

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 919**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2007** **E 07737639 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014** **EP 1997936**

54 Título: **Composición de tratamiento de superficie de metal y método de tratamiento de superficie de metal, y material de metal**

30 Prioridad:

01.03.2006 JP 2006054859

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

10.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**INBE, TOSHIO y
KOLBERG, THOMAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 492 919 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de tratamiento de superficie de metal y método de tratamiento de superficie de metal, y material de metal

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de tratamiento de superficie de metal para uso en tratamiento de superficie de metal y un método de tratamiento de superficie de metal para tratar la superficie de un material de metal usando la composición de tratamiento de la superficie.

Antecedentes

- 10 Cuando un artículo que se tiene que tratar se tiene que recubrir, se somete comúnmente a tratamiento de superficie desde el punto de vista de asegurar la resistencia a la corrosión y la adhesividad de una película de recubrimiento. En particular, cuando se tiene que recubrir un metal (material de metal, estructura de metal), la superficie de metal se somete a tratamiento de conversión química (tratamiento de superficie) para formar mediante enlaces químicos una película de recubrimiento de conversión química.

- 15 Un ejemplo del tratamiento de conversión química es el tratamiento de conversión de cromato con una composición que contiene cromato; sin embargo, se han observado efectos adversos de cromo. En los últimos años, se ha usado extensamente un agente de tratamiento de fosfato de cinc (tratamiento de fosfato de cinc) como un agente de tratamiento exento de cromo (agente de tratamiento de superficie, agente de tratamiento de conversión química) (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 1).

- 20 Sin embargo, el agente de tratamiento de fosfato de cinc es muy reactivo debido al alto contenido en iones de metal y ácidos que contiene, por lo tanto este agente de tratamiento ofrece un impacto desfavorable sobre tanto el coste como la aptitud para ser trabajado durante el tratamiento de drenaje. Además, el tratamiento de superficie de metal con el agente de tratamiento de fosfato de cinc implica la generación y sedimentación de sales insolubles en agua. Dichos precipitados se refieren en general como lodo y la eliminación y disposición de lodo genera un coste indeseable adicional. Además, el uso de iones fosfato no es preferible debido a que pueden afectar al entorno por eutrofización y el tratamiento de efluente de iones fosfato requiere considerable trabajo. Por otra parte, el tratamiento de superficie de metal con el agente de tratamiento de fosfato de cinc requiere ajuste de superficie, que puede prolongar el procedimiento de tratamiento total.

- 25 Además del agente de tratamiento de fosfato de cinc y agente de tratamiento de conversión de cromato, se conoce un agente de tratamiento de conversión química que contiene un compuesto de circonio (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 2). El agente de tratamiento de conversión química, incluyendo un compuesto de circonio, contiene menos iones de metal y ácidos y por lo tanto no es tan reactivo. Esto ofrece una ventaja de coste favorable y aptitud para ser trabajado mejorada durante el tratamiento de drenaje. Dicho agente de tratamiento de conversión química es también superior al agente de tratamiento de fosfato de cinc ya descrito con respecto a la inhibición de generación de lodo.

- 35 Sin embargo, la película de recubrimiento de conversión química formada con el agente de tratamiento, incluyendo un compuesto de circonio, puede no tener mejor adhesividad a una película de recubrimiento obtenida por electrodeposición catiónica o similar, comparada con la obtenida con el uso de un agente de tratamiento de fosfato de cinc. Por lo tanto, el agente de tratamiento, incluyendo un compuesto de circonio, se ha combinado con iones fosfato u otros componentes para mejorar sus propiedades adhesivas y resistencia a la corrosión. Sin embargo, la combinación de iones fosfato puede causar la eutrofización ya descrita.

- 40 También se proporciona un agente de tratamiento de conversión química, que incluye un compuesto de circonio y un agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino para mejorar la adhesividad (por ejemplo, véase el Documento de Patente 3). Por el uso del agente de tratamiento de conversión química, el circonio sirve como un componente formador de película de una película de recubrimiento de conversión química y el agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino mejora la adhesividad entre una película de recubrimiento de conversión química y una película de recubrimiento actuando no sólo sobre la superficie del material de metal, sino también sobre la película de recubrimiento formada después de tratamiento de conversión química.

Documento de Patente 1: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa No Examinada Nº H 10-204649.

Documento de Patente 2: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa No Examinada Nº H7-310189.

- 50 Documento de Patente 3: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa No Examinada Nº 2004-218070.

La patente europea EP 1 433 877 A1 explica un método de pretratamiento para recubrimiento que comprende tratar una sustancia que se tiene que tratar mediante un agente de recubrimiento de conversión química que comprende al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio; flúor y al menos una clase seleccionada del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano que contienen grupo amino, hidrolizados

de los mismos y polímeros de los mismos. La patente japonesa JP 2004-218071 A describe un desengrasante y agente de recubrimiento de conversión química sobre la base de Zr/Ti/Hf, flúor y tensioactivo no iónico.

La patente japonesa JP 2005-325401 A se refiere a un método de tratamiento de superficie con un agente de recubrimiento de conversión química por tratamiento electrolítico catódico sobre la base de Zr, flúor y aluminio.

5 Descripción de la invención

Problemas que se tienen que resolver mediante la invención.

Sin embargo, en las presentes circunstancias donde se requieren técnicas sofisticadas de tratamiento de superficie, ha sido un objetivo desarrollar una composición de tratamiento de superficie de metal a base de circonio que ofrece propiedades de cubrimiento de metal de base, adhesividad de la película de recubrimiento y resistencia a la corrosión mejoradas.

La mayor estabilidad en el almacenamiento de la composición de tratamiento de la superficie de metal también es demandada debido a que si se tiene que usar de manera repetida una composición de tratamiento de superficie de metal tiene deficiente estabilidad en el almacenamiento, su eficacia se deteriorará en un breve periodo después de ser puesta en práctica, que dará como resultado el fracaso de la formación de una película de recubrimiento de conversión química capaz de ofrecer propiedades originales de cubrimiento de metal de base, adhesividad de la película de recubrimiento y resistencia a la corrosión. En particular, las composiciones de tratamiento de superficie de metal para grandes materiales de metal, tales como carrocerías o piezas del automóvil, se usan en baños de tratamiento sobredimensionados y así, ha sido un objetivo prolongar la expectativa de vida de estas composiciones.

La presente invención se ha hecho a la vista de los problemas ya descritos y un objetivo de la misma es proporcionar: una composición de tratamiento de superficie de metal incluyendo al menos uno de un compuesto de circonio y uno de titanio, capaz de formar una película de recubrimiento de conversión química que pueda ofrecer propiedades de cubrimiento de metal de base, adhesividad de la película de recubrimiento y resistencia a la corrosión, mejoradas y con excelente estabilidad en el almacenamiento; un método de tratamiento de superficie de metal para tratar la superficie de un material de metal usando la composición de tratamiento de superficie de metal y un material de metal tratado con el método de tratamiento de superficie de metal.

Medios para resolver los problemas

Los objetivos se resuelven con una composición de tratamiento de superficie de metal para uso en tratamiento de superficie de metal, que contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de circonio y un compuesto de titanio y un organosiloxano, que es un policondensado de organosilano y tiene en una molécula del mismo al menos dos grupos amino, en la que el Grado de policondensación del organosiloxano representado por la siguiente fórmula (1) es al menos 50% y en la que el organosiloxano es un organosiloxano (ii) que tiene una o más estructuras ramificadas y/o un organosiloxano (iii) en que la relación de átomos de silicio que se unen a otros dos o más átomos de silicio a través del átomo de oxígeno que constituye la unión del siloxano, a la cantidad total de los átomos de silicio en el organosiloxano y el organosilano no reaccionado, que están contenidos en la composición de tratamiento de superficie de metal, es al menos 30% en moles, el contenido de compuesto seleccionado de al menos un compuesto del grupo que consiste en el compuesto de circonio y compuesto de titanio en la composición de tratamiento de superficie de metal es de 10 ppm a 10.000 ppm con respecto al elemento de metal, el contenido en el organosiloxano en la composición de tratamiento de superficie de metal es de 1 ppm a 2.000 ppm con respecto al elemento de silicio y la relación en masa de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en un elemento circonio y un elemento de titanio contenido en el compuesto de circonio y el compuesto de titanio, respectivamente, a un elemento de silicio contenido en el organosiloxano es de 0,5 a 500:

$$\% \text{ Grado de policondensación} = \text{masa de organosiloxano} \times 100 / (\text{masa de organosilano no reaccionado} + \text{masa de organosiloxano})$$

Fórmula (1)

en la que, la masa de organosiloxano se refiere a la masa de total de dímeros y oligómeros superiores del organosilano y no incluye la masa de organosilano no reaccionado.

Los autores de la presente invención han estudiado cuidadosamente una propuesta que se puede usar para resolver los problemas ya descritos. Como resultado, se ha encontrado que los problemas ya descritos se resuelven mediante una composición de tratamiento de superficie de metal a base de circonio y/o titanio incluyendo un organosiloxano, que es un policondensado de organosilano y tiene en una molécula del mismo al menos dos grupos amino, en que se ha completado el contenido en el elemento de circonio y/o elemento de titanio, el contenido en el organosiloxano, la relación en masa del elemento de circonio y/o elemento de titanio al organosiloxano y a continuación el Grado de policondensación como se especifica y la invención. Más específicamente, la invención proporciona lo siguiente.

En un segundo aspecto de la composición de tratamiento de superficie de metal como se describe en el primer

aspecto de la presente invención, la relación en masa de total de trímeros y oligómeros superiores del organosilano, a total del organosilano no reaccionado y dímeros del organosilano es uno o más en el organosilano.

5 En un tercer aspecto de la composición de tratamiento de superficie de metal como se describe en el primer o segundo aspecto de la presente invención, el organosilano tiene dos o más grupos en total seleccionados de grupos amino y grupos imino.

En un cuarto aspecto de la composición de tratamiento de superficie de metal como se describe en uno cualquiera de los aspectos primero a tercero de la presente invención, el organosiloxano es resistente a disociación en organosilano.

10 En un quinto aspecto de la composición de tratamiento de superficie de metal como se describe en el cuarto aspecto de la presente invención, el organosilano tiene un grupo amino en un extremo del mismo y un átomo de silicio de grupo sililo está unido a un átomo de nitrógeno del grupo amino con cuatro o más átomos en medio.

En un sexto aspecto de la composición de tratamiento de superficie de metal como se describe en el cuarto o quinto aspecto de la presente invención, el organosiloxano tiene una o más estructuras ramificadas.

15 En un séptimo aspecto de la composición de tratamiento de superficie de metal como se describe en uno cualquiera de los aspectos cuarto a sexto de la presente invención, la relación de átomos de silicio ligados a otros dos o más átomos de silicio mediante átomos de oxígeno que constituyen el enlace siloxano, a la cantidad total de los átomos de silicio en el organosiloxano y el organosilano no reaccionado contenido en la composición de tratamiento de superficie de metal, es al menos 40% en moles, en el organosiloxano.

20 En un octavo aspecto de la composición de tratamiento de superficie de metal como se describe en el séptimo aspecto de la presente invención, la relación de átomos de silicio ligados a al menos otros tres átomos de silicio mediante el átomo de oxígeno que constituye el enlace siloxano, a la cantidad total de átomos de silicio en el organosiloxano y el organosilano no reaccionado contenido en la composición de tratamiento de superficie de metal, es al menos 10% en moles, en el organosiloxano.

25 En un noveno aspecto de la composición de tratamiento de superficie de metal como se describe en uno cualquiera de los aspectos primero a octavo de la presente invención, la composición de tratamiento de superficie de metal tiene un pH de 1,5 a 6,5.

En un décimo aspecto, la composición de tratamiento de superficie de metal como se describe en uno cualquiera de los aspectos primero a noveno de la presente invención incluye además un compuesto de flúor, siendo el contenido en un elemento de flúor libre en la composición de tratamiento de superficie de metal de 0,01 ppm a 100 ppm.

30 En un undécimo aspecto, la composición de tratamiento de superficie de metal como se describe en uno cualquiera de los aspectos primero a décimo de la presente invención incluye además al menos un agente oxidante seleccionado del grupo que consiste en: ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido persulfúrico, ácido fosfórico, compuesto que contiene grupo ácido carboxílico, compuesto que contiene grupo ácido sulfónico, ácido clorhídrico, ácido brómico, ácido clórico, peróxido de hidrógeno, HMnO₄, HVO₃, H₂WO₄, H₂MoO₄ y sales de los mismos.

35 En un duodécimo aspecto, la composición de tratamiento de superficie de metal como se describe en uno cualquiera de los aspectos primero a undécimo de la presente invención incluye además al menos un elemento de metal seleccionado del grupo que consiste en: magnesio, cinc, calcio, aluminio, galio, indio, cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, cerio, estroncio, elementos de tierras raras, estaño, bismuto y plata.

40 En un decimotercer aspecto, la composición de tratamiento de superficie de metal como se describe en uno cualquiera de los aspectos primero a duodécimo de la presente invención incluye además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos anfóteros.

45 En un decimocuarto aspecto de la presente invención, un método de tratamiento de superficie de metal para tratar la superficie de un material de metal, incluye: una etapa de contacto de disolución de tratamiento de puesta en contacto de una disolución de tratamiento de superficie de metal, que contiene la composición de tratamiento de superficie de metal según uno cualquiera de los aspectos primero a decimotercero de la presente invención, con el material de metal y una etapa de lavado con agua de lavado del material de metal con agua después de la etapa de contacto de la disolución de tratamiento.

50 En un decimoquinto aspecto del método de tratamiento de la superficie de metal como se describe en el decimocuarto aspecto de la presente invención, el material de metal se somete de manera simultánea a un tratamiento desengrasante durante la etapa de contacto de la disolución de tratamiento.

En un decimosexto aspecto del método de tratamiento de superficie de metal como se describe en el aspecto decimocuarto o decimoquinto de la presente invención, el material de metal se electroliza como un cátodo en la

etapa de contacto de disolución de tratamiento.

5 En un decimoséptimo aspecto, el método de tratamiento de superficie de metal como se describe en uno cualquiera de los aspectos decimocuarto a decimosexto de la presente invención incluye una etapa de contacto de ácido de puesta en contacto del material de metal después de la etapa de lavado con agua con una disolución acuosa ácida que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y circonio.

