

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 979**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/34** (2006.01)

**C23C 22/36** (2006.01)

**C23C 22/83** (2006.01)

**C09D 5/44** (2006.01)

**C25D 13/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2008 E 08832823 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2206802**

54 Título: **Método para producir un material metálico tratado superficialmente, y método para producir un artículo metálico revestido**

30 Prioridad:

**27.09.2007 JP 2007251509**

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

**29.07.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**INBE, TOSHIO;  
KAMEDA, HIROSHI y  
KOLBERG, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 415 979 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

Método para producir un material metálico tratado superficialmente, y método para producir un artículo metálico revestido

### Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un método para producir un material metálico tratado superficialmente, y a un método para producir un artículo metálico revestido que incluye realizar un revestimiento por electrodeposición catiónica sobre el material metálico tratado superficialmente.

### Antecedentes de la técnica

- 10 Los tratamientos superficiales se usan convencionalmente para impartir resistencia a la corrosión a una variedad de sustratos metálicos. En particular, los tratamientos con fosfato de zinc son ampliamente usados sobre los sustratos metálicos empleados para construir automóviles. Sin embargo, este tratamiento con fosfato de zinc tiene el problema de que se genera un lodo como subproducto. Como resultado, ahora se buscan tratamientos superficiales de la siguiente generación que no usen fosfato de zinc, y un ejemplo es un tratamiento superficial que usa iones de zirconio (véase la patente japonesa abierta a la inspección pública nº 2004-218070).

- 15 El documento JP 2007-217728 A enseña chapas de acero tratadas superficialmente que muestran una capa de aleación de FeSn y que serán usadas para la producción de latas. El documento JP 04-048095 A describe la producción de una chapa de acero tratada superficialmente para un recipiente, la cual tiene una resistencia superior a la formación de herrumbre en el lado externo de una lata y un aspecto fino mediante la formación de una capa de recubrimiento de Zn sobre un lado de la chapa de acero que corresponde al exterior de una lata, y formando luego una capa de recubrimiento de Sn como una capa superior. El documento WO 2002/103080 A1 se refiere a una composición para el tratamiento superficial de un metal que contiene hierro y/o zinc, que comprende: (A) un compuesto que al menos contiene un elemento metálico seleccionado de Ti, Zr, Hf y Si, (B) un compuesto que contiene flúor como fuente de suministro de HF y, opcionalmente, (C) un compuesto que al menos contiene un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Ag, Al, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Co y Zn. El documento JP 2004-218075 A se refiere a un tratamiento de conversión química de materiales metálicos con al menos un agente de revestimiento por conversión seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio; flúor; y un agente que imparte adhesión seleccionado de iones metálicos tales como iones de zinc, compuestos de silicio, una resina soluble en agua y un acelerante. El documento WO 2007/065645 A1 se refiere a un método de tratamiento de superficies metálicas descubiertas para proteger contra la corrosión, en el que las superficies metálicas se ponen en contacto en primer lugar con una disolución ácida acuosa que comprende un fluoruro complejo, un polímero orgánico así como ciertos cationes, un sistema amortiguador del pH para un intervalo de pH de 2,5 a 5,5, un ácido carboxílico aromático con al menos dos grupos y/o partículas de sílice, en el que las tales superficies metálicas revestidas se enjuagan a continuación con agua sin secar y seguidamente se revisten con una laca de revestimiento por electrodeposición. El documento WO 03/093532 A2 describe una composición acuosa para penetrar y depositar un revestimiento cristalino sobre sustratos metálicos, que comprende: a) 1.500 a 55.000 ppm de un ion metálico disuelto del Grupo IIA, b) 100 a 200.000 ppm de un fluoruro metálico complejo disuelto, pero no comprende ningún precipitado de un fluoruro metálico del Grupo IIA.

- 40 Sin embargo, recientemente se ha hecho evidente que en algunos casos, en los que el revestimiento por electrodeposición catiónica se realiza sobre un sustrato metálico que ya ha experimentado un tratamiento superficial anteriormente mencionado con iones zinc, puede ser inalcanzable un efecto satisfactorio de poder de penetración. Por ejemplo, el poder de penetración es algunas veces insatisfactorio cuando se reviste una chapa de acero laminada en frío. Si, de esta forma, el poder de penetración es insatisfactorio durante el revestimiento por electrodeposición catiónica, entonces puede que no se consiga un nivel adecuado de resistencia a la corrosión.

### Descripción de la invención

- 45 La presente invención tiene el objeto de proporcionar un tratamiento superficial que exhibe una excelente resistencia a la corrosión, y que es capaz de generar un poder de penetración favorable cuando el revestimiento por electrodeposición catiónica se realiza sobre un sustrato metálico que ha sido superficialmente tratado sin usar fosfato de zinc.

- 50 Un aspecto de la presente invención proporciona un método para producir un artículo metálico revestido, que comprende: tratar superficialmente un material metálico usando un líquido de tratamiento (1), el cual comprende de 10 a 10.000 ppm de iones de estaño y tiene un pH dentro del intervalo de 1,0 a 5,5; someter el material metálico que ha experimentado un tratamiento superficial con el líquido de tratamiento (1) a un tratamiento adicional de conversión química usando un líquido de tratamiento (2), el cual comprende iones de zirconio y/o iones de titanio, y formar sobre el material metálico que ha experimentado el tratamiento de conversión química con el líquido de tratamiento (2) una película de revestimiento por revestimiento por electrodeposición catiónica.

### Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista en perspectiva que muestra un ejemplo de una caja usada para evaluar el poder de penetración.

La FIG. 2 es un vista lateral en sección transversal que ilustra esquemáticamente la evaluación del poder de penetración.

## 5 El mejor modo de llevar a cabo la invención

Un método para producir un material metálico tratado superficialmente según la presente invención comprende: tratar superficialmente un material metálico usando un líquido de tratamiento (1), el cual comprende de 10 a 10.000 ppm de iones de estaño y tiene un pH dentro del intervalo de 1,0 a 5,5; y someter el material metálico que ha experimentado un tratamiento superficial con el líquido de tratamiento (1) a un tratamiento adicional de conversión química usando un líquido de tratamiento (2), el cual comprende iones de zirconio y/o iones de titanio, y formar una película de revestimiento por revestimiento por electrodeposición catiónica sobre el material metálico que ha experimentado el tratamiento de conversión química con el líquido de tratamiento (2). En la presente invención, el tratamiento usando el líquido de tratamiento (1) que comprende iones de estaño se lleva a cabo antes del tratamiento que usa el líquido de tratamiento (2) que comprende iones de zirconio y/o iones de titanio. Llevando a cabo un tratamiento superficial usando el líquido de tratamiento (1) y un tratamiento de conversión química usando el líquido de tratamiento (2) de esta manera, la superficie metálica es cubierta con una película uniforme de tratamiento superficial, sin dejar ninguna sección expuesta sobre la superficie del material metálico. Como resultado, se piensa que el flujo de corriente durante el revestimiento por electrodeposición catiónica es más uniforme, la electrodeposición se produce uniformemente, y puede conseguirse un poder de penetración satisfactorio.

Según este método de producción de la presente invención, llevando a cabo un tratamiento superficial con el líquido de tratamiento (1), en primer lugar se forma una capa (1) formada a partir del líquido de tratamiento (1). Subsiguientemente, se forma sobre el material metálico que tiene la capa (1) formada sobre el mismo una capa (2) formada a partir del líquido de tratamiento (2). Y a continuación, se forma una película de revestimiento mediante revestimiento por electrodeposición catiónica.

Cuando un sustrato metálico se somete a un tratamiento de conversión química con un agente de tratamiento superficial que usa iones de zirconio y/o iones de titanio, como en el líquido de tratamiento (2), se forma una película de conversión química a partir de un óxido de zirconio y/o de titanio, y se piensa que la formación de esta película de conversión química se produce al mismo tiempo que el sustrato metálico es decapado en un atmósfera ácida. Sin embargo, en aquellos casos en los que el material metálico es un sustrato basado en hierro, y particularmente una chapa de acero laminada en frío o semejante, pueden existir sobre la superficie del sustrato depósitos de sílice, silicio o carbono o similares, y el decapado tiende a ser problemático, e incluso tras la finalización del tratamiento de conversión química pueden existir regiones en las que no se haya formado la película de conversión química, exponiendo de este modo parcialmente el material metálico. Como resultado, la naturaleza del flujo de corriente difiere entre aquellas regiones en las que la película de conversión química se ha formado y aquellas en las que la película no se ha formado, lo que significa que el revestimiento por electrodeposición pierde uniformidad, y no puede conseguirse satisfactoriamente el poder de penetración deseado. En la presente memoria, el "poder de penetración" describe la propiedad de ser capaz de formar secuencialmente una película de revestimiento aislante sobre aquellas regiones del material metálico que representan la diana de revestimiento sobre la cual aún no se ha depositado una película de revestimiento.

En contraste, realizando en primer lugar un tratamiento usando el líquido de tratamiento (1) que comprende iones de estaño, y formando una capa (1) a partir de ese tratamiento previo, puede prevenirse el problema de una porción del material metálico que permanece sin tratar y expuesto tras el tratamiento con el líquido de tratamiento (2). Se piensa que la razón de esta observación es que debido a que los iones de estaño están menos afectados por los depósitos segregados sobre la superficie del sustrato que los iones de zirconio y los de titanio, la superficie del material metálico puede revestirse uniformemente con la capa (1) generada a partir del líquido de tratamiento (1). Como resultado, puede formarse uniformemente una capa (2), generada a partir del líquido de tratamiento (2) y que comprende un óxido de zirconio y/o de titanio, sobre el material metálico que tiene la capa (1) ya formada uniformemente sobre el mismo.

Según la presente invención, en la cual el tratamiento superficial usando el líquido de tratamiento (1) se lleva a cabo antes del tratamiento de conversión química usando el líquido de tratamiento (2), puede formarse una película de revestimiento por electrodeposición con un poder de penetración favorable, lo que quiere decir que el método de la presente invención es adecuado como método de tratamiento de conversión química para materiales metálicos que tengan una forma compleja. En términos del metal diana a tratar, una característica de la presente invención es el hecho de que el método de la presente invención también es adecuado para sustratos basados en hierro tales como chapas de hierro, para los cuales convencionalmente se ha probado que es difícil la formación de una película uniforme de conversión química de excelente adhesión y resistencia a la corrosión.

