) son:  $V_2O_5$ ,  $HVO_3$  y sus sales de amonio y sodio, y  $VOCl_3$ , donde en todos ellos el vanadio tiene una valencia de 5; y compuestos en donde la valencia del vanadio es 3 ó 4, por ejemplo:  $V_2O_3$ ,  $VO_2$ ,  $VOSO_4$ , oxiacetilacetato de vanadio, acetilacetato de vanadio, tricloruro de vanadio y  $H_{15-x} [PV_{12-x}MO_xO_{40}] \cdot nH_2O$  ( $6 < x < 12$ ,  $n < 30$ ).

Con el fin de obtener una alta resistencia a la corrosión y a los álcalis de la película de recubrimiento que se forma, un agente de tratamiento según la invención contiene un compuesto de vanadio con una valencia de 3 ó 4 como el compuesto de vanadio previamente mencionado (b). Específicamente, la proporción de compuesto(s) de vanadio con una valencia de 3 ó 4 en el componente de vanadio (b), esto es:  $(V^{3+} + V^{4+})/V$  y donde  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  y  $V$ , respectivamente, indican la masa de vanadio con una valencia de 3, la masa de vanadio con una valencia de 4 y la masa del vanadio total, oscila entre 0,1 y 1,0, más preferentemente entre 0,2 y 1,0, y aún más preferentemente entre 0,4 y 1,0.

Algunos ejemplos de los medios que pueden usarse para incluir compuestos de vanadio trivalente o tetravalente en el agente de tratamiento actual incluyen el empleo de compuestos de vanadio trivalente o tetravalente como se describió anteriormente, así como métodos en donde el compuesto de vanadio pentavalente se reduce a trivalente o tetravalente mediante el uso de un agente reductor. El agente reductor usado puede ser inorgánico u orgánico; aunque se prefieren los agentes orgánicos, y para ello, se prefiere especialmente que el empleo de al menos parte del material añadido constituya el componente opcional (E).

Si se desea usar el compuesto orgánico soluble en agua que es el componente opcional (E) que se añade a la composición de tratamiento de la superficie metálica de la invención actual, algunos ejemplos son: alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol y etilenglicol, etc.; compuestos de aldehído tales como formaldehído, acetaldehído y furfural; compuestos de carbonilo como acetilacetona, etilacetato, dipivaloilmetano y 3-metilpentandiona; ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido tartárico, ácido ascórbico, ácido glucónico, ácido cítrico y ácido málico; compuestos de aminas tales como trietilamina, trietanolamina, etilendiamina, piridina, imidazol, pirrol, morfolina y piperazina; compuestos ácidos de amida tales como formamida, acetamida, propionamida y N-metilpropionamida; aminoácidos tales como glicina, alanina, prolina y ácido glutámico; monosacáridos como glucosa, mañosa y galactosa; polisacáridos naturales como maltosa, azúcar de caña, celulosa y almidón; ácidos organofosfóricos tales como aminotri(ácido metilfosfónico), ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1'-difosfónico, etilendiaminotetra(ácido metilfosfónico) y ácido fitico; macromoléculas naturales tales como ácido gálico, ácido tánico, ácido húmico, ácido ligninsulfónico y polifenoles; macromoléculas sintéticas tales como alcoholes polivinílicos, polietilenglicoles, ácidos poliacrílicos, poliacrilamidas, polietiliminas y nilones solubles en agua; y ácidos aminocarboxílicos tales como ácido etilendiamintetraacético.

Estos compuestos orgánicos solubles en agua del componente opcional (E) no sólo actúan para reducir el compuesto o compuestos de vanadio pentavalente, sino que también mejoran claramente la estabilidad del compuesto o compuestos de vanadio en la solución de tratamiento, de forma que el efecto de conferir una resistencia superior a la corrosión del agente de tratamiento de la invención actual puede mantenerse durante un largo tiempo. Más aún, ya que las películas formadas con una solución de tratamiento que contiene el componente (E) son más uniformes, también puede aumentarse el nivel de resistencia a la corrosión de un producto según la invención.

El componente orgánico soluble en agua (E) tiene efecto siempre y cuando su compuesto o compuestos contengan cualquiera de los grupos funcionales mencionados anteriormente; sin embargo, es más deseable si el compuesto o compuestos contienen dos o más grupos funcionales de este tipo por molécula.

El componente (E) puede introducirse en un agente de tratamiento según la invención simplemente mezclando una o más fuentes apropiadas del componente (E) con los otros componentes en cualquier orden. Sin embargo, se prefiere, siempre que se emplee el componente (E), mezclar los componentes (E) y (B) con agua, en ausencia de cualquier otro componente de una composición de tratamiento según la invención, y calentar la mezcla resultante; por ejemplo, durante 5 a 120 minutos a 40-100°C, para formar una mezcla precursora. Esta mezcla precursora, que podría contener complejos u otros productos de reacción entre las sustancias añadidas para suplir los componentes (E) y (B), se usa entonces para suplir los dos componentes (E) y (B) a una solución final de tratamiento según la invención. El efecto estabilizante del componente (E) sobre los compuestos de vanadio del componente (B) se potencia al máximo mediante este método, y cualquier reducción deseada de los compuestos de vanadio pentavalente incluidos originalmente en el componente (B) para obtener los compuestos más deseables de vanadio tri y tetravalente en la solución final se alcanza de manera más fiable.

