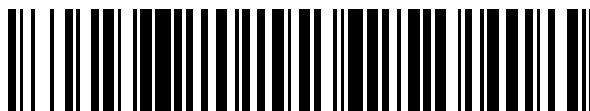


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 584**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)
B05D 3/10 (2006.01)
C09D 139/00 (2006.01)
C09D 183/06 (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01)
C25D 9/10 (2006.01)
C25D 13/20 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2007 E 07737550 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 1997934**

54 Título: **Composición para tratamiento de la superficie metálica, método de tratamiento de la superficie metálica, y material metálico**

30 Prioridad:

01.03.2006 JP 2006054860

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2014

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 2 522 584 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

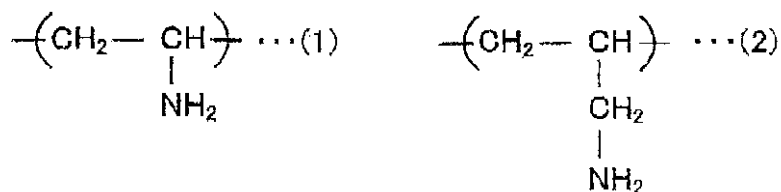
Composición para tratamiento de la superficie metálica, método de tratamiento de la superficie metálica, y material metálico

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de tratamiento de la superficie metálica para su uso en el tratamiento de la superficie metálica, a un método de tratamiento de la superficie metálica para tratar la superficie de un material metálico usando la composición de tratamiento de la superficie, y a un material metálico tratado con el método de tratamiento de la superficie metálica.

Antecedentes de la técnica

- 10 Cuando se va a revestir un artículo que se va a procesar, se somete comúnmente a un tratamiento de la superficie desde el punto de vista de asegurar la resistencia a la corrosión y adhesividad de una película de revestimiento. En particular, cuando un metal (material metálico, estructura metálica) se va de revestir, la superficie metálica se somete a tratamiento de conversión química (tratamiento de la superficie) para formar químicamente una película de revestimiento de conversión química.
- 15 Un ejemplo del tratamiento de conversión química es un tratamiento de conversión de cromato con una composición que contiene cromato; sin embargo, se han observado efectos adversos del cromo. En los últimos años, el tratamiento con agentes de tratamiento de fosfato de zinc (tratamiento de fosfato de zinc), que son agentes de tratamiento libres de cromo (agentes de tratamiento de superficie, agentes de tratamiento de conversión química) se ha generalizado (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 1).
- 20 Sin embargo, el agente de tratamiento de fosfato de zinc es altamente reactivo debido al alto contenido de iones metálicos y ácidos que contiene, por consiguiente, este agente de tratamiento ofrece un impacto desfavorable tanto en el coste como en la trabajabilidad durante tratamiento de drenaje. Además, el tratamiento de la superficie metálica con el agente de tratamiento de fosfato de zinc implica la generación y la sedimentación de sales insolubles en agua. Tales precipitados se denominan generalmente lodo, y la retirada y eliminación del lodo genera un coste adicional no deseable. Además, el uso de iones fosfato no es preferible porque pueden afectar al medio ambiente a través de la eutrofización, y el tratamiento del ion fosfato efluente requiere un trabajo considerable. Además, el tratamiento de la superficie metálica con el agente de tratamiento de fosfato de zinc requiere un ajuste de la superficie, que pueden prolongar el procedimiento de tratamiento total.
- 25 Además del agente de tratamiento de fosfato de zinc y del 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 que incluye un compuesto de circonio es un agente de tratamiento con concentraciones de iones metálicos y ácidos que no son tan altas, y por consiguiente su reactividad tampoco es tan alta. Esto ofrece una ventaja de costes favorable y trabajabilidad mejorada durante el tratamiento de drenaje. Tal agente de tratamiento de conversión química es también superior al anteriormente descrito agente de tratamiento de fosfato de zinc con respecto a la inhibición de la generación de lodo.
- 30 Sin embargo, una película de revestimiento de conversión química formada con un agente de tratamiento que incluye un compuesto de circonio no se puede decir que tiene buena adhesividad a una película de revestimiento obtenida por electrodeposición catiónica o similares. Por lo tanto, el agente de tratamiento, que incluye un compuesto de circonio, se ha combinado con iones fosfato u otros componentes para mejorar sus propiedades adhesivas y su resistencia a la corrosión. Sin embargo, la combinación de iones fosfato puede provocar la eutrofización descrita anteriormente.
- 35 Adicionalmente, se ha intentado un aumento de la adhesividad de la película de revestimiento por la adición de un componente de resina soluble en agua (por ejemplo, consulte el documento de patente 3). En el documento de patente 3, se describe un agente de tratamiento de conversión química que es una composición de tratamiento de la superficie metálica que incluye la siguiente constitución. A saber, este agente de tratamiento de conversión química es un agente de tratamiento de conversión química que incluye una resina soluble en agua, teniendo la resina soluble en agua por lo menos las unidades constituyentes mostradas por las siguientes fórmulas (1), (2).
- 45



Basado en este agente de tratamiento de conversión química, con circonio como un componente formador de película de la película de conversión química, y flúor como un agente de ataque químico para el material metálico, sus respectivas acciones pueden mejorar respectivamente la resistencia a la corrosión y la adhesividad del material metálico. Adicionalmente, una resina soluble en agua que tiene un grupo amino, específicamente una resina de polivinilamina y una resina de polialilamina, actuando no sólo sobre la superficie del material metálico, sino también sobre la película de revestimiento formada después del tratamiento de conversión química, puede mejorar la adhesión entre la superficie del material metálico y la película de revestimiento.

Documento de Patente 1: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada No. H10-204649.

Documento de Patente 2: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada No. H7-310189

Documento de Patente 3: publicación de solicitud de patente japonesa no Examinada No.2004 a 218.074, que se refiere a un agente de conversión química basado en Zr/Ti/Hf, F y una resina soluble en agua de polialilamina o polivinilamina.

El documento EP 1 433 877 A1 describe un método de pretratamiento para revestir superficies metálicas con un agente de revestimiento de conversión química que comprende un compuesto de Zr/Ti/Hf, F y un agente de copulación de amino-silano.

El documento WO 2004/032594 A2 se refiere a una composición acuosa de pH de 2 a 9, que comprende cantidades específicas de 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-glicidoxipropil-trimetilsilano, Zr/Hf/Ti y por lo menos un alcohol.

El documento JP 2004-218071 A enseña un agente desengrasante y agente de revestimiento de conversión química basado en Zr/Ti/Hf, F y tensioactivo no iónico de valor de HLB 9-17.

El documento JP 2005-325401 A describe composiciones acuosas basadas en compuesto de Zr, compuesto de F y iones de Al.

Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

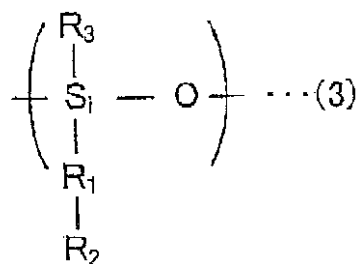
Sin embargo, en el agente de tratamiento de conversión química descrito en el Documento de Patente 3, si el grupo amino de la resina soluble en agua está presente en exceso en el agente de tratamiento de conversión química, las moléculas de agua serán atraídas por los grupos amino en exceso. Estas moléculas de agua atraídas generarán ampollas en las que se levanta la película de revestimiento, deteriorando las propiedades recubrimiento del metal base junto con la adhesividad de la película de revestimiento y la resistencia a la corrosión.

La presente invención se ha realizado en vista de los problemas descritos anteriormente, y uno de sus objetivos es proporcionar: una composición de tratamiento de la superficie metálica capaz de formar una película de revestimiento de conversión química que puede ofrecer suficientes propiedades de recubrimiento del metal base, adhesividad de la película de revestimiento, y resistencia a la corrosión; un método de tratamiento de la superficie metálica para llevar a cabo el tratamiento de la superficie de un material metálico usando esta composición de tratamiento de la superficie metálica; y un material metálico tratado con este método de tratamiento de la superficie metálica.

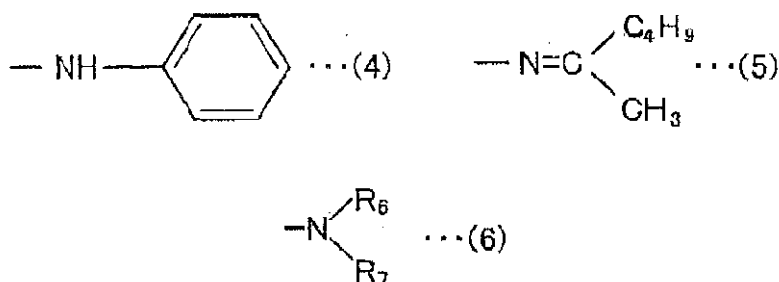
Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores han llevado a cabo una investigación diligente para resolver el problema anterior. Como resultado, han descubierto que el problema anterior se puede resolver especificando el contenido de grupos amina primarios y/o secundarios de un compuesto de poliamina en una composición de tratamiento de la superficie metálica que contiene un compuesto de circonio y/o compuesto de titanio, y un compuesto de poliamina, y de este modo llegaron a y completaron la presente invención. Más específicamente, la invención proporciona lo siguiente.

Los problemas se resuelven con una composición de tratamiento de la superficie metálica usada para el tratamiento de la superficie de un metal, que contiene por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de circonio y un compuesto de titanio, y un compuesto de poliamina que tiene un peso molecular promedio en número de 5.000 a 500.000, en el que dicho compuesto de poliamina contiene de 0,1 mmol a 17 mmol de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en grupo amino primario y secundario por 1 g de contenido sólido, un contenido de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en dicho compuesto de circonio y compuesto de titanio en dicha composición de tratamiento de la superficie metálica es de 10 ppm a 10.000 ppm con respecto al elemento metálico, y una relación en masa de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y elemento titanio incluido en por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en dicho compuesto de circonio y compuesto de titanio es de 0,1 a 100, con respecto a dicho compuesto de poliamina, en el que dicho compuesto de poliamina es un compuesto que tiene por lo menos una de las unidades constituyentes mostradas por la siguiente Fórmula (3),



en la que en la Fórmula (3), R_1 es un grupo alquileo que tiene un número de carbonos de 1 a 6, en la que R_2 es un sustituyente mostrado por las siguientes fórmulas (4) a (6), en la que R_3 es -OH, -OR₄, o -R₅, en la que R_4 y R_5 son grupos alquilo que tienen un número de carbonos de 1 a 6,



5

en las que en la Fórmula (6), R_6 es un átomo de hidrógeno, grupo aminoalquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 6, o un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 6 y en la que R_7 es un átomo de hidrógeno, o un grupo aminoalquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 6.