Desde el punto de vista de conseguir una satisfactoria manifestación del efecto objetivo, los iones de estaño contenidos dentro del líquido de tratamiento (1) son preferiblemente cationes divalentes. Ejemplos de compuestos para suministrar los iones de estaño incluyen sulfato de estaño, acetato de estaño, fluoruro de estaño, cloruro de

estaño y nitrato de estaño. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinaciones que contienen dos o más compuestos diferentes.

La concentración de los iones de estaño dentro del líquido de tratamiento (1) está típicamente dentro de un intervalo de 10 a 10.000 ppm, preferiblemente de 20 a 2.000 ppm, e incluso más preferiblemente de 30 a 500 ppm. Si esta concentración de iones de estaño es menor que 10 ppm, entonces existe el temor de que podría no ser obtenible el efecto objetivo, mientras que si la concentración excede de 10.000 ppm, existe el temor de que podría llegar a ser difícil la deposición del zirconio y/o del titanio que representan el componente de la película de conversión química dentro del líquido de tratamiento (2).

Por otra parte, por las mismas razones que las descritas anteriormente, la concentración de iones de estaño dentro del líquido de tratamiento (1) relativa a la concentración de los iones de zirconio y/o de titanio dentro del líquido de tratamiento (2) descrito posteriormente (es decir, la relación de la concentración de iones de estaño relativa a la concentración de iones de zirconio y/o de titanio) está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,005 a 1, e incluso más preferiblemente de 0,02 a 0,2.

En esta memoria descriptiva, la concentración de iones metálicos se da como una concentración de elementos metálicos calculada, la cual en aquellos casos en los que se forma un complejo o un óxido, se focaliza sólo sobre los átomos metálicos dentro del complejo u óxido. Por ejemplo, la concentración de elemento metálico calculada de zirconio (peso molecular: 91) para 100 ppm del ion complejo  $ZrF_6^{2-}$  (peso molecular: 205) se calcula que es 44 ppm usando la fórmula  $100 \times (91/205)$ . En el líquido de tratamiento (1) y el líquido de tratamiento (2), incluso si se asume que una porción de los compuestos metálicos (tales como compuestos de estaño, compuestos de zirconio o compuestos de titanio) existe en un estado no iónico tal como en la forma de un óxido, se piensa que la proporción de tales restos no iónicos es muy pequeña, y que casi todos los compuestos existen como iones metálicos. Por consiguiente, las concentraciones de iones metálicos dada en esta memoria descriptiva supone que el compuesto experimenta una disociación del 100% y existe completamente como iones metálicos, independientemente de si una porción del compuesto existe o no en una forma no iónica. Además, a menos que se especifique otra cosa, los valores de concentración dados en esta memoria descriptiva están calculados en masa.

El líquido de tratamiento (1) también comprende preferiblemente un tensioactivo. Se prefiere incluir un tensioactivo ya que permite que se forme una película de conversión química favorable incluso si el material metálico no se limpia antes llevando a cabo un tratamiento desengrasante. Pueden usarse tensioactivos convencionales, que incluyen tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos anfóteros, y también puede usarse una combinación de una pluralidad de tensioactivos. La concentración del tensioactivo dentro del líquido de tratamiento (1) está preferiblemente dentro de un intervalo de 100 a 10.000 ppm, e incluso más preferiblemente de 500 a 5.000 ppm.

Con el fin de aumentar más la resistencia a la corrosión de la película de conversión química, el líquido de tratamiento (1) también comprende preferiblemente un agente resistente a la corrosión. Se prefiere el uso de un agente resistente a la corrosión basado en nitrógeno, azufre y/o fenol. Estos agentes resistentes a la corrosión forman una película resistente a la corrosión sobre la superficie metálica y, por lo tanto, son capaces de inhibir la corrosión. Como el agente resistente a la corrosión basado en nitrógeno, azufre y/o fenol puede usarse uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en hidroquinona, etileno urea, quinolinol, tiourea, benzotriazol y sus sales. La cantidad del agente resistente a la corrosión, si se usa, está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,1 a 10.000 ppm, e incluso más preferiblemente de 1 a 1.000 ppm. Si la cantidad es menor que 0,1 ppm, podría ser difícil conseguir el efecto deseado, mientras que si la cantidad excede de 10.000 ppm, entonces en algunos casos puede inhibirse la deposición de zirconio y/o de titanio.

El líquido de tratamiento (2) comprende iones de zirconio y/o de titanio y puede llevarse a cabo un tratamiento de conversión química en una superficie de material metálico. Ejemplos de compuestos para suministrar los iones de zirconio incluyen ácido fluorozircónico, sales de ácido fluorozircónico tales como fluorozirconato de potasio y fluorozirconato de amonio, fluoruro de zirconio, óxido de zirconio, coloide de óxido de zirconio, nitrato de zirconio y carbonato de zirconio. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinaciones que contienen una pluralidad de compuestos diferentes.

Ejemplos de compuestos para suministrar los iones de titanio incluyen fluorotitanatos tales como fluorotitanatos de metales alcalinos y  $(NH_4)_2TiF_6$ , fluorotitanatos solubles que incluyen ácidos fluorotitánicos tales como  $H_2TiF_6$ , así como fluoruro de titanio y óxido de titanio. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinaciones que contienen una pluralidad de compuestos diferentes.

La concentración de los iones de zirconio y/o de titanio dentro del líquido de tratamiento (2) está típicamente dentro de un intervalo de 10 a 10.000 ppm, preferiblemente de 50 a 2.000 ppm, e incluso más preferiblemente de 100 a 500 ppm. Si la concentración de estos iones es menor que 10 ppm, en algunos casos puede no ser obtenible una resistencia a la corrosión satisfactoria, mientras que si la concentración supera 10.000 ppm, será improbable una mejora correspondiente del efecto.

El líquido de tratamiento (2) puede comprender un organosilano. Es decir, una realización para producir un material

metálico superficialmente tratado según la presente invención comprende: tratar superficialmente un material metálico usando un líquido de tratamiento (1), el cual comprende de 10 a 10.000 ppm de iones de estaño y tiene un pH de 1,0 ó mayor; y someter el material metálico que ha experimentado el tratamiento superficial con el líquido de tratamiento (1) a un tratamiento adicional de conversión química usando un líquido de tratamiento (2), el cual comprende iones de zirconio y/o iones de titanio, y un organosilano. El organosilano dentro del líquido de tratamiento (2) es un compuesto de organosilicio y, aunque no hay ninguna restricción particular, ejemplos de compuestos preferidos incluyen viniltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, p-estiriltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-trietoxisilil-N-(1,3-dimetilbutilideno)-propilamina, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, hidrocloreuro de N-(vinilbencil)-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo), y 3-isocianatopropiltriethoxisilano. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinaciones que contienen una pluralidad de compuestos diferentes.

También pueden usarse agentes de condensación tipo silano comercialmente disponibles tales como KBM-403, KBM-602, KBM-603, KBE-603, KBM-903, KBE-903, KBE-9103, KBM-573 y KBP-90 (todos nombres de producto, fabricados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) y XS1003 (un nombre de producto, fabricado por Chisso Corporation).

En el líquido de tratamiento (2), al menos una porción del organosilano existe preferiblemente como un organosilano condensado generado por hidrólisis del organosilano. Además, en tal caso, se prefiere un mayor grado de condensación ya que asegura que durante la deposición del zirconio y/o del titanio como un óxido, el organosilano se incorpore más fácilmente dentro del óxido. Es particularmente preferido un poliorganosiloxano producido mediante la policondensación de tres o más organosilanos. La velocidad de policondensación del organosiloxano puede medirse usando <sup>29</sup>Si-RMN. Preferiblemente, el organosilano se somete en primer lugar a una policondensación parcial para formar un organosiloxano, y a continuación se usa en la preparación del líquido de tratamiento (2).

Con el fin de aumentar la adhesión entre la película de revestimiento por electrodeposición catiónica y el revestimiento de conversión química formado después del tratamiento de conversión química, el líquido de tratamiento (2) incluye preferiblemente un compuesto tipo poliamina. Ejemplos de este compuesto tipo poliamina incluyen productos de hidrólisis-condensación (organosilanos que contienen grupos amino) de silanos que contienen grupos amino (aminosilanos) entre los organosilanos anteriores, polivinilaminas y polialilaminas. En términos de ser capaces de controlar libremente la cantidad de amina, se prefiere un producto de hidrólisis-condensación (es decir, un organosiloxano) de un silano que contiene grupos amino que tiene un grupo hidrolizable.

La hidrólisis-condensación del silano que contiene grupos amino puede llevarse a cabo usando un método bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, la hidrólisis-condensación puede llevarse a cabo añadiendo agua a al menos una variedad de silano que contiene grupos amino, en cantidad suficiente para hidrolizar el grupo hidrolizable, tal como un grupo alcoxisililo, y agitando a continuación con calor, si se requiere. Ajustando la cantidad de agua usada puede controlarse el grado de condensación.

Se prefiere un mayor grado de condensación para el organosiloxano que contiene grupos amino obtenido, ya que asegura que, durante la deposición del zirconio y/o titanio como un óxido, el organosiloxano se incorpore más fácilmente dentro del óxido, y también mejora la adhesión con la película de revestimiento por electrodeposición catiónica. Por consiguiente, cuando el silano que contiene grupos amino se hace reaccionar vía una reacción de hidrólisis-condensación, la reacción se lleva preferiblemente a cabo en condiciones que faciliten la hidrólisis y la condensación del silano que contiene grupos amino, por ejemplo, usando como disolvente un disolvente acuoso que comprenda un catalizador tal como un alcohol o ácido acético. Además, llevando a cabo la reacción en condiciones que incluyan una concentración comparativamente alta del silano que contiene grupos amino se obtiene un producto de hidrólisis-condensación que tiene un alto grado de condensación. Específicamente, se prefiere realizar la hidrólisis-condensación con la concentración del silano que contiene grupos amino dentro de un intervalo de 5 a 50% en masa. El grado de condensación puede determinarse usando <sup>29</sup>Si-RMN.

Pueden usarse productos comercialmente disponibles como las anteriores polivinilaminas y polialilaminas, los cuales pueden ser homopolímeros o copolímeros. Un ejemplo de una polivinilamina es PVAM-0595B (nombre de producto, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), mientras que ejemplos de polialilaminas incluyen PAA-01, PAA-10C, PAA-H-10C y PAA-D-41HCl (todos nombres de productos, fabricados por Nitto Boseki Co., Ltd).