10 En un decimooctavo aspecto, el método de tratamiento de superficie de metal como se describe en uno cualquiera de los aspectos decimocuarto a decimoséptimo incluye una etapa de contacto de disolución que contiene polímero de puesta en contacto del material de metal después de la etapa de lavado con agua con una disolución que contiene polímero que contiene al menos cualquiera de un compuesto polimérico soluble en agua y un compuesto polimérico dispersible en agua.

En un decimonoveno aspecto, el material de metal es tratado con el método de tratamiento de la superficie de metal como se describe en uno cualquiera de los aspectos decimocuarto a decimooctavo de la presente invención.

15 En un vigésimo aspecto, el material de metal como se describe en el decimonoveno aspecto de la presente invención, incluye una capa de recubrimiento de tratamiento de superficie sobre la superficie de un material de metal seleccionado del grupo que consiste en un material de metal a base de hierro y un material de metal a base de cinc, en que la capa de recubrimiento de tratamiento de superficie contiene al menos 10 mg/m² de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en un elemento de circonio y un elemento de titanio y al menos 0,5 mg/m² de un elemento de silicio.

20 En un vigesimoprimer aspecto, el material de metal como se describe en el decimonoveno aspecto de la presente invención incluye una capa de recubrimiento de tratamiento de superficie sobre la superficie de material de metal seleccionado del grupo que incluye un material de metal a base de aluminio y un material de metal a base de magnesio, en que la capa de recubrimiento de tratamiento de superficie contiene al menos 5 mg/m² de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en un elemento de circonio y un elemento de titanio y al menos 0,5 mg/m² de un elemento de silicio.

25 En un vigesimosegundo aspecto del material de metal como se describe en cualquiera de los aspectos vigésimo o vigesimoprimer de la presente invención, la relación en masa de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en el elemento de circonio y el elemento de titanio al elemento de silicio es de 0,5 a 50.

30 Según un vigesimotercer aspecto de la presente invención, el método de recubrimiento para un material de metal, en que se somete un material de metal a tratamiento de superficie por el método de tratamiento de la superficie de metal según uno cualquiera de los aspectos decimocuarto a decimooctavo de la presente invención y después se somete a recubrimiento.

Efectos de la invención

35 Según la presente invención, se proporciona una composición de tratamiento de superficie de metal a base de circonio y/o una a base de titanio que incluye un organosiloxano, que es un policondensado de organosilano y tiene en una molécula del mismo al menos dos grupos amino, en que se ha especificado el contenido del elemento de circonio y/o el elemento de titanio, el contenido del organosiloxano y la relación en masa del elemento de circonio y/o el elemento de titanio al elemento de silicio contenido en el organosiloxano y se proporciona de ese modo una composición de tratamiento de superficie de metal que ofrece propiedades de cubrimiento de metal de base, adhesividad de la película de recubrimiento y resistencia a la corrosión, mejoradas y tiene excelente estabilidad en el almacenamiento.

También se proporciona un método de tratamiento de superficie de metal para tratar la superficie de un material de metal usando la composición de tratamiento de la superficie de metal, un material de metal tratado con el método de tratamiento de la superficie de metal y un método de recubrimiento para el material de metal.

Modo preferido de llevar a cabo la invención

45 Una realización de la invención se describe con detalle a continuación.

Composición de tratamiento de superficie de metal.

Se usa una composición de tratamiento de superficie de metal según la realización para tratamiento de superficie de metal e incluye un compuesto de circonio y/o un compuesto de titanio y un organosiloxano con grupos amino.

50 Además, la composición de tratamiento de superficie de metal según la realización se diluye con agua y se ajusta para preparar una disolución de tratamiento de superficie de metal, que se usa para tratamiento de superficie de metal.

[Componente de compuesto de circonio y/o compuesto de titanio]

El circonio y/o titanio procedente del componente de compuesto de circonio y/o del compuesto de titanio contenido en la composición de tratamiento de superficie de metal es un componente para formar una película de recubrimiento de conversión química. La formación de una película de recubrimiento de conversión química que incluye circonio y/o titanio en un material de metal permite la mejora de resistencia a la corrosión y resistencia a la abrasión del material de metal.

Cuando un material de metal se somete a tratamiento de superficie con la composición de tratamiento de superficie de metal que incluye circonio y/o titanio según la realización, el metal que constituye el material de metal causa disolución. En el caso de reacción de disolución del metal en presencia de fluoruro de circonio y/o fluoruro de titanio, se generan hidróxidos u óxidos de circonio y titanio por la retirada de flúor de ZrF_6^{2-} y TiF_6^{2-} , respectivamente, por iones de metal eluidos en la composición de tratamiento de la superficie de metal y el aumento de pH en la interfase. Con posterioridad, hidróxidos u óxidos de circonio y/o titanio depositados sobre la superficie del material de metal. La composición de tratamiento de superficie de metal según la realización es un agente de tratamiento de conversión química, reactivo y por lo tanto, es útil para tratamiento de conversión química de un material de metal de forma complicada. Además, la reacción química produce una película de recubrimiento de conversión química unida firmemente a un material de metal, que puede someterse a lavado con agua después del tratamiento de conversión química.

El compuesto de circonio no está limitado en particular y los ejemplos del mismo incluyen: fluorocirconatos de metal alcalino tales como K_2ZrF_6 , fluorocirconatos tales como $(NH_4)_2ZrF_6$, fluorocirconatos solubles tales como H_2ZrF_6 , fluoruro de circonio, óxido de circonio, nitrato de circonio y carbonato de circonio y similares.

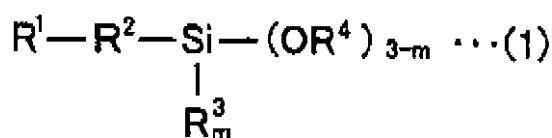
El compuesto de titanio no está limitado en particular y los ejemplos del mismo incluyen: fluorotitanatos de metal alcalino, fluorotitanatos tales como $(NH_4)_2TiF_6$, fluorotitanatos solubles como ácidos fluorotitánicos tales como H_2TiF_6 , fluoruro de titanio, óxido de titanio y similares.

[Contenido en circonio y/o titanio]

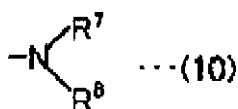
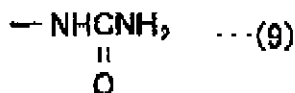
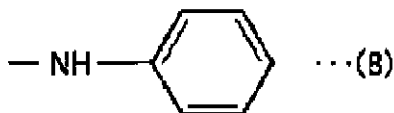
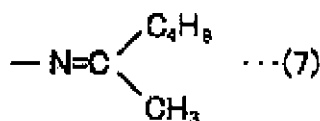
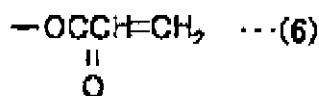
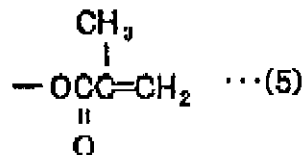
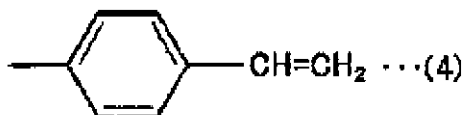
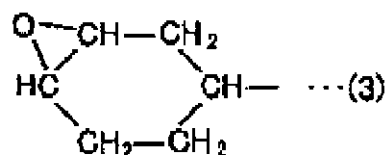
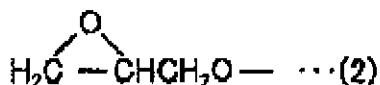
El contenido en circonio y/o titanio en la composición de tratamiento de superficie de metal según la realización está dentro del intervalo de 10 ppm a 10.000 ppm con respecto al elemento de metal. Si el contenido es menor que 10 ppm, no se puede proporcionar una cantidad suficiente de recubrimiento sobre un material de metal y si es mayor que 10.000 ppm, no se espera más mejora y la eficacia del coste disminuye. El contenido es más preferiblemente de 50 ppm a 1.000 ppm con respecto al elemento de metal y más preferiblemente de 50 ppm a 600 ppm con respecto al elemento de metal.

[Organosiloxano]

La composición de tratamiento de superficie de metal según la realización incluye un organosiloxano que es un policondensado de organosilano y tiene en una molécula del mismo al menos dos grupos amino. Ejemplos del organosilano incluyen los representados por la siguiente fórmula (1) general:



en que m es 0, 1 ó 2; R^1 es -Cl, -SH, -N=C=O, -NH₂, -CH=CH₂ o un sustituyente representado por las siguientes fórmulas químicas (2) a (9) y fórmula (10) general; R^2 representa un grupo alquileo o grupo aminoalquilo con uno a seis átomos de carbono; R^3 representa -OH, -OR⁵ o -R⁶ (R^5 y R^6 representan cada uno un grupo alquilo con uno a seis átomos de carbono) y R^4 representa un grupo alquilo con uno a tres átomos de carbono:



en que R^7 es un átomo de hidrógeno, un grupo aminoalquilo con uno a seis átomos de carbono o un grupo alquilo con uno a seis átomos de carbono y R^8 representa un átomo de hidrógeno o un grupo aminoalquilo con uno a seis átomos de carbono.

Ejemplos específicos del organosilano incluyen: viniltriclorosilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, 2-(3,4-epoxyciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, p-estiriltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildietoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildietoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-2(aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-trietoxisilil-N-(1,3-dimetilbutiliden)propilamina, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, hidrocloreto de N-(vinilbencil)-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo), 3-isocianatopropiltriethoxisilano y agentes de acoplamiento de silano que contienen grupo amino comercialmente disponibles. Como agentes de acoplamiento de silano que se pueden usar son tales como KBM-403, KBM-602, KBM-603, KBE-603, KBM-903, KBE-903, KBE-9103, KBM-573 (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) y XS1003 (fabricado por Chisso Corporation).

El organosiloxano actúa sobre ambos, la superficie de material de metal y la película de recubrimiento formada después de tratamiento de superficie de metal, para mejorar la adhesividad entre ellas. Se asume que el efecto se produce como sigue: se hidroliza el grupo alcoxi en el organosiloxano para generar un silanol, que actúa sobre la superficie del material de metal por enlaces de hidrógeno y grupos amino del organosiloxano actúan sobre la película de recubrimiento por enlaces químicos o enlaces de hidrógeno, que mejora la adhesividad entre la película de recubrimiento y el material de metal. Más específicamente, el organosiloxano contenido en la película de recubrimiento de conversión química actúa sobre, tanto el material de metal como la película de recubrimiento para mejorar la adhesividad entre ellos.

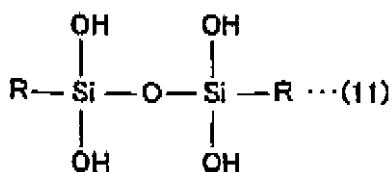
El organosiloxano que tiene al menos dos grupos amino en una molécula del mismo se obtiene por policondensación de un organosilano con un grupo amino. El organosiloxano puede ser monocondensado o condensado conjunto. Sin embargo, en casos en que el organosiloxano es un condensado conjunto, sólo es necesario que al menos un organosilano de al menos dos organosilanos usados tenga un grupo amino. La composición de tratamiento de superficie de metal puede adquirir las características basadas en grupos funcionales en vez de un grupo amino, si se

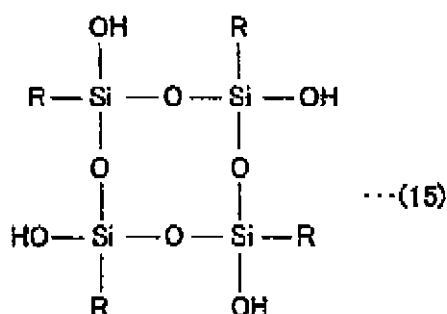
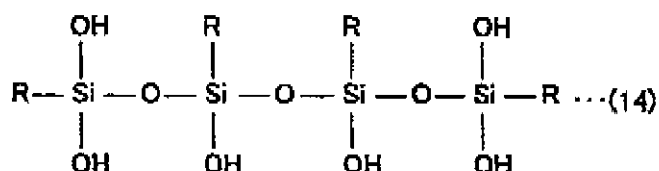
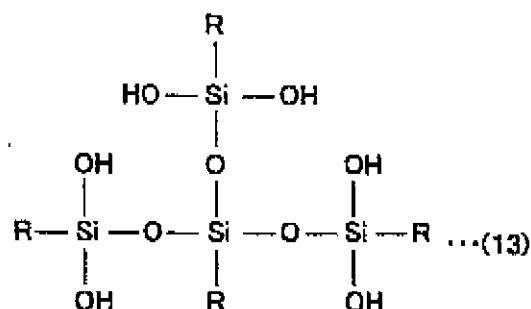
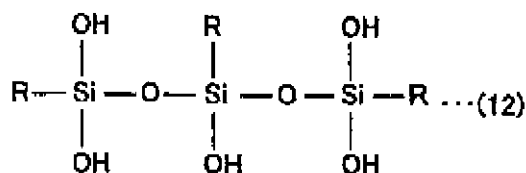
prepara el organosiloxano para que tenga al menos dos grupos amino por condensación conjunta de organosilano exento de grupo amino y organosilano que contiene grupo amino.

5 Un organosilano que contiene un grupo imino y/o grupo amino se incluye como el organosilano que contiene el grupo amino. En la fórmula (1) general ya mencionada, corresponde a organosilanos, en que R^1 es un grupo amino o un grupo de átomos que contiene un grupo amino y R^2 es grupo imino o un grupo de átomos que contiene un grupo imino. Empleando un organosilano que contiene un grupo amino terminal o el organosilano que contiene grupo imino ya mencionado, se cree que se puede obtener la adhesividad resultante con la película de recubrimiento descrita anteriormente. Sin embargo, se cree que los resultados más espectaculares se consiguen usando un organosilano que contiene un grupo amino terminal.

10 En el organosiloxano de la presente realización, es preferible que el organosilano contenga un total de al menos dos de los grupos amino y/o los grupos imino en una molécula. Puesto que el número de grupos amino y/o grupos imino en el organosiloxano se puede aumentar usando un organosilano que contenga al menos dos grupos amino unidos a un terminal, se cree que se puede mejorar más la adhesividad con la película de recubrimiento como se describió anteriormente. El organosilano que contiene grupo amino de la fórmula (1) general anterior es preferiblemente N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, en que m es 0; R^1 es $-NHC_2H_4NH_2$; R^2 es $-C_3H_6NHC_2H_4-$ y R^4 es un grupo metilo, 3-aminopropiltriethoxisilano, en que m es 0; R^1 es $-NH_2$; R^2 es un grupo propileno y R^4 es un grupo metilo, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano y 3-aminopropiltrimetoxisilano.