10 El segundo aspecto de la presente invención es una composición de tratamiento de la superficie metálica según el primer aspecto, en el que dicho compuesto de poliamina es un producto producido por una reacción entre un compuesto que contiene un grupo amino primario y/o secundario, y un compuesto reductor de la actividad de la amina que tiene un grupo funcional A que tiene reactividad con dicho grupo amino primario o secundario.

15 El tercer aspecto de la presente invención es una composición de tratamiento de la superficie metálica según el segundo aspecto, en el que dicho producto se produce por reacción de 1 mmol a 60 mmol de dicho grupo funcional A con respecto a 100 mmol o dicho grupo amino primario y/o secundario.

El cuarto aspecto de la presente invención es una composición de tratamiento de la superficie metálica según el segundo o tercer aspecto, en el que dicho grupo funcional A es por lo menos un tipo seleccionado del grupo que consiste de un grupo glicídilo, grupo isocianato, grupo aldehído, y un grupo anhídrido de ácido.

20 El quinto aspecto de la invención es una composición de tratamiento de la superficie metálica según uno cualquiera del primer a tercer aspecto, en el que la composición de tratamiento de la superficie metálica tiene un pH de 1,5 a 6,5.

El sexto aspecto de la presente invención es una composición de tratamiento de la superficie metálica según uno cualquiera del primero al quinto aspecto, que incluye además un compuesto de flúor, en el que el contenido de un elemento flúor libre en la composición de tratamiento de la superficie metálica es de 0,01 ppm a 100 ppm.

25 El séptimo aspecto de la presente invención es una composición de tratamiento de la superficie metálica según uno cualquiera de los aspectos primero a sexto, que incluye además por lo 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 bromhídrico, ácido clórico, peróxido de hidrógeno, HMnO_4 , HVO_3 , H_2WO_4 , H_2MoO_4 , y sus sales.

30 El aspecto octavo de la presente invención es una composición de tratamiento de la superficie metálica según uno cualquiera de los aspectos primero a séptimo, que incluye además por lo menos un elemento metálico seleccionado entre el grupo que consiste en magnesio, zinc, calcio, aluminio, galio, indio, cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, cerio, estroncio, elementos de tierras raras, y plata.

35 El noveno aspecto de la presente invención es una composición de tratamiento de la superficie metálica según uno cualquiera de los aspectos primero a octavo, que incluye además por lo menos un tipo seleccionado del grupo que

consiste en tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos anfóteros.

El décimo aspecto de la presente invención es un método de tratamiento de la superficie metálica para tratar la superficie de un material metálico, que comprende: una etapa de contacto de la disolución de tratamiento de poner en contacto una disolución de tratamiento que contiene la composición de tratamiento de la superficie metálica según uno cualquiera del primero a noveno aspectos de la presente invención con dicho material metálico; y una etapa de lavado con agua, de lavar el material metálico que se ha sometido a la etapa de contacto con la disolución de tratamiento, con agua.

El undécimo aspecto de la presente invención es un método de tratamiento de la superficie metálica según el décimo aspecto, en el que dicho material metálico se somete simultáneamente a un tratamiento de desengrasado durante dicha etapa de contacto con disolución de tratamiento.

El aspecto duodécimo de la presente invención es un método de tratamiento de la superficie metálica según el décimo o undécimo aspecto, en el que dicho material metálico se electroliza como un cátodo en dicha etapa de contacto con la disolución de tratamiento.

El decimotercer aspecto de la presente invención es un método de tratamiento de la superficie metálica según uno cualquiera del décimo a duodécimo aspecto, que comprende adicionalmente una etapa de contacto con ácido de poner en contacto el material metálico que se ha sometido a dicha etapa de lavado con agua, con una disolución acuosa ácida que contiene por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio, y circonio.

El decimocuarto aspecto de la presente invención es un método de tratamiento de la superficie metálica según uno cualquiera del décimo a decimotercer aspecto, que incluye una etapa de contacto con disolución que contiene polímero de poner en contacto el material metálico que se ha sometido a dicha etapa de lavado con agua, con una disolución que contiene polímero que contiene por lo menos uno de un compuesto polimérico soluble en agua y un compuesto polimérico dispersable en agua.

El decimoquinto aspecto, de la presente invención es un material metálico tratado con el método de tratamiento de la superficie metálica según uno cualquiera del décimo a decimocuarto aspecto.

El decimosexto aspecto de la presente invención es un material metálico según el decimoquinto aspecto que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de la superficie sobre una superficie de material metálico basado en hierro, en el que dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie contiene por lo menos 10 mg/m² de elemento circonio y/o elemento titanio, y una relación en masa de elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno por análisis de XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie es de 0,05 a 500.

El decimoséptimo aspecto de la presente invención es un material metálico según el decimoquinto aspecto que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de la superficie sobre una superficie de material metálico basado en zinc, en el que dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie contiene por lo menos 10 mg/m² de elemento circonio y/o elemento titanio, y una relación en masa de elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno por análisis de XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie es de 0,05 a 500.

El decimoctavo aspecto de la presente invención es un material metálico según el decimoquinto aspecto que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de la superficie sobre una superficie de material metálico basado en aluminio, en el que dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie contiene por lo menos 5 mg/m² de elemento circonio y/o elemento titanio, y la relación en masa del elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno por análisis de XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie es de 0,05 a 500.

El decimonoveno aspecto de la presente invención es un material metálico según el decimoquinto aspecto que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de la superficie sobre una superficie de material metálico basado en magnesio, en el que dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie, en su superficie más externa, contiene por lo menos 5 mg/m² de elemento circonio y/o elemento titanio, y la relación en masa de elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno por análisis de XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie es de 0,05 a 500.

Efectos de la invención

Según la presente invención, es posible proporcionar una composición de tratamiento de la superficie metálica que puede formar una película de revestimiento de conversión química que tiene suficientes propiedades de recubrimiento del metal base, adhesividad de la película de revestimiento, y resistencia a la corrosión, con una composición de tratamiento de la superficie metálica que contiene un compuesto de circonio y/o compuesto de titanio, y un compuesto de poliamina que tiene un grupo amino, en el que dicho compuesto de poliamina tiene un peso molecular promedio en número de 5.000 a 500.000, y adicionalmente tiene de 0,1 mmol a 17 mmol de grupo

amino primario y/o secundario por 1 g de contenido sólido, y el contenido de dicho compuesto de circonio y/o compuesto de titanio en dicha composición de tratamiento de la superficie metálica es de 10 ppm a 10.000 ppm, con respecto al elemento metálico, y la relación en masa del elemento circonio y/o elemento titanio incluido en dicho compuesto de circonio o compuesto de titanio, con respecto a dicho compuesto de poliamina, es de 0,1 a 100.

- 5 Adicionalmente, es posible proporcionar un método de tratamiento de la superficie metálica por el que se lleva a cabo un tratamiento de la superficie de un material metálico usando esta composición de tratamiento de la superficie metálica, y un material metálico que ha sido tratado según este método de tratamiento de la superficie metálica.

Método preferido para llevar a cabo la invención

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

- 10 Composición de tratamiento de la superficie metálica

Una composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización se usa para el tratamiento de la superficie metálica, e incluye un compuesto de circonio y/o compuesto de titanio, y un compuesto de poliamina.

- 15 Adicionalmente, la composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización se diluye con agua, y se ajusta para hacer una disolución de tratamiento de la superficie metálica, que se usa para el tratamiento de la superficie metálica.

Componente de compuesto de circonio y/o compuesto de titanio

- 20 El circonio y/o titanio derivados del componente de compuesto de circonio y/o compuesto de titanio contenido en la composición de tratamiento de la superficie metálica es un componente para formar una película de revestimiento de conversión química. La formación de una película de revestimiento de conversión química, que incluye circonio y/o titanio en un material metálico permite la mejora de la resistencia a la corrosión y la resistencia a la abrasión del material metálico.

- 25 Cuando un material metálico se somete a tratamiento de la superficie con la composición de tratamiento de la superficie metálica que incluye circonio y/o titanio según la presente realización, ocurre una reacción de disolución del metal que constituye el material metálico. Al producirse la 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 extracción de flúor de ZrF_6^{2-} y TiF_6^{2-} , respectivamente, por los iones metálicos eluidos en la composición de tratamiento de la superficie metálica, y el aumento del pH en la interfase. Subsecuentemente, se cree que se depositan hidróxidos u óxidos de circonio y/o titanio sobre la superficie del material metálico. La composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización es un agente reactivo de tratamiento de conversión química, y por consiguiente, se puede usar para el tratamiento de inmersión de un material metálico de forma complicada. Adicionalmente, la reacción química produce una película de revestimiento de conversión química firmemente unida a un material metálico, que se puede someter a lavado con agua después del tratamiento de conversión química.

- 35 El compuesto de circonio no está particularmente limitado, y sus ejemplos 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 particularmente limitado, y sus ejemplos 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 de circonio y/o titanio

- 40 El contenido de circonio y/o titanio en la composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización está preferentemente dentro del intervalo de 10 ppm a 10.000 ppm con respecto al elemento metálico. Si el contenido es inferior a 10 ppm, no se puede proporcionar una cantidad suficiente de revestimiento sobre un material metálico, y si es mayor de 10.000 ppm, no se espera ninguna mejora adicional y disminuye la rentabilidad. El contenido es más preferentemente de 50 ppm a 1.000 ppm con respecto al elemento metálico.

- 45 Componente de flúor libre

En la composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización, es posible incluir adicionalmente un compuesto de flúor.

