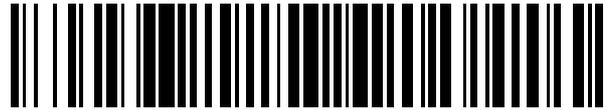


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 420 912**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2003 E 03293299 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 1433876**

54 Título: **Agente de revestimiento por conversión química y metal tratado superficialmente**

30 Prioridad:

24.12.2002 JP 2002372769

24.12.2002 JP 2002372770

02.12.2003 JP 2003403692

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.08.2013

73 Titular/es:

CHEMETALL GMBH (100.0%)

Trakehner Strasse 3

60487 Frankfurt am Main , DT

72 Inventor/es:

MATSUKAWA, MASAHIKO;

MAKINO, KAZUHIRO y

SHIMAKURA, TOSHIAKI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 420 912 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

Agente de revestimiento por conversión química y metal tratado superficialmente

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un agente de revestimiento por conversión química y a un metal tratado superficialmente.

Antecedentes de la invención

10 Cuando se aplica un electro-revestimiento catiónico o un revestimiento en polvo sobre la superficie de un material metálico, en general se aplica un tratamiento de conversión química con el fin de mejorar propiedades tales como la resistencia a la corrosión y la adhesión a una película de revestimiento. Con respecto al tratamiento con cromatos usado en el tratamiento por conversión química, y desde el punto de vista de ser capaz de mejorar la adhesión a una película de revestimiento y la resistencia a la corrosión, en años recientes se ha señalado el efecto perjudicial del cromo y se requiere el desarrollo de un agente de revestimiento por conversión química que no contenga nada de cromo. Como tal tratamiento por conversión química se adopta ampliamente un tratamiento que usa fosfato de zinc (cf. Publicación Japonesa Kokai Hei-10-204649, por ejemplo).

15 Sin embargo, puesto que los agentes de tratamiento basados en fosfato de zinc tienen altas concentraciones de iones metálicos y ácidos y son muy activos, éstos son económicamente desventajosos y difíciles de tratar en un tratamiento de aguas residuales. Además, hay un problema de formación y precipitación de sales, que son insolubles en agua, asociado con el tratamiento de superficies metálicas que usa agentes de tratamiento basados en fosfato de zinc. En general, a tal sustancia precipitada se la denomina lodo y el aumento del coste de separación y vertido de tal lodo es problemático. Además, puesto que los iones fosfato tienen la posibilidad de ser una carga para el medio ambiente debido a la eutrofización, cuesta tratar el agua residual; por lo tanto, preferiblemente no se usa. Además, también existe el problema de que, en un tratamiento de superficies metálicas que use agentes de tratamiento basados en fosfato de zinc, se requiere el acondicionamiento de la superficie; por lo tanto, el procedimiento de tratamiento es largo.

25 Como agente de tratamiento de superficies metálicas diferente de tal agente de tratamiento basado en fosfato de zinc o agente de revestimiento por conversión química de cromato, se conoce un agente de tratamiento de superficies metálicas que comprende un compuesto de zirconio (cf. Publicación Japonesa Kokai Hei-07-310189, por ejemplo). Tal agente de tratamiento de superficies metálicas que comprende un compuesto de zirconio tiene la excelente propiedad de suprimir la generación del lodo en comparación con el agente de tratamiento basado en fosfato de zinc anteriormente descrito.

30 Sin embargo, un revestimiento por conversión química obtenido mediante el agente de tratamiento de superficies metálicas que comprende un compuesto de zirconio tiene una mala adhesión a una película de revestimiento obtenida por electro-revestimiento catiónico o revestimiento en polvo, y usualmente se usa menos como pretratamiento en estas técnicas de tratamiento. Particularmente, en tal agente de tratamiento de superficies metálicas que comprende un compuesto de zirconio se están haciendo esfuerzos para mejorar la adhesión y la resistencia a la corrosión usándolo junto con otro componente tal como iones fosfato. Sin embargo, cuando se usa junto con los iones fosfato, surgirá el problema de la eutrofización que se describió anteriormente. Además, no ha habido ningún estudio sobre el uso de tal tratamiento que usa un agente de tratamiento de superficies metálicas como método de tratamiento para revestir. Además, existía el problema de que cuando un material de hierro se trataba con tal agente de tratamiento de superficies metálicas, no podían alcanzarse la adhesión adecuada a una película de revestimiento y la resistencia a la corrosión adecuada después del revestimiento.

35 Como agente de tratamiento de superficies metálicas que comprende un compuesto de zirconio con los problemas anteriormente descritos mejorados, se ha desarrollado un agente de revestimiento por conversión química que no contenga ningún ion fosfato y que comprenda un compuesto de zirconio, vanadio y una resina (cf. Publicación Japonesa Kokai 2002-60699, por ejemplo). Sin embargo, puesto que tal agente de tratamiento de superficies metálicas contiene vanadio, no es preferible desde el punto de vista de provocar un efecto perjudicial sobre el cuerpo humano y el tratamiento de las aguas residuales.

40 El documento DE 10143521 A describe un producto de adición de ácido hexafluorosilícico, -titánico y -zircónico y una o más bases orgánicas usado como agente de conversión para la protección de metales. Entre otras, como base orgánica se menciona polivinilamina.

