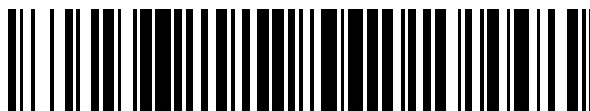


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 829**

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 03293298 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013** **EP 1433875**

54 Título: **Agente de recubrimiento de conversión química y metal tratado en superficie**

30 Prioridad:

24.12.2002 JP 2002372768

24.12.2002 JP 2002372770

02.12.2003 JP 2003403691

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.03.2014

73 Titular/es:

CHEMETALL GMBH (100.0%)

Trakehner Strasse 3

60487 Frankfurt am Main , DE

72 Inventor/es:

MATSUKAWA, MASAHIKO;

MAKINO, KAZUHIRO y

SHIMAKURA, TOSHIAKI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 448 829 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 recubrimiento de conversión química y metal tratado en superficie.

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un agente de recubrimiento de conversión química y a un metal tratado en su superficie

10 ANTECEDENTES

Cuando se aplica una electrodeposición catiónica o un recubrimiento en polvo a la superficie de un material metálico, generalmente se aplica un tratamiento de conversión química para mejorar propiedades tales como resistencia a la corrosión y adherencia a una película de recubrimiento. Con respecto a un tratamiento con cromato usado en el tratamiento de conversión química, desde el punto de vista de poder mejorar más la adherencia a una película de recubrimiento y la resistencia a la corrosión, en los últimos años se ha reseñado un efecto perjudicial del cromo y se ha requerido el desarrollo de un agente de recubrimiento de conversión química que no contenga cromo. Como dicho tratamiento de conversión química, se ha adoptado ampliamente un tratamiento que usa fosfato de cinc (véase, por ejemplo, la publicación japonesa Kokai Hei-10-204649).

Sin embargo, como los agentes de tratamiento basados en fosfato de cinc tienen concentraciones elevadas de iones metálicos y ácidos y son muy activos, son desventajosos económicamente y de baja aptitud de procesamiento en un tratamiento de aguas residuales. Además, existe un problema de formación y precipitación de sales insolubles en agua, asociado con el tratamiento de superficies metálicas usando agentes basados en fosfato de cinc. Dichas sustancias precipitadas se denominan en general lodo y el incremento del coste de eliminación y evacuación de dicho lodo es un problema. Además, como los iones fosfato tienen la posibilidad de colocar una carga en el medio ambiente debido a eutrofización, se requieren esfuerzos para el tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, preferiblemente no se usan. Además, también existe el problema de que en el tratamiento de superficies metálicas usando agentes de tratamiento basados en fosfato de cinc, se requiere un acondicionamiento de la superficie y, por lo tanto, el proceso de tratamiento es largo.

Como agente de tratamiento de superficies metálicas distinto de dicho agente de tratamiento basado en fosfato de cinc o agente de recubrimiento de conversión química del tipo de cromato, se conoce uno que comprende un compuesto de circonio (véase, por ejemplo, la publicación japonesa Kokai Hei-07-310189). Dicho agente de tratamiento de superficies metálicas que comprende un compuesto de circonio tiene la excelente propiedad de evitar la generación de lodo en comparación con el agente de tratamiento antes descrito basado en fosfato de cinc.

Sin embargo, un recubrimiento de conversión química obtenido por dicho agente de tratamiento de superficies metálicas que comprende un compuesto de circonio tiene poca adherencia a una película de recubrimiento obtenida por diversos métodos de recubrimiento, y usualmente se usa menos como etapa de pretratamiento antes del recubrimiento. En particular, en dicho agente de tratamiento de superficies metálicas que comprende un compuesto de circonio, se están realizando esfuerzos para mejorar la adherencia y resistencia a la corrosión usándolo junto con otro compuesto, como iones fosfato. Sin embargo, cuando se usa junto con iones fosfato, surge el problema de eutrofización antes descrito. Además, no hay ningún estudio sobre la utilización de dicho tratamiento que usa un agente de tratamiento de la superficie metálica como método de pretratamiento antes del recubrimiento. Además, existe el problema de que cuando se trata un material de hierro con dicho agente de tratamiento de superficies metálicas, no se consiguen después del recubrimiento la adherencia adecuada a una película de recubrimiento ni la resistencia adecuada a la corrosión.

Como agente de tratamiento de superficies metálicas que contiene un compuesto de circonio, para mejorar la cuestión antes descrita se ha desarrollado un agente de tratamiento de superficies metálicas que comprende un compuesto de circonio, vanadio y resina y que no contiene iones fosfato (véase, por ejemplo, la publicación japonesa Kokai 2002-60699). Sin embargo, como dicho agente de tratamiento de superficies metálicas contiene vanadio, no es preferible por originar un problema de efecto perjudicial en el hombre y en el tratamiento de aguas residuales.

Además, en algunos casos, el tratamiento de la superficie de todos los metales se ha de realizar en una etapa de tratamiento en artículos que incluyen diversos materiales metálicos, como estructuras y piezas de hierro, cinc y aluminio de automóviles. En consecuencia, se desea el desarrollo de un agente de recubrimiento de conversión química que pueda aplicar un tratamiento de conversión química sin ningún problema, incluso en los casos antes mencionados.

El documento DE 199 33 189 describe composiciones para tratamiento de superficies metálicas, que comprenden un fluoruro complejo, como especies de fluoruro de Zr o Ti, y un acelerador de fosfatación, como sulfato de hidroxilamonio, sulfato de m-nitrobenzol o N-metilmorfolina-N-óxido. El documento EP 0 949 353 describe un agente de tratamiento de superficies metálicas que comprende los siguientes componentes: (A) un componente catiónico, que consiste en iones metálicos divalentes o de valencia mayor seleccionados del grupo que consiste en

manganeso, cobalto, cinc, magnesio, níquel, hierro, titanio, aluminio y circonio; (B) por lo menos un componente ácido seleccionado del grupo que consiste en (1) un ácido fluorado que contiene cuatro o más átomos de flúor y uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en titanio, circonio, silicio, hafnio, aluminio y boro, (2) ácido fosfórico y (3) ácido acético; (C) un componente agente de acoplamiento del tipo de silanos, que consiste en uno o más compuestos que contienen por lo menos un grupo funcional reactivo seleccionado de un grupo amino que contiene hidrógeno activo, un grupo epoxi, un grupo vinilo, un grupo mercapto y un grupo metacriloxi; (D) uno o más componentes polímeros solubles en agua que tienen grupos OH del tipo fenólico. El documento WO 03/093536, presentado el 29 de abril de 2003, con un fecha anterior de prioridad de 29 de abril de 2002, se publicó el 13 de noviembre de 2003 y se considera técnica anterior bajo el artículo 54(3) EPC para la presente patente, presentada el 23 de diciembre de 2003 y que reivindica una fecha anterior de prioridad de 24 de diciembre de 2002. El documento WO 03/093535 describe una composición acuosa para pretratar y depositar un recubrimiento cristalino sobre sustratos metálicos, que comprende (a) de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 55.000 ppm (basado en la composición acuosa) de un ion metálico divalente del grupo II-A, (b) de aproximadamente 100 a aproximadamente 200.000 ppm (basado en la composición acuosa) de un fluoruro metálico complejo disuelto, en el que el átomo metálico se selecciona de metales de los grupos III-A, IV-A, IV-B, V-A y V-B.