20 Ejemplos del organosiloxano que es un policondensado de estos organosilanos y tiene en una molécula del mismo al menos dos grupos amino incluyen los representados por las siguientes fórmulas (11) a (15) generales y también incluyen pentámero u organosiloxanos superiores. En las siguientes fórmulas (11) a (15) generales, R representa $-C_3H_6NHC_2H_4NH_2$ o $-C_3H_6NH_2$ y tal.





El organosiloxano según la realización tiene en una molécula del mismo al menos dos grupos amino. Se considera que al menos dos grupos amino del organosiloxano mejoran la adhesividad a la película de recubrimiento y la basicidad de los grupos amino facilita la precipitación conjunta del organosiloxano para depositarse en la película de recubrimiento durante la formación de una película de recubrimiento de conversión química de circonio o titanio. De acuerdo con esto, la deposición de la película y la adhesividad se pueden mejorar con la composición de tratamiento de superficie de metal incluyendo un organosiloxano que es un mono-condensado del organosilano representado por la fórmula (1) general anterior o condensado conjunto del organosilano representado por la fórmula (1) general anterior.

El organosiloxano usado en la realización es un policondensado del organosilano representado por la fórmula (1) general anterior y tiene en una molécula del mismo al menos dos grupos amino. Por lo tanto, una vez que se polimeriza, se considera que no se hidroliza fácilmente a monómeros por dilución. La razón de que el organosiloxano sea estable en una disolución acuosa se considera de que la energía de unión de Si-O-Si en el organosiloxano es significativamente mayor que la energía de unión de Si-O-C. Además, la razón de que el organosiloxano con grupos amino sea estable en una disolución acuosa se considera de que el silanol es neutralizado por grupos amino y electrones desapareados sobre átomos de nitrógeno se coordinan en átomos de silicio para aliviar la polarización en el silanol. Se supone que estos efectos se ejercen por los grupos iminio ya descritos, así como los grupos amino terminales ya descritos. De acuerdo con esto, el organosiloxano es relativamente estable incluso si se mezcla en la composición de tratamiento de superficie del metal y por lo tanto, se incorpora de manera eficaz en una película de recubrimiento de conversión química para contribuir a la mejora de la adhesividad de la película de recubrimiento de conversión química.

La composición de tratamiento de superficie de metal de la realización puede incluir además el organosilano no reaccionado en la reacción de policondensación del organosiloxano. El organosilano no reaccionado significa que un organosilano no ha experimentado la reacción de policondensación y también incluye un organosilano generado por

hidrólisis de organosiloxano, una vez generado por la policondensación.

En común con el organosiloxano, el organosilano no reaccionado incluye organosilano que contiene grupo amino. Por lo tanto, una vez que se incorpora a una película de recubrimiento de conversión química, contribuirá a la mejora de la adhesividad de la película. Sin embargo, el organosilano no reaccionado es menos probable que se incorpore a una película de recubrimiento de conversión química que el organosiloxano. Esto parece ser debido a que un organosiloxano es policondensado, teniendo así más grupos amino en una molécula que el organosilano; por lo tanto, debido al efecto ya descrito de los grupos amino, un organosiloxano coprecipita más fácilmente para depositarse en una película de recubrimiento de conversión química de circonio o titanio durante la formación de película que el organosilano. De acuerdo con esto, en el caso donde el organosilano no reaccionado esté contenido como se describió en la realización, el Grado de policondensación del organosiloxano representado por la siguiente fórmula (1) es un factor importante para mejorar la adhesividad. Más específicamente, la adhesividad se puede mejorar controlando de manera apropiada el Grado de policondensación de los organosiloxanos:

% Grado de policondensación = masa de organosiloxano x 100/(masa de organosilano no reaccionado + masa de organosiloxano)

Fórmula (1)

en que, la masa de organosiloxano se refiere a la masa de total de dímeros y oligómeros superiores del organosiloxano y no incluye la masa del organosilano no reaccionado.

Si el Grado de policondensación es menor que 40%, disminuye la cantidad de organosiloxano incorporada a la película, que puede dar como resultado el fracaso para mejorar la adhesividad. El Grado de policondensación es al menos 50%, más preferiblemente al menos 70% y lo más preferiblemente al menos 80%.

El Grado de policondensación de los organosiloxanos se evalúa midiendo un organosiloxano con RMN de ^{29}Si . Más específicamente, cuando un organosilano como materia prima es $\text{R}^9\text{-Si(OR}^{10})_3$ (donde R^{10} es un grupo alquilo) o $\text{R}^9\text{-Si(OR}^{10})_m(\text{OH})_{3-m}$ (donde m es 0,1, 2 ó 3) en la disolución reaccionada, donde los átomos de silicio no se unen a los otros átomos de silicio que constituyen el organosiloxano, se consideran como el organosilano no reaccionado (monómero), mientras que el resto se considera como organosiloxano policondensado y el Grado de policondensación se determina por la fórmula (1) descrita anteriormente.

En el organosiloxano, la relación en masa de total de trímeros y oligómeros superiores del organosilano, a total del organosilano no reaccionado y dímero del organosilano es preferiblemente uno o más. Cuando la relación en masa es uno o más, aumentan los trímeros u oligómeros superiores que tienen en una molécula de los mismos al menos dos grupos amino, que puede dar como resultado una mejora adicional de la adhesividad. La evaluación de dímeros y oligómeros (polímeros) de organosilano también se realiza por medición con RMN de ^{29}Si como es el caso con la evaluación del Grado de policondensación.

El organosiloxano no está limitado en particular en cuanto a su peso molecular, pero es preferiblemente un dímero y más preferiblemente un trímero u oligómero mayor para facilitar la incorporación a hidróxidos u óxidos de circonio y/o titanio y mejorar la adhesividad con película de recubrimiento. Por lo tanto, la reacción de policondensación de organosilano se realiza preferiblemente en condiciones que facilitan la hidrólisis y policondensación de organosilanos. Las condiciones que facilitan la hidrólisis y policondensación de organosilanos son, por ejemplo, condiciones de reacción que incluyen alcohol como disolvente o condiciones de reacción que son más adecuadas para la condensación conjunta ya descrita que la monocondensación. Además, cuando la reacción tiene lugar en condiciones en que la concentración de organosilano es relativamente alta, se obtiene el organosiloxano que tiene un peso molecular superior y mayor Grado de policondensación. Específicamente, la reacción de policondensación se realiza preferiblemente en condiciones en que la concentración de organosilano está dentro del intervalo de 5% a 70% en masa. La concentración de organosilano es más preferiblemente de 5% a 50% en masa, incluso más preferiblemente de 5% a 40% en masa e incluso más preferiblemente de 5% a 30% en masa.

Además de la adhesividad ya mencionada, el organosiloxano es preferiblemente resistente a la disociación en organosilano para producir una composición de tratamiento de superficie de metal con buena estabilidad en el almacenamiento.

El organosiloxano que es resistente a la disociación en organosilano se refiere a los que es menos probable que experimenten hidrólisis de enlaces siloxano o los que es probable que lleguen a convertirse en monómero de organosilano completamente, incluso si el organosiloxano experimenta hidrólisis. Específicamente eso se refiere a un organosiloxano que tiene una estructura química que es resistente a la hidrólisis o un organosiloxano que es resistente a la disociación en monómeros de organosilano incluso sometidos a hidrólisis una vez sólo.

Ejemplos del organosiloxano que es resistente a disociación en organosilano incluyen:

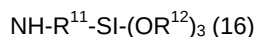
(i) un organosiloxano que es un policondensado de organosilano en que un átomo de nitrógeno de grupo amino terminal está unido a un átomo de silicio de un grupo sililo con cuatro o más átomos en medio; es decir) un organosiloxano que es policondensado de organosilano en que un átomo de nitrógeno de grupo amino terminal se

separa de un átomo de silicio de grupo sililo por cuatro o más átomos;

(ii) organosiloxano con uno o más estructuras ramificadas y

(iii) organosiloxano en que la relación de átomos de silicio que se unen a otros dos o más átomos de silicio por el átomo de oxígeno que constituye la unión siloxano, a la cantidad total de los átomos de silicio en el organosiloxano y el organosilano no reaccionado, que están contenidos en composición de tratamiento de superficie de metal, es al menos 30% en moles, en el organosiloxano.

(i) El organosiloxano que es un policondensado de organosilano en que un átomo de nitrógeno de un grupo amino terminal está separado cuatro o más átomos de un átomo de silicio de un grupo sililo se refiere a un policondensado de organosilano representado por la siguiente fórmula general (16), en que al menos cuatro átomos están unidos como R^{11} .



Por ejemplo, R^{11} es una cadena de alquileo que tiene al menos cuatro átomos de carbono en la cadena principal o una cadena de aminoalquilo que se genera por sustitución una cadena de alquileo, incluida como parte de la cadena principal de la cadena de alquileo ya mencionada, con un grupo imino. R^{12} es un grupo alquilo que tiene uno a tres átomos de carbono o átomo de hidrógeno. Ejemplos del organosiloxano como se describe en (i) incluyen los generados usando organosilano, tal como N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano. Cada uno de estos organosilanos tiene átomo de nitrógeno de grupo amino terminal ligado a átomos de silicio de grupos sililo con seis átomos en medio. Por lo tanto, usando estos organosilanos, la estabilidad en el almacenamiento de la composición de tratamiento de superficie de metal se puede mejorar. Por otra parte, puesto que cada uno de estos organosilanos tiene un grupo amino terminal y grupo imino, la adhesividad con la película de recubrimiento se mejora por los efectos de estos grupos, como se describió anteriormente.

Se supone el mecanismo por el que el organosiloxano se usa para mejorar la estabilidad en el almacenamiento de la composición de tratamiento de superficie de metal como sigue. En el caso de que el átomo de silicio del grupo sililo esté unido al átomo de nitrógeno del grupo amino terminal con tres átomos o menos en medio, se asume que el enlace siloxano se tiene que hidrolizar por el grupo amino terminal en una disolución acuosa diluida. De acuerdo con esto, el organosilano llega a ser independientemente incluso más estable que el organosiloxano y se cree que la disociación del organosiloxano transcurre fácilmente. Sin embargo, en el caso de que el átomo de silicio del grupo sililo esté unido al átomo de nitrógeno del grupo amino terminal con cuatro átomos o más en medio, es difícil formar una estructura en que el siloxano se hidrolice fácilmente por el grupo amino terminal. De acuerdo con esto, la disociación de organosiloxano apenas transcurre. En la presente, como el organosiloxano, también se puede preferir usar condensado conjunto de organosilano que contiene el átomo de nitrógeno del grupo amino terminal que está ligado al átomo de silicio del grupo sililo con tres átomos o menos en medio y un organosilano que contiene el átomo de nitrógeno del grupo amino terminal que está ligado al átomo de silicio del grupo sililo en cuatro átomos o más en medio. Más específicamente, también se puede preferir el organosiloxano del condensado conjunto del organosilano, en que el átomo de nitrógeno del grupo amino terminal está unido al átomo de silicio del grupo sililo con seis o más átomos en medio, tales como N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano o N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano y un organosilano, en que el átomo de nitrógeno del grupo amino terminal está unido al átomo de silicio del sililo con tres átomos en medio, tales como 3-aminopropiltrimetoxisilano o 3-aminopropiltriethoxisilano.

(ii) El organosiloxano que tiene una o más estructuras ramificadas se refiere a un organosiloxano que no tiene una estructura de cadena lineal, sino una estructura ramificada por policondensación de organosilanos o un organosiloxano que consta de organosilano ramificado. Ejemplos del primero incluyen las estructuras representadas por las fórmulas (13) y (15) generales anteriores y también incluyen pentámero u organosiloxanos superiores. El mecanismo por el que el organosiloxano mejora la estabilidad en el almacenamiento de la composición de tratamiento de superficie de metal se asume como sigue. En el caso de que el organosiloxano tenga una o más estructuras ramificadas, el enlace siloxano del mismo tiene una estructura estérica que es difícil que se hidrolice por impedimento estérico. Alternativamente, el organosiloxano que tiene una estructura ramificada no se disuelve completamente por hidrolización de sólo una vez. Para obtener el organosiloxano con la estructura ramificada, es eficaz hacer la concentración del organosilano al menos 3% en masa y/o ajustar el pH a 6 a 14 durante la reacción de policondensación. Cuando la concentración del organosilano es menor que 3% en masa, la condensación puede ser difícil y cuando el pH es menor que 6, la policondensación en cadenas lineales continúa fácilmente. Como la concentración del organosilano durante la reacción de policondensación, es preferible al menos 5% en masa y al menos 10% en masa es incluso más preferible. Como el pH del organosilano durante la reacción de policondensación, aun pH de 7 a 13 es preferible y un pH de 8 a 13 es incluso más preferible.

(iii) Los enlaces de átomos de silicio a al menos otros dos átomos de silicio mediante átomos de oxígeno que constituyen el enlace siloxano se ejemplifican como sigue. En los casos donde el organosiloxano es un policondensado del organosilano con tres grupos alcoxi que se unen a un átomo de silicio, específicamente el organosiloxano es el policondensado del organosilano presentado por la siguiente fórmula (1) general ya

mencionada, en que m es 0, "el átomo de silicio que se une a al menos otros dos átomos de silicio vía los átomos de oxígeno que constituyen el enlace siloxano en el organosiloxano," corresponde al átomo de silicio con tres grupos silanol generados por la hidrolización de los grupos alcoxi, uno de los cuales no genera el enlace siloxano por condensación.

- 5 Por lo tanto, por ejemplo, en el organosiloxano representado por las fórmulas (11) a (15) generales ya mencionadas, el átomo de silicio central en la fórmula (12) general, los dos átomos de silicio centrales, excluyendo los de los dos extremos en la fórmula (14) general y los cuatro átomos de silicio en la fórmula (15) general están dentro de la categoría.

- 10 Además, "el átomo de silicio que se une a al menos otros tres átomos de silicio vía los átomos de oxígeno que constituyen el enlace siloxano en el organosiloxano," corresponde al átomo de silicio que tiene tres grupos silanol generados por la hidrolización de los grupos alcoxi, todos los cuales generan el enlace siloxano por condensación.

Por lo tanto, por ejemplo, en el organosiloxano representado por la fórmula (13) general ya mencionada, el átomo de silicio central excluyendo los tres átomos de silicio terminales están dentro de la categoría.