45 Además, el tratamiento superficial de todos los metales tiene que realizarse mediante una etapa de tratamiento de artículos que incluyen varios materiales metálicos tales como hierro, zinc y aluminio para carrocerías y piezas de automóviles en algunos casos. Por consiguiente, existe el deseo de desarrollar un agente de revestimiento por conversión química que pueda aplicar un tratamiento por conversión química sin problemas, incluso en tal caso.

55

Compendio de la invención

En consideración de las anteriores circunstancias, es un objeto de la presente invención proporcionar un agente de revestimiento por conversión química que suponga una menor carga sobre el medio ambiente y pueda aplicar un buen tratamiento por conversión química a todos los metales, tales como hierro, zinc y aluminio, y un metal tratado superficialmente obtenido usando el mismo.

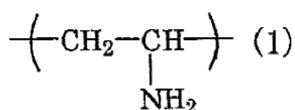
La presente invención se dirige a un agente de revestimiento por conversión química que comprende:

al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio;

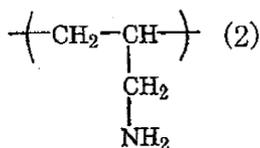
flúor; y

una resina soluble en agua,

en el que dicha resina soluble en agua tiene, en al menos una de sus partes, una unidad constituyente expresada por la fórmula química (1):



y/o la fórmula química (2):



La resina soluble en agua es una resina de polivinilamina o una resina de polialilamina.

Preferiblemente, la resina soluble en agua tiene un peso molecular de 500 a 500000, y el contenido de la resina soluble en agua en el agente de revestimiento por conversión química es 5 a 5000 ppm.

Preferiblemente, el agente de revestimiento por conversión química contiene 1 a 5000 ppm de al menos una clase de un acelerante de la reacción de conversión química seleccionado del grupo que consiste en ion nitrito, compuestos que contienen grupos nitro, ion bromato, ion perclorato, ion clorato, ion clorito, así como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico y sus sales.

El al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio tiene un contenido de 20 a 2000 ppm en términos de metal, y el agente de revestimiento por conversión química tiene un pH de 1,5 a 6,5.

La presente invención se dirige a un metal tratado superficialmente que comprende un revestimiento por conversión química formado por el agente de revestimiento por conversión química.

Preferiblemente, el revestimiento por conversión química tiene una cantidad de revestimiento de 0,1 a 500 mg/m² de una cantidad total de metales contenida en el agente de revestimiento por conversión química.

Descripción detallada de la invención

De aquí en adelante, se describirá en detalle la presente invención.

La presente invención se dirige a un agente de revestimiento por conversión química que al menos contiene una clase seleccionada del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio así como flúor, y sustancialmente no contiene ningún ion metálico pesado tal como cromo y vanadio ni iones fosfato.

Cuando se trata la superficie de un metal con un agente de revestimiento por conversión química convencionalmente conocido que contiene zirconio y metales semejantes, algunas veces es imposible formar un buen revestimiento por conversión química en algunos metales. Particularmente, existía el problema de que cuando se trataba un material de hierro con el agente de revestimiento por conversión química anteriormente mencionado, no podían alcanzarse la adhesión adecuada entre la película de revestimiento que se forma aplicando el revestimiento a la superficie de la capa de revestimiento por conversión química y la superficie de metal, y la resistencia a la corrosión después del revestimiento. La presente invención se ha conseguido hallando que el problema anteriormente mencionado se mejoraría mediante el agente de revestimiento por conversión química que contiene un componente específico tipo resina.

Al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio contenido en el agente de revestimiento por conversión química es un componente que constituye capas de revestimiento por conversión química y, formando una capa de revestimiento por conversión química que al menos incluye una clase seleccionada del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio sobre un material, la resistencia a la corrosión y a la abrasión del material pueden mejorarse y, además, puede reforzarse la adhesión de la película de revestimiento formada subsiguientemente.

La fuente de suministro del zirconio no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen fluoro-zirconatos de metales alcalinos tales como K_2ZrF_6 , fluoro-zirconatos tales como NH_4ZrF_6 , fluoro-zirconatos solubles como ácidos tipo fluoro-zirconatos tales como H_2ZrF_6 , fluoruro de zirconio, óxido de zirconio y similares.

La fuente de suministro del titanio no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen fluoro-titanatos de metales alcalinos, fluoro-titanatos tales como NH_4TiF_6 , fluoro-titanatos solubles como ácidos tipo fluoro-titanatos tales como H_2TiF_6 , fluoruro de titanio, óxido de titanio y similares.

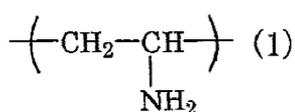
La fuente de suministro del hafnio no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen ácidos tipo fluoro-hafnatos tales como H_2HfF_6 , fluoruro de hafnio y similares.

Como fuente de suministro de al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio, es preferible un compuesto que tiene al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en ZrF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , y HfF_6^{2-} debido a su alta capacidad de formar una capa de revestimiento.

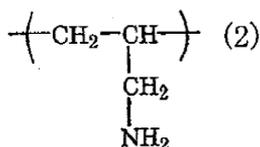
El contenido de al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio, el cual está contenido en el agente de revestimiento por conversión química está dentro de un intervalo de 20 ppm en el límite inferior a 2000 ppm en el límite superior en términos de metal. Cuando el contenido es menor que el límite inferior anterior, el funcionamiento de la capa de revestimiento por conversión química es inadecuado, y cuando el contenido supera el límite superior anterior es económicamente desventajoso porque no se pueden esperar más mejoras del funcionamiento. Preferiblemente, el límite inferior es 50 ppm.