SUMARIO DE LA INVENCION

Vistas las circunstancias antes descritas, un objeto de la presente invención es proporcionar un agente de recubrimiento de conversión química que suponga menos carga en el medio ambiente y que pueda aplicar un buen tratamiento de conversión química sobre metales tales como hierro, cinc y aluminio.

La presente invención se refiere a un agente de recubrimiento de conversión química de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

por lo menos una especie seleccionada del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, con un contenido metálico de 20 a 2.000 ppm ("ppm" significa partes por millón en masa);

flúor, y

un agente que imparte adherencia y resistencia a la corrosión, en el que el citado agente que imparte adherencia y resistencia a la corrosión contiene por lo menos una especie seleccionada del grupo que consiste en:

20 a 5.000 ppm (concentración de ion metálico) de por lo menos una especie de ion metálico (A) seleccionado del grupo que consiste en ion cinc, ion manganeso e ion cobalto,

20 a 2.000 ppm (concentración de ion metálico) de un ion de metal alcalinotérreo (B) seleccionado del grupo que consiste en ion bario e ion estroncio,

1 a 2.000 ppm (concentración de ion metálico) de un ion de metal (C) del grupo III de la tabla periódica, seleccionado del grupo que consiste en ion aluminio, ion galio e ion indio,

0,5 a 100 ppm (concentración de ion metálico) de ion cobre (D), y

en el que el citado agente que imparte adherencia y resistencia a la corrosión contiene 1 a 5.000 ppm (como componente de silicio) de un compuesto que contiene silicio (E) seleccionado del grupo que consiste en sílice, silicatos solubles en agua, ésteres del ácido silícico, silicatos de alquilo y agentes de acoplamiento del tipo de silanos.

El agente de recubrimiento de conversión química de la invención contiene 1 a 5.000 ppm de por lo menos una especie de un acelerador de la reacción de conversión química, seleccionado del grupo que consiste en ion nitrito, nitrocompuestos, sulfato de hidroxilamina, ion persulfato, ion sulfito, peróxidos, ion férrico, compuestos de hierro del ácido cítrico, ion bromato, ion perclorato, ion clorato e ion clorito, así como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico y sus sales.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

A continuación se describe la invención con más detalle.

La presente invención se refiere a un agente de recubrimiento de conversión química que contiene por lo menos una especie seleccionada del grupo que consiste en circonio, titanio, hafnio y flúor, y que no contiene sustancialmente iones de metales pesados perjudiciales, como iones cromo, vanadio y fosfato.

Cuando una superficie metálica se trata con un agente de recubrimiento de conversión química convencional que contiene circonio y metales similares, a veces es imposible formar un buen recubrimiento de conversión química

sobre algunos metales. En particular, existe el problema de que cuando un material de hierro se trata con el agente de recubrimiento de conversión química antes descrito, no se puede conseguir la adherencia adecuada entre la película de recubrimiento que se forma aplicando el recubrimiento sobre la superficie del recubrimiento de conversión química y la superficie metálica.

Se estima que la presencia de flúor en el recubrimiento de conversión química origina el problema de no poder obtener adherencia. En el tratamiento de una superficie metálica con circonio, por ejemplo, se considera que se deposita sobre la superficie del metal base hidróxido de circonio porque los iones metálicos sufren elución en el agente de recubrimiento de conversión química por una reacción de disolución del metal y se incrementa el pH en la interfase. En este proceso, el flúor no es reemplazado totalmente por los iones hidróxido; por lo tanto, esto significa que cierta cantidad de flúor queda contenida en el recubrimiento de conversión química. Es concebible que, como permanece flúor en el recubrimiento de conversión química antes descrito, cuando se forma una película de recubrimiento y la película de recubrimiento está expuesta a un medio ambiente corrosivo, los grupos hidroxilo generados son sustituidos por flúor generando iones flúor por lo que se rompe la unión entre la película de recubrimiento y el metal y no se puede conseguir la adherencia adecuada.

Para resolver los problemas antes citados, de acuerdo con la presente invención, en el agente de recubrimiento de conversión química están contenidos, como agentes que imparten adherencia y resistencia a la corrosión, un ion metálico específico y un compuesto que contiene silicio, para mejorar significativamente la adherencia entre la película de recubrimiento y el material metálico.

Por lo menos una especie seleccionada del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, contenida en el agente de recubrimiento de conversión química, es un componente constituyente del recubrimiento de conversión química y, por formar sobre un material metálico un recubrimiento de conversión química que incluye por lo menos una especie seleccionada del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, se puede mejorar la resistencia a la corrosión y la resistencia a la abrasión del material y, además, se puede aumentar la adherencia a una película de recubrimiento formada posteriormente.

El origen del aporte del circonio no está limitado en particular y ejemplos de compuestos de circonio incluyen fluorocirconatos de metales alcalinos (como K_2ZrF_6) y de amonio $[(NH_4)_2ZrF_6]$, fluorocirconatos solubles como ácido fluorocircónico (H_2ZrF_6), fluoruro de circonio y óxido de circonio.

El origen del aporte del titanio no está limitado en particular y ejemplos de compuestos de titanio incluyen fluorotitanatos [como $(NH_4)_2TiF_6$], fluorotitanatos solubles como ácido fluorotitánico (H_2TiF_6), fluoruro de titanio, óxido de titanio, etc.

El origen del aporte del hafnio no está limitado en particular y ejemplos de compuestos de hafnio incluyen ácido fluoroháfnico (H_2HfF_6) y fluoruro de hafnio.

Como origen del aporte de la por lo menos una especie seleccionada del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, es preferible un compuesto que tenga por lo menos una especie seleccionada del grupo que consiste en ZrF_6^{2-} , TiF_6^{2-} y HfF_6^{2-} por su alta capacidad de formar un recubrimiento.

El contenido de por lo menos una especie seleccionada del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio en el agente de recubrimiento de conversión química está en el intervalo desde un límite inferior de 20 ppm hasta un límite superior de 2.000 ppm, expresados como metal. Cuando el contenido es menor que el límite inferior antes citado, el comportamiento del recubrimiento de conversión química es inadecuado y cuando el contenido excede del límite superior antes citado es desventajoso económicamente porque no se pueden esperar más mejoras del comportamiento. Más preferiblemente, el límite inferior es 50 ppm.