- 50 El elemento flúor incluido en la composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización juega el papel de un agente de ataque químico del material metálico, y un agente complejante del circonio y/o titanio. La fuente del elemento flúor no está particularmente limitada, y se pueden mencionar, por ejemplo, compuestos de fluoruro tales como ácido fluorhídrico, fluoruro de amonio, ácido fluorobórico, hidrogenofluoruro de amonio, fluoruro de sodio, hidrogenofluoruro de sodio. Adicionalmente, también es posible usar fluoruros complejos como fuente, por ejemplo, se puede mencionar hexafluorosilicato, y específicamente, ácido (hidro)silicofluórico, (hidro)silicofluoruro de

cinc, (hidro)silicofluoruro de manganeso, (hidro)silicofluoruro de magnesio, (hidro)silicofluoruro de níquel, (hidro)silicofluoruro de hierro e (hidro)silicofluoruro de calcio.

Contenido de componente de flúor libre

- 5 El contenido del elemento flúor libre en la composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización es de 0,01 ppm a 100 ppm. En este documento, "contenido del elemento flúor libre", quiere decir la concentración de ion flúor en un estado libre en la disolución de tratamiento, tal como se obtiene por la medida de la disolución de tratamiento con un medidor que tiene un electrodo de ion flúor. Si el contenido del elemento flúor libre en la composición de tratamiento de la superficie metálica es menor de 0,01 ppm, la disolución se vuelve inestable y se puede producir la precipitación, y adicionalmente se reduce la fuerza del ataque químico, y no se produce suficientemente la formación de película de revestimiento. Por otro lado, si excede de 100 ppm, el ataque químico es excesivo, y no se produce la formación de película de revestimiento de circonio. Este contenido del elemento flúor libre en la composición de tratamiento de la superficie metálica es más preferentemente de 0,1 ppm a 20 ppm.

Compuesto de poliamina

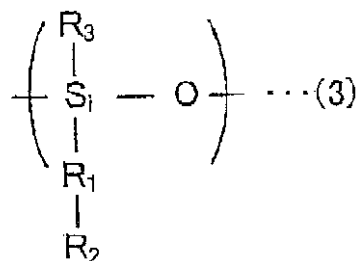
- 15 El compuesto de poliamina incluido en la composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización es un compuesto polimérico que tiene una pluralidad de grupos amino por molécula. Este compuesto de poliamina que tiene grupos amino actúa tanto sobre la película de revestimiento de conversión química como sobre la película de revestimiento que se forma posteriormente, y puede aumentar la adhesividad de ambas.

Peso molecular del compuesto de poliamina

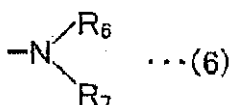
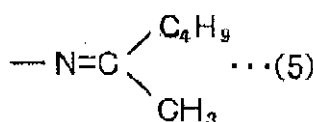
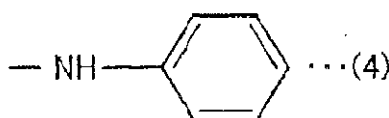
- 20 El compuesto de poliamina tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 5.000 a 500.000. Si es menos de 150, no es posible obtener una película de revestimiento de conversión química que tenga suficiente adhesividad de la película de revestimiento, lo que no es preferible. Si es más de 500.000, existe la preocupación de que se inhibirá la formación de película de revestimiento. El límite superior anterior es más preferentemente 70.000.

Fórmula estructural del compuesto que contiene grupo amino

- 25 Como un ejemplo del compuesto de poliamina, se puede mencionar el compuesto de poliamina que tiene la estructura a continuación. A saber, este compuesto de poliamina es un compuesto que tiene un tipo de las unidades constituyentes mostradas por la siguiente fórmula (3) a continuación en por lo menos una de sus porciones.



- 30 (en la fórmula (3), R_1 es un grupo alquileo que tiene un número de carbonos de 1 a 6, R_2 es un grupo sustituyente mostrado por las fórmulas (4) a (6) a continuación, y R_3 es -OH, -OR₄, o -R₅ (R_4 y R_5 son grupos alquilo que tienen un número de carbonos de 1 a 6)).



(en la fórmula (6), R_6 es un átomo de hidrógeno, grupo aminoalquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 6, o un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 6, R_7 es un átomo de hidrógeno, o un grupo aminoalquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 6).

Se puede usar un polisiloxano que consiste solo en las unidades constituyentes mostradas por la fórmula (3) anterior. Como un ejemplo del polisiloxano, se pueden mencionar N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-trietoxisilil-N-(1,3-dimetil-butilideno)propilamina, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, hidroclozuros de N-(vinilbencil)-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, y similares. El polisiloxano anterior es particularmente preferible en el punto de tener un excelente efecto de mejora de la adhesividad.

El poliaminosiloxano anterior no está particularmente limitado, y es posible usar polisiloxanos comercialmente disponibles. Adicionalmente, es posible usar en combinación dos o más de la resina de polivinilamina, resina de polialilamina, y polisiloxano.

El compuesto de poliamina anterior tiene un grupo amino primario y/o secundario. En la composición de tratamiento de la superficie metálica de la presente realización, es necesario controlar apropiadamente el hidrógeno activo del grupo amino primario y/o secundario incluido en el compuesto de poliamina anterior, específicamente, el grupo amino primario o secundario (denominada a continuación la actividad de la amina). Si los grupos amino primarios y/o secundarios del compuesto de poliamina son pocos, no es posible obtener adhesividad, y por el contrario, si hay más de los necesarios, el exceso de grupos amino primarios y/o grupos amino secundarios ejercerá efectos adversos, y como resultado de la generación de ampollas, se degradarán las propiedades de recubrimiento del metal base, junto con la adhesividad y la resistencia a la corrosión.

Primeros medios para controlar apropiadamente la actividad de amina.

Los primeros medios para controlar apropiadamente la actividad de amina del compuesto de poliamina es controlar los grupos amino primarios y/o secundarios del compuesto de poliamina de 0,1 mmol a 17 mmol por 1 g de contenido sólido. Más preferentemente, se controla hasta de 3 mmol a 15 mmol por 1 g de contenido sólido.

Sin embargo, si el número de moles de grupo amino primario y/o secundario por 1 g de contenido sólido de resina es menos de 0,1 mmol, no se obtiene la adhesividad a la película de revestimiento subsecuentemente formada, y si el número de moles de grupo amino primario y/o secundario por 1 g de contenido sólido de resina excede de 17 mmol, los grupos amino en exceso ejercerán efectos adversos, y como resultado de la generación de ampollas, se degradarán las propiedades de recubrimiento del metal base, junto con la adhesividad y la resistencia a la corrosión.

Entre los compuestos de poliamina, por ejemplo, el valor de amina (como el número de milimoles de grupos amino primarios y/o secundarios por 1 g de contenido sólido de resina) de una resina de polivinilamina es 23,3, y el valor de amina de una resina de polialilamina es 17,5, y debido a que todas las resinas anteriores contienen grupos amino primarios y/o secundarios que exceden de 17 mmol por 1 g de contenido sólido de resina, es necesario controlar los grupos amino primarios y/o secundarios de modo que no excedan de 17 mmol por 1 g de contenido sólido. Adicionalmente, es posible medir el valor de amina anterior según la American Society for Testing and Materials (ASTM D 2073 y ASTM D 2074).

En contraste, si la composición de poliamina es un polisiloxano que consiste solo en las unidades constituyentes mostradas por la Fórmula (3) anterior, no se excede de 17 mmol por 1 g del contenido sólido.

De lo anterior, para controlar los grupos amino primarios y/o secundarios a "de 0,1 mmol a 17 mmol por 1 g del contenido sólido", el compuesto de poliamina es preferentemente un compuesto (un producto) producido por una reacción de un compuesto que contiene grupos amino primarios y/o secundarios (a continuación denominado compuesto que contiene grupos amino primarios y/o secundarios), y un compuesto de reducción de la actividad de amina que tiene un grupo funcional A que es reactivo con dicho grupo amino primario y/o secundario. A saber, es deseable controlar que el grupo amino primario y/o secundario no exceda de 17 mmol por 1 g de contenido sólido haciendo reaccionar los grupos amino primarios y/o secundarios con otros grupos funcionales, o copolimerizando vinilamina y alilamina con otro compuesto que contiene grupo vinilo o compuesto que contiene grupo alilo.

Relación de Reacción

Adicionalmente, el producto anterior se produce preferentemente por reacción de 1 mmol a 60 mmol de grupo funcional A con respecto a 100 mmol de grupos amino primarios y/o secundarios. Si es menos de 1 mmol, el exceso de grupos amino ejercerá un efecto adverso, y como resultado de la generación de ampollas, se degradan las propiedades de recubrimiento del metal base, junto con la adhesividad y la resistencia a la corrosión. Si es inferior o igual a 60 mmol, no se puede obtener la adhesividad a la película de revestimiento formada posteriormente. El producto anterior se produce más preferentemente haciendo reaccionar de 1 mmol a 30 mmol, de grupo funcional A con respecto a 100 mmol de grupos amino primarios y/o secundarios.

Grupo funcional A

El grupo funcional A que tiene reactividad con el grupo amino primario y/o secundario no está particularmente limitado y se pueden mencionar, por ejemplo, grupos glicídilo, grupos isocianato, grupos aldehído, grupos anhídrido de ácido, y similares.

Aquí, por ejemplo, si el compuesto que contiene el grupo amino primario y/o secundario es polialilamina, y el grupo funcional A es isocianato, entonces el compuesto de poliamina producido por reacción de la polialilamina y el compuesto A de reducción de la actividad de amina que tienen grupos isocianato tiene 17 mmol o menos grupos amino primarios y/o secundarios por 1 g de contenido sólido. Por consiguiente, el resultado de las medidas cualitativas de la composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización, para el caso de que se detecte el compuesto de poliamina anterior, se supone que el compuesto de poliamina tiene 17 mmol o menos del grupo amino primario y/o secundario por 1 g de contenido sólido.