- 15 En los casos en que el organosiloxano es el policondensado de organosilano con dos grupos alcoxi que se unen a átomos de silicio, específicamente el organosiloxano es el policondensado del organosilano representado por la fórmula (1) general ya mencionada, en que m es 1, "el átomo de silicio que se une a al menos otros dos átomos de silicio vía átomos de oxígeno que constituyen el enlace siloxano en el organosiloxano," corresponde al átomo de silicio con dos grupos silanol generados por la hidrolización de los grupos alcoxi, todos los cuales generan el enlace siloxano por condensación.

- 20 La existencia de "el átomo de silicio que se une a al menos otros dos átomos de silicio vía átomos de oxígeno que constituyen el enlace siloxano en el organosiloxano," indica que el organosiloxano es trómeros u oligómeros superiores. El organosiloxano con una alta relación de oligómeros que son trómero u oligómeros superiores contribuye a una mejora en la estabilidad en el almacenamiento de la composición de tratamiento de la superficie de metal, así como una mejora en la adhesividad. El mecanismo para mejorar la estabilidad en el almacenamiento se supone que el enlace siloxano tiene una estructura estérica que es difícil que se hidrolice o el organosiloxano no se disuelve completamente en organosilano por única hidrolización.

- 25 La relación de "el átomo de silicio que se une a al menos otros dos átomos de silicio vía átomos de oxígeno que constituyen el enlace siloxano en el organosiloxano," a átomos de silicio contenidos en el organosiloxano y el organosilano no reaccionado, contenido en la composición de tratamiento de la superficie de metal, es preferiblemente 25% en moles o más, más preferiblemente 30% en moles o más, incluso más preferiblemente 35% en moles o más y lo más preferiblemente 40% en moles o más.

- 30 Se cree que la estabilidad en el almacenamiento mejora aumentando el grado de polimerización de organosiloxano, como se describió anteriormente. Por lo tanto, la relación de "el átomo de silicio que se une a al menos otros tres átomos de silicio vía átomos de oxígeno que constituyen el enlace siloxano en el organosiloxano" a átomos de silicio contenidos en el organosiloxano y el organosilano no reaccionado, contenido en la composición de tratamiento de la superficie de metal, es preferiblemente 10% en moles o más, más preferiblemente 15% en moles o más, incluso aún más preferiblemente 20% en moles o más, incluso más preferiblemente 30% en moles o más y lo más preferiblemente 50% en moles o más.

- 35 Siempre que el organosiloxano satisface uno cualquiera de los criterios mencionados de (i), (ii) o (iii), se obtiene la composición de tratamiento de la superficie de metal con estabilidad en el almacenamiento mejorada, incluso sin satisfacer cualquiera de los otros criterios de (i), (ii) o (iii). Sin embargo, se prefiere que se satisfagan dos o más criterios de (i), (ii) y (iii).

- 40 El organosiloxano es más preferiblemente el organosiloxano tal como se describe en (ii) y (iii). Esto es debido a que los tetrómeros u oligómeros superiores con una o más estructuras ramificadas toman una estructura que es más resistente a la disociación.

- 45 El organosiloxano es más preferiblemente el organosiloxano como se describe en (i) y (ii) y/o el organosiloxano como se describe en (iii). En este caso, el organosiloxano tiene una estructura que es resistente a la disociación en organosilano y tiene un efecto debido a cuatro o más átomos en cadena principal entre un átomo de nitrógeno del grupo amino terminal y un átomo de silicio de un grupo sililo.

- 50 El contenido en el organosiloxano en la composición de tratamiento de superficie de metal de la realización es de 1 ppm a 2.000 ppm con respecto al elemento de silicio. Si el contenido es menor que 1 ppm, la adhesividad se deteriora y si más de 2.000 ppm, no se espera una mejora adicional y se deteriora la eficacia de coste. El contenido es más preferiblemente de 5 ppm a 500 ppm y además preferiblemente de 10 ppm a 200 ppm.

[Relación en masa del elemento de circonio y/o elemento de titanio a elemento de silicio]

- 55 La relación en masa del elemento de circonio y/o elemento de titanio contenido en el compuesto de circonio y/o el

compuesto de titanio al elemento de silicio contenido en el organosiloxano es de 0,5 a 500. Si la relación en masa es menor que 0,5, se inhibe la formación de una película de recubrimiento de conversión química por el circonio y/o titanio y también se inhibe la formación de película por organosiloxano, que deteriora la adhesividad y resistencia a la corrosión. Por otra parte, si la relación en masa es mayor que 500, el organosiloxano no se incorpora lo suficiente en la película y fracasa en presentar adhesividad.

La composición de tratamiento de superficie de metal puede contener el organosilano no reaccionado en la reacción de policondensación del organosiloxano. El contenido en el elemento de silicio en el contenido en organosiloxano y en la relación en masa del elemento de circonio y/o elemento de titanio al elemento de silicio se refiere al contenido en el elemento de silicio incluyendo los anteriores organosilanos con respecto al elemento de silicio.

[Componente de flúor libre]

La composición de tratamiento de superficie de metal según la realización puede incluir además un compuesto de flúor. El elemento flúor procedente del compuesto de flúor sirve como un agente de ataque químico para un material de metal y un agente complejante para el circonio y/o titanio. El compuesto de flúor como fuente de elemento de flúor no está limitado en particular y los ejemplos del mismo incluyen fluoruros tales como ácido fluorhídrico, fluoruro de amonio, ácido fluobórico, hidrogenofluoruro de amonio, fluoruro de sodio e hidrogenofluoruro de sodio. Además, un complejo de fluoruro tal como hexafluorosilicato puede ser una fuente de suministro y ejemplos específicos del mismo incluyen ácido hidrofluosilico, hidrofluorosilicato de cinc, hidrofluorosilicato de manganeso, hidrofluorosilicato de magnesio, hidrofluorosilicato de níquel, hidrofluorosilicato de hierro e hidrofluorosilicato de calcio.

[Contenido en componente de flúor libre]

El contenido en el elemento de flúor libre en la composición de tratamiento de superficie de metal según la realización es preferiblemente de 0,01 ppm a 100 ppm. El término "el contenido en el elemento de flúor libre" significa la concentración de iones flúor libres en la composición de tratamiento de superficie de metal y se determina por medición con un medidor con un electrodo de iones flúor. Si el contenido en el elemento flúor libre en la composición de tratamiento de superficie de metal es menor que 0,01 ppm, la composición puede llegar a ser inestable y causar sedimentación y su capacidad de ataque químico puede ser demasiado baja para conseguir suficiente formación de película. Por otra parte, si el contenido es mayor que 100 ppm, el ataque químico puede ser excesivo e impedir formación de película suficiente por el circonio. El contenido en el elemento flúor libre en la composición de tratamiento de superficie de metal es más preferiblemente de 0,1 ppm a 20 ppm.

[pH de composición de tratamiento de superficie de metal]

La composición de tratamiento de superficie de metal usado en la realización tiene preferiblemente un pH de 1,5 a 6,5. Cuando el pH es menor que 1,5, un excesivo ataque químico puede impedir la formación de película suficiente y se puede formar una película desigual que afecte de manera adversa al aspecto de la película de recubrimiento. Por otra parte, si el pH es mayor que 6,5, el ataque químico es insuficiente para formar una película de recubrimiento de conversión química favorable. El pH es preferiblemente de 2,0 a 5,0 y más preferiblemente de 2,5 a 4,5. El pH de la composición de tratamiento de superficie de metal se puede ajustar de manera apropiada con un compuesto ácido tal como ácido nítrico y ácido sulfúrico y un compuesto básico tal como hidrato de sodio, hidróxido de potasio y amoníaco.

[Tensioactivo]

La composición de tratamiento de superficie de metal según la realización puede incluir además tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos anfóteros. Los tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos anfóteros pueden ser conocidos. En el caso en que la composición de tratamiento de superficie de metal usada en la realización incluye los tensioactivos anteriores, se forma una película favorable sin necesidad de desengrasar y limpiar el material de metal con antelación.

[Elemento de metal]

La composición de tratamiento de superficie de metal según la realización puede incluir un elemento de metal que sea capaz de impartir adhesividad y resistencia a la corrosión a la película de recubrimiento. Ejemplos del elemento de metal que pueden estar contenidos en la composición de tratamiento de superficie de metal como un agente de tratamiento de conversión química incluyen magnesio, cinc, calcio, aluminio, galio, indio, cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, cerio, estroncio, elementos de tierras raras, estaño, bismuto y plata.

[Agente oxidante]

La composición de tratamiento de superficie de metal según la realización puede incluir además un agente oxidante para activar la reacción de formación de película. Ejemplos del agente oxidante que pueden estar contenidos en la composición de tratamiento de superficie de metal incluyen: ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido persulfúrico, ácido fosfórico, compuestos que contienen grupo ácido carboxílico, compuestos que contienen grupo sulfonato, ácido clorhídrico, ácido brómico, ácido clórico, peróxido de hidrógeno, HMnO_4 , HVO_3 ,

H₂WO₄ y H₂MoO₄ y sales de estos ácidos con oxígeno.

Método de tratamiento de superficie de metal.

El método de tratamiento de superficie de metal de la realización se realiza poniendo en contacto una disolución de tratamiento de superficie de metal que contiene la composición de tratamiento de superficie de metal según la realización con un material de metal. Más específicamente, el método de tratamiento de la superficie de metal según la realización incluye una etapa de contacto de disolución de tratamiento poniendo en contacto una disolución de tratamiento de superficie de metal que contiene la composición de tratamiento de superficie de metal con un material de metal. Ejemplos del método para poner en contacto la disolución de tratamiento incluyen un método de inmersión, método de pulverización, método de chapado por laminación y recubrimiento por flujo.

[Condiciones de tratamiento de superficie]

La temperatura de tratamiento en el tratamiento de superficie está preferiblemente dentro del intervalo de 20°C a 70°C. Si la temperatura es menor que 20°C, puede que no se consiga formación de película suficiente y pueden tener lugar inconvenientes, tales como la necesidad de controlar la temperatura durante el verano. Por otra parte, si la temperatura es mayor que 70°C, no se espera una mejora adicional y disminuye la eficacia del coste. La temperatura del tratamiento está más preferiblemente dentro del intervalo de 30°C a 50°C.

El tiempo de tratamiento para el tratamiento de superficie está preferiblemente dentro del intervalo de 2 segundos a 1.100 segundos. Si el tiempo es menor que 2 segundos, es difícil obtener una cantidad suficiente de recubrimiento y un tiempo de tratamiento mayor que 1.100 segundos puede ser inútil debido a que no se espera una mejora adicional. El tiempo de tratamiento está más preferiblemente dentro del intervalo de 30 segundos a 120 segundos.

El método de tratamiento de la superficie de metal según la realización es diferente del método de tratamiento de conversión química convencional con un agente de tratamiento de conversión química de fosfato de cinc en que no requiere tratamiento de ajuste de superficie con antelación. Esto permite el tratamiento de conversión química de un material de metal con menos procesos.

Además, en el método de tratamiento de la superficie de metal según la realización, se puede electrolizar un material de metal como cátodo. En este caso, se reduce hidrógeno en la interfase del material de metal como un cátodo para aumentar el pH. Con el aumento de pH, la estabilidad del compuesto que contiene el elemento de circonio y/o titanio disminuye en la interfase del cátodo, por lo que una película de tratamiento de superficie se deposita como un óxido o hidróxido que contiene agua.

[Material de metal]

El material de metal para uso en el método de tratamiento de superficie de metal según la realización no está limitado en particular y los ejemplos del mismo incluyen una lámina de acero y placa de aluminio. La lámina de acero no está limitada en particular e incluye acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero dulce o acero de alta tracción y también incluye materiales de base a base de hierro (materiales de metal a base de hierro), materiales de base a base de aluminio (materiales de metal a base de aluminio), materiales de base a base de cinc (materiales de metal a base de cinc) y materiales de base a base de magnesio (materiales de metal a base de magnesio). Materiales de base a base de hierro se refiere a materiales de base (materiales de metal) incluyendo hierro y/o aleación de hierro, materiales de base a base de aluminio se refiere a materiales de base (materiales de metal) incluyendo aluminio y/o aleación de aluminio y materiales de base a base de cinc se refiere a materiales de base (materiales de metal) incluyendo cinc y/o aleación de cinc. Materiales de base a base de magnesio se refiere a materiales de base (materiales de metal) incluyendo magnesio y/o aleación de magnesio.

Además, el método de tratamiento de superficie de metal según la realización se puede aplicar simultáneamente a un material de metal incluyendo una pluralidad de materiales de base de metal, tales como materiales de base a base de hierro, materiales de base a base de aluminio y materiales de base a base de cinc. En particular en la carrocería y en las piezas de un automóvil incluyendo diversos materiales de metal tales como hierro, cinc y aluminio, el método de tratamiento de la superficie de metal de la realización forma una película de recubrimiento de conversión química con suficiente metal de base cubriendo propiedades y adhesividad y según lo cual les imparte resistencia a la corrosión favorable.

Los materiales de base a base de hierro usados como un material de metal según la realización no están limitados en particular y los ejemplos de los mismos incluyen acero laminado en frío y acero laminado en caliente. Los materiales de base a base de aluminio tampoco están limitados en particular y los ejemplos de los mismos incluyen 5.000 series de aleación de aluminio, 6.000 series de aleación de aluminio y placas de acero recubiertas de aluminio tratadas por galvanizado a base de aluminio, inmersión en caliente o recubrimiento por deposición de vapor. Los materiales de base a base de cinc tampoco están limitados en particular y los ejemplos de los mismos incluyen placas de acero recubiertas de cinc o aleación a base de cinc tratadas por galvanizado a base de cinc, inmersión en caliente o recubrimiento por deposición de vapor, tal como placa de acero recubierta de cinc, placa de acero recubierta de cinc-níquel, placa de acero recubierta de cinc-hierro, placa de acero recubierta de cinc-cromo, placa de acero recubierta de cinc-aluminio, placa de acero recubierta de cinc-titanio, placa de acero recubierta de cinc-

magnesio y placa de acero recubierta de cinc-manganeso. Las placas de acero de alta tracción están disponibles en diversos grados dependiendo de la resistencia y procedimiento de fabricación y los ejemplos de los mismos incluyen JSC440J, 440P, 440W, 590R, 590T, 590Y, 780T, 780Y, 960Y y 1.180Y.