El compuesto o compuestos metálicos del componente (C) están ejemplificados por óxidos, hidróxidos, compuestos complejos, y sales con ácidos inorgánicos y ácidos orgánicos de los metales mencionados anteriormente para el componente (C). Es deseable que el compuesto o compuestos empleados tengan buena compatibilidad con el componente de la resina (A). Ejemplos específicos de dichos compuestos metálicos incluyen nitrato de zirconilo  $ZrO(NO_3)_2$ , sulfato de zirconilo, carbonato doble de amonio y zirconilo, sulfato de titanilo, di-*isopropoxititanio bis*acetilacetona, productos de reacción del ácido láctico y alcóxidos de titanio, lactato básico de titanio, ácido molíbdico, molibda-

## ES 2 381 251 T3

to de amonio, molibdato de sodio, compuestos de ácido molibdofosfórico tales como  $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3[\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ , meta-tungstato de sodio,  $\text{H}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{46}\text{H}_{10}]$ , para-tungstato de amonio, para-tungstato de sodio,  $\text{HMnO}_4$ , permanganato de potasio, permanganato de sodio, fosfato diácido de manganeso, nitrato de manganeso, sulfato de manganeso (II), (III) o (IV), fluoruro de manganeso (II) o (III), carbonato de manganeso, acetato de manganeso (II) o (III), acetato de cerio  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ , nitrato de cerio (III) o (IV), cloruro de cerio y similares. También podrán usarse los compuestos de molibdeno (VI), tungsteno (VI) y manganeso (VI) cuya valencia metálica ha sido reducida mediante un agente reductor del tipo de un alcohol, ácido orgánico, o similares.

Cuando está presente el componente opcional (D) en una solución de tratamiento según esta invención, el peso molecular promedio de las moléculas del polímero orgánico en este componente oscila preferentemente entre 1.000 y 1.000.000, y más preferentemente entre 2.000 y 500.000. Si el peso molecular es menor de 1.000, generalmente no se obtienen los beneficios de formación de la película de recubrimiento esperados por la presencia del componente (D); por otra parte, si el peso molecular es mayor de 1.000.000, se reduce la estabilidad del agente de tratamiento. No existen restricciones estrechas sobre los polímeros orgánicos empleados, siempre y cuando esos polímeros orgánicos puedan mezclarse con el agente de tratamiento; puedan disolverse en agua o dispersarse para formar una emulsión o dispersión, opcionalmente en presencia de un emulsionante; se mantengan disueltos y/o dispersos uniformemente y sean estables en el agente de tratamiento; y puedan diluirse con agua. No existen restricciones estrechas sobre los emulsionantes que pueden emplearse para dispersar los polímeros; algunos ejemplos de emulsionantes adecuados son: surfactantes amónicos como alquilsulfatos y similares, surfactantes catiónicos como sales de amonio cuaternario de alquilo y similares, surfactantes no iónicos como éteres alquifenílicos y similares, y polímeros solubles en agua.

Entre los ejemplos de polímeros orgánicos adecuados para usarse como el componente opcional (D) se encuentran:

- resinas acrílicas como homopolímeros y copolímeros de monómeros acrílicos como ésteres alquílicos ( $\text{C}_1\text{-C}_8$ ) de ácido (met)acrílico (como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo); ésteres hidroxialquílicos ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) de ácido (met)acrílico (como (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, etc.) y ácido (met)acrílico; y copolímeros de dichos monómeros acrílicos (que forman 30% en peso o más del copolímero) con monómeros insaturados de adición-polimerización como estireno, acrilonitrilo o acetato de vinilo;
- resinas de tipo poliolefina como homopolímeros o copolímeros de olefinas ( $\text{C}_1\text{-C}_8$ ) (como etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno) y copolímeros de dichas olefinas (que forman 50% en peso o más del copolímero) con ácido (met)acrílico;
- resinas de uretano, que son productos de condensación de polioles tales como:
  - alquilen ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) glicoles (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, hexametilenglicol),
  - polioles de poliéter (por ejemplo, glicoles de polietileno como dietilenglicol, trietilenglicol y polietileno/polipropilenglicoles),
  - polioles de poliéster (por ejemplo, polioles de poliéster con grupos hidroxilo terminales obtenidos mediante la policondensación de polioles como los alquilenglicoles o poliéterpolioles mencionados anteriormente, o bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, trimetilolpropano o glicerol, etc., con ácidos polibásicos como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido trimelítico), y
  - polioles de policarbonato,

con poliisocianatos aromáticos alicíclicos o alifáticos (como diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de xilileno, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de hexametileno, y diisocianato de lisina);

- resinas epoxi como por ejemplo: resinas epoxi tipo bisfenol obtenidas mediante la reacción de bisfenoles, especialmente bisfenol A, con epíclorohidrina; resinas epoxi tipo novolak obtenidas mediante eterificación glicídica de los grupos hidroxifenólicos de las resinas fenol novolak; ésteres glicídicos de ácidos carboxílicos aromáticos; y resinas epoxi tipo perácido epoxi obtenidas mediante la epoxidación de los enlaces dobles de compuestos etilénicos insaturados con perácidos; y
- resinas poliéster que son productos de condensación de componentes poliol como etilenglicol o neopentilglicol y ácidos polibásicos y sus anhídridos como ácido tereftálico y anhídrido trimelítico.

Entre los polímeros orgánicos mencionados anteriormente, son más deseables los polímeros sin jabón que no emplean tensoactivos como solubilizantes o emulsionantes/dispersantes, o polímeros en donde la cantidad de dichos tensoactivos empleados se minimizan. En el caso de las resinas acrílicas, son más deseables las resinas que se solubilizan

## ES 2 381 251 T3

o auto-emulsionan mediante la copolimerización de monómeros que tienen al menos un enlace doble carbono-carbono insaturado y al menos un grupo hidrofílico seleccionado entre el grupo formado por grupos hidrofílicos amónicos como grupos ácido sulfónico, grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico y grupos carboxilo, grupos hidrofílicos catiónicos como grupos amino primarios a terciarios y grupos amonio cuaternarios, y grupos hidrofílicos no iónicos como grupos hidroxilo, cadenas polioxietileno y grupos amido.

En cuanto a las resinas tipo poliolefina, los monómeros con los grupos hidrofílicos mencionados anteriormente se emplean como componentes copolimerizables. En el caso de las resinas de uretano, las resinas en donde uno de los componentes poliálcool contiene grupos hidrofílicos que no reaccionan durante la polimerización pueden usarse para obtener una dispersión sin jabón. En el caso de las resinas epoxi, pueden introducirse grupos hidrofílicos mediante la modificación de algunos o todos los éteres glicídicos. En el caso de las resinas de poliéster, puede obtenerse una resina soluble en agua, auto-emulsionante siguiendo un método donde se emplea un ácido polibásico que contiene los grupos hidrofílicos mencionados anteriormente como parte del ácido polibásico empleado.