Segundos medios para controlar aproximadamente la actividad de amina

Adicionalmente, los segundos medios para controlar apropiadamente la actividad de amina del compuesto de poliamina es hacer el compuesto de la poliamina un producto producido por la interacción de un compuesto que contiene grupo amino primario y/o secundario, y un compuesto B que reduce la actividad de amina que contiene como mínimo un grupo funcional B que interacciona con un grupo amino primario y/o secundario y reduce la actividad de amina. A saber, la actividad de amina del compuesto de poliamina se controla apropiadamente por la interacción de los grupos amino primarios y/o secundarios y otro grupo funcional B. En la presente invención, "la interacción de los grupos amino primarios y/o secundarios y otro grupo funcional B" se refiere a una interacción que se deriva de fuerzas de enlace iónico, fuerzas de enlace de hidrógeno, fuerzas de interacción dipolo-dipolo, y fuerzas de van der Waals entre el grupo amino primario y/o secundario y el otro grupo funcional B, y es una interacción que puede formar una película de revestimiento de conversión química que tenga suficientes propiedades de recubrimiento del metal base, adhesividad de la película de revestimiento, y resistencia a la corrosión.

Relación de Interacción

Adicionalmente, el producto producido por la interacción del compuesto que contiene grupo amino primario y/o secundario y el compuesto B de reducción de la actividad de amina que tiene un grupo funcional B se produce preferentemente por interacción de 1 mmol a 60 mmol de grupo funcional B con respecto a 100 mmol de grupo amino primario y/o secundario. Si es menos de 1 mmol, el exceso de grupos amino ejercerá un efecto adverso, y como resultado de la generación de ampollas, se degradarán las propiedades de recubrimiento del metal base, junto con la adhesividad y la resistencia a la corrosión. Si es más de 60 mmol, no es posible obtener adhesividad a la película de revestimiento subsecuentemente formada. El producto anterior se produce más preferentemente por la interacción de 1 mmol a 30 mmol del grupo funcional B con respecto a 100 mmol del grupo amino primario y/o secundario.

Grupo funcional B

El grupo funcional B que interacciona con el grupo amino primario y/o secundario no está particularmente limitado, y se pueden mencionar, por ejemplo, grupo carboxilo, grupo sulfónico, grupo fosfato, grupo silanol, y grupo fosforoso.

Como ejemplos de un compuesto que tiene por lo menos uno del anterior grupo funcional A y el anterior grupo funcional B, se pueden mencionar 3-isocianatopropil-trietoxisilano, sílice coloidal, resina epoxi, anhídrido céptico, poli(ácido fosfórico) y similares, pero no están limitado a estos ejemplos. Adicionalmente, es posible usar KBE9007 comercialmente disponible tal como está (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co. Ltd.) y XS1003 (fabricado por Chisso Corporation) y similares.

Relación en masa de elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al compuesto de poliamina.

La relación en masa del elemento circonio y/o elemento titanio en el compuesto de circonio y/o compuesto de titanio con respecto al compuesto de poliamina es de 0,1 a 100. Si es menos de 0,1 no es posible obtener resistencia a la corrosión y adhesividad. Si es más de 100, aparecerán rápidamente grietas en la capa de revestimiento de tratamiento de la superficie, y es difícil de obtener una capa de revestimiento uniforme. Preferentemente la anterior relación en masa es de 0,5 a 20.

pH de la composición de tratamiento de la superficie metálica

La composición de tratamiento de la superficie metálica usada en la presente realización preferentemente tiene un pH de 1,5 a 6,5. Cuando el pH es menor de 1,5, el excesivo ataque químico puede hacer imposible la formación de película suficiente, y se puede formar una película no uniforme que afecta adversamente al aspecto de la película de revestimiento. Por otra parte, si el pH es mayor de 6,5, el ataque químico es insuficiente para formar una película de revestimiento favorable. El pH está preferentemente entre 2,0 y 5,0, y más preferentemente en el intervalo de 2,5 a 4,5.

El pH de la composición de tratamiento de la superficie metálica se puede ajustar apropiadamente con un compuesto ácido tal ácido nítrico y ácido sulfúrico, y un compuesto básico tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y amoníaco.

Tensioactivo

Adicionalmente, la composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente invención puede incluir por lo menos un tipo de tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico, tensioactivo catiónico y tensioactivo anfótero. Los tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, y tensioactivos anfóteros pueden ser los conocidos. En el caso en el que la

5 composición de tratamiento de la superficie metálica usada en la presente realización incluya los tensioactivos anteriores, se forma una película favorable sin necesidad de desengrasar o limpiar el material metálico con antelación.

Elemento metálico

10 La composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente invención puede incluir un elemento metálico que es capaz de impartir adhesividad y resistencia a la corrosión a la película de revestimiento. Los ejemplos de elemento metálico que puede estar contenido en la composición de tratamiento de la superficie metálica como agente de tratamiento de conversión química incluyen magnesio, cinc, calcio, aluminio, galio, indio, cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, cerio, estroncio, elementos de tierras raras, y plata.

Agente oxidante

15 La composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización puede incluir adicionalmente un agente oxidante para promover la reacción de formación de película. Los ejemplos del agente oxidante que puede estar contenido en la composición de tratamiento de la superficie metálica 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 bromico, ácido clórico, peróxido de

20 hidrógeno, HMnO_4 , HVO_3 , H_2WO_4 , y H_2MoO_4 , y sales de estos oxiácidos.

Método de tratamiento de la superficie metálica

El método de tratamiento de la superficie metálica para llevar a cabo el tratamiento de la superficie de un metal según la presente realización no está particularmente limitado, y se puede llevar a cabo poniendo en contacto una

25 disolución de tratamiento de la superficie metálica que incluye la composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización con un material metálico. Más específicamente, el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización incluye una etapa de contacto con la disolución de tratamiento de poner en contacto una disolución de tratamiento de la superficie metálica que contiene la composición de tratamiento de la superficie metálica con un material metálico. Los ejemplos del anterior método de tratamiento de la superficie metálica incluyen un método de inmersión, método de pulverización, método de revestimiento con rodillo, y

30 revestimiento en flujo.

Condiciones del tratamiento de la superficie

La temperatura de tratamiento en el tratamiento de la superficie está preferentemente dentro del intervalo de 20°C a 70°C. Si es menos de 20°C existe una posibilidad de que no ocurra una suficiente formación de película de revestimiento, y adicionalmente hay otras desventajas tales como que, en el verano, es necesario un ajuste de la

35 temperatura, si está por encima de 70°C, no hay ningún efecto particular, y es económicamente desventajoso. Esta temperatura de tratamiento está más preferentemente dentro del intervalo de 30°C a 50°C.

El tiempo de tratamiento para el tratamiento de la superficie está preferentemente dentro del intervalo de 5 segundos a 1.100 segundos. Si es menos de 5 segundos, existe la desventaja de que no se puede obtener suficiente cantidad de película de revestimiento, y no tiene sentido un tiempo por encima de 1.100 segundos, porque no hay ningún

40 efecto de incrementar adicionalmente la cantidad de película de revestimiento. El tiempo de tratamiento está más preferentemente dentro del intervalo de 30 segundos a 120 segundos.

El método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización, en contraste con el tratamiento de conversión química convencional con un agente de tratamiento de conversión química de fosfato de cinc, no requiere tratamiento de modificación de la superficie con antelación. Esto permite un tratamiento de conversión

45 química de un material metálico con menos procedimientos.

Adicionalmente, en el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización, un material metálico se puede electrolizar como cátodo. En este caso, el hidrógeno se reduce en la interfase del material metálico, que es el cátodo, para incrementar el pH. Con el incremento del pH, disminuye la estabilidad del compuesto que contiene elemento circonio y/o titanio en la interfase del cátodo, por lo que se deposita una película

50 de tratamiento de la superficie en forma de óxido o hidróxido que contienen agua.

Material metálico

El material metálico para uso en el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen una lámina de acero y lámina de aluminio. La lámina de acero no está particularmente limitada e incluye acero laminado en frío, acero laminado en caliente, o acero de alta

55 resistencia a la tracción, y también incluye materiales base basados en hierro (materiales metálicos basados en

hierro), materiales base basados en aluminio (materiales metálicos basados en aluminio), materiales base basados en cinc (materiales metálicos basados en cinc) y materiales base basados en magnesio (materiales metálicos basados en magnesio). Los materiales base basados en hierro se refieren a materiales base (materiales metálicos) que incluyen hierro y/o aleaciones de hierro, los materiales base basados en aluminio se refieren a materiales base (materiales metálicos) que incluyen aluminio y/o aleaciones de aluminio, y los materiales base basados en cinc se refieren a materiales base (materiales metálicos) que incluyen cinc y/o aleaciones de cinc. Los materiales base basados en magnesio se refieren a materiales base (materiales metálicos) que incluyen magnesio y/o aleaciones de magnesio.

Adicionalmente, el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización se puede aplicar simultáneamente a un material metálico que incluye una pluralidad de materiales base metálicos, tales como materiales base basados en hierro, materiales base basados en aluminio, materiales base basados en cinc. Las carrocerías de automóvil y partes de automóvil están constituidas por varios materiales metálicos tales como hierro, cinc, aluminio y similares, pero según el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente invención, se puede llevar a cabo un satisfactorio tratamiento de la superficie con un solo tratamiento para cada carrocería de automóvil y parte de carrocería de automóvil.

Los materiales base basados en hierro usados como material metálico según la presente realización no están particularmente limitados, y sus ejemplos incluyen acero laminado en frío y acero laminado en caliente. Los materiales base basados en aluminio tampoco están particularmente limitados, y sus ejemplos incluyen aleación de aluminio de la serie 5000, aleación de aluminio de la serie 6000, y placas de acero revestidas con aluminio tratadas por electrodeposición basada en aluminio, inmersión en caliente, o chapado por deposición de vapor. Los materiales base basados en cinc tampoco están particularmente limitados, y sus ejemplos incluyen cinc o placas de acero revestidas con aleación basada en cinc, placas de acero revestidas con cinc-hierro, placas de acero revestidas con cinc-cromo, placa de acero revestida con cinc-aluminio, placa de acero revestida con cinc-titanio, placa de acero revestida con cinc-magnesio, placa de acero revestida con cinc-manganeso. Las placas de acero de alta resistencia a la tracción están disponibles en varios grados dependiendo de la resistencia y procedimientos de fabricación, y sus ejemplos incluyen JSC440J, 440P, 440W, 590R, 590Y, 780T, 780Y y 1180Y.