El flúor contenido en el agente de revestimiento por conversión química juega un papel como agente decapante de un material. La fuente de suministro del flúor no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen fluoruros tales como ácido fluorhídrico, fluoruro de amonio, ácido fluorobórico, hidrógeno-fluoruro de amonio, fluoruro de sodio, hidrógeno-fluoruro de sodio y similares. Además, un ejemplo de fluoruro complejo incluye hexafluorosilicato, y ejemplos específicos del mismo incluyen ácido hidrosilicofluórico, hidrosilicofluoruro de zinc, hidrosilicofluoruro de manganeso, hidrosilicofluoruro de magnesio, hidrosilicofluoruro de níquel, hidrosilicofluoruro de hierro, hidrosilicofluoruro de calcio y similares.

La resina soluble en agua usada en el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención es una resina soluble en agua que tiene, en al menos una de sus partes, una unidad constituyente expresada por la fórmula química (1):



y/o la fórmula química (2):



La resina soluble en agua es una resina de polivinilamina o una resina de polialilamina.

Se considera que la capa de revestimiento por conversión química tiene alta adhesividad a un material metálico y que se obtiene una película de revestimiento mediante la acción de un grupo amino contenido en la resina soluble en agua. El método de producir la resina soluble en agua no está específicamente limitado, y puede producirse mediante un método públicamente conocido.

La resina soluble en agua es una resina de polivinilamina, la cual es un polímero que comprende sólo una unidad constituyente expresada mediante la fórmula (1) anterior, y/o una resina de polialilamina, la cual es un polímero que comprende sólo una unidad constituyente expresada mediante la fórmula (2) anterior. La resina de polivinilamina y la resina de polialilamina son particularmente preferibles desde el punto de vista de tener un efecto muy elevado en la mejora de la adhesión. La resina de polivinilamina no está específicamente limitada, y pueden usarse resinas de polialilamina comercialmente disponibles tales como PVAM-0595B (fabricada por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.). La

resina de resina de polialilamina no está específicamente limitada, y, por ejemplo, pueden usarse resinas de polialilamina comercialmente disponibles tales como PAA-01, PAA-10C, PAA-H-10C y PAA-D-11-HCl (cada una fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd.). Además, la resina de polivinilamina y la resina de polialilamina pueden usarse en combinación.

5 Como la resina soluble en agua, dentro del alcance de no deteriorar el objeto de la presente invención, también puede usarse una sustancia formada modificando una parte de los grupos amino de la resina de polivinilamina y/o la resina de polialilamina por métodos de acetilación y similares, una sustancia formada neutralizando una parte de o todos los grupos amino de la resina de polivinilamina y/o la resina de polialilamina con un ácido, una sustancia formada reticulando una parte de o todos los grupos amino de la resina de polivinilamina y/o la resina de polialilamina con un agente de reticulación dentro del alcance de no afectar a la solubilidad de la resina.

10 Preferiblemente, la resina soluble en agua tiene un grupo amino que tiene una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 moles en el límite inferior a 2,3 moles en el límite superior por 100 g de la resina. Cuando la cantidad del grupo amino es menor que 0,01 moles no es preferible porque no puede alcanzarse el efecto adecuado. Cuando excede de 2,3 moles, existe la posibilidad de que no puede alcanzarse el efecto objetivo. Más preferiblemente, el límite inferior anteriormente mencionado es 0,1 moles.

15 Preferiblemente, el contenido de la resina soluble en agua en el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención está dentro de un intervalo de 5 ppm en el límite inferior a 5000 ppm en el límite superior en concentración de materia sólida. Cuando el contenido es menor que 5 ppm no es preferible porque no puede alcanzarse la capa de revestimiento por conversión química que tenga la adhesión adecuada a la película de revestimiento. Cuando supera 5000 ppm, existe la posibilidad de inhibir la formación de la capa de revestimiento. Más preferiblemente, el límite inferior anteriormente mencionado es 10 ppm y el límite superior anteriormente mencionado es 500 ppm.

20 Preferiblemente, la resina soluble en agua tiene un peso molecular dentro de un intervalo 500 en el límite inferior a 500000 en el límite superior. Cuando el peso molecular es menor que 500 no es preferible porque no puede alcanzarse la capa de revestimiento por conversión química que tenga la adhesión adecuada a la película de revestimiento. Cuando supera 500000, existe la posibilidad de inhibir la formación de la capa de revestimiento. Más preferiblemente, el límite inferior anteriormente mencionado es 5000 y el límite superior anteriormente mencionado es 70000.

25 Preferiblemente, el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención contiene además un agente acelerante de la reacción de conversión química. El agente acelerante de la reacción de conversión química tiene el efecto de suprimir las desigualdades de la superficie de una capa de revestimiento por conversión química obtenida usando un agente de tratamiento de superficies metálicas que comprende un compuesto de zirconio. La cantidad de capa de revestimiento precipitada es diferente dependiendo de la diferencia de localizaciones entre una porción del borde y una porción plana de un material: de este modo se generan las desigualdades de la superficie. Por lo tanto, cuando un material metálico que tiene una porción borde se trata con un agente de tratamiento superficial convencional que comprende un compuesto de zirconio, puesto que se produce selectivamente una reacción de disolución anódica en una porción del borde, es propensa a producirse una reacción catódica y, consecuentemente, una capa de revestimiento tiene a precipitar alrededor de la porción del borde y la reacción de disolución anódica apenas se produce en una porción plana y se suprime la precipitación de una capa de revestimiento, y esto da lugar a desigualdades en la superficie.