El flúor contenido en el agente de recubrimiento de conversión química desempeña el papel de decapante del material. El origen del aporte del flúor no está limitado en particular y ejemplos de compuestos de flúor incluyen fluoruros, como ácido fluorhídrico, fluoruro amónico, ácido fluorobórico, hidrogenofluoruro amónico, fluoruro sódico e hidrogenofluoruro sódico. Además, ejemplos de fluoruros complejos incluyen hexafluorosilicatos, ejemplos específicos de los cuales incluyen ácido silicofluorhídrico, silicofluoruro de cinc, silicofluoruro de manganeso, silicofluoruro de magnesio, silicofluoruro de níquel, silicofluoruro de hierro y silicofluoruro de calcio.

El agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención contiene por lo menos una especie seleccionada del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, así como flúor, y contiene además un agente que imparte adherencia y resistencia a la corrosión. El agente que imparte adherencia y resistencia a la corrosión contiene por lo menos una especie de ion metálico seleccionado de los grupos (A), (B), (C) y (D) antes definidos, así como el compuesto que contiene silicio (E) antes definido. Por contener estos compuestos, se mejoran significativamente, después del recubrimiento, la adherencia a la película de recubrimiento y la resistencia a la corrosión.

Se estima que dicho efecto se puede conseguir porque disminuye la concentración de flúor en el recubrimiento de conversión química por mezclar el agente que imparte adherencia y resistencia a la corrosión y se resuelve el problema de afectar negativamente a la película de recubrimiento y a la superficie metálica debido a la generación de flúor durante el curado térmico de la película de recubrimiento. Además, se estima que en el recubrimiento se mezclan elementos del agente que imparte adherencia y resistencia a la corrosión por lo que éste origina que se incremente la estabilidad química del recubrimiento y se disminuya la porosidad del recubrimiento, originando así mejoras funcionales después del recubrimiento.

La por lo menos una especie de ion metálico (A) seleccionado del grupo que consiste en ion cinc, ion manganeso y ion cobalto es un ion metálico que tiene valencia 2 ó 3 y, más específicamente, por lo menos una especie de ion metálico seleccionado del grupo que consiste en Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} y Co^{3+} . Entre los iones antes mencionados, se prefiere el ion cinc porque se puede conseguir una adherencia particularmente buena. El contenido de ion metálico (A) en el agente de recubrimiento de conversión química está en el intervalo desde un límite inferior de 20 ppm hasta un límite superior de 5.000 ppm. Un contenido menor que 1 ppm no es preferible porque se deteriora la resistencia a la corrosión del recubrimiento de conversión química que se ha de obtener. Un contenido superior a 5.000 ppm es desventajoso económicamente porque no se obtienen mejoras funcionales y existe la posibilidad de que se deteriore la adherencia después del recubrimiento. Preferiblemente, el límite superior antes mencionado es 2.000 ppm.

El ion del metal alcalinotérreo (B) es ion bario o ion estroncio. El contenido de ion de metal alcalinotérreo (B) está en el intervalo desde un límite inferior de 20 ppm hasta un límite superior de 2.000 ppm. Un contenido menor que 1 ppm no es preferible porque se deteriora la resistencia a la corrosión del recubrimiento de conversión química que se ha de obtener. Un contenido superior a 5.000 ppm es desventajoso económicamente porque no se obtienen mejoras funcionales y existe la posibilidad de que se deteriore la adherencia después del recubrimiento.

El ion del metal (C) del grupo III de la tabla periódica puede ser ion aluminio, ion galio y ion indio. El contenido de ion del metal (C) del grupo III de la tabla periódica está en el intervalo desde un límite inferior de 1 ppm hasta un límite superior de 2.000 ppm. Un contenido menor que 1 ppm no es preferible porque se deteriora la resistencia a la corrosión del recubrimiento de conversión química que se ha de obtener. Un contenido superior a 5.000 ppm es desventajoso económicamente porque no se obtienen mejoras funcionales y, en algunos casos, se deteriora la adherencia después del recubrimiento. Preferiblemente, el límite inferior antes mencionado es 5 ppm.

El contenido de ion cobre (D) está en el intervalo desde un límite inferior de 0,5 ppm hasta un límite superior de 100 ppm. Un contenido inferior a 0,5 ppm no es preferible porque se deteriora la resistencia a la corrosión del recubrimiento de conversión química que se ha de obtener. Cuando el contenido es superior a 100 ppm, existe la posibilidad de que se produzca un efecto negativo en un material de cinc y en un material de aluminio. Preferiblemente, el límite inferior antes mencionado es 2 ppm y el límite superior antes mencionado es 50 ppm. Se estima que el ion cobre estabiliza el óxido formado por corrosión del hierro que es desplazado a la superficie del metal por lo que se evita la corrosión de hierro. Por lo tanto, se estima que el ion cobre puede conseguir un alto grado de eficacia en una cantidad pequeña en comparación con otros iones metálicos componentes.

El origen del aporte de los respectivos iones metálicos (A), (B), (C) y (D) no está limitado en particular y, por ejemplo, se pueden mezclar en el agente de recubrimiento de conversión química en forma de nitrato, sulfato o fluoruro. Entre estos, es preferible el nitrato porque no afecta negativamente a la reacción de conversión química.

El compuesto que contiene silicio (E) incluye sílice, como sílice dispersa en agua, silicatos solubles en agua, como silicato sódico, silicato potásico y silicato de litio, ésteres del ácido silícico, silicatos de alquilo como silicato de dietilo y un agente de acoplamiento del tipo de silanos. Entre estos, se prefiere la sílice porque tiene la acción de aumentar el efecto barrera del recubrimiento de conversión química y se prefiere aún más sílice dispersa en agua porque tiene una alta capacidad de dispersión en el agente de recubrimiento de conversión química. La sílice dispersa en agua no está limitada en particular y ejemplos de dicha sílice dispersa incluyen sílice esférica, sílice en cadenas y sílice modificada por aluminio, que tienen algunas impurezas, como sodio. La sílice esférica no está limitada en particular y ejemplos de dicha sílice esférica incluyen sílice coloidal como "SNOWTEX N", "SNOWTEX O", "SNOWTEX OXS", "SNOWTEXUP", "SNOWTEXXS", "SNOWTEXAK", "SNOWTEXOUP", "SNOWTEX C" y "SNOWTEX OL" (todas ellas fabricadas por Nissan Chemical Industries Co. Ltd.) y sílice de pirólisis como "AEROSIL" (fabricada por Nippon Aerosil Co. Ltd.). La sílice en cadenas no está limitada en particular y ejemplos de dicha sílice en cadenas incluyen soles de sílice como "SNOWTEX PS-M", "SNOWTEX PS-MO" y "SNOWTEX PS-SO" (todas ellas fabricadas por Nissan Chemical Industries Co. Ltd.). Ejemplos de sílices modificadas por aluminio incluyen soles de sílice disponibles comercialmente como "ADELITE AT-20A" (fabricada por Asahi Denka Co. Ltd.). El compuesto que contiene silicio tiene efectos más excelentes cuando se usa combinado con los iones metálicos (A) a (D) antes mencionados.