Desde el punto de vista de asegurar en la película de conversión química resultante una adhesión y formación de la película favorables, el peso molecular del compuesto tipo poliamina, tal como el organosiloxano producido por una policondensación del silano que contiene grupos amino anteriormente mencionado, está preferiblemente dentro de un intervalo de 150 a 500.000, e incluso más preferiblemente de 5.000 a 70.000. Por otra parte, en el compuesto tipo poliamina, si la cantidad de grupos amino es demasiado grande, entonces el enlace y propiedades semejantes entre los grupos amino puede provocar el deterioro de la adhesión con la película de revestimiento por electrodeposición catiónica, o tener un efecto adverso sobre las propiedades de la película, mientras que si la cantidad de grupos

amino es demasiado pequeña, entonces es difícil de lograr el efecto de los grupos amino en la mejora de la adhesión de la película de revestimiento. Consecuentemente, cada gramo de la fracción sólida de poliamina incluye preferiblemente al menos 0,1 mmoles, pero no más que 17 mmoles, de grupos amino primarios y/o secundarios, y cada gramo de la fracción sólida incluye incluso más preferiblemente al menos 3 mmoles, pero no más que 15 mmoles, de grupos amino primarios y/o secundarios.

El número de moles de grupos amino primarios y/o secundarios por gramo de la fracción sólida del compuesto tipo poliamina puede calcularse a partir de la fórmula (1) mostrada a continuación.

$$\text{Cantidad de grupos amino} = (mX - nY)/(m+n) \qquad \text{Fórmula matemática (1)}$$

En la fórmula matemática (1), si la relación en masa de la fracción sólida entre el compuesto tipo poliamina y un compuesto que tenga un grupo funcional (A) y/o un grupo funcional (B) está representada por m:n, entonces el número de mmoles del grupo funcional (A) y/o el grupo funcional (B) por gramo del compuesto que tiene el grupo funcional (A) y/o el grupo funcional (B) se denomina Y, y el número de mmoles de grupos amino primarios y/o secundarios contenidos dentro de 1 g del compuesto tipo poliamina en esos casos en los que el compuesto que tiene el grupo funcional (A) y/o el grupo funcional (B) no está incluido dentro del líquido de tratamiento (2) se denomina X.

La cantidad del organosilano dentro del líquido de tratamiento (2) puede seleccionarse dentro de un intervalo de 1 a 200% relativa a la masa de metal calculada de zirconio y/o de titanio incorporada dentro del líquido de tratamiento (2), en vista del efecto objetivo y una formación satisfactoria de la película.

El líquido de tratamiento (2) también comprende preferiblemente iones de estaño. Esto permite mejoras adicionales en la adhesión, la resistencia a la corrosión y las propiedades de protección contra la corrosión de la película de revestimiento. Ejemplos de compuestos para suministrar los iones estaño incluyen los mismos compuestos que los usados en el líquido de tratamiento (1) descrito anteriormente. La concentración de iones de estaño dentro del líquido de tratamiento (2) está preferiblemente dentro de un intervalo de 1 a 1.000 ppm, e incluso más preferiblemente de 5 a 200 ppm.

La relación de la concentración de iones de estaño dentro del líquido de tratamiento (2) relativa a la concentración combinada de los iones de zirconio y de titanio anteriormente mencionados está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,005 a 1, e incluso más preferiblemente de 0,02 a 0,2. Por otra parte, con el fin de conseguir los efectos de la presente invención adecuadamente, la cantidad combinada de iones de zirconio, iones de titanio e iones de estaño dentro del líquido de tratamiento (2) es preferiblemente al menos 15 ppm.

En aquellos casos en los que el líquido de tratamiento (2) incluye una gran cantidad de un metal diferente que el zirconio y/o titanio, la inclusión de un compuesto tipo quelato permite que se forme una película de óxido de zirconio y/u óxido de titanio de una manera estable. Se piensa que la razón de esta observación es que el compuesto tipo quelato atrapa aquellos iones metálicos que precipitan más rápidamente que el zirconio y/o titanio.

Ejemplos de compuestos tipo quelato preferidos incluyen aminoácidos, ácidos aminocarboxílicos, compuestos fenólicos, ácidos carboxílicos aromáticos, ácidos sulfónicos y ácido ascórbico, y estos compuestos pueden usarse solos o en combinaciones que contienen dos o más compuestos diferentes. Los ácidos carboxílicos que tienen un grupo hidroxilo, tales como el ácido cítrico y el ácido glucónico, los cuales son bien conocidos como agentes quelantes, no funcionan satisfactoriamente en la presente invención.

Los aminoácidos que pueden usarse incluyen no sólo los diversos aminoácidos naturales y sintéticos, sino también una amplia gama de aminoácidos que tienen al menos un grupo amino y al menos un grupo ácido (tal como un grupo carboxilo o un grupo sulfónico) dentro de cada molécula. De éstos, puede usarse favorablemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en alanina, glicina, ácido glutámico, ácido aspártico, histidina, fenilalanina, asparagina, arginina, glutamina, cisteína, leucina, lisina, prolina, serina, triptófano, valina, tirosina, y las sales de los mismos. Además, en aquellos casos en los que existen isómeros ópticos de un aminoácido, pueden usarse favorablemente el isómero L, el D o una mezcla racémica.

Los ácidos aminocarboxílicos que pueden usarse, además de los aminoácidos descritos anteriormente, incluyen una amplia gama de compuestos que tienen grupos funcionales tanto del tipo amino como del tipo carboxilo dentro de cada molécula. De éstos, puede usarse favorablemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido dietilenotriaminapentaacético (DTPA), ácido hidroxietililenodiaminotriacético (HEDTA), ácido trietilenotetraaminohexaacético (TTHA), ácido 1,3-propanodiaminotetraacético (PDTA), ácido 1,3-diamino-6-hidroxiopropanotetraacético (DPTA-OH), ácido hidroxietiliminodiacético (HIDA), dihidroxietilglicina (DHEG), ácido glicoléterdiaminotetraacético (GEDTA), ácido dicarboximetilglutámico (CMGA), (S,S)-etilenodiaminodisuccínico (EDDS), ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), ácido nitriloacético (NTA) y sus sales.

Ejemplos de los compuestos fenólicos incluyen compuestos que tienen dos o más grupos hidroxilo fenólicos, y compuestos basados en fenol que tienen un esqueleto básico basado en tal compuesto que tienen dos o más grupos hidroxilo fenólicos. Ejemplos de los anteriores incluyen catecol, ácido gálico, pirogalol y ácido tánico.

Ejemplos del último incluyen compuestos basados en polifenoles que incluyen flavonoides, taninos y catequinas, tales como flavona, isoflavona, flavonol, flavanona, flavanol, antocianidina, aurona, calcona, galato de epigalocatequina, galocatequina, teaflavina, daidzina, genistina, rutina y miricitrina; polivinilfenoles y resoles solubles en agua, resinas novolak y lignina. De éstos, son particularmente deseables los taninos, ácido gálico, catequinas y pirogalol.

Ejemplos de ácidos sulfónicos que pueden usarse favorablemente incluyen al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido isetiónico, taurina, ácido naftalenodisulfónico, ácido aminonaftalenodisulfónico, ácido sulfosalicílico, condensados de ácido naftalenosulfónico y formaldehído, ácidos alquilnaftalenosulfónicos, y sus sales.

Si se usa un ácido sulfónico, entonces tras el tratamiento de conversión química mejoran la capacidad de ser revestido y la resistencia a la corrosión del artículo tratado. Aunque los mecanismos de estas mejoras no están completamente claros, las siguientes dos razones parecen plausibles. En primer lugar, debido a que la superficie del artículo que experimenta el tratamiento, tal como una chapa de acero, incluye depósitos de sílice segregados y similares, lo que quiere decir que la composición de la superficie no es uniforme, algunas porciones de la superficie pueden ser más difíciles de decapar durante el tratamiento de conversión química, pero se piensa que añadiendo un ácido sulfónico, pueden decaparse particularmente estas porciones que son difíciles de decapar, y como resultado, puede formarse más fácilmente una película uniforme de óxido metálico sobre la superficie del artículo que experimenta el tratamiento. En otras palabras, se piensa que el ácido sulfónico funciona como un acelerante del decapado. En segundo lugar, hay una posibilidad de que el gas hidrógeno generado por la reacción de conversión química durante el tratamiento de conversión química pueda impedir la reacción interfacial, pero se piensa que el ácido sulfónico elimina el gas hidrógeno vía una acción de despolarización, promoviendo de este modo la reacción.

De los ácidos sulfónicos, se prefiere la taurina en términos de incluir tanto un grupo amino como un grupo ácido sulfónico. La cantidad del ácido sulfónico está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,1 a 10.000 ppm, e incluso es más preferiblemente de 1 a 1.000 ppm. Si esta cantidad es menor que 0,1 ppm, entonces podría ser difícil conseguir los efectos deseados, mientras que si la cantidad excede de 10.000 ppm, entonces en algunos casos podría inhibirse la deposición del zirconio y/o del titanio.

Si como agente quelante se usa ácido ascórbico, entonces sobre la superficie del artículo que experimenta el tratamiento se forma más fácilmente una película uniforme de óxido metálico, tal como óxido de zirconio y/u óxido de titanio u óxido de estaño, mediante el tratamiento de conversión química, y también mejoran adicionalmente la capacidad de ser revestido y la resistencia a la corrosión. Aunque el mecanismo de estas mejoras no está completamente claro, se piensa que la acción de decapado en el tratamiento de conversión química ocurre uniformemente a lo largo del artículo que experimenta el tratamiento, tal como una chapa de acero y, como resultado, el óxido de zirconio y/u óxido de titanio y el óxido de estaño son depositados sobre las porciones decapadas, permitiendo la formación de una película uniforme de óxido metálico. Además, debido a que, por alguna razón, el estaño tiende a depositarse fácilmente como estaño metálico en la interfase metálica, se piensa que el óxido de zirconio y/o el óxido de titanio se depositan entonces en las regiones que contienen el estaño metálico depositado, lo cual provoca un aumento global de la cobertura superficial del artículo que experimenta el tratamiento.