Los compuestos fluorados (uno o más) seleccionados entre el grupo formado por ácido fluorhídrico, fluoruros metálicos y fluoruros metálicos complejos que forman el componente (F) cuando se emplea en la composición de tratamiento superficial de la invención actual ofrecen aniones que contienen flúor que se liberan en la solución acuosa. Algunos ejemplos de compuestos apropiados son: ácido fluorhídrico, ácido fluorobórico, ácido fluorosilícico, ácido fluorozircónico, ácido fluorotitanico, fluoruro de estaño, fluoruro ferroso y fluoruro férrico.

Las cantidades de los componentes respectivos en el agente de tratamiento de la invención actual se indican a continuación en un ejemplo en donde el total del componente de resina (A) (contenido de sólidos), el vanadio contenido en el componente de vanadio (B), el metal o los metales del grupo especificado contenido en el componente del compuesto metálico (C), el componente del polímero orgánico (D) (contenido de sólidos), y el componente del compuesto orgánico soluble en agua (E) es de 100 partes por masa. Con un total como éste, independientemente para cada componente:

- las partes de los sólidos de la resina en el componente (A) preferentemente son al menos 3, 5, 7, 6 ó 9, con preferencia creciente en el orden indicado, e independientemente preferentemente no son más de (con preferencia creciente en el orden indicado) 99, 95, 90, 85, 80 ó 75;
- la parte o partes de vanadio en el componente (B) preferentemente son al menos (con preferencia creciente en el orden indicado) 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60, 0,70, 0,80, 0,90 ó 0,95 e independientemente preferentemente no son más de (con preferencia creciente en el orden indicado) 30, 20, 17, 14, 12 ó 10;
- la parte o partes totales del metal o metales especificados en el componente (C) preferentemente es al menos (con preferencia creciente en el orden indicado) 0,05, 0,10, 0,30, 0,50, 0,70, 0,90, 1,10, 1,30, 1,50, 1,70 ó 1,90 e independientemente preferentemente no son más de (con preferencia creciente en el orden indicado) 30, 20, 17, 15, 13 u 11; y
- las partes de los sólidos poliméricos orgánicos en el componente (D), cuando están presentes, preferentemente son al menos (con preferencia creciente en el orden indicado) 5, 10, 12, 14, 16, 18 ó 20 e independientemente preferentemente no son más de (con preferencia creciente en el orden dado) 95, 90, 85 u 80.

En cuanto al componente de resina (A), el componente del compuesto de vanadio (B), el componente del compuesto metálico (C) y el componente de polímero orgánico (D), los valores preferidos indicados anteriormente (y los intervalos que pueden definirse mediante el apareamiento de dos de los valores preferidos) se prefieren con el fin de mantener una alta resistencia a la corrosión.

Con el fin de mantener la estabilidad del componente de vanadio (B) en la solución de tratamiento, la masa de los compuestos orgánicos solubles en agua del componente (E), cuando se emplean, preferentemente es al menos (con preferencia creciente en el orden indicado) 5, 10, 12, 14, 16, 18 ó 20 por ciento en masa del vanadio en el componente (B) e independientemente preferentemente no es más de (con preferencia creciente en el orden indicado) 400, 300, 250, 200, 150 ó 100 por ciento en masa del vanadio en el componente (B).

La concentración del componente del compuesto de flúor (F), cuando se emplea, que está contenido en el agente de tratamiento preferentemente es al menos 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 ó 0,9 gramos por litro, abreviado de ahora en lo sucesivo "g/l", e independientemente preferentemente no es más de (con preferencia creciente en el orden indicado) 30, 20, 15, 10, 7 ó 5 g/l. Si la cantidad del componente (F) es menor de 0,05 g/l, la reacción con la superficie del sustrato metálico podría ser insuficiente, mientras que si esta cantidad excede 30 g/l, la adhesión obtenida podría ser inadecuada.

En el agente de tratamiento de la invención actual, es efectivo añadir una solución de sílice dispersable en agua y/o una solución de un óxido metálico tal como una solución de alúmina o de zirconia o similar, con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión de la película de recubrimiento, y con el fin de ajustar las propiedades físicas de la película de recubrimiento tales como la resistencia a la tracción, etc. Cuando se añade una solución de este tipo, su cantidad

## ES 2 381 251 T3

preferentemente es 5 a 40, o más preferentemente entre 10 y 30 partes por masa al combinarse con 100 partes por masa del total de los componentes (A) a (E), como se ha descrito en detalle anteriormente.

Más aún, en el agente de tratamiento de la invención actual, es efectivo incluir al menos una cera seleccionada entre el grupo formado por ceras que se dispersan en agua (como ceras de poliolefina, ceras de éster y ceras de hidrocarburos) con el fin de mejorar las propiedades de deslizamiento y maleabilidad mecánica de la película de recubrimiento. Al combinarse con 100 partes por masa del total de los componentes (A) a (E) como se describió en detalle anteriormente, la cantidad si se usa este tipo de cera es preferentemente entre 0,5 y 30 partes por masa y más preferentemente de 1 a 20 partes por masa.

Adicionalmente, pueden añadirse agentes reticulantes orgánicos o inorgánicos que son capaces de reticular las moléculas del componente del polímero orgánico (D) a una composición de tratamiento superficial de la invención actual. Entre los ejemplos de agentes reticulantes orgánicos que pueden emplearse se encuentran los agentes reticulantes de tipo epoxi, tipo melanina, tipo aldehído y tipo isocianato. Entre los agentes reticulantes inorgánicos que pueden emplearse están los compuestos de metales diferentes a los metales especificados como parte de uno de los componentes (A) a (F) en la invención actual, como hierro, cobalto, níquel, niobio, tántalo y zinc.

El agua es el disolvente empleado más comúnmente en la composición de tratamiento superficial de la invención actual; sin embargo, podrían emplearse los disolventes orgánicos solubles en agua como alcoholes, cetonas y disolventes del tipo CELLOSOLVE si se necesitan en combinación con el agua con el fin de evitar la fractura u otras no uniformidades del recubrimiento que se desarrollan durante el secado.