[Cantidad de película de tratamiento de superficie]

- 5 Para el fin de mejorar la resistencia a la corrosión de un material de metal a base de hierro tal como un acero laminado en frío, acero laminado en caliente, hierro fundido y material sinterizado y formar una película de tratamiento de superficie uniforme para conseguir adhesividad favorable, la capa de recubrimiento de tratamiento de superficie formada sobre la superficie del material de metal a base de hierro contiene preferiblemente 10 mg/m² o más del elemento circonio y/o elemento titanio y 0,5 mg/m² o más de elemento de silicio. La capa de recubrimiento de tratamiento de superficie contiene más preferiblemente 20 mg/m² o más de elemento circonio y/o elemento titanio y 1 mg/m² o más de elemento de silicio y además contiene preferiblemente 30 mg/m² o más de elemento circonio y/o elemento titanio y 1,5 mg/m² o más de elemento de silicio.

- 15 Además, para el fin de formar una película de recubrimiento de conversión química uniforme para conseguir adhesividad favorable para impartir resistencia favorable a la corrosión a un material de metal a base de cinc tal como una placa de acero galvanizada o recubierta de cinc y una placa de acero galvanizada aleada, la capa de recubrimiento de tratamiento de superficie formada sobre la superficie del material de metal a base de cinc contiene preferiblemente 10 mg/m² o más del circonio y/o titanio con respecto al elemento de metal y 0,5 mg/m² o más de elemento de silicio. La capa de recubrimiento de tratamiento de superficie contiene más preferiblemente 20 mg/m² o más de elemento circonio y/o elemento titanio y 1 mg/m² o más de elemento de silicio y además contiene preferiblemente 30 mg/m² o más de elemento circonio y/o elemento titanio y 1,5 mg/m² o más de elemento de silicio.

- 25 Además, para el fin de formar una película de recubrimiento de conversión química uniforme para conseguir adhesividad favorable para impartir resistencia favorable a la corrosión a un material de metal a base de aluminio tal como una fundición de aluminio y placa de aleación de aluminio, la capa de recubrimiento de tratamiento de superficie formada sobre la superficie del material de metal a base de aluminio contiene preferiblemente 5 mg/m² o más del elemento de circonio y/o elementos de titanio y 0,5 mg/m² o más de elemento de silicio. La capa de recubrimiento de tratamiento de superficie contiene más preferiblemente 10 mg/m² o más del elemento de circonio y/o elemento de titanio y 1 mg/m² o más de elemento de silicio.

- 30 Además, para el fin de formar una película de recubrimiento de conversión química uniforme para conseguir adhesividad favorable para impartir resistencia favorable a la corrosión a un material de metal a base de magnesio tal como una placa de aleación de magnesio y fundición de magnesio, la capa de recubrimiento de tratamiento de superficie formada sobre la superficie del material de metal a base de magnesio contiene preferiblemente 5 mg/m² o más del elemento de circonio y/o elementos de titanio y 0,5 mg/m² o más de elemento de silicio. La capa de recubrimiento de tratamiento de superficie contiene más preferiblemente 10 mg/m² o más de elemento de circonio y/o elemento de titanio y 1 mg/m² o más de elemento de silicio.

- 35 Para cualquier material de metal, no hay límite superior particular para la cantidad de la capa de recubrimiento de tratamiento de superficie, pero si la cantidad es excesiva, la capa de recubrimiento de tratamiento de superficie tiende a causar agrietamiento, que impide la formación de una película uniforme. De acuerdo con esto, la cantidad de la película de tratamiento de superficie formada por el método de tratamiento de la superficie de metal de la realización contiene preferiblemente 1 g/m² o menos, más preferiblemente 800 mg/m² o menos de circonio y/o titanio con respecto al elemento de metal.

- 45 Además, para cualquier material de metal, la relación en masa del elemento de circonio y/o elemento de titanio al elemento de silicio en la película de tratamiento de superficie es preferiblemente de 0,5 a 50. Si la relación en masa es menor que 0,5, no se puede conseguir resistencia a la corrosión y adhesividad. Si la relación en masa es mayor que 50, la capa de recubrimiento de tratamiento de superficie tiende a causar agrietamiento, que impide la formación de una película uniforme.

[Pretratamiento de material de metal]

- 50 El material de metal según la realización es preferiblemente un material de metal que se ha limpiado por tratamiento desengrasante. Después del tratamiento desengrasante, el material de metal de la realización se somete preferiblemente a tratamiento de lavado con agua. El tratamiento desengrasante y tratamiento de lavado con agua se realizan eliminando aceite y manchas de la superficie del material de metal. En casos normales, el tratamiento de inmersión se realiza durante varios minutos a una temperatura de 30°C a 55°C usando un agente desengrasante tal como un detergente desengrasante sin fosfato y sin nitrógeno. Si se desea, el tratamiento desengrasante preliminar se puede realizar antes del tratamiento desengrasante. Además, para eliminar el agente desengrasante, se realiza tratamiento de lavado con agua después del tratamiento desengrasante al menos una vez por tratamiento de pulverización con una gran cantidad de agua de lavado.

Como se describió anteriormente, en el caso en que la composición de tratamiento de superficie de metal incluya el tensioactivo, se forma una película favorable sin necesidad de desengrasar y limpiar el material de metal con antelación. Más específicamente, en tal caso, se consigue simultáneamente tratamiento desengrasante del material

de metal en la etapa de contacto de disolución de tratamiento.

[Después de tratamiento de material de metal]

Un material de metal con que tiene formada sobre el mismo una película de recubrimiento de conversión química por el método de tratamiento de la superficie de metal según la realización se somete preferiblemente a tratamiento de lavado con agua antes de la formación posterior de una película de recubrimiento. Más específicamente, el método de tratamiento de la superficie de metal según la realización incluye una etapa de contacto de disolución de tratamiento poniendo en contacto una disolución de tratamiento de superficie de metal que contiene la composición de tratamiento de superficie de metal con el material de metal y una etapa de lavado de agua de lavado del material de metal con agua después de la etapa de contacto de disolución de tratamiento. Se retiran las impurezas sobre la superficie de la película de recubrimiento de conversión química por el tratamiento de lavado con agua antes de la formación de una película de recubrimiento, que además mejora la adhesividad a una película de recubrimiento para ofrecer resistencia favorable a la corrosión.

La película de recubrimiento de conversión química formada por el método de tratamiento de la superficie de metal según la realización incluye organosiloxano formado por la poli-condensación de organosilano y así, se puede someter a tratamiento de lavado con agua antes de la formación de una película de recubrimiento. Más específicamente, se puede retirar organosilano por tratamiento de lavado con agua, pero no se retirará organosiloxano polimerizado debido a que interactúa fuertemente con hidróxidos u óxidos del circonio y/o titanio que constituye la película de recubrimiento de conversión química. De acuerdo con esto, la película de recubrimiento de conversión química formada por el método de tratamiento de superficie de metal según la realización no perderá su adhesividad por tratamiento de lavado con agua.

En el tratamiento de lavado con agua después del tratamiento de superficie, el lavado final con agua se realiza preferiblemente con agua pura. El tratamiento de lavado con agua después del tratamiento de superficie puede ser lavado con agua por pulverización, lavado con agua por inmersión o una combinación de los mismos.

Después del tratamiento de lavado con agua después del tratamiento de superficie, se puede realizar secado como sea necesario según un método conocido, pero en el caso en que se forme una película de recubrimiento de conversión química por el método de tratamiento de superficie de metal según la realización, se puede recubrir la película después de tratamiento de lavado con agua sin necesidad de tratamiento de secado. Más específicamente, la formación de una película de recubrimiento de conversión química por el método de tratamiento de superficie de metal según la realización pudo ir seguida de recubrimiento por un método húmedo o de recubrimiento húmedo. De acuerdo con esto, el método de tratamiento de la superficie de metal según la realización permite la reducción del procedimiento de tratamiento de superficie para materiales de metal antes de recubrimiento por electro-deposición, tal como una carrocería de automóvil, carrocería de un vehículo de dos ruedas o similares, diversas piezas y similar antes del recubrimiento por electro-deposición.

[Película de recubrimiento formada con posterioridad]

Después de la formación de una película de recubrimiento de conversión química por el método de tratamiento de la superficie de metal según la realización, se forma una película de recubrimiento sobre la película de recubrimiento de conversión química y los ejemplos de los mismos incluyen películas de recubrimiento formadas por pinturas conocidas de manera convencional tales como una pintura de electro-deposición, pintura de disolvente, pintura acuosa y pintura en polvo.

Entre estas pinturas, la pintura por electro-deposición, en particular pintura por electrodeposición catiónica en particular, es preferible para formar una película de recubrimiento. La razón es que la pintura de electrodeposición catiónica normalmente incluye una resina con un grupo funcional que presenta reactividad o compatibilidad con grupos amino y por lo tanto, actúa sobre el organosiloxano con grupos amino contenidos en la composición de tratamiento de superficie de metal como un agente de tratamiento de conversión química para mejorar además la adhesividad entre la película de recubrimiento por electro-deposición y la película de recubrimiento de conversión química. La pintura de electro-deposición catiónica no está limitada en particular y ejemplos de la misma incluyen pinturas de electrodeposición catiónica conocidas tales como una resina epoxídica aminada, resina acrílica aminada y resina epoxídica sulfonada.

Después de la etapa de lavado con agua de lavado del material de metal con agua después de la etapa de contacto de disolución de tratamiento poniendo en contacto la disolución de tratamiento de superficie de metal que contiene la composición de tratamiento de superficie de metal según la realización o después de tratamiento electrolítico por contacto, el material de metal se puede poner en contacto con una disolución acuosa ácida que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y circonio. Más específicamente, el método de tratamiento de superficie de metal según la realización puede incluir, después de la etapa de lavado con agua de lavado con agua el material de metal después de la etapa de contacto de disolución de tratamiento, una etapa de contacto de ácido poniendo en contacto el material de metal con una disolución acuosa ácida que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y circonio. Esto mejora además la resistencia a la corrosión.

La fuente de suministro de al menos un elemento de metal seleccionado del grupo que consiste en: cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y circonio no está limitada en particular. Ejemplos preferibles de la misma incluyen: óxidos, hidróxidos, cloruros, nitratos, oxinitratos, sulfatos, oxisulfatos, carbonatos, oxicarbonatos, fosfatos, oxifosfatos, oxalatos, oxioxalatos y compuestos de metal orgánicos de los elementos de metales que están disponibles fácilmente.

La disolución acuosa ácida que contiene los elementos de metales tiene preferiblemente un pH de 2 a 6. El pH de la disolución acuosa ácida se puede ajustar con un ácido tal como: ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico y ácido orgánico y álcali tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, sal de metal alcalino, amoníaco, sal de amonio y amina.

Después de la etapa de lavado con agua de lavado del material de metal con agua después de la etapa de contacto de disolución de tratamiento poniendo en contacto la disolución de tratamiento de superficie de metal que contiene la composición de tratamiento de superficie de metal según la realización con el material de metal o después de tratamiento electrolítico por contacto, se puede poner en contacto el material de metal con una disolución que contiene polímero que contiene al menos un compuesto polimérico soluble en agua y compuesto polimérico dispersible en agua. Más específicamente, el método de tratamiento de superficie de metal según la realización puede incluir, después de la etapa de lavado con agua de lavado con agua del material de metal después de la etapa de contacto de disolución de tratamiento, una etapa de contacto de disolución que contiene polímero poniendo en contacto el material de metal con una disolución que contiene polímero que contiene al menos uno de un compuesto polimérico soluble en agua y compuesto polimérico dispersible en agua. Esto mejora además la resistencia a la corrosión.

El compuesto polimérico soluble en agua y compuesto polimérico dispersible en agua no están limitados en particular y ejemplos de los mismos incluyen: alcohol polivinílico, ácido poli(met)acrílico, copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico, copolímeros de etileno y monómero acrílico tales como ácido (met)acrílico y (met)acrilato, copolímero de etileno y acetato de vinilo, poliuretano, resina fenólica amino-modificada, resina de poliéster, resina epoxídica, tanino, ácido tánico y sus sales y ácido fítico.

Ejemplos

La invención se ilustra además por los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, pero la invención no se debería limitar a ellos. La cantidad de mezcla representa partes en masa a menos que se observe de otro modo.

Ejemplo 1

Se preparó una lámina de acero laminada en frío comercial (SPC, Fabricada por Nippon Testpanel Co., Ltd., 70 mm x 150 mm x 0,8 mm) como material de metal.

[Pretratamiento de material de metal antes de tratamiento de conversión química]

[Tratamiento desengrasante]

Específicamente, se sometió el material de metal a tratamiento desengrasante a 40°C durante dos minutos usando "SURF-CLEANER EC92" (fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) como un agente de tratamiento desengrasante alcalino.

[Tratamiento de lavado con agua después de tratamiento desengrasante]

Después del tratamiento desengrasante, se sometió el material de metal a lavado por inmersión en un baño de lavado con agua, seguido por lavado por pulverización con agua del grifo durante aproximadamente 30 segundos.

[Tratamiento de conversión química]

[Generación de policondensado de organosilano]

En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 30 partes en masa de KBE903 (3-aminopropil-trietoxisilano, concentración eficaz 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente mezclado de 70 partes en masa de agua desionizada y 70 partes en masa de alcohol isopropílico (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno. Después, se despresurizó la disolución de reacción para evaporar alcohol isopropílico, para obtener de ese modo un policondensado de organosilano que contenía 30% en masa de los ingredientes activos (de ahora en adelante referido como condensado KBE903 (1)). En la presente, el término "ingredientes activos" se refiere a componentes no volátiles.

Antes del tratamiento de superficie (tratamiento de conversión química) del material de metal, se preparó una composición de tratamiento de superficie de metal. Específicamente, se preparó una composición de tratamiento de superficie de metal usando el condensado KBE903 (1) preparado previamente y zircón - ácido fluorhídrico (reactivo) como circonio de tal manera que las concentraciones de circonio y condensado KBE903 (1) fueron 200 ppm cada

una. Con posterioridad, la concentración de elemento de metal en la composición de tratamiento de superficie de metal se midió con un espectrofotómetro de emisión de plasma (nombre del dispositivo: (ICP) UPO-1 MARKII, fabricado por Kyoto-Koken Inc.). Sobre la base de las mediciones, se determinó la relación en masa (Zr/Si) del elemento de circonio al elemento de silicio contenido en el organosiloxano y se muestra en la Tabla 1.