La cantidad de ácido ascórbico dentro del líquido de tratamiento (2) está preferiblemente dentro de un intervalo de 5 a 5.000 ppm, e incluso más preferiblemente de 20 a 200 ppm. Si la cantidad es menor que 5 ppm, entonces podría ser difícil lograr el efecto deseado, mientras que si la cantidad supera 5.000 ppm, la deposición del zirconio y/o del titanio podría inhibirse en algunos casos.

En los casos en los que el líquido de tratamiento (2) incluye el tipo anterior de agente quelante, la cantidad de ese agente quelante es preferiblemente equivalente a una concentración que es 0,5 a 10 veces la concentración combinada de los cationes diferentes de zirconio y titanio. Si este valor es menor que 0,5 veces, entonces el efecto objetivo podría no ser obtenible, mientras que si el valor excede de 10 veces podría tener un efecto adverso sobre la capacidad de formación de la película.

En una realización preferida, el líquido de tratamiento (2) puede además comprender iones de aluminio y/o iones de indio. Estos cationes tienen una función similar a los iones de estaño anteriormente descrita. La cantidad de iones de aluminio y/o iones de indio es preferiblemente equivalente a una concentración que es de 2 a 1000% relativa a la concentración de iones de zirconio y/o de titanio.

Ejemplos de compuestos que pueden usarse favorablemente para suministrar los iones de aluminio incluyen nitrato de aluminio y fluoruro de aluminio. Ejemplos de compuestos que pueden usarse favorablemente para suministrar los iones de aluminio incluyen nitrato de indio y cloruro de indio. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinaciones que contienen una pluralidad de compuestos diferentes.

En una realización preferida, al menos uno del líquido de tratamiento (1) y del líquido de tratamiento (2) pueden incluir iones de cobre. Mediante la inclusión de iones de cobre dentro de al menos uno de los líquidos de tratamiento puede mejorarse incluso más la resistencia a la corrosión de la película de conversión química. Aunque la razón de esta mejora no está completamente clara, se piensa que durante la formación de la película se produce alguna

forma de interacción entre el cobre y el zirconio y/o el titanio.

La cantidad de iones de cobre, en el caso de inclusión dentro del líquido de tratamiento (1) o en el caso de inclusión dentro de un líquido de tratamiento (2) que contenga iones de estaño, es preferiblemente equivalente a una concentración que es de 10 a 100% relativa a la concentración de iones de estaño. Si esta concentración es menor que 10%, entonces los efectos objetivo podrían no ser obtenibles, mientras que si la concentración supera la concentración de iones de estaño, entonces, de una manera similar a la descrita para los iones de estaño, podría llegar a ser difícil la deposición del zirconio y/o del titanio. Por razones similares a las descritas anteriormente, la concentración de iones de cobre incluida dentro de un líquido de tratamiento (2) que no contenga ningún ion de estaño está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,1 a 1.000 ppm, y es incluso más preferiblemente de 1 a 200 ppm. Ejemplos de compuestos que pueden usarse favorablemente para suministrar los iones de cobre incluyen acetato de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre y cloruro de cobre, y también pueden usarse combinaciones de una pluralidad de estos compuestos.

Al menos uno del líquido de tratamiento (1) y del líquido de tratamiento (2) también pueden incluir cualquiera de una variedad de otros cationes además de los componentes descritos anteriormente. Ejemplos de estos otros cationes incluyen magnesio, zinc, calcio, galio, hierro, manganeso, níquel, cobalto y plata. Además de estos cationes, también pueden existir otros cationes o aniones dentro de los líquidos de tratamiento, como iones derivados de bases o ácidos añadidos con el fin de regular el pH o como contraiones de los componentes descritos anteriormente.

Al menos uno del líquido de tratamiento (1) y del líquido de tratamiento (2) también pueden incluir un antioxidante. Ejemplos de este oxidante incluyen ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido persulfúrico, ácido fosfórico, compuestos que contienen grupos ácido carboxílico, compuestos que contienen grupos ácido sulfónico, ácido clorhídrico, ácido brómico, ácido clórico, peróxido de hidrógeno,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HVO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , y sales de estos oxiácidos. Estos oxidantes pueden usarse solos o en combinaciones que contengan una pluralidad de oxidantes diferentes. De estos oxidantes, se prefiere el uso de al menos un oxidante seleccionado del grupo que consiste en ácido nítrico, ácido nitroso, peróxido de hidrógeno, ácido brómico, y sales de los mismos. El oxidante asegura la formación uniforme de una película de óxido metálico sobre la superficie del artículo que experimenta el tratamiento, y mejora la capacidad de ser revestido y la resistencia a la corrosión del artículo.

Aunque el mecanismo de estos efectos no está completamente claro, se piensa que usando una cantidad predeterminada de un oxidante, el efecto decapante durante el tratamiento de conversión química se produce más uniformemente a lo largo del artículo que experimenta el tratamiento, tal como una chapa de acero, y que el óxido de zirconio y/u óxido de titanio y el óxido de estaño son entonces depositados sobre las porciones decapadas, permitiendo la formación de una película global más uniforme de óxido metálico. Además, se piensa que la cantidad predeterminada del oxidante facilita la deposición del estaño como estaño metálico en la interfase metálica, y que el óxido de zirconio y/o el óxido de titanio se depositan entonces en las regiones que contienen el estaño metálico depositado, lo cual provoca un aumento global de la cobertura superficial del artículo que experimenta el tratamiento.

Con el fin de conseguir los tipos de efectos descritos anteriormente, las cantidades de los diversos oxidantes dentro del líquido de tratamiento (1) o del líquido de tratamiento (2) son como sigue. A saber, la cantidad de ácido nítrico está preferiblemente dentro de un intervalo de 100 a 100.000 ppm, incluso más preferiblemente de 1.000 a 20.000 ppm, y mucho más preferiblemente de 2.000 a 10.000 ppm. La cantidad de ácido nitroso o ácido brómico está preferiblemente dentro de un intervalo de 5 a 5.000 ppm, e incluso más preferiblemente de 20 a 200 ppm, en cada caso. La cantidad de peróxido de hidrógeno está preferiblemente dentro de un intervalo de 1 a 1.000 ppm, e incluso más preferiblemente de 5 a 100 ppm. Si estas cantidades son menores que los límites inferiores de los intervalos anteriores, entonces podría ser difícil lograr los efectos anteriores, mientras que si las cantidades superan los límites superiores, podría inhibirse la deposición de zirconio y/o de titanio.

Al menos uno del líquido de tratamiento (1) y del líquido de tratamiento (2) comprende preferiblemente iones fluoruro. Los iones fluoruro realizan un papel como decapantes de materiales metálicos, y también tienen un papel como agente complejante de zirconio y/o titanio. La concentración de iones fluoruro varía dependiendo del pH y la cantidad de iones fluoruro libres (estado libre) está especificada para un pH específico. Por ejemplo, en términos de factores tales como asegurar un decapado satisfactorio, una estabilidad favorable del líquido de tratamiento y una cantidad satisfactoria de deposición de la película, la cantidad de iones fluoruro libres (el contenido de flúor elemental libre) cuando el pH del líquido de tratamiento es 3,0 está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,1 a 50 ppm, y está incluso más preferiblemente de 0,5 a 10 ppm. Este contenido de flúor elemental libre puede determinarse llevando a cabo una medida usando un equipo de medida que tenga un electrodo de iones fluoruro.

Ejemplos de compuestos que pueden usarse favorablemente para suministrar los iones fluoruro incluyen fluoruros tales como ácido fluorhídrico, fluoruro de amonio, ácido fluorobórico, fluoruro de hidrógeno y amonio, fluoruro de sodio y fluoruro de hidrógeno y sodio. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinaciones que contienen una pluralidad de compuestos diferentes. También pueden usarse fluoruros complejos como una fuente de suministro, y ejemplos incluyen hexafluorosilicatos, específicamente ácido silicofluórico (ácido hidrofluosilico), silicofluoruro de zinc (hexafluorosilicato de zinc), silicofluoruro de manganeso, silicofluoruro de magnesio, silicofluoruro de níquel, silicofluoruro de hierro y silicofluoruro de calcio. Además, también pueden usarse fluoruros complejos como compuestos para suministrar iones de zirconio.