30 En el tratamiento de conversión química de fosfato de zinc, puesto que la capa de revestimiento por conversión química es del tipo película gruesa, las desigualdades de la superficie no se transforman en demasiados problemas. Sin embargo, puesto que la capa de revestimiento por conversión química que comprende un compuesto de zirconio es del tipo película fina, cuando no se alcanza una cantidad suficiente de la capa de revestimiento en una porción plana a la cual apenas se aplica el tratamiento por conversión química, esto provoca un revestimiento irregular y pueden surgir problemas de aspecto del revestimiento y de resistencia a la corrosión.

35 El agente acelerante de la reacción de conversión química de la presente invención tiene la propiedad de actuar de tal manera que el tratamiento de conversión química puede aplicarse sin desarrollar diferencias en la reacción de tratamiento por conversión química entre la porción del borde y la porción plana descritas anteriormente, mezclándose en el agente de revestimiento por conversión química.

40 Aunque el agente acelerante de la reacción de conversión química es al menos uno de la clase seleccionada del grupo que consiste en iones nitrito, compuestos que contienen grupos nitro, sulfato de hidroxilamina, iones persulfato, iones sulfito, iones hiposulfito, peróxidos, iones hierro (III), compuestos de ácido cítrico y hierro, iones bromato, iones perclorato, iones clorato, iones clorito, así como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico y sus sales, en particular, para acelerar eficientemente el decapado es preferible una sustancia que tenga una acción oxidante o un ácido orgánico.

45 Mezclando estos agentes acelerantes de la reacción de conversión química en el agente de revestimiento por conversión química, se ajusta la precipitación desequilibrada de la capa de revestimiento y puede alcanzarse una

buna capa de revestimiento por conversión química que no tenga ninguna desigualdad en una porción del borde y una plana de un material.

La fuente de suministro del ion nitrito no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen nitrito de sodio, nitrito de potasio, nitrito de amonio y similares. El compuesto que contiene grupos nitro no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen ácido nitrobenzenosulfónico, nitroguanidina y similares. La fuente de suministro del ion persulfato no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y similares. La fuente de suministro del ion sulfito no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen sulfito de sodio, sulfito de potasio, sulfito de amonio y similares. La fuente de suministro del ion hiposulfito no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen hiposulfito de sodio, hiposulfito de potasio, hiposulfito de amonio y similares. Los peróxidos no están particularmente limitados, y ejemplos de los mismos incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de potasio y similares.

La fuente de suministro del ion hierro (III) no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen nitrato férrico, sulfato férrico, cloruro férrico y similares. El compuesto de ácido cítrico y hierro no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen citrato de hierro y amonio, citrato de hierro y sodio, citrato de hierro y potasio y similares. La fuente de suministro de los iones bromato no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen bromato de sodio, bromato de potasio, bromato de amonio y similares. La fuente de suministro del ion perclorato no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen perclorato de sodio, perclorato de potasio, perclorato de amonio y similares.

La fuente de suministro del ion clorato no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen clorato de sodio, clorato de potasio, clorato de amonio y similares. La fuente de suministro del ion clorito no está particularmente limitada, y ejemplos de la misma incluyen clorito de sodio, clorito de potasio, clorito de amonio y similares. El ácido ascórbico y sus sales no están particularmente limitados, y ejemplos de los mismos incluyen ácido ascórbico, ascorbato de sodio, ascorbato de potasio, ascorbato de amonio y similares. El ácido cítrico y sus sales no están particularmente limitados, y ejemplos de los mismos incluyen ácido cítrico, citrato de sodio, citrato de potasio, citrato de amonio y similares. El ácido tartárico y sus sales no están particularmente limitados, y ejemplos de los mismos incluyen ácido tartárico, tartrato de amonio, tartrato de potasio, tartrato de sodio y similares. El ácido malónico y sus sales no están particularmente limitados, y ejemplos de los mismos incluyen ácido malónico, malonato de amonio, malonato de potasio, malonato de sodio y similares. El ácido succínico y sus sales no están particularmente limitados, y ejemplos de los mismos incluyen ácido succínico, succinato de sodio, succinato de potasio, succinato de amonio y similares.

Los agentes acelerantes de la reacción de conversión química anteriormente descritos pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases de componentes cuando se requiera.

La cantidad de mezcla del agente acelerante de la reacción de conversión química en el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención está preferiblemente dentro de un intervalo de 1 ppm en el límite inferior a 5000 ppm en el límite superior. Cuando es menor que 1 ppm no se prefiere porque no puede alcanzarse el efecto adecuado. Cuando supera 5000 ppm, existe la posibilidad de inhibir la formación de la capa de revestimiento. El límite inferior anterior es más preferiblemente 3 ppm y aún más preferiblemente 5 ppm. El límite superior anterior es más preferiblemente 2000 ppm y aún más preferiblemente 1500 ppm.

Preferiblemente, el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención no contiene sustancialmente ningún ion fosfato. Que no contiene sustancialmente ningún ion fosfato significa que los iones fosfato no están contenidos en tal extensión que los iones fosfato actúen como un componente del agente de revestimiento por conversión química. Puesto que el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención no contiene sustancialmente ningún ion fosfato, el fósforo que causa una carga para el medio ambiente no se usa sustancialmente y puede suprimirse la formación del lodo, tal como fosfato de hierro y fosfato de zinc, formado en el caso de usar un agente de tratamiento de fosfato de zinc.