El contenido del compuesto que contiene silicio (E) está en el intervalo desde un límite inferior de 1 ppm hasta un límite superior de 5.000 ppm, expresado como componente de silicio. Un contenido menor que 1 ppm no es preferible porque se deteriora la resistencia a la corrosión del recubrimiento de conversión química que se ha de obtener. Un contenido superior a 5.000 ppm es desventajoso económicamente porque no se consiguen más mejoras funcionales

y existe la posibilidad de que se deteriore la adherencia después del recubrimiento. Preferiblemente, el límite inferior antes mencionado es 5 ppm y el límite superior antes mencionado es 2.000 ppm.

Los respectivos componentes (A) a (E) se pueden usar solos o como combinación de dos o más clases de componentes, según se requiera. Cuando se usan simultáneamente dos o más clases de componentes, es necesario que el contenido de los respectivos componentes esté dentro de los intervalos antes mencionados, respectivamente, y la cantidad total de los respectivos componentes no está limitada en particular.

En particular, con respecto al compuesto que contiene silicio (E), el efecto de mejorar la adherencia se consigue más eficientemente cuando se usa combinado con los iones metálicos (A) a (D). Un ejemplo de la combinación más preferible incluye una combinación de por lo menos una especie de ion metálico (A) seleccionado del grupo que consiste en ion cinc, ion manganeso y ion cobalto, y un ion de metal alcalinotérreo (B).

El agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención contiene además un acelerador de la reacción de conversión química. El acelerador de la reacción de conversión química tiene el efecto de eliminar irregularidades en la superficie del recubrimiento de conversión química obtenido usando un agente de tratamiento de superficies metálicas que comprende un compuesto de circonio. La cantidad de recubrimiento precipitado es diferente, dependiendo de la diferencia de localización entre la porción de los bordes y la porción plana del material: con esta diferencia de localización se generan las irregularidades de la superficie. Por lo tanto, cuando un material metálico que tiene una porción de bordes se trata con un agente convencional de tratamiento de la superficie que comprende un compuesto de circonio, como se produce selectivamente una reacción de recubrimiento en la porción de los bordes, es probable que se produzca una reacción catódica y, en consecuencia, el recubrimiento tiende a precipitar alrededor de la porción de los bordes y apenas se produce una reacción de disolución anódica en la porción plana y se evita precipitación del recubrimiento y esto origina irregularidades de la superficie.

En el tratamiento de conversión química con fosfato de cinc, como el recubrimiento de conversión química resultante es del tipo de película gruesa, las irregularidades de la superficie no llegan a ser tanto problema. Sin embargo, como el recubrimiento de conversión química que comprende un compuesto de circonio es del tipo de película fina, cuando no se consigue una cantidad suficiente de recubrimiento en una porción plana a la que apenas se ha aplicado el tratamiento de conversión química, se origina un recubrimiento irregular y pueden surgir problemas de apariencia del recubrimiento y de resistencia a la corrosión.

El acelerador de la reacción de conversión química de la presente invención tiene la propiedad de actuar de tal manera que se puede aplicar el tratamiento de conversión química sin desarrollar la diferencia antes descrita de la reacción del tratamiento de conversión química entre la porción de los bordes y la porción plana, por mezclarse en el agente de recubrimiento de conversión química.

Aunque el acelerador de la reacción de conversión química es por lo menos una especie seleccionada del grupo que consiste en iones nitrito, nitrocompuestos, sulfato de hidroxilamina, iones persulfato, iones sulfito, iones hiposulfito, peróxidos, iones férricos, compuestos de hierro del ácido cítrico, iones bromato, iones perclorato, iones clorato y iones clorito, así como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico y sus sales, para acelerar eficientemente el decapado se prefiere en particular una sustancia que tenga acción oxidante o que tenga un ácido orgánico.

Mezclando estos aceleradores de la reacción de conversión química en el agente de recubrimiento de conversión química, se ajusta la precipitación del recubrimiento y se puede conseguir un buen recubrimiento de conversión química que no tiene irregularidades en la porción de los bordes ni en la porción plana del material metálico.

El origen del aporte del ion nitrito no está limitado en particular y ejemplos de nitritos incluyen nitrito sódico, nitrito potásico y nitrito amónico. Los nitrocompuestos no están limitados en particular y ejemplos de nitrocompuestos incluyen ácido nitrobenzenosulfónico y nitroguanidina. El origen del aporte de los iones persulfato no está limitado en particular y ejemplos de persulfatos incluyen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. El origen del aporte de los iones sulfito no está limitado en particular y ejemplos de sulfitos incluyen sulfito sódico, sulfito potásico y sulfito amónico. El origen del aporte de los iones hiposulfito no está limitado en particular y ejemplos de hiposulfitos incluyen hiposulfito sódico, hiposulfito potásico e hiposulfito amónico. El origen del aporte de los peróxidos no está limitado en particular y ejemplos de peróxidos incluyen peróxido sódico y peróxido potásico.

El origen del aporte del ion férrico no está limitado en particular y ejemplos de compuestos férricos incluyen nitrato férrico, sulfato férrico y cloruro férrico. El compuesto de hierro del ácido cítrico no está limitado en particular y ejemplos de este compuesto incluyen citrato de hierro y amonio, citrato de hierro y sodio y citrato de hierro y potasio. El origen del aporte del ion bromato no está limitado en particular y ejemplos de bromatos incluyen bromato sódico, bromato potásico y bromato amónico. El origen del aporte del ion perclorato no está limitado en particular y ejemplos de percloratos incluyen perclorato sódico, perclorato potásico y perclorato amónico.

El origen del aporte del ion clorato no está limitado en particular y ejemplos de cloratos incluyen clorato sódico, clorato potásico y clorato amónico. El origen del aporte del ion clorito no está limitado en particular y ejemplos de

cloritos incluyen clorito sódico, clorito potásico y clorito amónico. El ácido ascórbico y sus sales no están limitados en particular y ejemplos de estos compuestos incluyen ácido ascórbico, ascorbato sódico, ascorbato potásico y ascorbato amónico. El ácido cítrico y sus sales no están limitados en particular y ejemplos de estos compuestos incluyen ácido cítrico, citrato sódico, citrato potásico y citrato amónico. El ácido tartárico y sus sales no están limitados en particular y ejemplos de estos compuestos incluyen ácido tartárico, tartrato sódico, tartrato potásico y tartrato amónico. El ácido malónico y sus sales no están limitados en particular y ejemplos de estos compuestos incluyen ácido malónico, malonato sódico, malonato potásico y malonato amónico. El ácido succínico y sus sales no están limitados en particular y ejemplos de estos compuestos incluyen ácido succínico, succinato sódico, succinato potásico y succinato amónico.