- 5 Los líquidos de tratamiento (1) y (2) pueden prepararse cada uno mezclando con agua cada uno de los componentes descritos anteriormente y/o compuestos que incluyen los componentes anteriores. Desde el punto de vista de las propiedades de deposición del estaño tras un decapado excesivo, el pH del líquido de tratamiento (1) se ajusta a 1,0 ó mayor. Por otra parte, desde el punto de vista de las propiedades de deposición del estaño tras un decapado inadecuado, el pH del líquido de tratamiento (1) es preferiblemente no mayor que 5,5.
- 10 El pH del líquido de tratamiento (2) está preferiblemente dentro de un intervalo de 1,5 a 6,5, más preferiblemente de 2,0 a 5,5, e incluso más preferiblemente de 2,5 a 5,0. El pH es preferiblemente 1,5 ó mayor en términos de la estabilidad del líquido de tratamiento. Si el pH supera 6,5, entonces el decapado del sustrato metálico podría no transcurrir suficientemente y, como resultado, la cantidad de película depositada podría ser baja, y podría no ser obtenible una resistencia a la corrosión satisfactoria. En contraste, si el pH del líquido de tratamiento (2) es menor que 1,5, entonces el grado de decapado podría llegar a ser excesivo haciendo imposible la formación satisfactoria de la película, y la cantidad de deposición y el espesor de la película podrían perder uniformidad, teniendo un efecto adverso sobre factores tales como el aspecto externo del revestimiento.
- 15 El pH de cada uno de los líquidos de tratamiento puede ajustarse apropiadamente usando un compuesto ácido tal como ácido nítrico o ácido sulfúrico, o un compuesto básico tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o amoniaco.
- 20 No hay ninguna restricción particular acerca del material metálico sometido al tratamiento superficial usando los anteriores líquidos de tratamiento (1) y (2), y ejemplos incluyen sustratos metálicos basados en hierro, sustratos metálicos basados en aluminio, sustratos metálicos basados en zinc y sustratos metálicos basados en magnesio. En la presente memoria, la expresión "sustratos metálicos basados en hierro" describe sustratos (materiales metálicos) formados de hierro y/o de una de sus aleaciones, la expresión "sustratos metálicos basados en aluminio" describe sustratos (materiales metálicos) formados de aluminio y/o de una de sus aleaciones, la expresión "sustratos metálicos basados en zinc" describe sustratos (materiales metálicos) formados de zinc y/o de una de sus aleaciones, y la expresión "sustratos metálicos basados en magnesio" describe sustratos (materiales metálicos) formados de magnesio y/o de una de sus aleaciones.
- 25 Ejemplos de sustratos metálicos basados en hierro incluyen chapas de acero laminado en frío, chapas de acero laminado en caliente, chapas de acero dulce, y chapas de acero de alta resistencia a la tracción. Ejemplos de sustratos metálicos basados en aluminio incluyen aleación de aluminio de la serie 5000, aleación de aluminio de la serie 6000, y chapas de acero recubiertas de aluminio que han experimentado galvanotecnia basada en aluminio, recubrimiento por inmersión en caliente o por deposición o similares. Ejemplos de sustratos metálicos basados en zinc incluyen chapas de acero revestidas de aleaciones basadas en zinc, que incluyen chapas de acero electro-revestidas basadas en zinc, revestidas por inmersión en caliente o por deposición tales como chapas de acero galvanizado, chapas de acero revestidas con zinc-níquel, chapas de acero revestidas con zinc-titanio, chapas de acero revestidas con zinc-magnesio y chapas de acero revestidas con zinc-manganeso. Ejemplos de sustratos metálicos basados en magnesio incluyen la aleación AM100A basada en Mg-Al, la aleación A291D basada en Mg-Al-Zn y la aleación ZK51A basada en Mg-Zn.
- 30 La chapa de acero anteriormente mencionada de alta resistencia a la tracción existe en una multitud de grados que dependen de la resistencia y del método de producción, y ejemplos específicos incluyen JSC400J, JSC440P, JSC440W, JSC590R, JSC590T, JSC590Y, JSC780T, JSC780Y, JSC980Y y JSC1180Y.
- 35 Por otra parte, como material metálico también pueden usarse materiales metálicos formados a partir de una combinación de una pluralidad de metales tales como hierro, aluminio y zinc (que incluyen porciones de unión y de contacto entre diferentes metales). En particular, las carrocerías y componentes de automóviles se construyen usando una variedad de diferentes materiales metálicos que, por ejemplo, incluyen hierro, zinc y aluminio, y usando los anteriores líquidos de tratamiento (1) y (2) puede formarse una película de conversión química formada sobre estas carrocerías y componentes con alto poder de penetración, permitiendo que se imparta una favorable resistencia a la corrosión.
- 40 No hay ninguna restricción particular sobre la forma del material metálico que experimenta el tratamiento, y realizando un tratamiento de conversión química con el líquido de tratamiento (2) tras el tratamiento superficial con el líquido de tratamiento (1) puede formarse una película de conversión química con favorable poder de penetración incluso para un material metálico de forma compleja que tenga una pluralidad de curvas y huecos.
- 45 No hay ninguna restricción particular sobre el método usado para llevar a cabo el tratamiento superficial del material metálico usando los líquidos de tratamiento (1) y (2), siempre que el método permita que los líquidos de tratamiento entren en contacto con el material metálico. Ejemplos específicos incluyen métodos de inmersión, métodos de pulverización, métodos de revestimiento por laminado y métodos de tratamiento de vertido.
- 55 Alternativamente, el tratamiento superficial con el líquido de tratamiento (1) y el tratamiento de conversión química con el líquido de tratamiento (2) pueden llevarse a cabo mediante un tratamiento electrolítico usando el material metálico como el cátodo. En tal caso, se produce una reacción de reducción con hidrógeno en la interfase del material metálico que funciona como cátodo, provocando un aumento de pH. Cuando el pH aumenta, la estabilidad

de los compuestos que contienen zirconio y/o titanio elemental en la interfase del cátodo disminuye, y los elementos se depositan como óxidos (o como hidróxidos que contienen agua), formando una película de conversión química.

- Más específicamente, cuando se realiza un tratamiento de conversión química del material metálico usando el líquido de tratamiento (2) se produce una reacción de disolución del metal que constituye el material metálico.
- 5 Cuando esta reacción de disolución del metal se produce, en el caso de un líquido de tratamiento que comprenda fluoruros de zirconio y/o de titanio, se genera un óxido de zirconio y/o de titanio, debido a los iones metálicos eluidos en la composición de tratamiento de conversión química que atrae el flúor de los iones  $ZrF_6^{2-}$  y/o  $TiF_6^{2-}$ , o debido a un aumento del pH de la interfase. Este óxido de zirconio y/o de titanio se deposita sobre la superficie del material metálico.
- 10 La temperatura de los líquidos de tratamiento (1) y (2) durante el tratamiento superficial está preferiblemente dentro de un intervalo de 20 a 70°C, e incluso es más preferiblemente de 30 a 50°C. Si la temperatura es menor que 20°C, entonces podría no ocurrir una formación satisfactoria de la película, mientras que incluso si la temperatura supera 70°C podría no lograrse ningún efecto adicional particular.
- 15 El tiempo de tratamiento superficial está preferiblemente dentro de un intervalo de 2 a 1.100 segundos, y es incluso más preferiblemente de 30 a 120 segundos. Con un tiempo de tratamiento de menos que 2 segundos, podría ser difícil conseguir una cantidad satisfactoria de película depositada, mientras que incluso si el tiempo de tratamiento supera 1.100 segundos, podría ser improbable conseguir cualquier efecto adicional.
- El material metálico que ha sido tratado con el líquido de tratamiento (1) puede secarse antes del tratamiento con el líquido de tratamiento (2).
- 20 El material metálico se limpia preferiblemente llevando a cabo un tratamiento desengrasante antes del tratamiento superficial. Por otra parte, un tratamiento de lavado con agua se lleva preferiblemente a cabo tras el tratamiento desengrasante. El tratamiento desengrasante y el tratamiento de lavado con agua se llevan a cabo para eliminar componentes oleosos y contaminantes adheridos a la superficie del material metálico. El tratamiento desengrasante se realiza usando un agente desengrasante tal como un líquido de lavado desengrasante exento de fósforo y de nitrógeno, típicamente sumergiendo el material metálico durante un período de varios minutos a una temperatura de 30 a 55°C. Si se desea, puede llevarse a cabo un tratamiento desengrasante preliminar antes del tratamiento desengrasante. Con el fin de separar por lavado el agente desengrasante, el tratamiento de lavado con agua llevado a cabo tras el tratamiento desengrasante se lleva típicamente a cabo pulverizando el material metálico, al menos una vez, con una gran cantidad de agua de lavado.
- 25 Como se describió anteriormente, en los casos en los que el líquido de tratamiento (1) comprende un tensioactivo arbitrario, puede formarse una película favorable incluso si el material metálico no se limpia antes llevando a cabo un tratamiento desengrasante. En otras palabras, en este caso, durante el tratamiento superficial (contacto) con el líquido de tratamiento (1), el desengrasado del material metálico se lleva a cabo al mismo tiempo que el tratamiento superficial.
- 30 Con el fin de reforzar la resistencia a la corrosión de un material metálico basado en hierro, tal como una chapa de acero laminada en frío, una chapa de acero laminada en caliente, un material de hierro colado o un material sinterizado, y también permitir la formación de una película uniforme de tratamiento superficial, y conseguir una adhesión favorable, la capa de película de tratamiento superficial formada sobre la superficie del material metálico basado en hierro comprende preferiblemente concentraciones calculadas de elementos metálicos de al menos 10 mg/m<sup>2</sup> de zirconio y/o titanio elemental, y al menos 0,5 mg/m<sup>2</sup> de silicio elemental. Es más preferida una capa de película de tratamiento superficial que al menos comprenda 20 mg/m<sup>2</sup> de zirconio y/o titanio elemental y al menos 1 mg/m<sup>2</sup> de silicio elemental, e incluso es más deseable una película de tratamiento superficial que comprenda 30 mg/m<sup>2</sup> o más de zirconio y/o de titanio elemental y 1,5 mg/m<sup>2</sup> o más de silicio elemental.
- 35 Con el fin de permitir la formación de una película de conversión química uniforme y conseguir una adhesión favorable sobre un material metálico basado en zinc, tal como una chapa de acero revestida de zinc o de una aleación de zinc, o una chapa de acero galvanizado aleada por inmersión en caliente, impartiendo de este modo al material metálico un nivel favorable de resistencia a la corrosión, la cantidad de deposición de la película de la capa de película de tratamiento superficial formada sobre la superficie del material metálico basado en zinc es preferiblemente tal que la película al menos comprenda 10 mg/m<sup>2</sup> de zirconio y/o de titanio elemental, y al menos 0,5 mg/m<sup>2</sup> de silicio elemental. Es más preferida una capa de película de tratamiento superficial que al menos comprenda 20 mg/m<sup>2</sup> de zirconio y/o titanio elemental y al menos 1 mg/m<sup>2</sup> de silicio elemental, e incluso es más deseable una película de tratamiento superficial que comprenda 30 mg/m<sup>2</sup> o más de zirconio y/o titanio elemental y 1,5 mg/m<sup>2</sup> o más de silicio elemental.
- 40 Con el fin de permitir la formación de una película de conversión química uniforme y conseguir una adhesión favorable sobre un material metálico basado en aluminio, tal como una chapa de aluminio colado o de una aleación de aluminio, impartiendo de este modo al material metálico un nivel favorable de resistencia a la corrosión, la cantidad de deposición de la película de la capa de película de tratamiento superficial formada sobre la superficie del material metálico basado en aluminio es preferiblemente tal que la película al menos comprende 5 mg/m<sup>2</sup> de zirconio
- 45
- 50
- 55

y/o de titanio elemental, y al menos 0,5 mg/m<sup>2</sup> de silicio elemental. Es incluso más preferida una capa de película de tratamiento superficial que al menos comprenda 10 mg/m<sup>2</sup> de zirconio y/o de titanio elemental y al menos 1 mg/m<sup>2</sup> de silicio elemental.

5 Por otra parte, con el fin de permitir la formación de una película de conversión química uniforme y conseguir una adhesión favorable sobre un material metálico basado en magnesio, tal como una chapa de magnesio colado o de una aleación de magnesio, impartiendo de este modo al material metálico un nivel favorable de resistencia a la corrosión, la cantidad de deposición de la película de la capa de película de tratamiento superficial formada sobre la superficie del material metálico basado en magnesio es preferiblemente tal que la película al menos comprende 5 mg/m<sup>2</sup> de zirconio y/o titanio elemental, y al menos 0,5 mg/m<sup>2</sup> de silicio elemental. Es incluso más preferida una  
10 capa de película de tratamiento superficial que al menos comprenda 10 mg/m<sup>2</sup> de zirconio y/o titanio elemental y al menos 1 mg/m<sup>2</sup> de silicio elemental.