En el agente de revestimiento por conversión química, el pH está dentro de un intervalo de 1,5 en el límite inferior a 6,5 en el límite superior. Cuando el pH es menor que 1,5 el decapado es excesivo; por lo tanto, la formación de una capa de revestimiento adecuada es imposible. Cuando supera 6,5, el decapado es insuficiente; por lo tanto, no puede alcanzarse una buena capa de revestimiento. Preferiblemente, el límite inferior anterior es 2,5 y el límite superior anterior es 5,0. Con el fin de controlar el pH del agente acelerante de la reacción de conversión química, pueden usarse compuestos ácidos tales como ácido nítrico y ácido sulfúrico, y compuestos básicos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y amonio.

El agente de revestimiento por conversión química de la presente invención puede usarse, cuando se requiera, en combinación con un componente arbitrario diferente de los componentes anteriormente mencionados. Ejemplos del componente que puede usarse incluyen iones metálicos tales como el ion zinc, ion magnesio, ion calcio, ion aluminio, ion manganeso, ion hierro, ion cobalto e ion cobre, y compuestos que contienen silicio tales como sílice, sílice dispersada en agua, ésteres de ácido silícico y agentes de condensación tipo silano, y similares.

El tratamiento de conversión química de un metal usando el agente de revestimiento por conversión química no está particularmente limitado, y éste puede realizarse poniendo en contacto un agente de revestimiento por conversión química con la superficie de un metal en condiciones de tratamiento inusuales. Preferiblemente, la temperatura de tratamiento del tratamiento de conversión anteriormente mencionado está dentro de un intervalo de 20°C en el límite inferior a 70°C en el límite superior. Más preferiblemente, el límite inferior anteriormente mencionado es 30°C y el límite superior anteriormente mencionado es 50°C. Preferiblemente, el tiempo de conversión química en el tratamiento de conversión química está dentro de un intervalo de 5 segundos en el límite inferior a 1200 segundos en el límite superior. Más preferiblemente, el límite inferior anteriormente mencionado es 30 segundos y el límite superior anteriormente mencionado es 120 segundos. El método de tratamiento no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen un método de inmersión, un método de revestimiento por pulverización, un método de revestimiento con rodillos y similares.

Ejemplos de un material metálico tratado con el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención incluyen un material de hierro, un material de aluminio, un material de zinc y similares. Materiales de hierro, aluminio y zinc significa un material de hierro en el cual el material comprende hierro y/o una de sus aleaciones, un material de aluminio en el cual el material comprende aluminio y/o una de sus aleaciones y un material de zinc en el cual el material comprende zinc y/o una de sus aleaciones, respectivamente. El agente de revestimiento por conversión química de la presente invención también puede usarse para el tratamiento de conversión química de una sustancia a revestir que comprende una pluralidad de materiales metálicos entre el material de hierro, el material de aluminio y el material de zinc.

El agente de revestimiento por conversión química de la presente invención es preferible desde el punto de vista de ser capaz de impartir una buena adhesión de una película de revestimiento a materiales de hierro en los cuales es difícil suministrar suficiente adhesión a una película de revestimiento mediante agentes de revestimiento por conversión química usuales de zirconio y semejantes; por lo tanto, también se aplica para tratar una sustancia la cual contiene un material de hierro al menos en parte. Por consiguiente, el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención tiene propiedades excelentes, particularmente en la aplicación de materiales de hierro.

El material de hierro no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen una lámina de acero laminada en frío, una lámina de acero laminada en caliente y similares. El material de aluminio no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen aleación de aluminio de la serie 5000, aleación de aluminio de la serie 6000, y similares. El material de zinc no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo incluyen láminas de acero, las cuales están chapadas con zinc o una aleación basada en zinc por medio de revestimiento por galvanotecnia, inmersión en caliente y evaporación a vacío, tales como una lámina de acero galvanizada, una lámina de acero chapada con una aleación de zinc-níquel, una lámina de acero chapada con una aleación de zinc-hierro, una lámina de acero chapada con una aleación de zinc-cromo, una lámina de acero chapada con una aleación de zinc-aluminio, una lámina de acero chapada con una aleación de zinc-titanio, una lámina de acero chapada con una aleación de zinc-magnesio, y una lámina de acero chapada con una aleación de zinc-manganeso, y similares. Usando el agente de revestimiento por conversión química anterior el tratamiento de conversión química con materiales de hierro, aluminio y zinc puede llevarse a cabo simultáneamente.

Preferiblemente, la cantidad de revestimiento de la capa de revestimiento por conversión química alcanzada por el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención está dentro de un intervalo de 0,1 mg/m² en el límite inferior a 500 mg/m² en el límite superior de una cantidad total de metales contenidos en el agente de revestimiento por conversión química. Cuando esta cantidad de revestimiento es menor que 0,1 mg/m² no es preferible porque no puede alcanzarse una capa uniforme de revestimiento por conversión química. Cuando supera 500 mg/m² es económicamente desventajosa porque no pueden obtenerse más mejoras de funcionamiento. Más preferiblemente, el límite inferior anteriormente mencionado es 5 mg/m² y el límite superior anteriormente mencionado es 200 mg/m².