Además, podrían añadirse tensoactivos, antiespumantes, agentes de nivelación, antifúngicos/antimohos y colorantes, etc. en cantidades tales que no afecten adversamente el proceso de recubrimiento y/o la actuación de la película de recubrimiento.

Normalmente, se empleará un método de recubrimiento con rodillos donde el agente de tratamiento se aplica a la superficie del material mediante un proceso de transferencia con rodillos, un método en donde se hace que el agente de tratamiento fluya liberalmente sobre el material, reduciéndose después al grosor deseado mediante rodillos o usando una cuchilla de aire, un método donde el material se sumerge en la solución de tratamiento, o un método donde el agente de tratamiento se aplica por aspersion al material. No existen restricciones estrechas sobre la temperatura de la solución de tratamiento; aunque, ya que el agua es el disolvente usado más comúnmente para este agente de tratamiento, se prefiere una temperatura de tratamiento de 0 a 60°C, y se prefiere aún más una temperatura de tratamiento de 5 a 40°.

Asimismo, el proceso de pre-tratamiento no está restringido en sentido estrecho; sin embargo, normalmente se limpia el material con un agente desengrasante alcalino o ácido, o se lava con agua caliente o se limpia con un disolvente, etc., con el fin de eliminar los componentes y contaminantes de grasa que se adhieren al material antes de aplicar el tratamiento actual. Posteriormente, si fuese necesario, se hará un ajuste al pH de la superficie usando un ácido o un álcali. En la limpieza de la superficie del material, es deseable que dicha superficie se lave con agua después de limpiarla para evitar (tanto como sea posible) que el agente limpiador permanezca sobre la superficie del material. El agente de tratamiento de la invención actual podría aplicarse directamente después de la limpieza de la superficie del material de la base metálica; sin embargo, también es posible aplicar el agente de tratamiento de la invención actual después de hacerse un tratamiento de formación de fosfato.

En aquellos casos donde el agua que se adhiere se elimina simplemente sin necesidad de acelerar el curado del polímero orgánico (d), la operación de secado en un proceso según la invención no requiere necesariamente calor; en lugar de ello, puede usarse un proceso físico como secado con una corriente de aire o soplado con aire, etc. Sin embargo, el secado por calentamiento podría ser prácticamente necesario con el fin de acelerar el curado de los polímeros orgánicos en el componente (D), o con el fin de aumentar la uniformidad del recubrimiento mediante el ablandamiento de sus componentes para permitir su flujo sobre áreas pequeñas que no habían sido recubiertas inicialmente. En este caso la temperatura será preferentemente 50 a 250°C, y aún más preferentemente 60 a 220°C.

La masa por unidad de área de película de recubrimiento adherente que se forma en un proceso según la invención es preferentemente de 0,030 a 5,0 gramos de recubrimiento por metro cuadrado de superficie metálica recubierta, y en general de ahora en adelante abreviaremos esta unidad como “g/m<sup>2</sup>”, y más preferentemente es 0,050 a 3,0 g/m<sup>2</sup>. Si esta cantidad es menor de 0,030 g/m<sup>2</sup>, frecuentemente no puede obtenerse una suficiente resistencia a la corrosión ni adhesión de la capa. Por otra parte, si la cantidad excede 5,0 g/m<sup>2</sup>, es más probable que aparezcan grietas u otras discontinuidades en la película de recubrimiento, de forma que disminuye la adhesión de la película de recubrimiento.

Se piensa que una composición de tratamiento de la superficie de la invención actual reacciona con una superficie del sustrato metálico durante la aplicación a la superficie y secado. También se cree que, cuando el componente del polímero orgánico (D) está presente en la solución de tratamiento según esta invención, al menos parte del componente (D) se enriquece al menos parcialmente en la superficie externa de la película de recubrimiento formada, de manera que esta película de recubrimiento posee una estructura de dos capas.

A continuación, se describirá la invención actual en función de ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos; sin embargo, estos ejemplos de trabajo no limitan la invención actual. Las características de los ejemplos de trabajo y de los comparativos son:

## ES 2 381 251 T3

### 1. *Sustratos*

1.1 Placas de acero electrolgalvanizadas (grosor de la placa: 0,8 milímetros, y en general en lo sucesivo abreviaremos esta unidad a “mm”).

1.2 Placas de acero galvanizado al fundido (grosor de la placa: 0,8 mm).

1.3 Placas de acero galvanizadas al aluminio (55%) (grosor de la placa: 0,5 mm).

### 2. *Soluciones de tratamiento*

Los compuestos de resina que presentan la fórmula general (I) que se usaron en los ejemplos de trabajo son los que aparecen en la Tabla 1 a continuación. Los números en un círculo en la Tabla 1 son la clave del significado presente para las resinas dadas de los grupos descritos de manera generalizada para la fórmula (I) como se indica a continuación. Cuando más de un número está rodeado por un círculo en una celda dada, la resina en la línea correspondiente presenta tantos tipos de grupos del tipo mostrado en el encabezado de la columna como números rodeados por un círculo en la celda. Un número entre paréntesis a la derecha de cada número en un círculo, excepto “1” en la columna encabezada “W”, indica la relación en el número de grupos de la estructura química dada marcada por el número encerrado en un círculo inmediatamente a la izquierda del número total de anillos bencénicos y grupos “Z” en todas las moléculas de resina colectivamente, y el equilibrio de todos los grupos “W” fue -H, marcado como ①. Un número entre paréntesis a la derecha de cada número encerrado en un círculo excepto “1” en la columna encabezada “Y” indica la relación en el número de grupos de la estructura química dada marcada por el número encerrado en un círculo inmediatamente a la izquierda del número total de anillos bencénicos en todas las moléculas de resina colectivamente, y el equilibrio de todos los grupos “Y” fue -H, marcado como ①.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 381 251 T3