15 Para cualquiera de los materiales metálicos, aunque no hay ningún límite superior particular para la cantidad de deposición de la película para la capa de película de tratamiento superficial, si la cantidad de deposición de la película es demasiado grande, entonces puede ser que muy probablemente se produzcan grietas dentro de la capa de película de tratamiento superficial, y puede llegar a ser más difícil obtener una película favorable. Por estas razones, la cantidad de deposición de la película para la película de tratamiento superficial incluye preferiblemente una concentración calculada de elementos metálicos de zirconio y/o de titanio que no sea mayor que 1 g/m<sup>2</sup>, e incluso más preferiblemente 800 mg/m<sup>2</sup> o menos.

20 Además, para cualquiera de los materiales metálicos, la relación en masa de zirconio y/o de titanio elemental relativa al silicio elemental dentro de la película de tratamiento superficial está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,5 a 50, en términos de asegurar la resistencia a la corrosión deseada y la adhesión y formar una película uniforme sin ninguna grieta.

25 Por otra parte, la relación elemental entre el zirconio y/o titanio y el estaño dentro de la película de conversión química obtenida está preferiblemente dentro de un intervalo de 1/10 a 10/1. Además, en los casos en los que la película de conversión química se forma usando un líquido de tratamiento que comprende iones de cobre, la cantidad de cobre dentro de la película es preferiblemente al menos 0,5 mg/m<sup>2</sup> con el fin de lograr los efectos objetivo.

30 Tras el revestimiento superficial, el material metálico puede ponerse en contacto con una disolución acuosa ácida que al menos comprenda un metal seleccionado del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y zirconio. Incluyendo esta etapa de contacto con un ácido puede acrecentarse más la resistencia a la corrosión de la película de conversión química. No hay ninguna restricción particular acerca de la fuente de suministro del uno o más elementos metálicos seleccionados del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y zirconio, pero pueden usarse favorablemente compuestos fácilmente disponibles tales como óxidos, hidróxidos, cloruros, nitratos, oxinitratos, sulfatos, oxisulfatos, carbonatos, oxicarbonatos, fosfatos, oxifosfatos, oxalatos, oxioxalatos y  
35 compuestos organometálicos que contengan los elementos metálicos anteriores.

40 El pH de la disolución acuosa ácida que contiene los elementos metálicos anteriores está preferiblemente dentro de un intervalo de 2 a 6. El pH de la disolución acuosa ácida puede ajustarse usando un ácido tal como ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico o un ácido orgánico, o un álcali tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, una sal de metal alcalino, amoníaco, una sal de amonio o una amina.

45 Alternativamente, el material metálico tratado superficialmente puede ponerse en contacto con un líquido que contenga un polímero que comprenda al menos un compuesto polímero soluble en agua y un compuesto polímero dispersable en agua. Incluyendo esta etapa de contacto con un líquido que contenga un polímero puede acrecentarse más la resistencia a la corrosión de la película de conversión química. No hay ninguna restricción particular acerca del compuesto polímero soluble en agua y/o del compuesto polímero dispersable en agua, y ejemplos incluyen poli(alcoholes vinílicos), poli(ácidos (met)acrílicos), copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, poliuretanos, resinas fenólicas amino modificadas, resinas de poliésteres, taninos, ácido tánico y sus sales, y ácido fítico.

50 Un material revestido superficialmente que ha experimentado un tratamiento de conversión química de la manera descrita anteriormente puede subsiguientemente ser pintado para permitir la producción de un artículo metálico revestido. Preferiblemente, se forma una película de revestimiento mediante un revestimiento por electrodeposición. Otros ejemplos de la película de revestimiento incluyen películas de revestimiento formadas usando materiales de revestimiento convencionales tales como materiales de revestimiento basados en disolventes, materiales de revestimiento basados en agua y materiales de revestimiento en polvo.

55 Por consiguiente, un método para producir un artículo metálico revestido según la presente invención comprende formar una película de revestimiento mediante revestimiento por electrodeposición catiónica sobre el material metálico tratado superficialmente según el método de producir un material metálico tratado superficialmente anteriormente descrito. El revestimiento por electrodeposición catiónica se lleva a cabo posicionando el material

metálico que representa la diana a revestir como el cátodo y aplicando a continuación un voltaje. Tras la aplicación de un voltaje, el componente que forma la película de revestimiento (el componente catiónico) dentro del material de revestimiento por electrodeposición migra a la superficie del material metálico por electroforesis y se deposita como una película de revestimiento. Debido a que la película de revestimiento depositada tiene propiedades aislantes, la resistencia eléctrica de la película de revestimiento aumenta cuando progresa la deposición de la película de revestimiento, lo cual suprime la deposición adicional de la película de revestimiento en sitios en los que la deposición de la película de revestimiento ya ha ocurrido, y estimula el inicio de la deposición de la película de revestimiento dentro de regiones en las que la película de revestimiento aún no se ha depositado. De esta manera, la formación de la película de revestimiento se produce a lo largo de todo el material metálico.

Antes de llevar a cabo el revestimiento por electrodeposición catiónica, el material metálico con la película de conversión química formada sobre la misma se lava preferiblemente con agua, separando de este modo por lavado cualquier líquido de tratamiento (2) adherido a la superficie del material metálico. Este lavado con agua tras el tratamiento de conversión química puede repetirse una pluralidad de veces y, en tales casos, el lavado final con agua puede llevarse a cabo mediante un lavado por pulverización o por inmersión, o también puede llevarse a cabo usando una combinación de estos métodos.

Tras la finalización del tratamiento de lavado con agua llevado a cabo después del tratamiento de conversión química, el secado puede llevarse a cabo usando un método convencional, si se requiere, pero con el método de producción de la presente invención el revestimiento puede realizarse inmediatamente después del tratamiento de lavado con agua sin llevar a cabo un tratamiento de secado. Por consiguiente, el procedimiento de tratamiento superficial de un material metálico antes del revestimiento por electrodeposición, y en particular puede acortarse el procedimiento de tratamiento superficial antes del revestimiento por electrodeposición de un panel externo o de cualquier otra variedad de otros componentes para un vehículo, tal como una carrocería de automóvil o de motocicleta.

No hay ninguna restricción particular acerca del material para el revestimiento por electrodeposición catiónica y pueden usarse materiales típicos bien conocidos. Específicamente, pueden usarse materiales de revestimiento que comprendan una resina que actúe como el componente que forma la película de revestimiento, y un agente de curado que cure la resina electrodepositada, y cuando sea necesario que también comprenda pigmentos arbitrarios, disolventes y/o aditivos. No hay ninguna restricción particular acerca de la resina, siempre que tenga una carga positiva y que migre a y se deposite en la diana de revestimiento que actúa como el cátodo. De las posibles resinas, se prefiere el uso de una resina epoxi modificada.

Una resina epoxi modificada se refiere a una resina preparada añadiendo una amina o un sulfuro, o compuesto similar, a los grupos epoxi de una resina epoxi, y cationizando a continuación la resina realizando una neutralización con un ácido tal como ácido acético. Una resina epoxi se refiere a una resina que al menos tenga un grupo epoxi dentro de cada molécula. Ejemplos específicos de la resina epoxi modificada incluyen resina epoxi aminadas y resina epoxi modificadas con grupos sulfonio. Preferiblemente, como agente de curado para la resina epoxi modificada se usa un isocianato bloqueado. Por otra parte, preferiblemente se usa como pigmento un pigmento resistente a la corrosión y, por ejemplo, puede añadirse como una pasta con un pigmento dispersado que comprende el pigmento dispersado dentro de una resina arbitraria.

El revestimiento por electrodeposición puede llevarse, por ejemplo, a cabo aplicando un voltaje de 50 a 450 V durante un período de tiempo predeterminado. El tiempo de aplicación del voltaje varía dependiendo de las condiciones de electrodeposición pero, típicamente, está dentro de un intervalo de 2 a 4 minutos. Tras la finalización de la etapa de revestimiento por electrodeposición catiónica puede obtenerse una película de revestimiento curada cocinando el material metálico a una temperatura predeterminada, inmediatamente tras la etapa de revestimiento o después del subsiguiente lavado con agua. Las condiciones de cocción varían dependiendo del tipo de material de revestimiento por electrodeposición catiónica usado pero, típicamente, están dentro de un intervalo de 120 a 260°C, y preferiblemente de 140 a 220°C. El tiempo de cocción puede programarse típicamente dentro de un intervalo de 10 a 30 minutos.

### Ejemplos

Una descripción más detallada de la presente invención se presenta a continuación en una serie de ejemplos y ejemplos comparativos, aunque la presente invención no se limita de ninguna manera solamente a estos ejemplos. A menos que se especifique otra cosa, "partes" se refiere a "partes en masa", y "%" se refiere a "% en masa".

#### Materiales metálicos

Como materiales metálicos se usaron chapas de acero laminado en frío disponibles comercialmente (SFC, fabricadas por Nippon Testpanel Co., Ltd., 70 mm x 150 mm x 0,8 mm) y chapas de acero galvanizado (GA, fabricadas por Nippon Testpanel Co., Ltd., 70 mm x 150 mm x 0,8 mm). Las chapas de acero galvanizado se usaron para evaluar la diferencia de voltaje de revestimiento descrito anteriormente, mientras que las otras evaluaciones se llevaron a cabo usando chapas de acero laminado en frío. Como pretratamiento, se realizó un tratamiento desengrasante del material metálico durante 2 minutos a 40°C usando un agente alcalino de tratamiento

desengrasante SURFCLEANER EC92 (fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.). Tras el tratamiento desengrasante, el material metálico se lavó por inmersión dentro de un depósito de lavado de agua, y a continuación se lavó por pulverización con agua corriente durante aproximadamente 30 segundos.

Tratamiento superficial usando líquido de tratamiento (1)

- 5 Se prepararon líquidos de tratamiento (1) con las composiciones mostradas en las tablas. En otras palabras, cada uno de los compuestos de estaño que funcionaban como una fuente de suministro de iones de estaño se disolvió en agua desionizada para lograr una concentración predeterminada de estaño, y a continuación se añadieron ácido nítrico e hidróxido de sodio para ajustar el pH a un valor predeterminado. Cada uno de los líquidos de tratamiento (1) obtenidos se calentó a 40°C y se sumergió en el líquido de tratamiento durante 90 segundos un sustrato metálico que había experimentado el tratamiento desengrasante descrito anteriormente, realizando de este modo un tratamiento superficial con el líquido de tratamiento (1).