- 5 Además, se evaluó el Grado de policondensación de los organosilanos por RMN de ^{29}Si usando FT-RMN (AVANCE400 (400 MHz), fabricado por Bruker). Más específicamente, en el supuesto de que el $\text{R}^{13}\text{-Si(OR}^{14})_3$ (R^{14} es $-\text{CH}_3$ o C_2H_5) o $\text{R}^{13}\text{-Si(OH)}_3$ es un monómero y el resto es policondensado, el Grado de policondensación se determinó por la fórmula (1) ya mencionada. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

- 10 Además, de la misma manera, se determinó la relación de átomos de silicio que se unen a otros dos átomos de silicio o que se unen a otros tres átomos de silicio, vía átomos de oxígeno que constituyen el enlace siloxano a la cantidad total de los átomos de silicio en el organosiloxano y el organosilano no reaccionado, que están contenidos en la composición de tratamiento de superficie de metal. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

- 15 También, para los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se determinaron la relación en masa del elemento de circonio al elemento de silicio contenido en organosiloxano y el Grado de policondensación y los resultados se muestran en las Tablas 1 a 4.

- 20 La composición de tratamiento de superficie de metal preparada se ajustó a pH 3,5 con una disolución acuosa de hidrato de sodio, así, preparada en una disolución de tratamiento de superficie de metal. También se ajustó la concentración de iones fluoruro libres a 5 ppm usando el fluoruro de sodio ácido. La disolución de tratamiento de superficie de metal se ajustó a una temperatura de 30°C, en que el material de metal lavado con agua se sumergió durante 60 segundos.

[Tratamiento de lavado con agua después de tratamiento de conversión química]

El material de metal después del tratamiento de conversión química se sometió a tratamiento por pulverización con agua del grifo durante 30 segundos y después se sometió a tratamiento por pulverización con agua de intercambio iónico durante diez segundos.

- 25 [Tratamiento de secado]

- El material de metal después del tratamiento de lavado con agua se secó en una estufa eléctrica de secado a 80°C durante cinco minutos. La cantidad de la película de recubrimiento de conversión química (mg/m^2) se determinó midiendo el contenido en Zr, Si y C contenido en la composición de tratamiento de superficie de metal usando "XRF1700" (espectrómetro de fluorescencia de rayos X fabricado por Shimadzu Co., Ltd.). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

[Recubrimiento por electro-deposición]

- Después del tratamiento de conversión química y tratamiento de lavado con agua, se recubrieron cada uno de los materiales de metal en un estado húmedo con "POWERNIX 110" (fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.), una pintura de electrodeposición catiónica, para formar una película de recubrimiento por electro-deposición. El espesor de la película seca después del recubrimiento por electro-deposición fue 20 μm . Con posterioridad, cada material de metal se lavó con agua y se secó en la estufa a 170°C durante 20 minutos para obtener placas de ensayo.

Ejemplo 2

- En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 15 partes en masa del KBE903 y 15 partes en masa de KBM603 (N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, concentración eficaz 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 70 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener un policondensado de organosilano que contenía 30% en masa de ingredientes activos (de ahora en adelante referido como condensado conjunto (1) KBE903-KBM603). Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó el condensado conjunto (1) KBE903-KBIVt603 para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del condensado (1) KBE903.

Ejemplo 3

- En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 15 partes en masa del KBE903 y 15 partes en masa del KBM 603 de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente mezclado de 70 partes en masa de agua desionizada y 70 partes en masa de etanol (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno. Después, se despresurizó la disolución de reacción para evaporar etanol, para obtener de ese modo un policondensado de organosilano que contenía 30% en masa de ingredientes activos (de ahora en adelante referido como condensado conjunto (2) KBE903-KBM603). Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó el condensado conjunto (2)

KBE9Q3-KBM603 para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del condensado (1) KBE903.

Ejemplo 4

5 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 20 partes en masa del KBE903 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 70 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener un policondensado de organosilano que contenía 20% en masa de ingredientes activos. Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó el policondensado de organosilano obtenido en la presente memoria para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del condensado (1) KBE903.

Ejemplo Comparativo 5a

15 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 5 partes en masa del KBE903 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 95 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener un policondensado de organosilano que contenía 5% en masa de ingredientes activos. Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó el policondensado de organosilano obtenido en la presente memoria para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del condensado (1) KBE903.

Ejemplo 6

20 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 15 partes en masa del KBE903 como organosilano y 15 partes en masa de KBM403 (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, concentración eficaz 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente mezclado de 70 partes en masa de agua desionizada y 70 partes en masa de etanol (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno. Después, la disolución de reacción se despresurizó para evaporar etanol, para obtener de ese modo un policondensado de organosilano que contenía 30% en masa de ingredientes activos. Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó el policondensado de organosilano que contenía 30% en masa de ingredientes activos obtenido en la presente memoria para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del condensado (1) KBE903.

Ejemplo 7

30 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 30 partes en masa de KBM903 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 70 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener un policondensado de organosilano que contenía 30% en masa de ingredientes activos (de ahora en adelante referido como condensado (2) KBE903). Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó el condensado (2) KBM903 para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del condensado (1) KBE903 y se añadió SNOWTEX N (sílice coloidal, fabricada por Nissan Chemical Industries, Ltd.) a la composición de tratamiento de superficie de metal de tal manera que la composición de tratamiento de superficie de metal contenía 50 ppm de sílice coloidal.

Ejemplo 8

40 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 30 partes en masa de KBE903 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 70 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener un policondensado de organosilano que contenía 30% en masa de ingredientes activos (de ahora en adelante referido como condensado (2) KBE903). Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó el condensado (2) KBE903 para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del condensado (1) KBE903.

Ejemplo 9

50 Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 7 excepto que se añadió PAA-10C (polialilamina, concentración eficaz 10%, fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd.) a la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del SNOWTEX N de tal manera que la composición de tratamiento de superficie de metal contenía 20 ppm de polialilamina.

Ejemplo 10

Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 7 excepto que se añadió ácido nítrico (reactivo)

como agente oxidante a la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del SNOWTEX N de tal manera que la composición de tratamiento de superficie de metal contenía 3.000 ppm de ácido nítrico.

Ejemplo 11

- 5 Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 7 excepto que se añadió nitrato de aluminio (reactivo) y ácido fluorhídrico (reactivo) a la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del SNOWTEX N de tal manera que la composición de tratamiento de superficie de metal contenía 500 ppm de nitrato de aluminio y 1.000 ppm de ácido fluorhídrico.

Ejemplo 12

- 10 Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 7 excepto que se añadió RESITOP PL4012 (resina fenólica, fabricada por Gun Ei Chemical Co., Ltd.) a la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del SNOWTEX N de tal manera que la composición de tratamiento de superficie de metal contenía 200 ppm de la resina fenólica.

Ejemplo 13

- 15 Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 3 excepto que se añadió ADEKATOL LB-83 (tensioactivo, fabricado por Asahi Denka Co., Ltd.) a la composición de tratamiento de superficie de metal de tal manera que la composición de tratamiento de superficie de metal contenía 200 ppm del tensioactivo.

Ejemplo 14

Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó una lámina de acero de alta tracción (70 mm x 150 mm x 0,8 mm) como el material de metal en vez del SPC.

- 20 Ejemplo 15

- 25 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 20 partes en masa del KBM603 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 80 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 80°C durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener un policondensado de organosilano que contenía 20% en masa de un ingrediente activo (de ahora en adelante referido como condensado (1) KBM603). Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó el condensado (1) KBM603 para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez de condensado (1) KBE903.

Ejemplo 16

- 30 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 5 partes en masa del KBM603 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente mezclado de 95 partes en masa de agua desionizada y 95 partes en masa de etanol (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno. Después, la disolución de reacción se despresurizó para evaporar etanol, para obtener de ese modo un policondensado de organosilano que contenía 5% en masa de ingredientes activos. Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 15 excepto que se usó el policondensado de organosilano que contenía 5% en masa de ingredientes activos obtenido en la presente memoria para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez de condensado (1) KBM603.
- 35

Ejemplo 17

- 40 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 10 partes en masa del KBM603 y 10 partes en masa de KBM403 (3-gricidoxipropiltrimetoxisilano, concentración eficaz 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 80 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 80°C durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener un condensado conjunto de KBM603 y KBM403. Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 15 excepto que se usó el condensado conjunto de organosilano que contenía 20% en masa de ingredientes activos para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez de condensado (1) KBM603.
- 45

Ejemplo 18

Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 15 excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficie de metal para ajustar la concentración del circonio a 3.000 ppm y la concentración de KBM603 (1) a 100 ppm.

- 50 Ejemplo 19

Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 15 excepto que se preparó una composición de

tratamiento de superficie de metal para ajustar la concentración de circonio a 100 ppm y la concentración de KBM603 (1) a 100 ppm.

Ejemplo 20

- 5 Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 15 excepto que se añadió nitrato de cobre a la composición de tratamiento de superficie de metal de tal manera que la composición de tratamiento de superficie de metal contenía las 20 ppm de cobre.

Ejemplo 21

- 10 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 20 partes en masa del KBE603 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 80 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 80°C durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener un policondensado de organosilano que contenía 20% en masa de ingredientes activos. Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó el policondensado de organosilano que contenía 20% en masa de ingredientes activos para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del condensado (1) KBE903 y se añadió sulfato de estaño a la composición de tratamiento de superficie de metal de tal manera que la composición de tratamiento de superficie de metal contenía 20 ppm de estaño.

Ejemplo 22

- 20 Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se añadió sulfato de cobre y sulfato de estaño a la composición de tratamiento de superficie de metal de tal manera que la composición de tratamiento de superficie de metal contenía 20 ppm de cobre y 20 ppm de estaño.

Ejemplo 23

Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 15 excepto que se añadió nitrato de cobre y nitrato de aluminio a la composición de tratamiento de superficie de metal en vez de sulfato de estaño, de tal manera que la composición de tratamiento de superficie de metal contenía 20 ppm de cobre y 100 ppm de aluminio.

25 Ejemplo 24

- 30 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 50 partes en masa del KBM603 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente mezclado de 50 partes en masa de agua desionizada y 50 partes en masa de etanol (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener un policondensado de organosilano. Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 15 excepto que se usó el policondensado de organosilano que contenía 50% en masa de ingredientes activos obtenido en la presente memoria para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez de condensado (1) KBM603.

Ejemplo 25

- 35 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 20 partes en masa del KBM603 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 80 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C), con posterioridad se añadió ácido acético para ajustar el pH a 3 de manera que el organosilano condensara de una manera lineal y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener un policondensado de organosilano que contenía 20% en masa de ingredientes activos. Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 15 excepto que se usó el policondensado de organosilano que contenía 20% en masa de ingredientes activos obtenido en la presente memoria para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del condensado (1) KBM603.

Ejemplo 26

- 45 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 5 partes en masa del KBM603 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 95 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 80°C durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener policondensado de organosilano que contenía 5% en masa de ingredientes activos. Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 15 excepto que se usó el policondensado de organosilano que contenía 5% en masa de ingredientes activos obtenido en la presente memoria para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez del condensado (1) KBM603.

50 Ejemplo Comparativo 1

Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficie de metal sin adición del condensado (1) KBE903 preparado en el Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 2

Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficie de metal de tal manera que la concentración del condensado (1) KBE903 no fue 200 ppm, sino 5.000 ppm.

5 Ejemplo Comparativo 3

Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficie de metal sin adición del condensado (1) KBE903 preparado en el Ejemplo 1 y con la adición de nitrato de magnesio (reactivo) de tal manera que la concentración de nitrato de magnesio fue 200 ppm.

Ejemplo Comparativo 4

- 10 Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficie de metal sin adición del condensado (1) KBE903 preparado en el Ejemplo 1 y con la adición de nitrito de sodio (reactivo) de tal manera que la concentración de nitrito de sodio fue 2.000 ppm.

Ejemplo Comparativo 5

- 15 Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que el KBM903 como organosilano no se policondensó y se usó para preparar la composición de tratamiento de superficie de metal en vez de condensado (1) KBM903.

Ejemplo Comparativo 6

- 20 En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 30 partes en masa de KBM403 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 70 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener un policondensado de organosilano que contenía 30% en masa de ingredientes activos. Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó el policondensado de organosilano obtenido en la presente memoria en vez del condensado (1) KBE903.

Ejemplo Comparativo 7

- 25 Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que no se añadió el condensado KBE903 preparado en el Ejemplo 1 y se añadió RESITOP PL4012 (resina fenólica amino-modificada, fabricada por Gun Ei Chemical Co., Ltd.) a la composición de tratamiento de superficie de metal de tal manera que la concentración del contenido en sólido fue 200 ppm.

Ejemplo Comparativo 8

- 30 Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficie de metal con PAA-10C (polialilamina, concentración eficaz 10%, fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd.) en vez del condensado (1) KBE903.

Ejemplo Comparativo 9

- 35 Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que el tratamiento de conversión química se reemplazó con el tratamiento de fosfato de cinc como se describe a continuación.

[Tratamiento de fosfato de cinc]

- 40 La lámina de acero laminada en frío se usó como un material de metal y el material de metal después del tratamiento desengrasante y tratamiento de lavado con agua se sometió a ajuste de superficie por inmersión en 0,3% de SURFFINE GL1 (agente de ajuste de superficie fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) durante 30 segundos a temperatura ambiente. Con posterioridad, se sumergió el material en SURFDINE SD-6350 {agente de tratamiento de conversión química de fosfato de cinc fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) a 42°C durante dos minutos.

Ejemplo Comparativo 10

Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 7 excepto que se usó una lámina de acero de alta tracción (70 mm x 150 mm X 0,8 mm) como el material de metal en vez de la lámina de acero laminada en frío.

45 Ejemplo Comparativo 11

En este ejemplo, se dejaron caer de manera uniforme 2 partes en masa del KBM903 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 98 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener un policondensado de organosilano que contenía 2% en masa de ingredientes activos. Se

obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó el policondensado de organosilano que contenía 2% en masa de ingrediente activo obtenido en la presente memoria en vez del condensado (1) KBE903.

Ejemplo Comparativo 12

- 5 En este ejemplo, se dejó caer de manera uniforme 1 parte en masa de KBM603 como organosilano de un embudo de goteo durante un periodo de 60 minutos en un disolvente de 99 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C) y después se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener el policondensado de organosilano que contenía 1% en masa de ingrediente activo. Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó un policondensado de organosilano que contenía 1% en masa de ingrediente activo obtenido en la presente memoria en vez del condensado (1) KBE903.
- 10

Ejemplo Comparativo 13

- 15 Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que se usó XS1003 (N,N'-bis[3-trimetoxisilil-propil]etilenodiamina, concentración eficaz 100%, fabricada por Chisso Corporation) como organosilano en vez del condensado (1) KBE903.