Cantidad de película de tratamiento de la superficie

Para incrementar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos basados en hierro tales como láminas de acero laminado en frío, láminas de acero laminado en caliente, hierro colado, materiales sinterizados, y similares, y para formar una película uniforme de revestimiento de tratamiento de la superficie, y para obtener adhesividad satisfactoria, si la capa de revestimiento de tratamiento de la superficie formada sobre una superficie de material metálico basado en hierro contiene por lo menos 10 mg/m^2 o más de elemento circonio o elemento titanio, es preferible que la relación en masa del elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno tal como se analiza por XPS de la capa de revestimiento de tratamiento de la superficie sea de 0,05 a 500.

Adicionalmente, para incrementar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos basados en cinc tales como cinc o láminas de acero galvanizadas, láminas de acero galvanizado por inmersión en aleación caliente y similares, y para formar una película de revestimiento de conversión química uniforme, y para obtener una adhesividad satisfactoria, si la capa de revestimiento de tratamiento de la superficie formada sobre la superficie de material metálico basado en cinc contiene por lo menos 10 mg/m^2 o más de elemento circonio o elemento titanio, es preferible que la relación en masa del elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno tal como se analiza por XPS de la capa de revestimiento de tratamiento de la superficie sea de 0,05 a 500.

Adicionalmente, para incrementar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos basados en aluminio tales como aluminio colado, láminas de aleación de aluminio, para formar una película de revestimiento de conversión química uniforme, y para obtener una adhesividad satisfactoria, si la capa de revestimiento de tratamiento de la superficie formada sobre la superficie de material metálico basado en aluminio contiene por lo menos 5 mg/m^2 o más de elemento circonio o elemento titanio, es preferible que la relación en masa del elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno tal como se analiza por XPS de la capa de revestimiento de tratamiento de la superficie sea de 0,05 a 500.

Adicionalmente, para incrementar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos basados en magnesio tales como láminas de aleación de magnesio, magnesio colado y similares, y para formar una película de revestimiento de conversión química uniforme, y para obtener una adhesividad satisfactoria, si la capa de revestimiento de tratamiento de la superficie formada sobre la superficie de material metálico basado en magnesio contiene por lo menos 5 mg/m^2 o más de elemento circonio o elemento titanio, es preferible que la relación en masa del elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno tal como se analiza por XPS de la capa de revestimiento de tratamiento de la superficie sea de 0,05 a 500.

Para cualquiera de los materiales metálicos, no hay límite superior particular para la cantidad de la capa de revestimiento de tratamiento de la superficie, pero si la cantidad es excesiva, la capa de revestimiento de tratamiento de la superficie tiende a provocar grietas, lo que hace difícil la operación de formación de una película de revestimiento uniforme. Por consiguiente, la cantidad de la película de tratamiento de la superficie formada por el

método de tratamiento de la superficie metálica de la presente realización preferentemente es 1 g/m^2 o menos, más preferentemente 800 mg/m^2 o menos de circonio y/o titanio con respecto al elemento metálico.

Pretratamiento de material metálico

5 El material metálico según la presente realización es preferentemente un material metálico que se ha limpiado por un tratamiento de desengrasado. Después del tratamiento de desengrasado, el material metálico de la presente realización se somete preferentemente a un tratamiento de lavado con agua. El tratamiento de desengrasado y el tratamiento de lavado con agua se realizan para retirar el aceite y las manchas de la superficie del material metálico. En los casos usuales, se efectúa un tratamiento de inmersión durante varios minutos a una temperatura de 30°C a 55°C usando un agente desengrasante tal como detergente desengrasante libre de fosfato y libre de nitrógeno. Si se desea, se puede efectuar un tratamiento de desengrasado preliminar antes del tratamiento de desengrasado por lo menos una vez por tratamiento de pulverización con una gran cantidad de agua de lavado.

10 Como se describe anteriormente, en el caso en el que la composición de tratamiento de la superficie metálica incluye el tensioactivo, se forma una película favorable sin necesidad de desengrasar y limpiar el material metálico con antelación. Más específicamente, en tal caso, el tratamiento de desengrasado del material metálico se consigue simultáneamente en la etapa de contacto con la disolución de tratamiento.

Tratamiento posterior del material metálico

20 Un material metálico que tiene formada sobre él una película de revestimiento de conversión química por un método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización se somete preferentemente a tratamiento de lavado con agua antes de la subsecuente formación de una película de revestimiento. Más específicamente, el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización incluye una etapa de contacto con disolución de tratamiento de poner en contacto una disolución de tratamiento de la superficie metálica que contiene la composición de tratamiento de la superficie metálica con el material metálico, y una etapa de lavado con agua, de lavar el material metálico con agua después de la etapa de contacto con la disolución de tratamiento. Las impurezas sobre la superficie de la película de revestimiento de conversión química se retiran por el tratamiento de lavado con agua antes de la formación de una película de revestimiento, que mejora adicionalmente la adhesividad a una película de revestimiento para ofrecer una resistencia favorable a la corrosión.

30 La película de revestimiento de conversión química formada por el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización se puede someter a un tratamiento de lavado con agua antes de la formación de la película de revestimiento debido a que se incorpora un compuesto de poliamina que es un polímero. A saber, en el caso de compuestos de amina monómeros, hay preocupación de que serán retirados por el tratamiento de lavado con agua, mientras que para un compuesto de poliamina que es un polímero, hay una fuerte interacción con hidróxidos u óxidos de circonio y/o titanio que forman la película de revestimiento de conversión química, de este modo no hay tal preocupación. Por consiguiente, la película de revestimiento de conversión química formada por el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización no perderá su adhesividad por el tratamiento de lavado con agua.

35 En el tratamiento de lavado con agua después de tratamiento de la superficie, el lavado final con agua se efectúa preferentemente con agua pura. El tratamiento de lavado con agua después del tratamiento de la superficie puede ser un lavado con agua por pulverización, lavado con agua por inmersión, o una de sus combinaciones.

40 Después del tratamiento de lavado con agua después del tratamiento de la superficie, se puede efectuar un secado según sea necesario según un método conocido, pero en el caso en el que se forma una película de revestimiento de conversión química por el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización, la película se puede revestir después del tratamiento de lavado con agua sin necesidad de tratamiento de secado. Más específicamente, la formación de una película de revestimiento de conversión química por el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización podría ir seguida de un método húmedo de revestimiento húmedo. Por consiguiente, el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización permite la reducción del procedimiento de tratamiento de la superficie para materiales metálicos antes del revestimiento por electrodeposición, tales como una carrocería de automóvil, carrocería de un vehículo de dos ruedas o similares, varias partes, y similares antes del revestimiento por electrodeposición.

Película de revestimiento formada subsecuentemente

50 Después de la formación de una película de revestimiento de conversión química por el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización, se forma una película de revestimiento sobre la película de revestimiento de conversión química, y sus ejemplos incluyen películas de revestimiento formadas por las pinturas convencionalmente conocidas, tales como una pintura de electrodeposición, pintura de disolvente, pintura acuosa y pintura en polvo.

55 Entre estas pinturas, la pintura de electrodeposición, particularmente la pintura de electrodeposición catiónica, es preferible para formar una película de revestimiento. La razón es que la pintura de electrodeposición catiónica generalmente incluye una resina que tiene un grupo funcional que exhibe reactividad o compatibilidad con grupos

amino, y por consiguiente, actúa sobre el compuesto de poliamina que tiene grupos amino contenidos en la composición de tratamiento de la superficie metálica como un agente de tratamiento de conversión química para mejorar adicionalmente la adhesividad entre la película de revestimiento de electrodeposición y la película de revestimiento de conversión química. La pintura de electrodeposición catiónica no está particularmente limitada, y los ejemplos de la misma incluyen pinturas de electrodeposición catiónica tales como una resina epoxi aminada, resina acrílica aminada y resina epoxi sulfonada.

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

La fuente de suministro de por lo menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y circonio no está particularmente limitada. Sus ejemplos preferidos incluyen óxidos, hidróxidos, cloruros, nitratos, oxinitratos, sulfatos, carbonatos, oxisulfatos, oxicarbonatos, fosfatos, oxifosfatos, oxalatos, oxioxalatos, y compuestos metálicos orgánicos de los elementos metálicos que están fácilmente disponibles.

La disolución acuosa ácida que contiene los elementos metálicos tiene preferentemente 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 lavar el material metálico con agua después de la etapa de contacto con la disolución de tratamiento de poner en contacto la disolución de tratamiento de la superficie metálica que contiene la composición de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización con el material metálico, o después del tratamiento electrolítico por contacto, el material metálico se puede poner en contacto con una disolución que contiene polímero que contiene por lo menos uno de un compuesto polimérico soluble en agua y compuesto polimérico dispersable en agua. Más específicamente, el método de tratamiento de la superficie metálica según la presente realización puede incluir, después de la etapa de lavado con agua, de lavar con agua el material metálico después de la etapa de contacto con la disolución de tratamiento, una etapa de contacto con la disolución que contiene el polímero de poner en contacto el material metálico con una disolución que contiene el polímero que contiene por lo menos uno de un compuesto polimérico soluble en agua y compuesto polimérico dispersable en agua. Esto mejora adicionalmente la resistencia a la corrosión.

El compuesto polimérico soluble en agua y el compuesto polimérico dispersable en agua no están particularmente limitados, y sus ejemplos incluyen poli(alcohol vinílico), poli(ácido (met)acrílico), copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico, copolímero de etileno y monómero acrílico tal como ácido (met)acrílico y (met)acrilato, copolímero de etileno y acetato de vinilo, poliuretano, resina fenólica aminomodificada, resina de poliéster, resina epoxi, tanino, ácido tánico y sus sales, y ácido fítico.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos ilustran los revestimientos de conversión relacionados con la invención. Ninguno de los ejemplos son según la invención. La cantidad de mezcla representa partes en masa a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Una lámina de acero laminado en frío comercial (SPC, fabricado por Nippon Testpanel Co., Ltd., 70 mm x 150 mm x 0,8 mm) se preparó como material metálico.

Pretratamiento del material metálico antes del tratamiento de conversión química

(Tratamiento de desengrasado)

Específicamente, el material metálico se sometió a tratamiento de desengrasado a 40°C durante dos minutos usando "SURFCLEANER EC92 "(nombre del producto, fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) como un agente de tratamiento de desengrasado alcalino.

(Tratamiento de lavado con agua después del tratamiento de desengrasado)

Tras el tratamiento de desengrasado, el material metálico se sometió a lavado por inmersión en un baño de lavado con agua, seguido de lavado por pulverización con agua del grifo durante unos 30 segundos.