La superficie del material metálico se desengrasa preferiblemente antes de que se aplique el tratamiento de conversión química usando el agente de revestimiento por conversión química; se enjuaga con agua después de ser desengrasada; y se vuelve a enjuagar después del tratamiento de conversión química.

El desengrase anteriormente mencionado se realiza para separar la materia oleosa o la suciedad adheridas a la superficie del material, y el tratamiento de inmersión usualmente se realiza de 30 a 55°C durante aproximadamente varios minutos con un agente desengrasante tal como un líquido de limpieza para desengrasar exento de fosfatos y nitrógeno. Cuando se requiera, también es posible realizar un pre-desengrase antes del desengrase.

El enjuagado anteriormente mencionado con agua después de desengrasar se realiza por pulverización una vez o más con una gran cantidad de agua para enjuagar con el fin de enjuagar el agente desengrasante después de desengrasar.

El post-enjuagado anteriormente mencionado después del tratamiento de conversión química se realiza una vez o más con el fin de impedir que el tratamiento de conversión química afecte adversamente a la adhesión y a la resistencia a la corrosión después de varias aplicaciones de revestimiento subsiguientes. En este caso, es apropiado

realizar el enjuagado final con agua pura. En este post-enjuagado después del tratamiento de conversión química puede usarse el enjuagado por pulverización o por inmersión y puede adoptarse una combinación de estos métodos de enjuagado.

5 Después del post-enjuagado anteriormente mencionado después del tratamiento de conversión química, la superficie del material metálico se seca cuando se requiera según un método públicamente conocido y a continuación pueden realizarse varios revestimientos.

Además, puesto que el tratamiento de conversión química usando el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención no necesita realizar el acondicionamiento de la superficie, el cual se requiere en un método de tratamiento que usa el agente de revestimiento por conversión química basado en fosfatos que se usa convencionalmente en el uso actual, el tratamiento de conversión química del metal puede realizarse en menos etapas.

15 La presente invención también se dirige a un metal tratado superficialmente que tiene la capa de revestimiento de conversión química formada mediante el agente de revestimiento por conversión química. El metal tratado superficialmente de la presente invención tiene una excelente adhesión entre la película de revestimiento y el metal cuando además se aplica un revestimiento, tal como un electro-revestimiento catiónico y un revestimiento en polvo, sobre la capa de revestimiento por conversión química anteriormente mencionada. El revestimiento que puede aplicarse al metal tratado superficialmente de la presente invención no está particularmente limitado, y ejemplos del mismo pueden incluir electro-revestimiento catiónico, revestimiento en polvo y similares. Particularmente, puesto que el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención puede aplicar un buen tratamiento a todos los metales, tales como hierro, zinc y aluminio, puede usarse favorablemente como pretratamiento del electro-revestimiento catiónico de una sustancia a tratar que comprenda, al menos una parte de la misma, un material de hierro. El electro-revestimiento catiónico no está específicamente limitado, y puede aplicarse una composición de revestimiento por electrodeposición catiónica públicamente conocida que comprende una resina epoxi aminada, una resina acrílica aminada, una resina epoxi sulfonada y similares.

25 Conteniendo al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio como un componente que constituye la capa de revestimiento por conversión química, conteniendo la resina soluble en agua que tiene una estructura específica, el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención puede formar la capa de revestimiento por conversión química, la cual tiene una adhesión muy alta a una película de revestimiento, incluso para materiales de hierro para los cuales no es adecuado el pretratamiento mediante los agentes convencionales de revestimiento por conversión química que contienen zirconio y similares.

35 Puesto que el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención no contiene sustancialmente ningún ion fosfato, la carga sobre el medio ambiente es menor y no se forma lodo. Además, el tratamiento de conversión química que usa el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención puede realizar el después de desengrasar del material metálico en menos etapas ya que no requiere las etapas de acondicionamiento de la superficie.

40 Ya que el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención no usa sustancialmente compuestos nocivos de metales pesados, tales como cromo y vanadio, ni compuestos de fosfato, la carga sobre el medio ambiente es menor y no se forma lodo. Además, el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención puede aplicar un buen tratamiento a todos los materiales de hierro, aluminio y zinc, y puede formar la capa de revestimiento por conversión química que tiene una alta estabilidad y una alta adhesión de la película de revestimiento como capa de revestimiento. Además, el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención también es excelente porque puede aplicar el tratamiento superficial a una sustancia a tratar que comprenda una pluralidad de materiales de hierro, aluminio y zinc, tales como carrocerías y piezas de automóviles.

45 Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención se describirá en mayor detalle por medio de ejemplos, pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos.

Ejemplo 1

50 Como material se usó una lámina de acero laminada en frío comercialmente disponible (SPCC-SD, fabricada por Nippon Testpanel Co., Ltd., 70 mm x 150 mm x 0,8 mm), y el pretratamiento de revestimiento se aplicó al material en las siguientes condiciones.

(1) Pretratamiento de acondicionamiento

Tratamiento desengrasante: el material metálico se sumergió a 40°C durante 2 minutos con 2% en masa de "SURF CLEANER 53" (agente desengrasante fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.).

Enjuagado con agua después de desengrasar: el material metálico se enjuagó durante 30 segundos con un rociado de agua corriente.