Los aceleradores de la reacción de conversión química antes descritos se pueden usar solos o como combinaciones de dos o más clases de componentes, según se requiera.

La cantidad de mezcla del acelerador de la reacción de conversión química en el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención está preferiblemente en el intervalo desde un límite inferior de 1 ppm hasta un límite superior de 5.000 ppm. Si es menor que 1 ppm, preferiblemente no es adecuada porque no se puede conseguir el efecto adecuado. Si es superior a 5.000 ppm, existe la posibilidad de que se inhiba la formación del recubrimiento. El límite inferior antes citado es más preferiblemente 3 ppm y aún más preferiblemente 5 ppm. El límite superior antes citado es preferiblemente 2.000 ppm y más preferiblemente 1.500 ppm.

El agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención no contiene sustancialmente iones fosfato. "No contiene sustancialmente" significa que los iones fosfato no están contenidos en una cantidad tal que actúen como componente en el agente de recubrimiento de conversión química. Cuando el agente de recubrimiento de conversión química no contiene sustancialmente iones fosfato, no se usa sustancialmente fósforo que origina una carga en el medio ambiente y se puede evitar la formación de un lodo de fosfato de hierro y fosfato de cinc que se forma cuando se usa fosfato de cinc como agente de tratamiento.

En el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención, el pH está en el intervalo desde un límite inferior de 2,0 hasta un límite superior de 6,5. Si el pH es menor que 1,5, el decapado es excesivo y, por lo tanto, es imposible la formación de un recubrimiento adecuado. Si el pH es superior a 6,5, el decapado es insuficiente y, por lo tanto, no se puede conseguir un buen recubrimiento. Más preferiblemente, el límite superior antes citado es 5,5. Aún más preferiblemente, el límite inferior antes citado es 2,5 y el límite superior antes citado es 5,0. Para controlar el pH, se pueden usar compuestos ácidos, como ácido nítrico y ácido sulfúrico, y compuestos básicos, como hidróxido sódico, hidróxido potásico y amoníaco.

El tratamiento de conversión química del material metálico usando el agente de recubrimiento de conversión química no está limitado en particular y se puede realizar poniendo en contacto el agente de recubrimiento de conversión química con la superficie del material metálico en condiciones de tratamiento usuales. Preferiblemente, la temperatura del tratamiento de conversión química antes mencionado está en el intervalo desde un límite inferior de 20°C hasta un límite superior de 70°C. Más preferiblemente, el límite inferior antes mencionado es 30°C y el límite superior antes mencionado es 50°C. Preferiblemente, el tiempo del tratamiento de conversión química está en el intervalo desde un límite inferior de 5 segundos hasta un límite superior de 1.200 segundos. Más preferiblemente, el límite inferior antes mencionado es 30 segundos y el límite superior antes mencionado es 120 segundos. El método de tratamiento no está limitado en particular y ejemplos de estos incluyen un método de recubrimiento por inmersión, un método de recubrimiento por rociado, un método de recubrimiento por rodillo, etc.

El metal tratado en su superficie que comprende el recubrimiento de conversión química se puede formar depositando el agente de recubrimiento de conversión química antes mencionado sobre la superficie de aquél. Preferiblemente, la superficie del metal se desengrasa y se lava con agua después de ser desengrasado, antes de aplicar el tratamiento de conversión química usando el agente de recubrimiento de conversión química, y se vuelve a lavar después del tratamiento de conversión química.

El desengrasado antes mencionado se realiza para eliminar materia grasa o manchas adheridas a la superficie del material y usualmente se realiza un tratamiento de inmersión durante aproximadamente varios minutos a una temperatura de 30 a 55°C con un agente de desengrasado, como un líquido de desengrasado exento de fosfatos y nitrógeno. Si se requiere, también es posible realizar un pre-desengrasado antes del desengrasado.

El lavado con agua antes mencionado después del desengrasado se realiza rociando una o más veces con una gran cantidad de agua para eliminar el agente de desengrasado después del desengrasado.

El lavado final antes mencionado después del tratamiento de conversión química se realiza una o más veces para evitar que el tratamiento de conversión química afecte negativamente a la adherencia y a la resistencia a la corrosión después de diversas aplicaciones sucesivas del recubrimiento. En este caso, es apropiado realizar el lavado final con agua pura. En este lavado final después del tratamiento de conversión química, se puede usar lavado por rociado o lavado por inmersión y también se puede adoptar una combinación de estos métodos de lavado.

Además, como en el tratamiento de conversión química usando el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención no es necesario realizar un acondicionamiento de la superficie que se requiere en un método de tratamiento usando el recubrimiento de conversión química basado en fosfato de cinc que se usa actualmente de modo convencional, el tratamiento de conversión química del metal se puede realizar en menos etapas.

En el tratamiento de conversión química usando el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención, no se requiere necesariamente una etapa de secado después del lavado final antes mencionado posterior al tratamiento de conversión química. Incluso aunque el recubrimiento se realice en húmedo sin secado, las características funcionales resultantes no quedan afectadas. Cuando se realiza un secado, es preferible secar con aire frío o con aire caliente. Cuando se selecciona el secado con aire caliente, la temperatura del aire es preferiblemente 300°C o menos desde el punto de vista de ahorrar energía térmica.

Ejemplos de materiales metálicos tratados con el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención incluyen un material de hierro, un material de aluminio y un material de cinc. "Materiales de hierro, aluminio y cinc" significan, respectivamente, un material de hierro en el que el material comprende hierro y/o una de sus aleaciones, un material de aluminio en el que el material comprende aluminio y/o una de sus aleaciones y un material de cinc en el que el material comprende cinc y/o una de sus aleaciones. El agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención también se puede usar para el tratamiento de conversión química de una sustancia a recubrir que comprenda una pluralidad de materiales metálicos entre el material de hierro, el material de aluminio y el material de cinc.

Es preferible que el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención pueda impartir la adherencia suficiente a una película de recubrimiento de materiales de hierro en la que no sea conveniente un pretratamiento con el agente de recubrimiento de conversión química convencional que contenga circonio. Por lo tanto, también se puede aplicar para tratar una sustancia que contenga un material de hierro, al menos en parte. En consecuencia, el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención tiene la propiedad particular excelente de su aplicación a materiales de hierro.