Tratamiento de conversión química

Antes del tratamiento de la superficie (tratamiento de conversión química) del material metálico, se preparó una composición de tratamiento de la superficie metálica. Específicamente, como compuesto de poliamina que tiene un grupo amino primario y/o secundario, "P-AA10C" (polialilamina, concentración efectiva 10%, fabricada por NittoBoseki Co., Ltd.) al 1% en masa, y como compuesto que tiene un grupo funcional A y/o grupo funcional B, "KBM403" (3-glicidoxipropil-trimetoxisilano, concentración efectiva 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) se hicieron reaccionar con una relación en masa de 1:0,5, a una temperatura de reacción de 25°C, y un tiempo de reacción de 60 min para obtener un PAA-reactante epoxi (1:0,5). A continuación, usando el anterior PAA-reactante epoxi (1:0,5), y como circonio, un ácido fluorhídrico y circonia (reactivo), se preparó una composición de tratamiento de la superficie metálica de modo que la concentración de circonio era de 200 ppm, y la concentración de PAA-reactivo epoxi (1:0,5) era de 200 ppm. Esta composición de tratamiento de la superficie metálica se ajustó a pH 3,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio, para preparar una disolución de tratamiento de la superficie metálica. La temperatura de la disolución de tratamiento de la superficie metálica se ajustó a 30°C, y a continuación un material metálico que había sido sometido a un tratamiento de lavado con agua se trató por inmersión durante 60 segundos.

Adicionalmente, la cantidad de grupos amino primarios y/o secundarios (el número de moles de los grupos amino primarios y/o secundarios por 1 g de contenido sólido del compuesto de poliamina) del anterior PAA-reactante epoxi (1:0,5) se determinó según la siguiente ecuación (1). Los resultados se muestran en la Tabla 1. Adicionalmente, en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, cuando era posible el cálculo de la cantidad de grupos amino primarios y/o secundarios según c, los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2. En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, como sustituto de los valores de amina determinados por la medida, se usa la cantidad de grupo amina determinada por el cálculo.

$$\text{cantidad de grupo amina} = (mX - nY)/(m+n) \quad \text{Ecuación (1)}$$

(En la ecuación anterior, m:n es la relación en masa de contenido sólido del compuesto de poliamina y del compuesto que tiene el grupo funcional A y/o el grupo funcional B; Y es el número de mmol del grupo funcional A y/o el grupo funcional B por 1 g del compuesto que tiene el grupo funcional A y/o grupo funcional B; y X es el número de mmol de los grupos amino primarios y/o secundarios incluidos por 1 g del compuesto de poliamina en el caso de que el compuesto anterior que tiene el grupo funcional A y/o grupo funcional B no esté incluido en la composición de tratamiento de la superficie metálica.)

Por ejemplo, en el caso del PAA-reactante epoxi (1:0,5) del Ejemplo 1, el equivalente de amina de la PAA10C es 57, y la cantidad de grupo amino primario y/o secundario por 1 g de la PAA10C es $(1/57) \times 1000 = 17,5$ (mmol/g). Adicionalmente, la cantidad equivalente de epoxi de KBM403 es 236, y la cantidad de grupo epoxi por 1 g de KBM403 es $(1/236) \times 1000 = 4,2$ (mmol/g). El PAA-reactivo epoxi (1:0,5) es un condensado en el que PAA10C y KBM403 y se hicieron reaccionar con una relación en masa de 1:0,5, y de este modo, la cantidad de grupo amina del PAA-reactante epoxi (1:0,5), según la ecuación (1) anterior, en la que $m=1$, $n=0,5$, $X=17,5$, $Y=4,2$, se calcula como $(1 \times 17,5 - 0,5 \times 4,2)/(1 + 0,5) = 10,3$.

Tratamiento de lavado con agua después del tratamiento de conversión química

El material metálico después del tratamiento de conversión química se sometió a un tratamiento de pulverización con agua del grifo durante 30 segundos. A continuación, se sometió a tratamiento de pulverización con agua de intercambio iónico durante diez segundos.

Tratamiento de secado

El material metálico después del tratamiento de lavado con agua se secó en un horno de secado eléctrico a 80°C durante cinco minutos. La cantidad de la película de recubrimiento de conversión química (mg/m^2) se determinó midiendo el contenido de Zr, Si y C contenidos en la composición de tratamiento de la superficie metálica usando un "XRF1700" (espectrómetro de fluorescencia de rayos X fabricado por Shimadzu Corporation). Adicionalmente, usando un espectrómetro de fotoelectrones generados por rayos X (XPS, nombre del producto: ESCA3200, fabricado por Shimadzu Corporation), se llevó a cabo el análisis de la superficie de la lámina de ensayo obtenida, y se determinó la relación en masa del elemento circonio con respecto al elemento nitrógeno en la superficie de la película de revestimiento. Específicamente, la relación en masa anterior se determina a partir de la relación de la intensidad de pico del orbital 1s del elemento nitrógeno y del orbital 3d del elemento circonio. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Revestimiento de electrodeposición

Después del tratamiento de conversión química y lavado con agua, los materiales metálicos en un estado húmedo se revistieron cada uno con "ELECTRODEPOSICIÓN POWERNIX 110" (nombre del producto, fabricado por Nippon

Paint Co., Ltd.), una pintura de electrodeposición catiónica, para formar una película de revestimiento por electrodeposición. El grosor de la película seca después del revestimiento por electrodeposición era de 20 mm. Subsecuentemente, cada material metálico se lavó con agua, y se horneó a 170°C durante 20 minutos para obtener placas de ensayo.

5 Ejemplo 2

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que la concentración del anterior PAA-reactante epoxi (1:0,5) no era 200 ppm, sino 50 ppm.

Ejemplo 3

- 10 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que el anterior PAA-reactante epoxi (1:0,5) fue reemplazado por un producto (PAA-reactante DENACOL EX322), en el que el anterior PAA10C al 1% en masa, y DENACOL EX211 (epoxi, fabricado por Nagase ChemteX Corporation) se hicieron reaccionar con una relación en masa de 1:1.

15 Ejemplo 4

- Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que el anterior PAA-reactante epoxi (1:0,5) fue reemplazado por un producto (PAA-reactante KBE9007), en el que el PAA10C anterior al 1% en masa, y KBE9007 (3-isocianatopropil-trietoxisilano, concentración efectiva 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) se hicieron reaccionar con una relación en masa de 1:1, a una temperatura de reacción de 25°C, y tiempo de reacción de 15 minutos.

Ejemplo 5

- 25 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que el anterior PAA-reactante epoxi (1:0,5) fue reemplazado por un producto (PAA-reactante anhídrido acético) en el que el PAA10C anterior al 1% en masa, y anhídrido acético (reactivo) se hicieron reaccionar con una relación en masa de 1:0,5, a una temperatura de reacción de 25°C, y tiempo de reacción de 60 minutos.

Ejemplo 6

- 30 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que en lugar del anterior PAA-reactante epoxi, el anterior PAA10C y adicionalmente, SNOWTEX N (sílice coloidal, fabricada por Nissan Chemical Industries, Ltd.), se añadieron a la composición de tratamiento de la superficie metálica y la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que la concentración de la PAA10C era de 200 ppm, y la concentración de la sílice coloidal era de 200 ppm.

Ejemplo 7

- 35 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que el PAA-reactante epoxi (1:0,5) fue reemplazado con un producto (PAA de bajo peso molecular-reactante epoxi) en el que la PAA-3 (polialilamina de bajo peso molecular, concentración efectiva 15%, fabricada por Nitto-Boseki Co., Ltd.) al 1% en masa, y el KBM403 anterior se hicieron reaccionar con una relación de masa de 1:0,5.

40 Ejemplo 8

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que el anterior PAA-reactante epoxi (1:0,5) fue substituido por PAA-1112 (copolímero de alilamina-dimetilalilamina, contenido no volátil 15% en masa, fabricado por Nitto-Boseki Co., Ltd.)

45 Ejemplo 9

- 50 Quince partes en masa de KBE903 (3-aminopropil-trietoxisilano, concentración efectiva 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) y 15 partes en masa de KBM603 (N-2-(aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, concentración efectiva 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) se dejaron caer uniformemente durante 60 minutos desde un embudo de adición en un disolvente de 70 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C), y se llevó a cabo una reacción durante 24 horas a 25°C bajo una atmósfera de nitrógeno, para obtener un 30% de condensado de ingrediente activo de organosilano (denominado a continuación cocondensado de KBE603-KBM903). Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que el PAA-reactante epoxi (1:0,5) fue

reemplazado con este cocondensado de KBE603-KBM903.

Ejemplo 10

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que el ácido nítrico (reactivo) se añadió adicionalmente a la composición de tratamiento de la superficie metálica, de tal modo que la concentración de ácido nítrico era de 200 ppm.

Ejemplo 11

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que el nitrato de aluminio (reactivo) y fluoruro de hidrógeno (reactivo) se añadieron adicionalmente a la composición de tratamiento de la superficie metálica, y la concentración de nitrato de aluminio era de 500 ppm, y la concentración de fluoruro de hidrógeno era de 1.000 ppm.

Ejemplo 12

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que se añadió RESITOP PL4012 (resina fenólica, fabricada por Gun Ei Chemical Industry Co., Ltd.) adicionalmente a la composición de tratamiento de la superficie metálica, y la concentración de resina fenólica era de 200 ppm.

Ejemplo 13

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que el PAA-reactante epoxi (1:0,5) fue reemplazado por un producto (PVA-reactante epoxi), en el que PVAM-0595B (polivinilamina, concentración efectiva 11%, fabricada por Dia-Nitrix Co., Ltd.) al 1 % en masa, y el anterior KBM403 se hicieron reaccionar en una relación en masa de 1: 0,5.

Ejemplo 14

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que el PAA-reactante epoxi (1:0,5) tenía una concentración no de 200 ppm, sino de 50 ppm, y se añadió ADEKATOL LB-83 (tensioactivo, fabricado por Asahi Denka Co., Ltd.) adicionalmente a la composición de tratamiento de la superficie metálica, y la concentración del tensioactivo era de 200 ppm.