5 Tratamiento de conversión química: se preparó un agente de revestimiento por conversión química, que tenía una concentración de zirconio de 100 ppm y una concentración de la resina de 100 ppm como concentración de materia sólida, usando ácido fluorozircónico como un componente que constituye una capa de revestimiento y PVAM-0595B (resina de polivinilamina, peso molecular: 70.000, fabricada por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.) como resina. El pH se ajustó para que fuera 4 usando hidróxido de sodio. La temperatura del agente de revestimiento por conversión química se controló a 40°C y el material metálico se sumergió durante 60 segundos. La cantidad de capa de revestimiento en la etapa inicial de tratamiento fue 10 mg/m².

10 Enjuagado después del tratamiento de conversión química: el material metálico se enjuagó durante 30 segundos con una pulverización de agua corriente. Además, el material metálico se enjuagó durante 30 segundos con una pulverización de agua desionizada.

15 Secado: la lámina de acero laminada en frío después del enjuagado se secó a 80°C durante 6 minutos en un secador eléctrico. Se advierte que la cantidad de capa de revestimiento se analizó como la cantidad total de metales contenida en el agente de revestimiento por conversión química usando "XRF-1700" (espectrómetro de fluorescencia de rayos X fabricado por Shimadzu Co., Ltd.).

(2) Revestimiento

20 Después de que se hubo tratado 1 m² de la superficie de la lámina de acero laminada en frío con 1 litro del agente de revestimiento por conversión química, se aplicó un electro-revestimiento a la superficie de tal manera que el espesor de la película secada fue 20 µm usando "POWERNIX 110" (una composición de revestimiento por electrodeposición catiónica fabricada por Nippon Paint Co., Ltd.) y, después de enjuagar con agua, los materiales metálicos se calentaron y se cocieron a 170°C durante 20 minutos y se prepararon láminas de ensayo.

Ensayo de evaluación

<Observación de lodo>

25 Después de que se hubo tratado 1 m² de la superficie de la lámina de acero laminada en frío con 1 litro del agente de revestimiento por conversión química, se observó visualmente la opacidad en el agente de revestimiento por conversión química.

O: No hay opacidad

X: Hay opacidad.

30 <Ensayo de adhesión secundaria (SDT)>

Se cortaron dos líneas paralelas, las cuales tenían una profundidad que alcanzaba al material, en dirección longitudinal sobre la lámina de ensayo obtenida y a continuación la lámina de ensayo se sumergió a 50°C durante 480 horas en una disolución acuosa al 5% de NaCl. Después de la inmersión, una porción cortada se separó por pelado con una cinta adhesiva y se observó el pelado del revestimiento.

35 ©: Sin pelado

O: Ligeramente pelado

X: pelado de 3 mm o más de anchura.

Los resultados de las observaciones se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 2

40 La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, excepto que como resina soluble en agua se usó PAA-01 (resina de polialilamina, peso molecular: 1000, fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd.) y la concentración de la resina se cambió a 500 ppm.

Ejemplo 3

45 La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, excepto que como resina soluble en agua se usó PAA-10C (resina de polialilamina, peso molecular: 15000, fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd.).

Ejemplo 4

ES 2 420 912 T3

La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, excepto que como resina soluble en agua se usó PAA-H-10C (resina de polialilamina, peso molecular: 60000, fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd.) y la concentración de la resina se cambió a 50 ppm.

Ejemplo 5

- 5 La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, excepto que como resina soluble en agua se usó PAA-D-11HCl (copolímero de polialilamina, peso molecular: 70000, fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd.) y la concentración de la resina se cambió a 50 ppm.

Ejemplo 6

- 10 La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, excepto que como resina soluble en agua se usó PAA-H-10C y la concentración de la resina se cambió a 5 ppm.

Ejemplo 7

La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, excepto que la concentración de zirconio se cambió a 500 ppm, y como resina soluble en agua se usó PAA-01 y la concentración de la resina se cambió a 5000 ppm.

- 15 Ejemplo 8

La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, excepto que el material metálico se cambió a una lámina de acero galvanizado (lámina de acero GA, fabricada por Nippon Testpanel Co., Ltd., 70 mm x 180 mm x 0,8 mm).

Ejemplo 9

- 20 La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, excepto que el material metálico se cambió a aluminio de la serie 5000 (fabricado por Nippon Testpanel Co., Ltd., 70 mm x 180 mm x 0,8 mm).

Ejemplo 10

- 25 La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, excepto que el desengrasado se realiza usando el producto "SURF CLEANER EC92" en lugar de "SURF CLEANER 53" y se mezclaron en las concentraciones mostradas en la tabla 1 ácido fluorozircónico, PAA-10C, nitrato de zinc, sílice comercialmente disponible (fabricada por Nissan Chemical Industries, Ltd.) y ácido ascórbico como agente acelerante de la reacción de conversión química, y el material metálico se envió a una etapa de revestimiento en estado húmedo, sin secar. Las concentraciones de nitrato de zinc y sílice son la concentración como iones metálicos o como componente de silicio.
- 30

Ejemplo 11

- 35 La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 10, excepto que el ácido fluorozircónico, nitrato de zinc, nitrato de manganeso y bromato de sodio como agente acelerante de la reacción de conversión química se mezclaron en las concentraciones mostradas en la tabla 1 y el pH se ajustó para que fuera 5,5 y el material metálico se envió a una etapa de revestimiento después de ser secado con aire.

Ejemplo comparativo 1

La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, excepto que no se mezcló la resina soluble en agua.

Ejemplo comparativo 2

- 40 La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, excepto que no se mezcló el ácido fluorozircónico.