El material de hierro no está limitado en particular y ejemplos de dicho material incluyen chapa de acero laminada en frío y chapa de acero laminada en caliente. El material de aluminio no está limitado en particular y ejemplos de dicho material incluyen aleación de aluminio de la serie 5.000 y aleación de aluminio de la serie 6.000. El material de cinc no está limitado en particular y ejemplos de dicho material incluyen chapas de acero que han sido recubiertas con cinc o con una aleación de cinc mediante electrodeposición o recubrimiento por inmersión en caliente y evaporación bajo vacío, como una chapa de acero galvanizado, una chapa de acero recubierta con una aleación de cinc-níquel, una chapa de acero recubierta con una aleación de cinc-hierro, una chapa de acero recubierta con una aleación de cinc-cromo, una chapa de acero recubierta con una aleación de cinc-aluminio, una chapa de acero recubierta con una aleación de cinc-titanio, una chapa de acero recubierta con una aleación de cinc-magnesio y una chapa de acero recubierta con una aleación de cinc-manganeso. Usando el agente de recubrimiento de conversión química antes mencionado, el tratamiento de conversión química con materiales de hierro, aluminio y cinc se puede realizar simultáneamente.

Preferiblemente, el gramaje del recubrimiento de conversión química obtenido por el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención está en el intervalo desde un límite inferior de 0,1 mg/m² hasta un límite superior de 500 mg/m², referido a la cantidad total de metales contenidos en el agente de recubrimiento de conversión química. No es preferible un gramaje de recubrimiento inferior a 0,1 mg/m² porque no se puede obtener un recubrimiento de conversión química uniforme. Un gramaje de recubrimiento superior a 500 mg/m² es desventajoso económicamente. Más preferiblemente, el límite inferior antes mencionado es 5 mg/m² y el límite superior antes mencionado es 200 mg/m².

El recubrimiento que se puede aplicar a un material metálico que tenga el recubrimiento de conversión química formado por el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención no está limitado en particular y ejemplos de dicho recubrimiento pueden incluir recubrimientos conocidos convencionalmente, como electrodeposición catiónica y recubrimiento en polvo. En particular, como el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención puede aplicar un buen tratamiento a cualquier metal, como hierro, zinc o aluminio, se puede usar favorablemente como pretratamiento de la electrodeposición catiónica de una sustancia que ha de ser tratada, de la que al menos una parte comprende un material de hierro. La composición de electrodeposición catiónica no está limitada en particular y ejemplos de dicha composición incluyen una composición de recubrimiento por electrodeposición catiónica conocida convencionalmente que comprende resina epoxídica aminada, resina acrílica aminada y resina epoxídica sulfonada.

El agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención es un agente de recubrimiento de conversión química que comprende por lo menos una especie seleccionada del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, flúor y un agente que imparte adherencia y resistencia a la corrosión y, por mejorar la estabilidad del recubrimiento de conversión química resultante, se puede formar un recubrimiento de conversión química que tiene alta resistencia a la corrosión y alta adherencia después del recubrimiento, incluso en el caso de materiales de hierro

en los que no es conveniente un pretratamiento con un agente de recubrimiento de conversión química convencional que contenga circonio.

Como el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención no contiene iones fosfato, la carga sobre el medio ambiente es menor y no se forma lodo. Además, el tratamiento de conversión química usando el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención puede realizar el tratamiento de conversión química de materiales metálicos en menos etapas puesto que no requiere un acondicionamiento de la superficie.

De acuerdo con la presente invención, se puede obtener un agente de recubrimiento de conversión química que supone menos carga sobre el medio ambiente y no genera lodo. Es posible formar un recubrimiento de conversión química que tiene alta estabilidad como recubrimiento y alta adherencia a una película de recubrimiento, incluso en el caso de materiales de hierro, usando el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención. Como en el tratamiento de conversión química usando el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención se forma un buen recubrimiento de conversión química sin un acondicionamiento de la superficie, el tratamiento de conversión química usando el agente de recubrimiento de conversión química es excelente en cuanto a aptitud de procesamiento y coste.

Ejemplos

A continuación se describe la presente invención con más detalle por medio de ejemplos pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos. En los ejemplos, salvo que se especifique lo contrario, el término "parte" significa "parte en masa" y "%" significa "% en masa". **Los Ejemplos 22 y 23 son ejemplos de acuerdo con la invención; los otros Ejemplos no muestran las características cualitativas y cuantitativas de la reivindicación 1 adjunta.**

Ejemplos 1 a 28 y ejemplos comparativos 5 a 13

Como material base se usaron, respectivamente, una chapa de acero laminada en frío de 70 x 150 x 0,8 mm disponible comercialmente (SPCC-SD, fabricada por Nippon Testpanel Co. Ltd.), una chapa de acero galvanizado de 70 x 150 x 0,8 mm (chapa de acero GA, fabricada por Nippon Testpanel Ltd. Co.), una chapa de aluminio serie 5.000 de 70 x 150 x 0,8 mm (fabricada por Nippon Testpanel Ltd. Co.) o una chapa de aluminio serie 5.000 de 70 x 150 x 0,8 mm (fabricada por Nippon Testpanel Co. Ltd.) y se aplicó a estos materiales el pretratamiento de recubrimiento en las siguientes condiciones.

(1) Pretratamiento de recubrimiento

Tratamiento de desengrasado: Los materiales metálicos se sumergieron a 40°C durante 2 minutos en "SURF CLEANER EC92" (agente de desengrasado fabricado por Nippon Saint Co. Ltd.) del 2% en masa.

Lavado con agua después del desengrasado: Se lavaron los materiales metálicos rociando con agua corriente durante 30 segundos.

Tratamiento de conversión química: Se prepararon agentes de recubrimiento de conversión química que tenían las composiciones indicadas en las tablas 1 a 3 usando ácido fluorocircónico y ácido fluorotitanico como componente constituyente del recubrimiento, nitratos de metales, SiO₂ (W) (fabricado por Nissan Chemical Industries Co. Ltd.) y SiO₂ (D) (fabricado por Nippon Aerosil Co. Ltd.), que eran respectivamente sílice comercial y silicato de dietilo como compuesto que contenía silicio, y KBP-90 (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. como agente de acoplamiento del tipo de silano). Los aceleradores de la reacción de conversión química usados fueron: (A) citrato de amonio y hierro (III), (B) nitrito sódico, (C) persulfato amónico, (D) bromato sódico, (E) clorato sódico, (F) ácido tartárico y (G) nitroguanidina. Se ajustó el pH a 2,5-5,5 usando ácido nítrico o hidróxido sódico. Las temperaturas de los agentes de recubrimiento de conversión química resultantes se controlaron a 25-75°C y cada material metálico se sumergió durante 10 a 1.500 segundos. Las concentraciones de cada componente metálico y del compuesto que contiene silicio representan concentraciones como ion metálico y como componente de silicio.

Lavado después de la conversión química: Se lavaron los materiales metálicos rociando durante 30 segundos con agua corriente. Después, se lavaron rociando durante 30 segundos con agua desionizada.