TABLA 1

Identificador de la resina	Significado, en la fórmula general (I) para la resina identificada a la izquierda, por:					
	R <sup>1</sup>	W	Y	Z	n	m
a1	①	① ②(2.0)	①	Ninguno	1	0
a2	①	① ②(2.0) ③(0.5)	①	Ninguno	2	0
a3	① ②	① ②(0.2) ②(1.0)	①	Ninguno	10	0
a4	①	① ②(0.2) ④(0.2) ⑤(0.4)	① ②(0.5)	Ninguno	5	0
a5	①	① ⑤(0.5)	②(1.0)	Ninguno	15	0
a6	① ②	① ③(0.4) ②(1.0)	①	Ninguno	10	0
a7	①	① ⑥(0.6)	① ②(0.2)	Ninguno	20	0
a8	① ②	① ②(0.1) ⑧(2.0)	①	①	5	1
a9	①	① ⑥(0.8)	① ②(0.3)	②	8	5



## ES 2 381 251 T3

En la Tabla 2 a continuación se muestran las cantidades de los materiales, aparte del agua, que forman cualquier otro equilibrio no declarado y que se emplearon para preparar cada solución específica de tratamiento. Los números entre paréntesis en cada una de las celdas de la Tabla 2 en donde dichos números aparecen indican partes por masa del ingrediente especificado inmediatamente a la izquierda del número entre paréntesis. Para preparar cada solución específica de tratamiento, una solución acuosa y/o una dispersión acuosa en donde el componente de vanadio (b) y el componente orgánico (e) se habían premezclado y en donde la concentración de (b) en función del contenido de metal era 5% se agitó durante aproximadamente 2 horas a 80-100°C, y después se enfrió a temperatura ambiente. Posteriormente, a la mezcla formada al enfriar las soluciones premezcladas del componente de vanadio (b) y el componente orgánico (e) se añadieron con agitación una solución acuosa separada del componente de flúor (f) y otra solución acuosa separada del componente metálico (c); después, a la mezcla resultante se añadió el componente de resina (a) como se describe en la Tabla 1 y, finalmente, se añadió una dilución acuosa del polímero orgánico (d).

TABLA 2

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Ejemplos y ejemplos comparativos	Sustrato	Naturaleza química y concentraciones en la solución de tratamiento del componente o sustituto:							Temperatura pico del metal, °C
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	
		(Concentraciones en partes por masa)					(g/l)		
Ejemplo 1	1.1	a1(50)	b1(3)	c1(6)	d1(40)	e1(1)	f1(1)	Ninguno	80
Ejemplo 2	1.2	a1(20)	b2(4)	c3(4)	d4(70)	e2(2)	f2(2)	Ninguno	150
Ejemplo 3	1.1	a2(45)	b2(3) b3(1)	c4(3) c5(3)	d1(42)	e4(3)	f4(2)	g1(5)	80
Ejemplo 4	1.2	a2(10)	b3(2) b4(2)	c1(3) c6(8)	d4(76)	e4(5)	f1(3)	Ninguno	150
Ejemplo 5	1.1	a1(83)	b1(5)	c1(10)	Ninguno	e1(2)	f1(1)	Ninguno	80
Ejemplo 6	1.1	a3(40)	b2(4)	c2(4)	d2(52)	Ninguno	f3(2)	Ninguno	150
Ejemplo 7	1.1	a3(38)	b2(4)	c2(4)	d2(50)	e1(4)	f3(2)	Ninguno	80
Ejemplo 8	1.3	a4(20)	b1(2) b4(3)	c3(5)	d5(70)	Ninguno	f1(1)	Ninguno	150
Ejemplo 9	1.1	a5(70)	b2(5)	c4(5)	d3(20)	e3(1)	f2(2)	g2(25)	80
Ejemplo 10	1.1	a5(70)	b2(5)	c4(5)	d3(20)	e3(1)	Ninguno	g2(35)	80
Ejemplo 11	1.2	a6(20)	b2(10)	c5(10)	d5(55)	e4(5)	f4(1)	Ninguno	150
Ejemplo 12	1.3	a7(60)	b3(2) b4(3)	c5(5) c5(5)	d3(20)	Ninguno	f4(1)	g2(5)	80
Ejemplo 13	1.3	a8(30)	b1(6)	c2(4)	d2(54)	e2(6)	f2(2)	g2(5)	150
Ejemplo 14	1.3	a9(10)	b2(10)	c5(4)	d5(70)	e4(6)	f4(5)	Ninguno	150
Ejemplo 15	1.1	a5(20)	b4(0.5)	c2(1)	d5(78.5)	Ninguno	Ninguno	g2(10)	80
Ejemplo 16	1.2	a5(10)	b4(1)	c2(2)	d5(86)	e1(1)	Ninguno	g2(5)	80
Ejemplo comparativo 1	1.1	Ninguno	b1(3)	c1(6)	d1(40)	e1(1)	f1(1)	Ninguno	80
Ejemplo comparativo 2	1.2	a1(20)	Ninguno	c3(4)	d4(70)	e2(2)	f2(2)	Ninguno	150
Ejemplo comparativo 3	1.1	a2(45)	b2(3) b3(1)	Ninguno	d1(42)	e4(3)	f4(2)	g1(5)	80

## ES 2 381 251 T3

Ejemplo comparativo 4	1.2	Fenol(20)	b2(4)	c3(4)	d4(70)	e2(2)	f2(2)	Ninguno	150
Ejemplo comparativo 5	1.1	Proceso ZINCHROM® 3360H en la forma indicada por Nihon Parkerizing Co., Ltd., un tipo de técnica comercial conocida en el estado de la técnica para el recubrimiento por conversión de cromato, realizada mediante recubrimiento por rodillos de forma que la cantidad de Cr adherido fue 0,020 g/m <sup>2</sup> .						80	

\* = no es un ejemplo según la invención declarada actualmente.

### 3. Métodos de tratamiento

#### 3.1 Desengrasado

Los sustratos se desengrasan con Limpiador PARCO® 364S, un concentrado desengrasante alcalino fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd. (20 g/l del concentrado en el líquido de trabajo de desengrasado, 60°C, atomización de 10 segundos, presión del atomizador 0,5 kilogramos de fuerza por centímetro cuadrado); posteriormente las muestras se lavaron por aspersión con agua durante 10 segundos.