- 10 En los ejemplos 10 y 23, se usaron los materiales metálicos que no habían experimentado pretratamiento usando el agente alcalino anterior de tratamiento desengrasante, y se llevó a cabo un tratamiento superficial sumergiendo estos materiales metálicos en un líquido de tratamiento (1) que contenía un tensioactivo NOIGEN XL-40 (polioxialquileno decil éter, fabricado por Dal-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) añadido. En las tablas, el sulfato férrico y el nitrato de sodio son agentes resistentes a la corrosión y el gluconato de sodio y el ácido metanosulfónico son agentes quelantes. Además, la concentración del sulfato férrico se muestra como una concentración de iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

Tratamiento de conversión química usando líquido de tratamiento (2)

- 20 En el ejemplo de producción 1, como fuente de suministro de iones de zirconio se usó una disolución acuosa al 40% de ácido fluorozircónico, y se diluyó con agua desionizada para dar una concentración de iones Zr de 500 ppm. A esta disolución se añadió suficiente  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano (APS) para generar una concentración de 200 ppm, y a continuación se añadieron ácido nítrico e hidróxido de sodio para ajustar el pH a 3,5, terminando así la producción de un líquido de tratamiento (2) I.

- 25 En el ejemplo de producción 2, como fuente de suministro de iones de zirconio se usó una disolución acuosa al 40% de ácido fluorozircónico, y se diluyó con agua desionizada para dar una concentración de iones Zr de 500 ppm. A esta disolución se añadió suficiente  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano (APS) para generar una concentración de 200 ppm y suficiente sulfato de estaño para genera una concentración de 30 ppm, y a continuación se añadieron ácido nítrico e hidróxido de sodio para ajustar el pH a 3,5, terminando así la producción de un líquido de tratamiento (2) II.

- 30 En el ejemplo de producción 3, como fuente de suministro de iones de zirconio se usó una disolución acuosa al 40% de ácido fluorozircónico, y se diluyó con agua desionizada para dar una concentración de iones Zr de 500 ppm. A esta disolución se añadió suficiente polialilamina (PAA-10C, fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd.) para generar una concentración de 100 ppm, y a continuación se añadieron ácido nítrico e hidróxido de sodio para ajustar el pH a 3,5, terminando así la producción de un líquido de tratamiento (2) III.

- 35 En el ejemplo de producción 4, como fuente de suministro de iones de zirconio se usó una disolución acuosa al 40% de ácido fluorozircónico mezclada con nitrato de aluminio como una fuente de suministro de iones de aluminio, y se diluyó con agua desionizada para dar una concentración de iones Zr de 500 ppm y una concentración de iones Al de 100 ppm. A esta disolución se añadieron ácido nítrico e hidróxido de sodio para ajustar el pH a 3,5, terminando así la producción de un líquido de tratamiento (2) IV.

- 40 En el ejemplo de producción 5, como fuente de suministro de iones de zirconio se usó una disolución acuosa al 40% de ácido fluorozircónico, y como una fuente de suministro de iones de aluminio se usó nitrato de magnesio, y se diluyó con agua desionizada para dar una concentración de iones Zr de 500 ppm y una concentración de iones Mg de 500 ppm. A esta disolución se añadió suficiente polialilamina (PAA-10C, fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd.) para generar una concentración de 100 ppm, y a continuación se añadieron ácido nítrico e hidróxido de sodio para ajustar el pH a 3,5, terminando así la producción de un líquido de tratamiento (2) V.

Los sustratos metálicos que habían experimentado tratamiento usando el líquido de tratamiento (1) anterior se lavaron con agua, el líquido de tratamiento (2) se calentó a 40°C y los sustratos metálicos se sumergieron a continuación en el líquido de tratamiento (2) durante 90 segundos, llevando a cabo de este modo un tratamiento de conversión química con el líquido de tratamiento (2).

- 50 Medida de la cantidad de Sn elemental dentro de la película

La cantidad ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) de Sn elemental incorporada dentro de la película formada por el líquido de tratamiento (1) se midió usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X XRF-1700, fabricado por Shimadzu Corporation.

- 55 Tras el tratamiento con los líquidos de tratamiento (1) y (2) de la manera descrita anteriormente, los materiales metálicos se lavaron con agua corriente y agua desionizada, y los materiales metálicos (de aquí en adelante denominadas "chapas de ensayo") se sometieron a continuación a los ensayos descritos a continuación para evaluar

varios factores de funcionamiento.

Funcionamiento primario resistente a la corrosión

La chapa de ensayo se sumergió en agua pura a 25°C durante 5 horas, y el estado de aparición de herrumbre se inspeccionó visualmente y se evaluó frente a los siguientes criterios.

- 5
- A: no se produjo absolutamente nada de herrumbre
  - B: se detectó una aparición de herrumbre extremadamente mínima
  - C: aparición obvia de herrumbre.

Poder de penetración

10 El poder de penetración se evaluó usando un "método de caja de 4 chapas". En otras palabras, como se muestra en la FIG. 1, las chapas de ensayo 1 a 4 se colocaron en posición vertical, en una disposición paralela con un espaciado de 20 mm entre las chapas, y se preparó una caja 10 cerrando las porciones inferiores a lo largo de ambos lados de las chapas y la superficie inferior con un aislante tal como una cinta adhesiva de tela. Se hicieron agujeros de paso 5, que tenían un diámetro de 8 mm, en la porción inferior de los materiales metálicos 1, 2 y 3, pero no en el material 4.

15 Esta caja 10 se sumergió en un depósito de revestimiento por electrodeposición 20 relleno con un material de revestimiento por electrodeposición catiónica POWERNIX 110 (nombre de producto, fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.). En ese momento, el material de revestimiento por electrodeposición catiónica entra en el interior de la caja sólo a través de cada uno de los agujeros de paso 5.

20 Agitando el material de revestimiento por electrodeposición catiónica con un agitador magnético, cada una de las chapas de ensayo 1 a 4 se conectaron eléctricamente, y se posicionó un contraelectrodo 21 a una distancia de 150 mm de la chapa de ensayo 1. Se llevó a cabo el revestimiento por electrodeposición catiónica aplicando un voltaje, actuando cada chapa de ensayo 1 a 4 como cátodo y el contraelectrodo 21 como ánodo. El revestimiento se realizó elevando el voltaje hasta una diana (210 V ó 160 V) en un período de 30 segundos desde el inicio de la aplicación del voltaje, y manteniendo luego el voltaje diana durante 150 segundos. La temperatura del baño se controló a 30°C.

25 Tras el revestimiento, cada una de las chapas de ensayo 1 a 4 se lavó con agua, se coció a 170°C durante 25 minutos y a continuación se enfrió con aire. Se midieron el espesor de película de la película de revestimiento formada sobre la superficie A de la chapa de ensayo 1 más cercana al contraelectrodo 21 y el espesor de película de la película de revestimiento formada sobre la superficie G de la chapa de ensayo 4 más alejada al contraelectrodo 21, y el poder de penetración se evaluó determinando la relación de espesor de película (superficie G)/espesor de película (superficie A). Los mayores valores de esta relación pueden evaluarse que indican un poder de penetración más favorable. El valor de paso se estableció en 40% o mayor.

Diferencia de voltaje de revestimiento

35 Se determinó el voltaje requerido para formar una película de revestimiento por electrodeposición de 20 µm sobre una chapa de ensayo usando el material de revestimiento por electrodeposición catiónica anteriormente mencionado POWERNIX 110. Se determinó la diferencia en el voltaje de revestimiento requerido para formar la película de revestimiento por electrodeposición de 20 µm entre el caso en el que el sustrato metálico era una chapa de acero galvanizado y el caso en el que el sustrato metálico era una chapa de acero laminado en frío. Los valores más pequeños de esta diferencia indican un funcionamiento superior como película de tratamiento de conversión química. Se consideró que una diferencia de 40 V o menos pasaba.

40 El voltaje requerido para formar una película de revestimiento por electrodeposición de 20 µm se determinó de la siguiente manera. A saber, las condiciones de electrodeposición empleadas implicaron elevar el voltaje hasta un voltaje predeterminado en un período de 30 segundos, manteniendo subsiguientemente ese voltaje durante 150 segundos y midiendo a continuación el espesor de la película resultante. Este procedimiento se llevó a cabo para los voltajes de 150 V, 200 V y 250 V, y la fórmula relacional resultante entre el voltaje y el espesor de la película se usó para determinar el voltaje requerido para obtener un espesor de película de 20 µm.

Aspecto externo del revestimiento

Se realizó un revestimiento por electrodeposición catiónica sobre una chapa de ensayo usando el material POWERNIX 110 anteriormente mencionado, y se evaluó el aspecto externo de la película de revestimiento por electrodeposición frente a los siguientes criterios.

- 50
- AA: se obtuvo una película de revestimiento uniforme
  - A: se obtuvo una película de revestimiento sustancialmente uniforme

B: la película de revestimiento incluía algunas irregularidades

C: la película de revestimiento contenía irregularidades notorias.

Ensayo secundario de adhesión (SDT)

5 Se formó una película de revestimiento de electrodeposición de 20 µm sobre una chapa de ensayo de la misma manera que la descrita anteriormente, se insertaron en la película de revestimiento dos recortes paralelos longitudinalmente que penetraron hacia abajo en el sustrato metálico y a continuación la chapa de ensayo se sumergió en una disolución acuosa al 5% de cloruro de sodio a 55°C durante 240 horas. Subsiguientemente, tras lavar con agua y secar al aire se unió una cinta adhesiva LP-24 (nombre de producto, fabricado por Nichiban Co., Ltd.) a las porciones recortadas, y luego la cinta adhesiva se separó rápidamente por pelado de la chapa de ensayo.  
10 Se midió la anchura máxima de material de revestimiento adherido a la cinta adhesiva pelada (la anchura de la porción recortada).