Ejemplo 15

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que el PAA-reactante epoxi (1:0,5) tenía una concentración no de 200 ppm, sino de 50 ppm, y se añadió nitrato de cerio (reactivo) adicionalmente a la composición de tratamiento de la superficie metálica, y la concentración de nitrato de cerio era de 10 ppm.

Ejemplo 16

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

Ejemplo Comparativo 1

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó sin añadir el anterior PAA-reactante epoxi (1:0,5) a la composición de tratamiento de la superficie metálica.

Ejemplo Comparativo 2

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que no se añadió el PAA-reactante epoxi (1:0,5) producido en el Ejemplo 1, y se añadió nitrato de magnesio (reactivo) de tal modo que la concentración del nitrato de magnesio era de 200 ppm.

Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que no se añadió PAA-reactante epoxi (1:0,5) producido en el Ejemplo 1, y se añadió nitrito de sodio (reactivo) de tal modo que la concentración del nitrito de sodio era de 2.000 ppm.

Ejemplo Comparativo 4

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que no se añadió PAA-reactante epoxi (1:0,5) producido en el Ejemplo 1, y se añadió KBM903 (3-aminopropil-trietoxisilano, concentración efectiva 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), de tal modo que la concentración del KBE903 era de 200 ppm.

Ejemplo comparativo 5

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que no se añadió PAA-reactante epoxi (1:0,5) producido en el Ejemplo 1, y se añadió RESITOP PL4012 (resina fenólica aminomodificada, fabricada por Gun Ei Chemical Industry Co., Ltd.), de tal modo que la concentración del RESITOP PL4012 era de 200 ppm.

Ejemplo Comparativo 6

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento de la superficie metálica se preparó de modo que en lugar del PAA-reactante epoxi (1:0,5), se añadió el PAA10C anterior a la composición de tratamiento de la superficie metálica de tal modo que la concentración del PAA10C era de 200 ppm.

Ejemplo comparativo 7

Se obtuvo una lámina de ensayo llevando a cabo las mismas operaciones que en el Ejemplo 1, excepto que el tratamiento de conversión química se cambió a tratamiento con fosfato de zinc como se muestra a continuación.

Tratamiento con fosfato de zinc

El SPC anterior se usó como material metálico, y el material metálico después del tratamiento de desengrasado y del tratamiento de lavado con agua se sometió a acondicionamiento de la superficie por inmersión en SURFFINE GL1 (agente de acondicionamiento de superficie fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) al 0,3% durante 30 segundos a temperatura ambiente. Subsecuentemente, el material se sumergió en SURFDINE SD-6350 (agente de tratamiento de conversión química de fosfato de zinc fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) a 42°C durante dos minutos.

Ejemplo Comparativo 8

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo Comparativo 7, excepto que como material metálico, la lámina de acero de alta resistencia a la tracción anterior (70 mm x 150 mm x 0,8 mm) reemplazó al SPC anterior.

Ensayos

Ensayo de adhesividad Secundaria (SDT)

Se hicieron dos cortes paralelos longitudinalmente que llegan al metal base en las placas de acero obtenidas en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos, y éstas se sumergieron en una disolución de NaCl al 5% en masa a 50°C durante 480 horas. A continuación, después del lavado con agua y del secado, se adhirió a las partes cortadas cinta adhesiva ("L-Pack LP-24" (nombre del producto) fabricado por Nichiban Co., Ltd.), y después la cinta se separó bruscamente. Se midió la anchura máxima de la pintura adherida a la cinta adhesiva despegada. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2.

Tabla 1

	Material metálico	Zr (ppm)	pH	Poliamina (ppm)	Poliamina/Zr
Ejemplo 1	SPC	200	3,5	PAA-reactante epoxi (200)	1
Ejemplo 2	SPC	200	3,5	PAA-reactante epoxi (50)	0,25
Ejemplo 3	SPC	200	3,5	PAA-reactante DENACOL EX211 (200)	1
Ejemplo 4	SPC	200	3,5	PAA-reactante KBE9007 (200)	1
Ejemplo 5	SPC	200	3,5	PAA-reactante anhídrido acético (200)	1

Ejemplo 6	SPC	200	3,5	PAA (200)	1
Ejemplo 7	SPC	200	3,5	PAA de bajo peso molecular-reactante epoxi (200)	1
Ejemplo 8	SPC	200	3,5	Cocondensado de alilamina y dialilamina (200)	1
Ejemplo 9	SPC	200	3,5	Cocondensado de KBM603/KBE903 (200)	1
Ejemplo 10	SPC	200	3,5	PAA-reactante epoxi (200)	1
Ejemplo 11	SPC	200	3,5	PAA-reactante epoxi (200)	1
Ejemplo 12	SPC	200	3,5	PAA-reactante epoxi (200)	1
Ejemplo 13	SPC	200	3,5	PAA-reactante epoxi (200)	1
Ejemplo 14	SPC	200	3,5	PAA-reactante epoxi (50)	0,25
Ejemplo 15	SPC	200	3,5	PAA-reactante epoxi (50)	0,25
Ejemplo 16	Lámina de acero de alta resistencia a la tracción	200	3,5	PAA-reactante epoxi (200)	1

	Condiciones de reacción (relación en masa de aditivo)	Otros aditivos (ppm)	Tiempo de tratamiento (s)	Notas
Ejemplo 1	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	-	60	-
Ejemplo 2	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	-	60	Cantidad de amina ajustada
Ejemplo 3	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	-	6	Valor de amina ajustado
Ejemplo 4	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	-	60	Reacción con isocianato
Ejemplo 5	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	-	60	PAA parcialmente acilada
Ejemplo 6	-	Sílice coloidal (200)	60	Unión del ion con sílice
Ejemplo 7	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	-	60	PAA de bajo peso molecular
Ejemplo 8	-	-	60	Valor de amina reducido en el momento de la síntesis
Ejemplo 9	30% 25°C x 24 h (1:1) (disolvente: agua)	-	60	Poliamina de aminosilano
Ejemplo 10	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	Ácido nítrico (3000)	60	Agente oxidante añadido
Ejemplo 11	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	Nitrato de Al (500) HF(1000)	60	Ion metálico añadido
Ejemplo 12	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	Resina fenólica (200)	60	Resina adhesiva añadida
Ejemplo 13	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	-	60	Polivinilamina
Ejemplo 14	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	Tensioactivo (200)	60	Cantidad de amina ajustada
Ejemplo 15	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	Nitrato de cerio (10)	60	Cantidad de amina ajustada
Ejemplo 16	1% 25°C x 60 min (1:0,5)	-	60	Lámina de acero de alta resistencia a la tracción

	Aspecto externo del lodo	Cantidad de grupo amina (mmol/g)	Cantidad de película de revestimiento de SPC (mg/m ²)			Relación en masa de N/Zr	Anchura despegada en SDT (mm)		CCT (mm)
			Zr	Si	C		Superficie	borde	
Ejemplo 1	a	10,3	60	-	8,5	5,2	ninguna	ninguna	6,7
Ejemplo 2	a	10,3	82	-	9,6	no medida	ninguna	ninguna	7,2
Ejemplo 3	a	5,2	50	-	7,4	no medida	ninguna	ninguna	7,3
Ejemplo 4	a	6,8	55	-	8,2	no medida	ninguna	ninguna	6,9
Ejemplo 5	a	5,1	65	-	7,2	no medida	ninguna	ninguna	6,9
Ejemplo 6	b	17,5	69	1,1	10,0	no medida	ninguna	0,4	7,3
Ejemplo 7	a	10,3	55	0,3	19,0	no medida	0,6	1,2	7,5
Ejemplo 8	a	7,8	62	-	8,8	no medida	ninguna	ninguna	6,9
Ejemplo 9	a	10,9	51	9,7	10,1	no medida	ninguna	ninguna	7,3
Ejemplo 10	a	por debajo de 10,3	66	-	9,1	no medida	ninguna	ninguna	7,5
Ejemplo 11	a	por debajo de 10,3	66	-	9,1	no medida	ninguna	ninguna	6,9
Ejemplo 12	a	por debajo de 10,3	52	-	7,5	no medida	ninguna	ninguna	7,2
Ejemplo 13	a	14,1	58	-	10,2	no medida	0,8	2,4	7,2
Ejemplo 14	a	por debajo de 10,3	77	-	9,2	no medida	ninguna	ninguna	7,5
Ejemplo 15	a	por debajo de 10,3	72	-	9,1	no medida	ninguna	ninguna	6,6
Ejemplo 16	a	10,3	81	-	9,9	no medida	0,6	0,6	7,2

Tabla 2

	Material metálico	Zr (ppm)	pH	Poliamina (ppm)	Poliamina/Zr
Ejemplo comparativo 1	SPC	200	3,5	-	-
Ejemplo comparativo 2	SPC	200	3,5	-	-
Ejemplo comparativo 3	SPC	200	3,5	-	-
Ejemplo comparativo 4	SPC	200	3,5	-	-
Ejemplo comparativo 5	SPC	200	3,5	-	-
Ejemplo comparativo 6	SPC	200	3,5	PAA10C (200)	1
Ejemplo comparativo 7	SPC	0,3% SURFFINE GL1/SURFDINE SD-6350 (fostato de cinc)			

ES 2 522 584 T3

comparativo 7		
Ejemplo comparativo 8	Lámina de acero de alta resistencia a la tracción	0,3% SURFFINE GL1/SURFDINE SD-6350 (fostato de cinc)

	Condiciones de reacción (relación en masa de aditivos)	Otros aditivos (ppm)	Tiempo de tratamiento (s)	Notas
Ejemplo comparativo 1	-	-	60	Zr solo
Ejemplo comparativo 2	-	Nitrato de Mg (200)	60	Zr + metal añadido
Ejemplo comparativo 3	-	Nitrito de Na (2000)	60	Zr + agente oxidante
Ejemplo comparativo 4	-	KBM903 (200)	60	Zr + monómero de aminosilano
Ejemplo comparativo 5	-	Resina fenólica modificada con amina (200)	60	Zr + resina adhesiva
Ejemplo comparativo 6	-	-	60	Zr + PAA
Ejemplo comparativo 7	0,3% SURFFINE GL1/SURFDINE SD-6350 (fostato de cinc)		120	fostato de cinc
Ejemplo comparativo 8	0,3% SURFFINE GL1/SURFDINE SD-6350 (fostato de cinc)		120	fostato de cinc