#### 3.2 Aplicación y secado del recubrimiento

La solución de tratamiento, ajustada a una concentración de 16% por masa de ingredientes no volátiles de los componentes (A) a (E), se aplicó mediante una revestidora de barras para producir un grosor de la película en seco de 1 micrómetro, y el recubrimiento aplicado se secó a la temperatura máxima del metal dada en la Tabla 2.

### 4. Métodos de evaluación

#### 4.1 Resistencia a la corrosión

Cada muestra de placa tratada fabricada en los ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos fue sometida a una prueba de resistencia a la corrosión usando una muestra no trabajada (parte plana), una muestra cortada transversalmente del material de base mediante una cuchilla NT (parte transversal), y una muestra sometida a una labor de extrusión Erichssen de 7 mm (parte trabajada). Para las partes planas, la evaluación se basó en la determinación del área de generación de herrumbre blanca después de atomizar sal durante 72 horas siguiendo el método de prueba de atomización de sal de la norma industrial japonesa (abreviada en lo sucesivo a "JIS" (*Japanese Industrial Standard*)) Z-2371. Se indicaron las áreas de producción de herrumbre blanca usando la siguiente escala: ⊙ = menos de 10%, ○ = 10% o más, pero menos del 30%; Δ = 30% o más, pero menos del 60%; y × = 60% o más. Para las partes de corte transversal, la magnitud de la generación de herrumbre blanca se determinó visualmente a simple vista después de atomizar sal durante 72 horas siguiendo el método de prueba de atomización de sal dado en JIS Z-2371 e indicado usando la siguiente escala: ⊙ = casi sin herrumbre; ○ = ligera herrumbre presente; Δ = más de una ligera herrumbre presente; × = generación evidente de herrumbre. Las partes trabajadas se trataron y evaluaron de la misma forma y se reportaron usando la misma escala que en el caso de las partes cortadas transversalmente.

#### 4.2 Resistencia a los álcalis

Las muestras de placa tratadas se atomizaron durante 2 minutos a una temperatura de 65°C con una solución acuosa de una solución alcalina preparada mediante la dilución del concentrado de limpiador PALKLIN™ 364S para el desengrasado alcalino a una concentración de 20 g/l. (Este concentrado limpiador es fabricado y vendido por Nihon Parkerizing Co., Ltd.). Las muestras se lavaron con agua y secaron a 80°C. Se evaluó la resistencia a la corrosión de estas placas usando las condiciones y métodos de evaluación descritos en la parte 4.2 dada anteriormente.

#### 4.3 Resistencia a las huellas digitales

Se pusieron dedos humanos sobre la superficie de las placas tratadas y se observaron y evaluaron las condiciones de las trazas de huellas digitales a simple vista y se reportaron usando la siguiente escala: ⊙ = absolutamente sin trazas de huellas digitales, ○ = ligeras trazas de huellas digitales presentes; Δ = más que ligeras trazas de huellas digitales presentes; y × = huellas digitales claramente presentes.

## ES 2 381 251 T3

### 4.4 Estabilidad del agente de tratamiento

Se almacenaron los agentes de tratamiento usados en los ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos en recipientes sellados durante 3 semanas a 30°C; posteriormente, se observaron e indicaron las condiciones de los líquidos usando la siguiente escala: ⊙ = absolutamente sin cambio, ○ = aumento en la viscosidad o ligera cantidad de materia separada, pero la re-dispersión fue fácil; Δ = materia separada presente, y la re-dispersión fue difícil; × = gelificación.

En la Tabla 3 se dan los resultados de la evaluación de prueba. Como puede observarse en dicha tabla, los Ejemplos 1 a 6 con las películas de recubrimiento formadas usando la composición de tratamiento de la superficie de la invención actual muestran una buena estabilidad de la solución de tratamiento y resistencia a las huellas digitales; asimismo, ya que estas películas de recubrimiento no contienen cromo, son muy seguras. Adicionalmente, todas las partes planas, de corte transversal y trabajadas muestran una resistencia a la corrosión superior a la obtenida usando un tratamiento al cromato.

En comparación, en el Ejemplo Comparativo 1, que no contiene un componente de resina (A), un componente esencial del agente de tratamiento de la invención actual, el Ejemplo Comparativo 2, que no contiene un componente de vanadio (B), y el Ejemplo Comparativo 3, que no contiene un componente metálico (C), presentan una resistencia inferior a la corrosión. Asimismo, el Ejemplo Comparativo 4, en donde se emplea un material que no posee la estructura especificada en la invención actual en lugar del componente de resina (A) mencionado previamente, también presentó una resistencia inferior a la corrosión. Además, el Ejemplo Comparativo 5, que se trató con un recubrimiento de conversión al cromato, mostró una resistencia a las huellas digitales y resistencia a la corrosión especialmente inferiores de las partes trabajadas después de la exposición del recubrimiento a un álcali.

El agente de tratamiento de la invención actual es un agente de tratamiento del tipo que no contiene cromato y que tampoco contiene compuestos tóxicos de cromo. Las películas de recubrimiento formadas por esta composición de tratamiento de la superficie muestran una resistencia a la corrosión igual o mejor a la de las películas convencionales de recubrimiento al cromato, no sólo en porciones planas, sino también en áreas rayadas y partes trabajadas. Asimismo, estas películas de recubrimiento son también superiores en función a la resistencia a los álcalis y a las huellas digitales. Consecuentemente, la composición de tratamiento de la superficie, el método de dicho tratamiento y el material metálico tratado superficialmente de la invención actual tienen un valor de utilización sumamente alto desde el punto de vista industrial.