Las placas de ensayo obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se sometieron a los siguientes ensayos. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4.

[Tabla 1]

	Material de metal	Condiciones de Preparación							Otros Aditivos (ppm)	Tiempo Tratam. (s)
		Zr (ppm)	Zr/Si	F (ppm)	pH	Organosiloxano {Organosilano añadido (ppm)}	(Condiciones de Reacción) (Disolvente)			
Ejemplo 1	Lámina Acero Laminada en Frio	200	7,9	5	3,5	KBE903(200)	30% 25°C × 24h (water/PA 1:1)		60	
Ejemplo 2	Lámina Acero Laminada en Frio	200	8	5	3,5	KBE903/KBM603 (1:1,200)	30% 25°C × 24h(water)		60	
Ejemplo 3	Lámina Acero Laminada en Frio	200	8	5	3,5	KBE903/KBM603 (1:1,200)	30% 25°C × 24h (water/ethanol 1:1)		60	
Ejemplo 4	Lámina Acero Laminada en Frio	200	7,9	5	3,5	KBE903(200)	20% 80°C × 3h(water)		60	
Ejemplo Comparativo 5a	Lámina Acero Laminada en Frio	200	8,1	5	3,5	KBE903(200)	5% 25°C × 3h(water)		60	
Ejemplo 6	Lámina Acero Laminada en Frio	200	8,3	5	3,5	KBE903/KBM403 (1:1,200)	30% 25°C × 24h (water/ethanol 1:1)		60	
Ejemplo 7	Lámina Acero Laminada en Frio	200	-	5	3,5	KBE903(200)	30% 25°C × 24(water)	Silice Coloidal(50)	60	
Ejemplo 8	Lámina Acero Laminada en Frio	200	6,4	5	3,5	KBE903(200)	30% 25°C × 24h(water)		60	
Ejemplo 9	Lámina Acero Laminada en Frio	200	7,6	5	35	KBE903(200)	30% 25°C × 24h(water)	PAA(20)	60	
Ejemplo 10	Lámina Acero Laminada en Frio	200	7,9	5	3,5	KBE903(200)	30% 25°C × 24h(water)	Acido Nitrico(3000)	60	
Ejemplo 11	Lámina Acero Laminada en Frio	200	8	5	3,5	KBE903(200)	30% 25°C × 24h(water)	Al(500) HF(1000)	60	
Ejemplo 12	Lámina Acero Laminada en Frio	200	8	5	3,5	KBE903(200)	30% 25°C × 24h(water)	Resina Fenólica(200)	60	
Ejemplo 13	Lámina Acero Laminada en Frio	200	7,7	5	3,5	KBE903/KBM603 (1:1,200)	30% 25°C × 24h (water/ethanol 1:1)	Tensioactivo(200)	60	

(continúa)

Condiciones de Preparación									
	Material de metal	Zr	Zr/Si	F	pH	Organosiloxano (Organosilano añadido (ppm))	Condiciones Reacción (Disolvente)	Otros Aditivos (ppm)	Tiempo Tratam. (s)
		(ppm)		(ppm)					
Ejemplo 14	Lámina Acero Alta Tracción	200	8,2	5	3,5	KBE903(200)	30% 25°C × 24h(agua)		60
Ejemplo 15	Lámina Acero Laminada en Frío	200	8	5	3,5	KBM603(200)	20%80°C × 3h(agua)		60
Ejemplo 16	Lámina Acero Laminada en Frío	200	7,7	5	3,5	KBM603(200)	5% 25°C × 24h (agua/etanol 1:1)		60
Ejemplo 17	Lámina Acero Laminada en Frío	200	8,2	5	3,5	KBM603/KBM03 (1:1,200)	20% 80°C × 3h(agua)		60
Ejemplo 18	Lámina Acero Laminada en Frío	3000	250	15	3,5	KBM603(100)	20% 80°C × 3h (agua)		60
Ejemplo 19	Lámina Acero Laminada en Frío	100	0,8	4	3,5	KBM603(1000)	20% 80°C × 3h (agua)		60
Ejemplo 20	Lámina Acero Laminada en Frío	200	7,8	5	3,5	KBM603(200)	20% 80°C × 3h(agua)	Cu(20)	60
Ejemplo 21	Lámina Acero Laminada en Frío	200	7,9	5	3,5	KBE603(200)	20% 80°C × 3h(agua)	Sn(20)	60
Ejemplo 22	Lámina Acero Laminada en Frío	200	8,1	5	3,5	KBM603(200)	20% 80°C × 3h(agua)	Cu(20)Sn(20)	60
Ejemplo 23	Lámina Acero Laminada en Frío	200	8	5	3,5	KBM603(200)	20% 80°C × 3h(agua)	Cu(10)Al(100)	60
Ejemplo 24	Lámina Acero Laminada en Frío	200	8	5	3,5	KBM603(201)	50% 25°C × 24h (agua/etanol 1:1)		60
Ejemplo 25	Lámina Acero Laminada en Frío	200	8,1	5	3,5	KBM603(202)	20% pH3 25°C × 24h (agua)		60
Ejemplo 26	Lámina Acero Laminada en Frío	200	8	5	3,5	KBM603(200)	5% 80°C × 3h(agua)		60

[Tabla 2]

Condiciones de Preparación										
	Material de Metal	Zr (ppm)	Zr/Si	F (ppm)	pH	Organosiloxano (Organosilano añadido (ppm))	Condiciones Reacción (Disolvente)	Otros Aditivos (ppm)	Tiempo Tratam. (s)	
Ejemplos Comparativos 1	Lámina Acero Laminada en Frío	200	-	5	3,5				60	
Ejemplo Comparativo 2	Lámina Acero Laminada en Frío	200	0,31	5	3,5	KBE903(5000)	30% 25°C x 24h (agua/PA 1:1)		60	
Ejemplo Comparativo 3	Lámina Acero Laminada en Frío	200	-	5	3,5			Acido Nítrico Mg(200)	60	
Ejemplo Comparativo 4	Lámina Acero Laminada en Frío	200	-	5	3,5			Acido Nítrico Na(2000)	60	
Ejemplo Comparativo 5	Lámina Acero Laminada en Frío	200	8	5	3,5	KBM903(200)	nada		60	
Ejemplo Comparativo 6	Lámina Acero Laminada en Frío	200	-	5	3,5	KBM403(200)	30% 25°C x 24h(agua)			
Ejemplo Comparativo 7	Lámina Acero Laminada en Frío	200	-	5	3,5			Resina Fenol Amino-Modificada (200)	60	
Ejemplo Comparativo 8	Lámina Acero Laminada en Frío	200	-	5	3,5	PAA10C(200)			60	
Ejemplos Comparativos 9	Lámina Acero Laminada en Frío	0,3% SURFFINE GL1 / SURFDINE 6350(Fosfato de Cinc)								120
Ejemplos Comparativos 10	Lámina Acero Alta Tracción	0,3% SURFFINE GL1 /SURFDINE 6350(Fosfato de Cinc)								120
Ejemplo Comparativo 11	Lámina Acero Laminada en Frío	200	7,5	5	3,5	KBM903(200)	2% 25°C x 24h(agua)		60	
Ejemplo Comparativo 12	Lámina Acero Laminada en Frío	200	7,6	5	3,5	KBM603(200)	1% 25°C x 24h(agua)		60	
Ejemplo Comparativo 13	Lámina Acero Laminada en Frío	200	7,1	5	3,5	XS1003(200)	(Que Contiene Metanol)		60	

[Tabla 3]

Durabilidad (después de reposo durante 30 días a 40°C)															
Metal Material	Observación Lodo	Grado de Policondensación (% en masa)	Relación de Unión de Si a al menos dos Si (% en moles)	Relación de Unión de Si a al menos tres Si (% en moles)	Cantidad de película SPC (g/m²)			Película Zr/Si (relación en peso)	Ancho Separación SDT (mm)		CCT (mm)	Relación de unión de Si a al menos dos Si (% en moles)	Ancho Separación SDT (mm)		Estabilidad Almacenamiento
					Zr	Si	C		Superficie	Borde			Superficie	Borde	
Ejemplo 1	a	85	40	40	38	5,6	6,3	6,8	0,2	nada	6,4	30	0,2	nada	b
Ejemplo 2	a	90	40	50	34	4,6	5,2	7,4	0,2	nada	5,9	30	0,5	nada	a
Ejemplo 3	a	90	30	60	36	5,9	7,1	6,1	nada	nada	6,3	20	nada	nada	a
Ejemplo 4	a	75	40	30	33	3,3	3,9	10	0,8	1,2	7,0	30	1,0	1,2	b
Ejemplo Comparativo 5a	b	40	25	10	47	2,8	3,2	16,8	1,8	1,8	7,9				
Ejemplo 6	a	90	40	50	45	3,6	4,2	12,5	nada	0,4	6,3	40	nada	0,4	a

(continúa)

		Material metal	Observación Lodo	Grado de Policondensación (% en masa)	Relación de unión de Si a al menos dos Si (%) en moles)	Relación de unión de Si a al menos tres Si (%) en moles)	Cantidad de película SPC (g/m ²)			Película Zr/Si (relac. en peso)	Ancho Separación SDT (mm)		CCT (mm)	Relación de unión de Si a al menos dos Si (%) en moles)	Ancho Separación SDT (mm)		Estabilidad Almacena miento
							Zr	Si	C		Superficie	Borde			Superficie	Borde	
Ejemplo 7	Lámina Acero Laminada en Frío	b	90	40	40	39	7,6	7,9	5,1	0,6	1,2	6,5					
Ejemplo 8	Lámina Acero Laminada en Frío	a	90	40	40	37	5,2	6,6	7,1	0,2	nada	7,2					
Ejemplo 9	Lámina Acero Laminada en Frío	a	90	40	40	51	4,1	6,8	12,4	nada	nada	6,5					
Ejemplo 10	Lámina Acero Laminada en Frío	a	90	40	40	49	5,8	6,6	8,4	nada	nada	7,1	nada	nada	nada	b	
Ejemplo 11	Lámina Acero Laminada en Frío	b	90	40	40	46	5,6	6,6	8,2	nada	nada	6,6	nada	nada	nada	b	
Ejemplo 12	Lámina Acero Laminada en Frío	b	90	40	40	36	3,9	4,7	9,2	0,2	nada	7,4	1,0	0,5		b	

(continúa)

		Durabilidad (después de reposo durante 30 días a 40°C)														
Material Metal	Observación Lodo	Grado de Policondensación (% en masa)	Relación de unión de Si a al menos dos Si (% en moles)	Relación de unión de Si a al menos tres Si (% en moles)	Cantidad de película SPC (g/m ²)			Película Zr/Si (relac. en peso)	Ancho de Separación SDT (mm)		CCT (mm)	Relación de unión de Si a al menos dos Si (% en moles)	Ancho de Separación SDT (mm)		Estabilidad Almacenamiento	
					Zr	Si	C		Superficie	Borde			Superficie	Borde		
Ejemplo 13	Lámina Acero Laminada en Frío	a	90	30	60	34	5,5	6,6	6,2	nada	nada	6,3		nada	nada	b
Ejemplo 14	Lámina Acero Alta Tracción	a	90	40	40	51	6,1	7,2	8,4	0,6	0,6	7,9		1,0	0,5	b
Ejemplo 15	Lámina Acero Laminada en Frío	a	90	40	50	42	4,6	6,1	9,1	nada	nada	6,3	40	nada	nada	a
Ejemplo 16	Lámina Acero Laminada en Frío	b	80	50	30	38	3,3	3,7	11,5	nada	nada	7,0	50	nada	nada	b
Ejemplo 17	Lámina Acero Laminada en Frío	a	90	40	50	45	4,5	4,6	9,8	0,2	nada	7,8	40	0,2	0,5	a
Ejemplo 18	Lámina Acero Laminada en Frío	a	90	60	20	82	3,1	3,6	26,5	1,7	1,5	7,5	50	1,5	1,5	a

(continúa)

	Material Metal	Observación Lodo	Grado de Policondensación (% en masa)	Relación de unión de Si a al menos dos Si (% en moles)	Relación de unión de Si a al menos tres Si (% en moles)	Cantidad de película SPC (g/m²)			Película Zr/Si (relac. en peso)	Ancho de Separación SDT (mm)		CCT (mm)	Durabilidad (después de reposo durante 30 días a 40°C)			
						Zr	Si	C		Superficie	Borde		Relación de unión de Si a al menos dos Si (% en moles)	Ancho de Separación SDT (mm)		Estabilidad Almacenamiento
														Superficie	Borde	
Ejemplo 19	Lámina Acero Laminada en Frío	b	90	60	20	28	4,0	4,2	7,0	1,8	1,3	7,9	50	0,2	0,5	a
Ejemplo 20	Lámina Acero Laminada en Frío	a	90	60	20	57	4,8	5,3	11,9	nada	nada	4,2	50	nada	nada	a
Ejemplo 21	Lámina Acero Laminada en Frío	a	90	60	20	41	5,0	5,2	6,2	nada	nada	4,8	50	nada	nada	a
Ejemplo 22	Lámina Acero Laminada en Frío	a	90	60	20	42	4,3	5,5	9,5	nada	nada	4,0	50	nada	nada	a
Ejemplo 23	Lámina Acero Laminada en Frío	a	90	80	20	39	4,5	3,9	8,7	nada	nada	4,8	50	nada	nada	a
Ejemplo 24	Lámina Acero Laminada en Frío	a	90	30	55	44	5,2	5,9	8,5	nada	nada	4,0	30	nada	nada	a

(continúa)

	Material Metal	Observación Lodo	Grado de Policondensación (% en masa)	Relación de unión de Si a al menos dos Si (% en moles)	Relación de unión de Si a al menos tres Si (% en moles)	Cantidad de Película SPC (g/m ²)			Película Zr/Si (relac. en peso)	Ancho de Separación SDT (mm)		CCT (mm)	Relación de unión de Si a al menos dos Si (% en moles)	Ancho de Separación SDT (mm)		Durabilidad (después de reposo durante 30 días a 40°C)	Estabilidad Almacenamiento
						Zr	Si	C		Superficie	Borde			Superficie	Borde		
Ejemplo 25	Lámina Acero Laminada en Frio	a	90	70	20	42	3,3	3,6	12,7	nada	nada	4,7	60	nada	nada	a	a
Ejemplo 26	Lámina Acero Laminada en Frio	a	60	30	20	37	4,2	4,7	8,8	0,2	nada	6,6	30	nada	nada	a	a