	Aspecto externo del lodo	Cantidad de grupo amino (mmol/g)	Cantidad de película revestimiento SPC (mg/m ²)			Relación en masa N/Zr	Anchura despegada de SDT (mm)		CCT (mm)
			Zr	Si	C		superficie	borde	
Ejemplo comparativo 1	b	10,3	38	-	-	no medida	7,6	7,8	9,4
Ejemplo comparativo 2	b	-	48			no medida	5,8	5,6	11,2
Ejemplo comparativo 3	b	-	42			no medida	5,9	5,9	10,6
Ejemplo comparativo 4	b	4,5	38	1,1	1,3	no medida	5,2	5,1	9,6
Ejemplo comparativo 5	c	-	35		5,2	no medida	7,1	6,4	13,6
Ejemplo comparativo 6	b	17,5	52		13,0	no medida	8,2	8,5	12,8
Ejemplo comparativo 7	d	10,3	1,6 g/m ²			no medida	2,5	2,1	11,6
Ejemplo comparativo 8	d	10,3	1,7 g/m ²			no medida	3,9	4,2	8,9

Ensayo de corrosión cíclico (CCT)

5 Las placas de ensayo obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se sellaron en sus bordes y superficie posterior con una cinta, y se rayaron con un dibujo de cortes transversales (extendiéndose los arañazos al metal base) usando una cuchilla, y se sometieron a CCT en las siguientes condiciones. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Condiciones del ensayo de CCT

10 Las placas de ensayo se pulverizaron con una disolución acuosa de NaCl al 5% se calentaron a 35°C durante 2 horas consecutivas en una cámara de niebla salina mantenida a una temperatura de 35°C y una humedad de 95%. A continuación, se secaron durante 4 horas en condiciones que tienen una temperatura de 60°C y una humedad de 20 a 30%, seguido de reposo durante 2 horas en condiciones húmedas que tienen una temperatura de 50°C y una humedad de 95% o más. Después de repetir el ciclo 200 veces, se midió la anchura del hinchamiento de la película de revestimiento.

Observación del lodo

15 El tratamiento de conversión química se efectuó en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, y después de reposar 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 trabajabilidad por los siguientes criterios. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

a: Líquido transparente.

b: Ligeramente turbio.

20 c: Turbio.

d: Se generó precipitado (lodo).

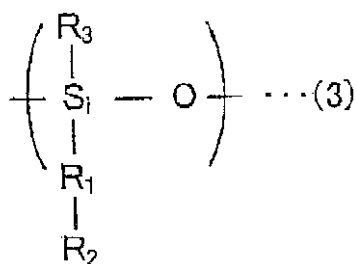
25 Como se muestra en la Tabla 1 y Tabla 2, se entendió que para los Ejemplos en los que se añadió el especificado compuesto de poliamina, el desprendimiento del revestimiento era notablemente menor que para los Ejemplos Comparativos en los que no se añadió compuesto de poliamina, y la cantidad de película de revestimiento es mayor. Por consiguiente, añadiendo un compuesto de poliamina con un contenido especificado de grupos amino primarios y/o secundarios, es posible obtener suficientes propiedades de recubrimiento del metal base y adhesividad de la película de revestimiento, y también es posible prevenir la corrosión.

Aplicabilidad industrial

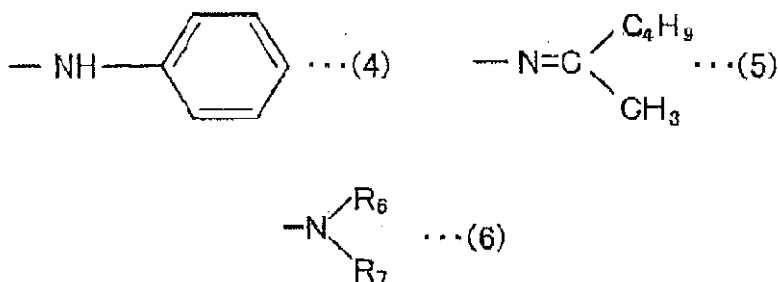
30 El material metálico tratado por el método de tratamiento de la superficie metálica de la invención tiene suficientes propiedades de recubrimiento del metal base, adhesividad de la película de revestimiento, y resistencia a la corrosión. Por lo tanto, se usa preferentemente para aplicaciones seguidas de tratamiento de revestimiento, tales como una carrocería de automóvil antes de revestir, carrocería de un vehículo de dos ruedas o similares, varias partes, la superficie externa de un recipiente, y el revestimiento de serpentines.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tratamiento de la superficie metálica usada para tratamiento de la superficie de un metal, que contiene
- 5 por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de circonio y compuesto de titanio, y un compuesto de poliamina que tiene un peso molecular promedio en número de 5.000 a 500.000, en la que dicho compuesto de poliamina contiene de 0,1 mmol a 17 mmol de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en grupo amino primario y secundario por 1 g de contenido sólido,
- 10 un contenido de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en dicho compuesto de circonio y compuesto de titanio en dicha composición de tratamiento de la superficie metálica es de 10 ppm a 10.000 ppm con respecto al elemento metálico, y una relación en masa de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y elemento titanio incluido en por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en dicho compuesto de circonio y compuesto de titanio es de 0,1 a 100, con respecto a dicho compuesto de poliamina,
- 15 en la que dicho compuesto de poliamina es un compuesto que tiene por lo menos una de las unidades constituyentes mostradas en la siguiente Fórmula (3)



- en la que en la Fórmula (3), R_1 es un grupo alquileo que tiene un número de carbonos de 1 a 6,
- en la que R_2 es un substituyente mostrado por las siguientes fórmulas (4) a (6),
- 20 en la que R_3 es -OH, -OR₄, o -R₅,
- en la que R_4 y R_5 son grupos alquilo que tienen un número de carbonos de 1 a 6,



- en la que en la Fórmula (6), R_6 es un átomo de hidrógeno, grupo aminoalquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 6, o un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 6 y
- 25 en la que R_7 es un átomo de hidrógeno, o un grupo aminoalquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 6.
2. La composición de tratamiento de la superficie metálica según la reivindicación 1, en la que dicho compuesto de poliamina es un producto producido por una reacción de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto que contiene grupos amino primarios y secundarios, y un compuesto A que reduce la actividad de la amina que tiene reactividad con por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en dicho grupo amino primario y secundario.
- 30

3. La composición de tratamiento de la superficie metálica según la reivindicación 2, en la que dicho producto se produce por una reacción de 1 mmol a 60 mmol de dicho grupo funcional A con respecto a 100 mmol de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en dicho grupo amino primario y secundario.
- 5 4. La composición de tratamiento de la superficie metálica según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en la que dicho grupo funcional A es por lo menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en grupo glicídilo, grupo isocianato, grupo aldehído, y grupo anhídrido de ácido.
5. La composición de tratamiento de la superficie metálica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición de tratamiento de la superficie metálica tiene un pH de 1,5 a 6,5.
- 10 6. La composición de tratamiento de la superficie metálica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene adicionalmente un compuesto de flúor, siendo el contenido del elemento flúor libre en la composición de tratamiento de la superficie metálica de 0,01 a 100 ppm.
- 15 7. La composición de tratamiento de la superficie metálica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene adicionalmente por lo 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 sus sales.
- 20 8. La composición de tratamiento de la superficie metálica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene adicionalmente por lo menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en magnesio, cinc, calcio, aluminio, galio, indio, cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, cerio, estroncio, elementos de tierras raras, y plata.
9. La composición de tratamiento de la superficie metálica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene adicionalmente por lo menos un tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, y tensioactivos anfólicos.
- 25 10. Un método de tratamiento de la superficie metálica para tratar la superficie de un material metálico, que comprende:
una etapa de contacto con disolución de tratamiento de poner en contacto una disolución de tratamiento de la superficie metálica que contiene la composición de tratamiento de la superficie metálica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 con dicho material metálico; y
una etapa de lavado con agua, de lavar con agua el material metálico después de dicha etapa de contacto con la disolución de tratamiento.
- 30 11. El método de tratamiento de la superficie metálica según la reivindicación 10, en el que el material metálico se somete simultáneamente a tratamiento de desengrasado en la etapa de contacto con la disolución de tratamiento.
12. El método de tratamiento de la superficie metálica según la reivindicación 10 u 11, en el que el material metálico se electroliza como cátodo en la etapa de contacto con la disolución de tratamiento.
- 35 13. El método de tratamiento de la superficie metálica según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que comprende una etapa de contacto con ácido de poner en contacto el material metálico después de la etapa de lavado con agua con una disolución acuosa ácida que contiene por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio, y circonio.
- 40 14. El método de tratamiento de la superficie metálica según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, que comprende una etapa de contacto con disolución que contiene polímero de poner en contacto el material metálico después de la etapa de lavado con agua con una disolución que contiene polímero que contiene por lo menos uno de un compuesto polimérico soluble en agua y un compuesto polimérico dispersable en agua.
15. Un material metálico tratado por un método de tratamiento de la superficie metálica según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14.
- 45 16. El material metálico según la reivindicación 15, que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de la superficie sobre una superficie de material metálico basado en hierro, en el que dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie contiene por lo menos 10 mg/m^2 de elemento circonio o elemento titanio, y una relación en masa de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno según el análisis de XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie es de 0,05 a 500.
- 50 17. El material metálico según la reivindicación 15 que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de la superficie sobre una superficie de material metálico basado en cinc, en el que

dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie contiene por lo menos 10 mg/m^2 de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y elemento titanio, y una relación en masa de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno según el análisis de XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie es de 0,05 a 500.

- 5 18. El material metálico según la reivindicación 15 que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de la superficie sobre una superficie de material metálico basado en aluminio, en el que

dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie contiene por lo menos 5 mg/m^2 de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y elemento titanio, y una relación en masa de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y elemento titanio con respecto al nitrógeno según el análisis de XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie es de 0,05 a 500.

- 10 19. El material metálico según la reivindicación 15 que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de la superficie sobre una superficie de material metálico de magnesio, en el que

dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie contiene por lo menos 5 mg/m^2 de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y elemento titanio,

- 15 y una relación en masa de por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y elemento titanio con respecto al nitrógeno según el análisis de XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de la superficie es de 0,05 a 500.