TABLA 3

	Resistencia a la corrosión de:						Resistencia a las huellas digitales	Estabilidad del agente de tratamiento
	Partes planas		Partes cortadas transversalmente		Partes trabajadas			
	BEtA	AEtA	BEtA	AEtA	BEtA	AEtA		
<b>Ejemplo 1</b>	●	●	●	●	●	●	●	●
<b>Ejemplo 2</b>	●	●	●	●	●	●	●	●
<b>Ejemplo 3</b>	●	●	●	●	●	●	●	●
<b>Ejemplo 4</b>	●	●	●	●	●	●	●	●
<b>Ejemplo 5</b>	○	○	○	○	○	○	○	●
<b>Ejemplo 6</b>	○	○	○	○	○	○	●	○ - Δ
<b>Ejemplo 7</b>	●	●	●	●	●	●	●	●
<b>Ejemplo 8</b>	●	●	○	○	○	○	●	○ - Δ

ES 2 381 251 T3

	<b>Ejemplo 9</b>	●	●	●	●	●	●	●	●
5	<b>Ejemplo 10</b>	○	○	○	○	○	○	●	●
	<b>Ejemplo 11</b>	●	●	●	●	●	●	●	●
	<b>Ejemplo 12</b>	○	○	○	○	○	○	●	○ - Δ
10	<b>Ejemplo 13</b>	●	●	●	●	●	●	●	●
	<b>Ejemplo 14</b>	●	●	●	●	●	●	●	●
	<b>Ejemplo 15</b>	●	●	●	●	●	●	●	○
15	<b>Ejemplo 16</b>	●	●	●	●	●	●	●	●
	<b>Ejemplo comparativo 1</b>	Δ	x	x	x	x	x	●	●
20	<b>Ejemplo comparativo 2</b>	Δ	Δ	Δ	x	Δ	x	●	●
	<b>Ejemplo comparativo 3</b>	○	x	○	x	○	x	●	●
25	<b>Ejemplo comparativo 4</b>	Δ	x	x	x	x	x	●	●
30	<b>Ejemplo comparativo 5</b>	●	Δ	●	Δ	Δ	x	x	●

35 *Abreviaturas usadas en la tabla 3*

“BEtA” significa “Antes de la exposición del sustrato recubierto a los álcalis” y “AEtA” significa “Después de la exposición del sustrato recubierto a los álcalis”.

40

45

50

55

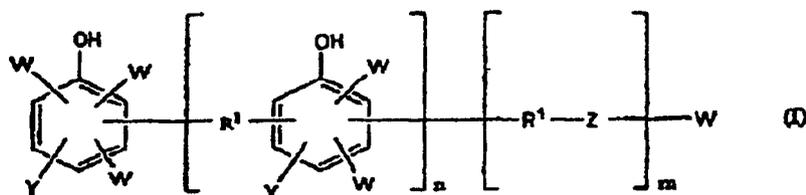
60

65

REIVINDICACIONES

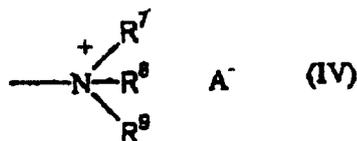
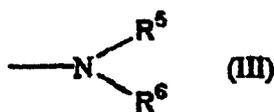
1. Una composición líquida para el tratamiento de una superficie metálica que contiene agua y los siguientes componentes:

(A) un componente de moléculas de resina que posee la fórmula general (I):



donde:

- n representa 0 o un entero entre 1 y 29;
- m representa 0 o un entero entre 1 y 10;
- W representa un grupo seleccionado de entre el grupo formado por:
  - (1) un grupo de átomos de hidrógeno; y
  - (2) grupos que poseen una de las siguientes fórmulas generales  $-CH_2X$ ,  $-CH_2NHCH_2X$  y  $-CH=NCH_2X$ , donde en todas ellas "X" representa un grupo seleccionado de entre el grupo formado por:
    - -OH;
    - grupos del tipo  $-OR^4$ , donde  $R^4$  se selecciona de entre el grupo formado por grupos alquilo que contienen entre 1 y 5 átomos de carbono y grupos hidroxialquilo que contienen de 1 a 5 átomos de carbono;
    - grupos de átomos de halógeno enlazados covalentemente; y
    - grupos que presentan una de las siguientes fórmulas generales (III) ó (IV):



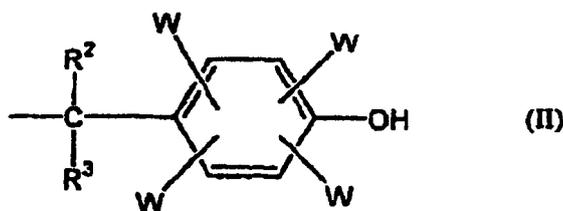
donde:

- cada uno de los grupos  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  representa independientemente un
  - grupo seleccionado de entre el grupo formado por:
    - grupos de átomos de hidrógeno;
    - moléculas de alquilo que contienen entre 1 y 10 átomos de carbono; y
    - grupos hidroxialquilo que contienen entre 1 a 10 átomos de carbono; y
  - $A^-$  representa un ión hidroxilo o un anión de un ácido;
- cada símbolo "W" en la fórmula general (I) se selecciona independientemente, sujeto a las siguientes restricciones:
  - un número positivo de las selecciones para "W" no son grupos de átomos de hidrógeno; y

## ES 2 381 251 T3

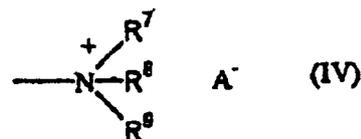
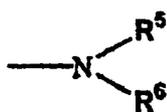
-- dicho número positivo de las selecciones para "W" que no son grupos de átomos de hidrógeno muestran una relación con el número  $n+m+1$ , y esta relación se denota en los sucesivos como la "relación P", que va de 0,2:1,00 a 4,0:1,00;

- 5
- $R^1$ , independientemente para cada una de las unidades  $n+m$  mostradas entre corchetes en la fórmula (I), representa un grupo seleccionado entre el grupo formado por  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2$  y  $-\text{CH=N-CH}_2-$ ;
  - Y, independientemente para cada uno de los casos  $n+1$  del símbolo en la fórmula general, representa un grupo hidrógeno o un grupo que presenta la fórmula general (II):
- 10



donde cada uno de los grupos  $R^2$  y  $R^3$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con no más de 3 átomos de carbono y W, independientemente para cada caso de su ocurrencia en la fórmula (II), se selecciona de entre el grupo formado por:

- 25
- (1) un grupo de átomos de hidrógeno; y
  - (2) grupos que presentan una de las fórmulas generales  $\text{CH}_2\text{X-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{X}$ , y  $-\text{CH=NCH}_2\text{X-}$ , donde en todas ellas "X" representa un grupo seleccionado entre el grupo formado por:
    - 30 --  $-\text{OH}$ ;
    - grupos que presentan la fórmula  $-\text{OR}^4$ , donde  $R^4$  se selecciona de entre el grupo que contiene grupos alquilo que contienen entre 1 y 5 átomos de carbono y grupos hidroxialquilo que contienen entre 1 y 5 átomos de carbono;
    - 35 -- grupos de átomos de halógeno enlazados covalentemente; y
    - grupos que presentan una de las siguientes fórmulas generales (III) ó (IV):
- 40



donde:

- 50
- cada uno de los grupos  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  representa independientemente un grupo seleccionado de entre el grupo formado por:
    - 55 ---- grupos de átomos de hidrógeno;
    - moléculas de alquilo que contienen entre 1 y 10 átomos de carbono; y
    - grupos hidroxialquilo que contienen entre 1 a 10 átomos de carbono; y
  - $A^-$  representa un ión hidroxilo o un anión de un ácido;
- 60

Z se selecciona de entre el grupo formado por:

- 65
- (1) grupos divalentes que:
    - pueden formarse mediante la pérdida, en un compuesto orgánico con el que puede hacerse una reacción de adición condensación con formaldehído y que contiene al

## ES 2 381 251 T3

menos un anillo de 5 ó 6 miembros que incluye dos enlaces dobles conjugados, de dos átomos de hidrógeno, cada uno originalmente enlazado a un átomo de carbono que formaba parte de dicho anillo de 5 ó 6 miembros; y

5 -- difiere del grupo que contiene el anillo aromático en la parte de la fórmula (I) entre los corchetes con el subíndice "n"; y

(2) grupos divalentes que pueden formarse mediante la pérdida de un átomo de hidrógeno de cada uno de dos grupos amino diferentes de melanina, guanamina y urea; y

10 (B) un componente seleccionado entre el grupo formado por compuestos de vanadio en donde la valencia de los átomos de vanadio es 5, 4, ó 3, en cuyo componente la proporción del compuesto o compuestos de vanadio con una valencia de 3 ó 4, es decir:  $(V^{3+} + V^{4+})/V$ , donde  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  y  $V$ , respectivamente, indican la masa de vanadio con una valencia de 3, la masa de vanadio con una valencia de 4 y la masa del vanadio total, es de 0,1 a 1,0; y

15 (C) un componente seleccionado de entre el grupo formado por compuestos que contienen al menos un metal seleccionado entre el grupo formado por zirconio, titanio, molibdeno, tungsteno, manganeso y cerio.

20 2. Una composición de tratamiento de una superficie metálica como la indicada en la reivindicación 1, que contiene adicionalmente un componente (D) seleccionado de entre el grupo formado por polímeros orgánicos que:

- 25 - no tienen la fórmula general (I);  
- tienen peso molecular promedio comprendido entre 1.000 y 1.000.000; y  
- se dispersan o disuelven en la composición de tratamiento del metal.

30 3. Una composición de tratamiento de una superficie metálica como la indicada en las reivindicaciones 1 ó 2, que contiene adicionalmente un componente (E) seleccionado de entre el grupo formado por compuestos orgánicos solubles en agua que no son parte de cualquiera de los componentes (A) a (C) o (D) (si estuviese presente) y que contienen en cada molécula al menos un grupo seleccionado entre el grupo formado por grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos de ácido fosfórico, grupos de ácido fosfónico, grupos amino primarios, secundarios y terciarios, y grupos amido.

35 4. Una composición de tratamiento de una superficie metálica como la indicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene adicionalmente un componente (F) seleccionado entre el grupo formado por fluoruros solubles en agua y fluoruros complejos.

40 5. Una composición de tratamiento de una superficie metálica como la indicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde:

- 45 - la suma de las masas de: la parte sólida del componente (A); el contenido de vanadio del componente (B); los metales zirconio, titanio, molibdeno, tungsteno, manganeso, y cerio contenidos en el componente (C); la parte sólida del componente (D) (si estuviese presente); y el componente (E) (si estuviese presente) en la composición está definida como 100 partes por masa total;  
50 - la masa de la parte sólida del componente (A) es de 5 a 95 partes de dichas 100 partes de masa total;  
- la masa del contenido de vanadio del componente (B) es de 0,1 a 20 partes de dichas 100 partes de masa total; y  
55 - la masa de los metales zirconio, titanio, molibdeno, tungsteno, manganeso, y cerio contenidos en el componente (C) es de 0,1 a 20 partes de dichas 100 partes de masa total.

60 6. Una composición de tratamiento de una superficie metálica como la indicada en la reivindicación 5, donde la masa de la parte sólida del componente (D) (si estuviese presente) es de 10 a 90 partes de dichas 100 partes de masa.

65 7. Una composición de tratamiento de una superficie metálica como la indicada en las reivindicaciones 5 ó 6, donde la masa del componente (E) (si estuviese presente) es de 10 a 300% de la masa del contenido de vanadio del componente (B).

8. Una composición de tratamiento de una superficie metálica como la indicada en las reivindicaciones 5 a 7, donde la concentración del componente (F) (si estuviese presente) es de 0,1 a 20 g/l.

## ES 2 381 251 T3

9. Un proceso para el tratamiento de una superficie metálica, en donde dicha superficie metálica se pone en contacto durante al menos un intervalo de tiempo con una composición líquida de tratamiento de la superficie de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones comprendidas entre la 1 y la 8 para así formar un recubrimiento de la composición líquida sobre la superficie metálica y dicho recubrimiento de dicha composición líquida se seca *in situ* y se adhiere a la superficie metálica.

10. Un proceso de conformidad con la reivindicación 9, donde dicha superficie metálica tiene una temperatura pico de 50 a 250°C durante dicho proceso.

11. Un artículo de fabricación que comprende una superficie metálica subyacente recubierta usando un proceso de conformidad con las reivindicaciones 9 ó 10.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65