Secado: Después del lavado, se sometieron a una etapa de recubrimiento posterior materiales metálicos preparados en forma húmeda sin secarlos, materiales metálicos que se habían secado con aire frío y materiales metálicos que se habían secado durante 5 minutos con aire caliente a 80°C usando un secador de aire caliente. Se ha de indicar que el gramaje del recubrimiento se analizó como cantidad total de metal contenido en el agente de recubrimiento de conversión química usando un "XRF-1.700" (espectrómetro de fluorescencia de rayos X fabricado por Dhimadzu Co. Ltd.).

(2) Recubrimiento

Después se trató 1 m² de la superficie de los materiales metálicos con 1 litro del agente de recubrimiento de conversión química, se aplicó la electrodeposición a la superficie de tal manera que el espesor de la película seca fue 20 µm usando "POWERNIX 110" (una composición de recubrimiento por electrodeposición catiónica fabricada por Nippon Paint Co. Ltd.) y, después de lavarlos con agua, los materiales metálicos se secaron y calentaron en un horno a 170°C durante 20 minutos y se prepararon chapas de ensayo.

Ejemplos comparativos 1 a 4

Se obtuvieron chapas de ensayo siguiendo el mismo procedimiento de los ejemplos antes descritos, 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 lavar con agua y desengrasar y sumergiendo las chapas de ensayo a 35°C durante 2 minutos usando "SURF DYNE SD-6.350" (un agente de recubrimiento de conversión química basado en fosfato de cinc, fabricado por Nippon Paint Co. Ltd.). En la tabla 3 se indican los materiales usados, pH de los agentes de recubrimiento de conversión química, condiciones del tratamiento y condiciones del secado.

Tabla 1

Ej.	Material	Composición del agente de tratamiento (ppm)															Acele- rador	pH	Condiciones del tratamiento		
		Zr	Ti	Zn	Mn	Co	Mg	Ca	Ba	SiO ₂ (D)	SiO ₂ (W)	Silicato sódico	Al	In	Silicato de dietilo	Cu			Tiempo (s)	Temp (°C)	Secado
1	Chapa acero SPC	250	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	60	40	Al aire
2	Chapa acero SPC	250	-	500	-	-	-	-	-	200	-	-	-	-	-	-	-	4	60	40	No
3	Chapa acero SPC	200	-	-	-	-	500	-	-	200	-	-	-	-	-	-	-	4	60	40	80°C
4	Chapa acero SPC	250	-	-	-	-	-	100	-	-	100	-	-	-	-	-	-	4	60	40	Al aire
5	Chapa acero SPC	250	-	1.000	-	-	500	-	-	300	-	-	5	-	-	-	1	4	60	40	Al aire
6	Chapa acero SPC	250	-	500	-	-	-	-	-	200	-	-	-	-	-	-	5	4	60	40	No
7	Aluminio serie 6.000	500	-	-	-	-	500	-	-	-	200	-	-	-	-	-	45	4	10	25	No
8	Aluminio serie 5.000	4.000	-	-	30	-	-	-	100	-	-	30	-	-	-	-	-	4	20	40	Al aire

Tabla 1 (continuación)

Ej.	Material	Composición del agente de tratamiento (ppm)														Acele- rador	pH	Condiciones del tratamiento		
		Zr	Ti	Zn	Mn	Co	Mg	Ca	Ba	SiO ₂ (D)	SiO ₂ (W)	Silicato sódico	Al	In	Silicato de dietilo			Cu	Tiempo (s)	Temp (°C)
9	Aluminio serie 5.000	30	-	100	-	-	100	-	-	200	-	-	-	-	-	-	-	10	40	Al aire
10	Chapa acero SPC	500	-	-	-	-	1.000	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	40	Al aire
11	Chapa acero SPC	500	-	1.000	-	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	40	Al aire
12	Chapa acero GA	500	-	1.000	-	-	500	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	90	40	No
13	Chapa acero GA	1.000	-	1.000	-	-	500	-	-	-	-	-	900	-	-	-	-	90	35	80°C
14	Chapa acero SPC	1.000	100	1.000	-	-	500	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	60	40	Al aire
15	Chapa acero SPC	-	100	100	-	-	100	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	60	40	Al aire

Tabla 2

Ej.	Material	Composición del agente de tratamiento (ppm)															Acele- rador	pH	Condiciones del tratamiento		
		Zr	Ti	Zn	Mn	Co	Mg	Ca	Ba	SiO ₂ (D)	Silano (agente acopl.)	Silicato sódico	Al	In	Silicato de dietilo	Cu			Temp (°C)	Tiempo (s)	Secado
16	Chapa acero GA	-	500	-	-	100	-	100	-	300	-	-	-	-	-	-	-	4	6	40	Al aire
17	Chapa acero GA	-	1.000	4.000	-	-	30	-	-	4.000	-	-	30	-	-	-	-	2,5	30	40	Al aire
18	Chapa acero SPC	500	-	500	-	-	-	-	-	1.000	-	-	-	-	-	-	-	4	60	40	Al aire
19	Chapa acero SPC	500	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	4	6	40	80°C
20	Chapa acero SPC	250	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A (200 ppm)	4	6	35	Al aire
21	Chapa acero SPC	250	-	-	-	-	500	-	-	200	-	-	-	-	-	-	B (300 ppm) C (200 ppm)	4	60	40	No
22	Chapa acero SPC	250	-	500	-	-	-	-	-	200	-	-	-	-	-	-	C (200 ppm)	4	60	40	80°C

Tabla 2 (continuación)

Ej.	Material	Composición del agente de tratamiento (ppm)															pH	Condiciones del tratamiento			
		Zr	Ti	Zn	Mn	Co	Mg	Ca	Ba	SiO ₂ (D)	Silano (agente acopl.)	Silicato sódico	Al	In	Silicato de dietilo	Cu		Acele- rador	Tiempo (s)	Temp (°C)	Secado
23	Chapa acero SPC	-	100	100	-	-	100	-	-	30	-	-	-	-	-	-	A (200 ppm)	4	20	40	Al aire
24	Aluminio serie 6.000	500	-	-	-	-	1.000	500	-	-	-	-	-	-	-	-	E (100 ppm)	4	60	25	Al aire
25	Chapa acero SPC	500	-	1.000	-	-	500	-	-	-	-	-	100	-	-	-	B (400 ppm)	3,5	90	40	No
26	Chapa acero GA	4.000	-	-	30	-	-	-	100	-	100	30	-	-	-	-	F (2.500 ppm)	3	90	35	80°C
27	Chapa acero SPC	1.000	100	1.000	-	-	500	-	-	-	-	-	-	3	-	-	G (800 ppm)	4,5	60	40	Al aire
28	Chapa acero SPC	200	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	D (6.000 ppm)	4	60	40	No