Ejemplo comparativo 3

La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 10, excepto que el ácido fluorozircónico y el citrato de hierro (III) y amonio se mezclaron en las concentraciones mostradas en la tabla 1.

- 45

Ejemplo comparativo 4

La lámina de ensayo se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el del ejemplo 1, excepto que el tratamiento de conversión química se realizó acondicionando la superficie a temperatura ambiente durante 30 segundos usando "SURF FINE 5N-8M" (fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) después de enjuagar con agua después de desengrasar y sumergiendo la lámina de ensayo a 35°C durante 2 minutos usando "SURF FINE SD-6350" (un agente de revestimiento por conversión química basado en fosfato de zinc fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.).

10

15

20

25

30

35

Tabla 1

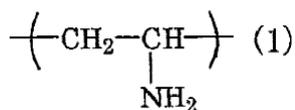
		Material	Zirconio (ppm)	Resina	Concentración de resina (ppm)	Zn (ppm)	Mg (ppm)	SiO ₂ (ppm)	Acelerante de la reacción de conversión química	Cantidad de capa de revestimiento (mg/m ²)	Lodo	SDT
Ejemplo	1	Lámina de acero SPC	100	PVAM-0595B	100	-	-	-	-	38	o	o
	2	Lámina de acero SPC	100	PAA-01	500	-	-	-	-	37	o	o
	3	Lámina de acero SPC	100	PAA-10C	100	-	-	-	-	39	o	⊙
	4	Lámina de acero SPC	100	PAA-H-10C	50	-	-	-	-	36	o	⊙
	5	Lámina de acero SPC	100	PAA-D11-HCl	50	-	-	-	-	38	o	⊙
	6	Lámina de acero SPC	100	PAA-H-10C	5	-	-	-	-	36	o	o
	7	Lámina de acero SPC	500	PAA-01	5000	-	-	-	-	63	o	o
	8	Lámina de acero GA	100	PVAM-0595B	100	-	-	-	-	45	o	o
	9	Aluminio serie 5000	100	PVAM-0595B	100	-	-	-	-	40	o	o
	10	Lámina de acero SPC	250	PAA-H-10C	100	500	-	200	Ácido ascórbico (200 ppm)	43	o	⊙
	11	Lámina de acero SPC	30	PAA-H-10C	100	100	100	-	Bromato de sodio (200 ppm)	18	o	⊙
Ejemplo comparativo	1	Lámina de acero SPC	100	-	-	-	-	-	-	39	o	X
	2	Lámina de acero SPC	-	PVAM-0595B	100	-	-	-	-	0	o	X
	3	Lámina de acero SPC	250	-	-	-	-	-	Citrato de hierro (II) y amonio (0,5 ppm)	25	o	X
	4	Lámina de acero SPC	Tratamiento mediante fosfato de zinc								2200	x

5 La tabla 1 muestra que no hubo formación de lodo en el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención. Además, se mostró que el agente de revestimiento por conversión química de la presente invención podía formar la capa de revestimiento por conversión química que tenía buena adhesión a una película de revestimiento en todos los materiales metálicos. Por otra parte, el agente de revestimiento por conversión química obtenido en los ejemplos comparativos no pudo suprimir la formación de lodo y no pudo alcanzar la capa de revestimiento por conversión química que tiene una excelente adhesión a una película de revestimiento obtenida por electrodeposición catiónica.

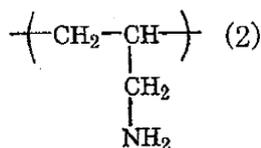
10

REIVINDICACIONES

1. Un agente de revestimiento por conversión química, que tiene un pH de 1,5 a 6,5 y comprende:
al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio con un contenido de metal de 20 a 2000 ppm;
5 flúor; y
una resina soluble en agua,
en el que dicha resina soluble en agua es una resina de polivinilamina y/o una resina de polialilamina y tiene, en al menos una de sus partes, una unidad constituyente expresada por la fórmula química (1):



- 10 y/o la fórmula química (2):



2. El agente de revestimiento por conversión química según la reivindicación 1, en el que la resina soluble en agua tiene un peso molecular de 500 a 500000, y el contenido de la resina soluble en agua en el agente de revestimiento por conversión química es 5 a 5000 ppm.
- 15 3. El agente de revestimiento por conversión química según la reivindicación 1 ó 2, que contiene 1 a 5000 ppm de al menos una clase de un acelerante de la reacción de conversión química seleccionado del grupo que consiste en ion nitrito, compuestos que contienen grupos nitro, sulfato de hidroxilamina, ion persulfato, ion sulfito, ion hiposulfito, peróxidos, ion hierro (III), compuestos de ácido cítrico y hierro, ion bromato, ion perclorato, ion clorato, ion clorito, así como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico y sus sales.
- 20 4. El agente de revestimiento por conversión química según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene un compuesto que contiene silicio.
5. El agente de revestimiento por conversión química según la reivindicación 4, en el que el compuesto que contiene silicio es sílice, sílice dispersada en agua, ésteres de ácido silícico o agentes de condensación tipo silano.
- 25 6. Un metal tratado superficialmente, que comprende una capa de revestimiento de conversión química formada mediante el agente de revestimiento por conversión química según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 30 7. El metal tratado superficialmente según la reivindicación 6, en el que la capa de revestimiento de conversión química tiene una cantidad de revestimiento de 0,1 a 500 mg/m² de una cantidad total de metales contenida en el agente de revestimiento por conversión química.