[Tabla 4]

	Material Metal	Observación Lodo	Grado de Policondensación (% en masa)	Relación de unión de Si a al menos dos Si (% en moles)	Relación de unión de Si a al menos tres Si (% en moles)	Cantidad Película SPD (g/m ²)			Película Zr/Si (relac. en peso)	Ancho Separación SDT (mm)		CCT (mm)	Relación de unión de Si a al menos dos Si (% en moles)		Ancho Separación SDT (mm)		Estabilidad Almacena miento
						Zr	Si	C		Superficie	Borde		Superficie	Borde			
Ejemplo Comparativo 1	Lámina Acero Laminada en Frío	b	-	-	-	38	-	-	-	7,6	7,8	9,4	-	-	-	-	-
Ejemplo Comparativo 2	Lámina Acero Laminada en Frío	b	85	30	55	18	3,2	4,5	5,6	2,9	2,1	13,8	60	4,4	3,0	-	b
Ejemplo Comparativo 3	Lámina Acero Laminada en Frío	b	-	-	-	-	-	-	-	5,8	5,8	11,2	-	-	-	-	-
Ejemplo Comparativo 4	Lámina Acero Laminada en Frío	b	-	-	-	-	-	-	-	5,9	5,8	10,6	-	-	-	-	-
Ejemplo Comparativo 5	Lámina Acero Laminada en Frío	b	0	0	0	38	1,1	1,3	34,5	5,2	5,1	9,6	-	-	-	-	-
Ejemplo Comparativo 6	Lámina Acero Laminada en Frío	-	90	-	-	42	0,2	0,3	210	6,7	6,9	10,1	-	-	-	-	-

(continúa)

	Material Metal	Observación Lodo	Grado de Policondensación (% en masa)	Relación de unión de Si a al menos dos Si (% en moles)	Relación de unión de Si a al menos tres Si (% en moles)	Cantidad Película SPC (g/m2)			Película Zr/Si (relac. en peso)	Ancho Separación SDT (mm)		CCT (mm)	Durabilidad (después de reposo durante 30 días a 40°C)		Estabilidad Almacena miento
						Zr	Si	C		Superficie	Borde		Superficie	Borde	
Ejemplo Comparativo 7	Lámina Acero Laminada en Frio	c	-	-	-	35	-	5,2	-	7,1	6,4	13,6			
Ejemplo Comparativo 8	Lámina Acero Laminada en Frio	b	-	-	-	52	-	13,0	-	8,2	8,5	12,8			
Ejemplo Comparativo 9	Lámina Acero Laminada en Frio	d	-	-	-	2			-	2,5	2,1	11,6	2,4	2,3	
Ejemplo Comparativo 10	Lámina Acero Alta Tracción	d	-	-	-	2			-	3,8	4,2	8,9	3,3	3,9	
Ejemplo Comparativo 11	Lámina Acero Laminada en Frio	b	25	15	0	35	1,2	1,5	29,2	5,0	3,2	9,4	10		
Ejemplo Comparativo 12	Lámina Acero Laminada en Frio	b	10	5	0	38	1,1	1,2	34,5	5,2	3,0	9,5	20		

(continúa)

	Material Metal	Observación Lodo	Grado de Policondensación (% en masa)	Relación de unión de Si a al menos dos Si (% en moles)	Relación de unión de Si a al menos tres Si (% en moles)	Cantidad Película SPC (g/m ²)			Película Zr/Si (relac. en peso)	Ancho Separación SDT (mm)		CCT (mm)	Durabilidad (después de reposo durante 30 días a 40°C)		
						Zr	Si	C		Superficie	Borde		Relación de unión de Si a al menos dos Si (% en moles)	Superficie	Borde
Ejemplo Comparativo 13	Lámina Acero Laminada en Frio	b				37	1,4	1,8	26,4	5,5	5,4	12,7			

Ensayo

[Ensayo de adhesividad secundaria (SDT, por sus siglas en inglés)]

- 5 Las placas de ensayo obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se proporcionaron en los mismos con dos líneas de incisiones paralelas longitudinales que se extienden al metal de base y se sumergieron en disolución acuosa al 5% en masa de NaCl a 50°C durante 480 horas. Con posterioridad, se sometieron las placas a lavado con agua y secado al aire y se sellaron las incisiones con una cinta adhesiva "L-PACK LP-24" (fabricada por Nichiban Co., Ltd.) y después la cinta adhesiva se eliminó súbitamente. Se mide la anchura máxima de la pintura que se adhiere a la cinta adhesiva eliminada. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4.

[Ensayo de Corrosión de Ciclo (CCT, por sus siglas en inglés)]

- 10 Las placas de ensayo obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se sellaron en sus bordes y la superficie de atrás con una cinta y se rayó con un patrón de corte transversal (rayado que se extienden al metal de base) usando una cortadora y sometiéndolo a ensayo CCT con las siguientes condiciones. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4.

[Condición del ensayo CCT]

- 15 Se pulverizaron las placas de ensayo con una disolución acuosa al 5% de NaCl calentada a 35°C durante 2 horas consecutivas en una máquina para ensayos de pulverización de sal mantenida a una temperatura de 35°C y una humedad de 95% y secada durante 4 horas en condiciones con una temperatura de 60°C y una humedad de 20 a 30%, seguido por reposo durante 2 horas en condiciones húmedas con una temperatura de 50°C y una humedad de 95% o más. Después de repetir el ciclo 200 veces, se midió el ancho de hinchamiento de la película de recubrimiento.
- 20

[Observación de lodo]

- 25 Se realizó tratamiento de conversión química en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos y después de reposo durante 30 días a temperatura ambiente, se comparó la turbidez en el agente de tratamiento de conversión química (generación de lodo) por observación visual y se evaluó la aptitud para ser trabajado por los siguientes criterios. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4.

a: Líquido transparente.

B: Ligeramente turbio.

C: Turbio.

d: Precipitado (lodo) generado.

- 30 [Estabilidad en el almacenamiento]

- 35 Se dejaron reposar las composiciones de tratamiento de superficie de metal obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos a 40°C durante 30 días y se sometieron los materiales de metal a tratamiento de conversión química. En las películas de recubrimiento de conversión química así obtenidas se midió el contenido en Si y se comparó el contenido en Si con el contenido en Si en el caso en que se usó la composición de tratamiento de superficie de metal antes de reposo.

Tomando el contenido en Si antes de reposo como 100%, se evaluó el contenido en Si después de reposo por los siguientes criterios.

a: 80% o más

b: 60 o más y menor que 80%

- 40 c: 40 o más y menor que 60%

d: menor que 40%

También se realizó un ensayo de adhesividad secundaria (SDT) usando las composiciones de tratamiento de superficie de metal después de reposo en las mismas condiciones que en el caso de antes de reposo.

- 45 Como se muestra en las Tablas 3 y 4, los Ejemplos mostraron resultados más favorables en observación de lodo, SDT y CCT y cantidades mayores formadas de películas que los Ejemplos Comparativos. De acuerdo con esto, se ha indicado que la composición de tratamiento de superficie de metal según la realización ofrece suficientes propiedades de cubrimiento de metal de base y adhesividad de la película de recubrimiento y evita la corrosión. Además, en los Ejemplos 2, 3, 6 y 15 a 26, en que se ha usado un organosiloxano resistente a la disociación, se formó una película de recubrimiento de conversión química suficiente sobre la superficie de un material de metal

incluso después de reposo durante 30 días, que indica que las composiciones tratamiento de superficie de metal presentan mayor estabilidad en el almacenamiento que las de otros Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Aplicabilidad industrial

- 5 El material de metal tratado por el método de tratamiento de superficie de metal de la invención presenta suficientes propiedades de encubrimiento de metal de base, adhesividad de la película de recubrimiento y resistencia a la corrosión. Por lo tanto, se usa preferiblemente para aplicaciones seguidas por tratamiento de recubrimiento, tales como una carrocería de automóvil antes de recubrimiento, carrocería de un vehículo de dos ruedas o similar, diversas partes, superficie externa de un contenedor y recubrimiento de arrollamientos. Además, la composición de tratamiento de superficie de metal presenta buena estabilidad en el almacenamiento y así, se usa de manera favorable en los casos en que se usa de manera repetida la composición de tratamiento de superficie de metal y lo
- 10 más favorablemente se usa para tratamiento de superficie de piezas grandes tales como una carrocería de automóvil donde se requiere que la disolución de tratamiento tenga una larga duración.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tratamiento de superficie de metal para uso en tratamiento de superficie de metal, que contiene:

al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de circonio y un compuesto de titanio y

un organosiloxano, que es un policondensado de organosilano y tiene en una molécula del mismo al menos dos grupos amino, en la que

el Grado de policondensación del organosiloxano representado por la siguiente fórmula (1) es al menos 50% y en la que el organosiloxano es un organosiloxano (ii) con una o más estructuras ramificadas y/o un organosiloxano (iii) en que la relación de átomos de silicio que se unen a otros dos o más átomos de silicio a través del átomo de oxígeno constituyendo la unión siloxano, a la cantidad total de los átomos de silicio en el organosiloxano y el organosilano no reaccionado, que están contenidos en la composición de tratamiento de superficie de metal, es al menos 30% en moles, el contenido en compuesto seleccionado de al menos un compuesto del grupo que consiste en el compuesto de circonio y el compuesto de titanio en la composición de tratamiento de superficie de metal es de 10 ppm a 10.000 ppm con respecto al elemento de metal,

el contenido en el organosiloxano en la composición de tratamiento de superficie de metal es de 1 ppm a 2.000 ppm con respecto al elemento de silicio, y

la relación en masa de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en un elemento de circonio y un elemento de titanio contenido en el compuesto de circonio y el compuesto de titanio, respectivamente, a un elemento de silicio contenido en el organosiloxano es de 0,5 a 500:

% Grado de policondensación = masa de organosiloxano x 100/(masa de organosilano no reaccionado + masa de organosiloxano)

Fórmula (1)

en la que, la masa de organosiloxano se refiere a la masa de total de dímeros y oligómeros superiores del organosilano y no incluye la masa de organosilano no reaccionado.

2. La composición de tratamiento de superficie de metal según la reivindicación 1, en la que la relación en masa de total de trímeros y oligómeros superiores del organosilano, a total del organosilano no reaccionado y los dímeros del organosilano, es mayor que o igual a uno en el organosiloxano.

3. La composición de tratamiento de superficie de metal según la reivindicación 1 ó 2, en la que el organosilano tiene dos o más grupos en total seleccionados de grupos amino y grupos imino.

4. La composición de tratamiento de superficie de metal según la reivindicación 3, en la que el organosilano tiene un grupo amino en un extremo del mismo y un átomo de silicio de grupo sililo está unido a un átomo de nitrógeno del grupo amino con cuatro o más átomos en medio.

5. La composición de tratamiento de superficie de metal según la reivindicación 3 ó 4, en la que el organosiloxano tiene una o más estructuras ramificadas.

6. La composición de tratamiento de superficie de metal según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que la relación de átomos de silicio ligados a otros dos o más átomos de silicio vía átomos de oxígeno constituyendo el enlace siloxano, a la cantidad total de átomos de silicio en el organosiloxano y el organosilano no reaccionado contenido en la composición de tratamiento de superficie de metal es al menos 40% en moles, en el organosiloxano.

7. La composición de tratamiento de superficie de metal según la reivindicación 6, en la que la relación de átomos de silicio que se unen a al menos otros tres átomos de silicio vía átomos de oxígeno que constituyen el enlace siloxano, a la cantidad total de átomos de silicio en el organosiloxano y el organosilano no reaccionado contenido en la composición de tratamiento de superficie de metal, es al menos 10% en moles, en el organosiloxano.

8. La composición de tratamiento de superficie de metal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la composición de tratamiento de superficie de metal tiene un pH de 1,5 a 6,5.

9. La composición de tratamiento de superficie de metal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene además un compuesto de flúor, siendo el contenido en elemento flúor libre en la composición de tratamiento de superficie de metal de 0,01 ppm a 100 ppm.

10. La composición de tratamiento de superficie de metal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene además al menos un agente oxidante seleccionado del grupo que consiste en: ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido persulfúrico, ácido fosfórico, compuesto que contiene grupo ácido carboxílico,

compuesto que contiene grupo ácido sulfónico, ácido clorhídrico, ácido brómico, ácido clórico, peróxido de hidrógeno, HMnO_4 , HVO_3 , H_2WO_4 , H_2MoO_4 y sales de los mismos.

- 5 11. La composición de tratamiento de superficie de metal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que contiene además al menos un elemento de metal seleccionado del grupo que consiste en: magnesio, cinc, calcio, aluminio, galio, indio, cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, cerio, estroncio, elementos de tierras raras, estaño, bismuto y plata.
12. La composición de tratamiento de superficie de metal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que contiene además al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en: tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos anfóteros.
- 10 13. Un método de tratamiento de superficie de metal para tratar la superficie de un material de metal, que comprende:

una etapa de contacto de disolución de tratamiento poniendo en contacto una disolución de tratamiento de superficie de metal que contiene la composición de tratamiento de superficie de metal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, con el material de metal y
- 15 una etapa de lavado con agua de lavado con agua del material de metal después de la etapa de contacto de la disolución de tratamiento.
14. El método de tratamiento de la superficie de metal según la reivindicación 13, en el que el material de metal se somete de manera simultánea a tratamiento desengrasante en la etapa de contacto de la disolución de tratamiento.
- 20 15. El método de tratamiento de superficie de metal según la reivindicación 13 ó 14, en el que el material de metal se electroliza como un cátodo en la etapa de contacto de la disolución de tratamiento.
16. El método de tratamiento de superficie de metal según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, que comprende una etapa de contacto con ácido de puesta en contacto del material de metal después de la etapa de lavado con agua con una disolución acuosa ácida que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y circonio.
- 25 17. El método de tratamiento de superficie de metal según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, que comprende una etapa de contacto de la disolución que contiene polímero poniendo en contacto el material de metal después de la etapa de lavado con agua con una disolución que contiene polímero que contiene al menos uno de un compuesto polimérico soluble en agua y un compuesto polimérico dispersible en agua.
- 30 18. Un método de recubrimiento para un material de metal, en el que un material de metal se somete a tratamiento de superficie por el método de tratamiento de superficie de metal según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17 y después se somete a recubrimiento.