Tabla 3

Ej. comp.	Material	Composición del agente de tratamiento (ppm)										Acelerador	pH	Condiciones del tratamiento		
		Zr	Ti	Zn	Mn	Co	Ca	SiO ₂ (W)	Al	Cu	Tiempo (s)			Temp (°C)	Secado	
1	Chapa acero SPC	Tratamiento usando fosfato de cinc										-	-	120	35	Al aire
2	Chapa acero GA	Tratamiento usando fosfato de cinc										-	-	120	35	Al aire
3	Aluminio serie 5.000	Tratamiento usando fosfato de cinc										-	-	120	35	Al aire
4	Aluminio serie 6.000	Tratamiento usando fosfato de cinc										-	-	120	35	Al aire
5	Chapa acero SPC	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	60	40	No	
6	Chapa acero SPC	20.000	-	-	-	10.000	-	-	-	-	-	4	1.500	75	No	
7	Chapa acero SPC	-	10	-	0,5	-	-	0,5	1	0,1	-	4	60	40	No	
8	Chapa acero SPC	-	10	-	0,5	-	-	0,5	1	0,1	-	4	60	40	80°C	
9	Aluminio serie 5.000	500	-	-	-	20.000	10.000	-	10.000	300	-	4	60	40	80°C	
10	Aluminio serie 6.000	500	-	-	-	20.000	10.000	-	10.000	300	-	4	60	40	Al aire	

Tabla 3 (continuación)

Ej. comp.	Material	Composición del agente de tratamiento (ppm)									Acelerador	pH	Condiciones del tratamiento		
		Zr	Ti	Zn	Mn	Co	Ca	SiO ₂ (W)	Al	Cu			Tiempo (s)	Temp (°C)	Secado
11	Chapa acero GA	500	-	-	-	20.000	10.000	-	10.000	300	-	4	60	40	80°C
12	Chapa acero SPC	250	-	-	-	-	-	-	-	-	A (0,5 ppm)	4	60	40	No
13	Chapa acero SPC	-	10	0,5	-	-	-	0,5	1	0,1	B (10.000 ppm)	4	60	40	No

Ensayo de evaluación

Observación de lodo

- 5 Después de haber tratado 1 m² de la superficie del material metálico con 1 litro de agente de recubrimiento de conversión química, se observó visualmente si se había producido turbiedad en el agente de recubrimiento de conversión química.

Los resultados de esta evaluación se indican en la tabla 4:

10

O: no se observó turbiedad
X: se observó turbiedad

Ensayo de adherencia secundaria (SDT)

15

En la hoja de ensayo obtenida se marcaron por incisión en la dirección longitudinal dos líneas paralelas, que tenían la profundidad del material, y se sumergió la hoja de ensayo durante 480 horas a 50°C en una solución acuosa de NaCl al 5%. Después de la inmersión, se despegó con una cinta adhesiva una porción marcada y se observó el descascarillado del recubrimiento.

20

Los resultados de las observaciones se indican en la tabla 4:

▲: sin descascarillado

O: ligero descascarillado

25 X: descascarillado de 3 mm o más de ancho

Tabla 4

Ejemplos				Ejemplos comparativos			
Ejemplo	Lodo	SDT	Gramaje del recubrimiento (mg/m ²)	Ejemplo	Lodo	SDT	Gramaje del recubrimiento (mm/m ²)
1	O	▲	45	1	X	▲	2.200
2	O	▲	60	2	X	▲	3.100
3	O	▲	55	3	X	▲	1.600
4	O	▲	37	4	X	▲	1.800
5	O	▲	45	5	O	X	25
6	O	▲	42	6	X	X	550
7	O	▲	13	7	O	X	1,5
8	O	▲	88	8	O	X	1,5
9	O	▲	8,5	9	X	X	44
10	O	▲	48	10	X	X	56
11	O	▲	59	11	X	X	68
12	O	▲	63	12	O	X	25
13	O	▲	69	13	O	X	2,5
14	O	▲	56				
15	O	O	29				
16	O	▲	47				
17	O	▲	16				
18	O	▲	53				
19	O	O	49				
20	O	▲	48				
21	O	▲	55				
22	O	▲	58				
23	O	▲	68				
24	O	▲	59				
25	O	▲	66				
26	O	▲	178				
27	O	▲	72				
28	O	O	1				

30

La tabla 4 muestra que no hubo formación de lodo en el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención y que el recubrimiento de conversión química obtenido por el agente de recubrimiento de conversión química de la presente invención tenía buena adherencia a una película de recubrimiento incluso en un

material de hierro. Por otro lado, el agente de recubrimiento de conversión química obtenido en los ejemplos comparativos no evita la formación de lodo y no se pudo obtener un recubrimiento de conversión química que tuviera excelente adherencia a una película de recubrimiento por electrodeposición catiónica.

REIVINDICACIONES

1. Un agente de recubrimiento de conversión química, que no contiene sustancialmente iones fosfato y que tiene un pH desde un límite inferior de 2,0 hasta un límite superior de a 6,5, comprendiendo el agente de recubrimiento de conversión química:

por lo menos una especie seleccionada del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, con un contenido metálico de 20 a 2.000 ppm en masa;

flúor, y

un agente que imparte adherencia y resistencia a la corrosión, en el que el citado agente que imparte adherencia y resistencia a la corrosión contiene 1 a 5.000 ppm en masa (como componente de silicio) de un compuesto que contiene silicio (E) seleccionado del grupo que consiste en sílice, silicatos solubles en agua, ésteres del ácido silícico, silicatos de alquilo y agentes de acoplamiento del tipo de silanos, y

en el que el citado agente que imparte adherencia y resistencia a la corrosión contiene también por lo menos una especie de ion metálico seleccionado de los siguientes grupos (A) a (D):

20 a 5.000 ppm en masa (concentración de ion metálico) de por lo menos una especie de ion metálico (A) seleccionado del grupo que consiste en ion cinc, ion manganeso e ion cobalto,

20 a 2.000 ppm en masa (concentración de ion metálico) de por lo menos una especie de ion de metal alcalinotérreo (B) seleccionado del grupo que consiste en ion bario e ion estroncio,

1 a 2.000 ppm en masa (concentración de ion metálico) de por lo menos una especie de ion de metal (C) del grupo III de la tabla periódica, seleccionado del grupo que consiste en ion aluminio, ion galio e ion indio,

0,5 a 100 ppm en masa (concentración de ion metálico) de ion cobre (D),

y en el que el citado agente de recubrimiento de conversión química contiene 1 a 5.000 ppm en masa de por lo menos una especie de un acelerador de la reacción de conversión química, seleccionado del grupo que consiste en ion nitrito, nitrocompuestos, sulfato de hidroxilamina, ion persulfato, ion sulfito, peróxidos, ion férrico, compuestos de hierro del ácido cítrico, ion bromato, ion perclorato, ion clorato e ion clorito, así como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico y sus sales.