AA: 0 mm

A: menos que 2 mm

B: de 2 mm a menos que 5 mm

15 C: 5 mm o mayor.

Ensayo de corrosión por ciclos (CCT)

Tras la formación de una película de revestimiento de electrodeposición de 20 µm sobre una chapa de ensayo de la misma manera que la descrita anteriormente, los bordes y la superficie trasera se sellaron con cinta y se insertaron en la película de revestimiento cortes transversales que penetraban a través del sustrato metálico. A continuación, la chapa de ensayo se pulverizó continuamente durante 2 horas con una disolución acuosa al 5% de cloruro de sodio mantenida a 35°C dentro de un equipo de ensayos de pulverización con agua salina mantenido a una temperatura de 35°C y una humedad de 95%. Subsiguientemente, la chapa de ensayo se secó durante 4 horas en condiciones que incluían una temperatura de 60°C y una humedad de 20 a 30%. Este procedimiento se llevó a cabo 3 veces en 24 horas para completar un único ciclo, y después de 200 ciclos se midió la anchura de hinchamiento (la anchura de la porción hinchada centrada en el corte).  
20  
25

AA: menos que 6 mm

A: de 6 mm a menos que 8 mm

B: de 8 mm a menos que 10 mm

C: 10 mm o mayor.

30 Ensayo de pulverización con agua salina (SST)

Tras la formación de una película de revestimiento de electrodeposición de 20 µm sobre una chapa de ensayo de la misma manera que la descrita anteriormente, los bordes y la superficie trasera se sellaron con cinta y se insertaron en la película de revestimiento cortes transversales que penetraban a través del sustrato metálico. A continuación, la chapa de ensayo se pulverizó continuamente durante 840 horas con una disolución acuosa al 5% de cloruro de sodio mantenida a 35°C dentro de un equipo de ensayos de pulverización con agua salina mantenido a una temperatura de 35°C y una humedad de 95%. Tras el subsiguiente lavado con agua y secado al aire, se unió una cinta adhesiva LP-24 (nombre de producto, fabricado por Nichiban Co., Ltd.) a las porciones recortadas, y luego la cinta adhesiva se separó rápidamente por pelado de la chapa de ensayo. Se midió la anchura máxima de material de revestimiento adherido a la cinta adhesiva pelada (la anchura de la porción recortada).  
35

40 A: menos que 2 mm

B: de 2 mm a menos que 5 mm

C: 5 mm o mayor.

Los resultados de las evaluaciones anteriores se muestran en la tabla 1.

45 Esta solicitud está basada en y reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud de Patente Japonesa No. 2007-251509, registrada en 27 de septiembre de 2007.

Se ha de advertir que, además de las ya mencionadas anteriormente, pueden hacerse muchas modificaciones y variaciones de las realizaciones anteriores sin apartarse de las características novedosas y ventajosas de la presente invención que se definen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Tabla 1

	Líquido de tratamiento 1				Líquido de tratamiento (2)	Cantidad de película de Sn (mg/m <sup>2</sup> )	Resistencia primaria a la herrumbre	Evaluación de los resultados			SST			
	Compuesto de iones estaño	Concentración de Sn (ppm)	pH	Componente añadido (valor entre paréntesis concentración (ppm))				Poder de penetración		Diferencia de voltaje de revestimiento m(V)		Aspecto externo del revestimiento	SDT	CCT
								210 V	160 V					
Ejemplo 1	Sulfato de estaño	100	3.5		I	12	A	55%	30 V	A	A	A		
Ejemplo 2	Sulfato de estaño	100	2		I	14	A	52%	30 V	AA	AA	A		
Ejemplo 3	Sulfato de estaño	100	1		I	10	A	55%	40 V	AA	AA	A		
Ejemplo 4	Sulfato de estaño	100	5		I	8	A	50%	30 V	A	A	A		
Ejemplo comp. 0	Estannato de Na	1000	11		I	4	A	42%	50 V	A	A	A		
Ejemplo 6	Sulfato de estaño	10	3.5		I	8	A	50%	40 V	A	A	A		
Ejemplo 7	Sulfato de estaño	1000	3.5		I	15	A	57%	20 V	A	A	A		
Ejemplo 8	Fluoruro de estaño	100	3.5		I	13	A	52%	30 V	A	A	A		
Ejemplo 9	Acetato de estaño	100	3.5		I	12	A	51%	30 V	A	A	A		
Ejemplo 10	Sulfato de estaño	100	3.5	Tensioactivo (1000)	I	12	A	50%	30 V	A	A	A		
Ejemplo 11	Sulfato de estaño	100	3.5	Sulfato férrico Fe <sup>3+</sup> (200)	I	15	A	53%	30 V	A	A	A		
Ejemplo 12	Sulfato de estaño	100	3.5	Nitrato de sodio (10.000)	I	14	A	55%	30 V	AA	AA	A		
Ejemplo 13	Sulfato de estaño	100	3.5	Gluconato de sodio (100)	I	11	A	55%	30 V	A	A	A		
Ejemplo 14	Sulfato de estaño	100	3.5	Acido metanosulfónico (100)	I	16	A	59%	30 V	AA	AA	A		
Ejemplo 15	Sulfato de estaño	100	3.5		II	12	A	66%	20 V	A	AA	A		
Ejemplo 16	Sulfato de estaño	100	2		II	14	A	67%	20 V	A	AA	A		
Ejemplo 17	Sulfato de estaño	100	1		II	10	A	62%	20 V	A	AA-	A		
Ejemplo 18	Sulfato de estaño	100	5		II	8	A	63%	20 V	A	AA	A		
Ejemplo 19	Sulfato de estaño	10	3.5		II	8	A	55%	20 V	A	AA	A		
Ejemplo 20	Sulfato de estaño	1000	3.5		II	15	A	62%	10 V	A	AA	A		



Ejemplo 21	Fluoruro de estaño	100	3,5		II	13	A	66%	55%	10 V	AA	A	AA	A
Ejemplo 22	Acetato de estaño	100	3,5		II	12	A	69%	57%	20 V	AA	A	AA	A
Ejemplo 23	Sulfato de estaño	100	3,5	Tensioactivo (1000)	II	12	A	60%	55%	20 V	AA	A	AA	A
Ejemplo 24	Sulfato de estaño	100	3,5	Sulfato férrico Fe <sup>3+</sup> (200)	II	15	A	62%	53%	20 V	AA	A	AA	A
Ejemplo 25	Sulfato de estaño	100	3,5	Nitrato de sodio (10.000)	II	14	A	66%	50%	10 V	AA	A	AA	A
Ejemplo 26	Sulfato de estaño	100	3,5	Gluconato de sodio (100)	II	11	A	64%	53%	20 V	AA	A	AA	A
Ejemplo 27	Sulfato de estaño	100	3,5	Acido metanosulfónico (100)	II	16	A	69%	60%	10 V	AA	A	AA	A

Tabla 2

	Líquido de tratamiento 1					Líquido de tratamiento (2)	Cantidad de película de Sn (mg/m <sup>2</sup> )	Evaluación de los resultados						
	Compuesto de iones estaño	Concentración de Sn (ppm)	pH	Componente añadido (valor entre paréntesis concentración (ppm))	Resistencia primaria a la herrumbre			Poder de penetración		Diferencia de voltaje de revestimiento m(V)	Aspecto externo del revestimiento	SDT	CCT	SST
								210 V	160 V					
Ejemplo 28	Sulfato de estaño	100	3,5			III	12	53%		30 V	A	A	A	
Ejemplo 29	Sulfato de estaño	100	2			III	14	50%		30 V	A	A	A	
Ejemplo 30	Sulfato de estaño	100	1			III	10	55%		40 V	A	A	A	
Ejemplo 31	Sulfato de estaño	100	5			III	8	53%		30 V	A	A	A	
Ejemplo 32	Estannato de Na	100	3,5			IV	12	53%		30 V	A	B	A	
Ejemplo 33	Sulfato de estaño	100	3,5			V	12	53%		30 V	A	A	A	
Ejemplo comp. 1	Ninguno					I	0	21%	12%	80 V	B	A	A	
Ejemplo comp. 2	Ninguno					II	0	35%	25%	50 V	A	AA	A	
Ejemplo comp. 3	Ninguno					II	0	20%	12%	80 V	B	A	A	
Ejemplo comp. 4	Sulfato de estaño	100	0,5			I	5	24%	16%	80 V	B	A	A	
Ejemplo comp. 5	Sulfato de estaño	3	3,5			I	3	25%	14%	80 V	B	A	A	

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para producir un artículo revestido, que comprende:  
tratar superficialmente un material metálico usando un líquido de tratamiento (1), el cual comprende de 10 a 10.000 ppm de iones de estaño y tiene un pH dentro del intervalo de 1,0 a 5,5,  
5 someter el material metálico que ha experimentado el tratamiento superficial con el líquido de tratamiento (1) a un tratamiento adicional de conversión química usando un líquido de tratamiento (2), el cual comprende iones de zirconio y/o iones de titanio, y  
10 formar sobre el material metálico que ha experimentado el tratamiento de conversión química con el líquido de tratamiento (2) una película de revestimiento mediante revestimiento por electrodeposición catiónica.
2. El método según la reivindicación 1, en el que el líquido de tratamiento (1) además comprende al menos uno de un tensioactivo y un agente resistente a la corrosión.
3. El método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el líquido de tratamiento (2) además comprende un compuesto tipo poliamina.
- 15 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el líquido de tratamiento (2) además comprende iones de estaño.
5. El método según la reivindicación 3 ó 4, en el que el compuesto tipo poliamina incorporado dentro del líquido de tratamiento (2) es un organosiloxano obtenido sometiendo un silano que contiene grupos amino a una policondensación.  
20

FIG. 1

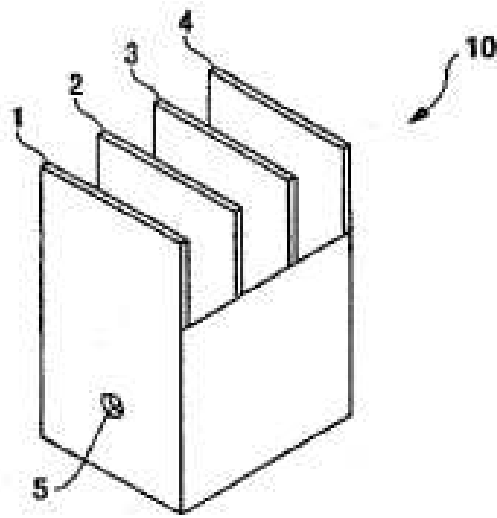


FIG. 2

