

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 318**

51 Int. Cl.:

**B32B 15/08** (2006.01)  
**C23C 22/50** (2006.01)  
**C23C 22/53** (2006.01)  
**C23C 22/83** (2006.01)  
**C25D 11/00** (2006.01)  
**C23C 22/34** (2006.01)  
**C25D 5/34** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2005 E 05811597 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2302097**

54 Título: **Método de tratamiento de una superficie**

30 Prioridad:

**08.12.2004 JP 2004356059**

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

**19.02.2015**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**YOSHIDA, MASAYUKI y**  
**KAWAKAMI, KATSUYUKI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 529 318 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Método de tratamiento de una superficie

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de tratamiento de la superficie, y a materiales metálicos tratados en su superficie obtenidos mediante dicho método de tratamiento. El método permitirá la deposición de una película de recubrimiento superficial con una excelente resistencia a la corrosión o resistencia a la corrosión al descubierto después del recubrimiento de la superficie del material metálico tal como materiales de construcción y materiales de aparatos electrodomésticos.

Antecedentes de la tecnología

15 El método de tratamiento de ácido fosfórico y cinc o el método de tratamiento de cromato se usan habitualmente para la deposición de una película de recubrimiento superficial con una resistencia a la corrosión excelente sobre la superficie de materiales metálicos después de su recubrimiento. Con el método de tratamiento de ácido fosfórico y cinc, se puede depositar una película con una resistencia a la corrosión excelente sobre una plancha de acero o sobre una plancha de acero chapada con cinc tal como una plancha de acero chapada en caliente o una plancha de acero chapada en frío.

No obstante, no se puede impedir la formación de lodos como subproducto durante el tratamiento con ácido fosfórico y cinc. Con el método de tratamiento de cromato, aunque después del recubrimiento se puede garantizar un comportamiento suficiente, existe la tendencia a evitar el uso de este método desde el punto de vista de las normativas medioambientales actuales debido a que el líquido de tratamiento contiene cromo hexavalente perjudicial.

Por tanto, en los últimos años se han desarrollado técnicas para proporcionar la resistencia a la corrosión necesaria usando un líquido de tratamiento que no contenga componentes perjudiciales y en la que no se formen lodos. Dichas técnicas suponen el recubrimiento de la superficie del material base con una película delgada de un metal tal como circonio. Se han propuesto métodos de tratamiento de la superficie del tipo descrito a continuación.

Por ejemplo, en el método descrito en la Referencia de patente 1, se usa un recubrimiento no crómico para el tratamiento de la superficie de un metal que contiene un compuesto que tiene un átomo de nitrógeno con un solo par de electrones o que contiene el compuesto anteriormente mencionado y un compuesto de circonio. El fin de este método es obtener una película de recubrimiento superficial con una resistencia a la corrosión y una adherencia excelentes con el uso de las composiciones anteriormente mencionadas que no contienen cromo hexavalente.

No obstante, el uso de este método está limitado a materiales base metálicos tales como aleaciones de aluminio. Además, este método es difícil de usar para el recubrimiento de un material con una estructura compleja debido a que es necesario un proceso de secado del recubrimiento para la formación de la película de recubrimiento superficial.

En el método descrito en la Referencia de patente 2, se usa un agente de tratamiento de la superficie y un baño de tratamiento que contiene compuestos de selenio, circonio, ácido fosfórico, y flúor para la deposición de la película de recubrimiento superficial con una fuerte unión y una resistencia a la corrosión excelentes después del recubrimiento por medio de una reacción de formación.

El uso de este método, como en el caso del método descrito en la Referencia de patente 1, está limitado a aluminio o aleaciones de aluminio, que son materiales base metálicos que ya tienen una resistencia a la corrosión excelente. Este método no se puede usar para la deposición de una película de recubrimiento superficial sobre la superficie de un material a base de hierro o un material a base de cinc.

En el método descrito en la Referencia de patente 3, se usa una composición metálica de tratamiento de la superficie constituida por un acetilacetato metálico y un compuesto de titanio inorgánico soluble en agua o un compuesto de circonio inorgánico soluble en agua para la deposición de una película de recubrimiento superficial con una resistencia a la corrosión y una adherencia excelentes después del recubrimiento. Este método se puede usar para tratar materiales metálicos distintos de las aleaciones de aluminio, tales como magnesio, aleaciones de magnesio, cinc, y aleaciones chapadas con cinc.

No obstante, este método no se puede usar para la deposición de una película de recubrimiento superficial sobre la superficie de materiales metálicos a base de hierro tales como planchas de acero chapadas en caliente o planchas de acero chapadas en frío.

Además, en la Referencia de patente 4 se ha descrito un tratamiento de la superficie de un metal usando una composición de recubrimiento de tipo ácida sin cromo. En este método de tratamiento de la superficie de un metal,

una solución acuosa de componentes capaces de formar una película con una resistencia a la corrosión excelente se recubre sobre la superficie metálica y a continuación se realiza un proceso de cocción/secado para fijar la película formada sin proceso de lavado con agua. Por tanto, en la formación de la película no hay involucrada ninguna reacción química y así es posible usar este método para la deposición de una película sobre la superficie de metales tales como planchas de acero chapadas en caliente, planchas de acero chapadas en frío, planchas de acero chapadas con cinc, y aleaciones de aluminio.

No obstante, con este método, la película se forma mediante recubrimiento y secado como en el caso del método descrito en la Referencia de patente 1 y por tanto es difícil conseguir un recubrimiento de película uniforme sobre un material con una estructura compleja.

En la Referencia de patente 5, se describe un método de conversión química de un metal usando un baño de tratamiento que contiene iones de circonio y/o iones de titanio e iones de flúor. Este método es aplicable a materiales metálicos a base de hierro así como al aluminio y al cinc.

No obstante, este método requiere el uso de un agente oxidante para controlar la concentración de iones de hierro en el agente de conversión química durante el proceso de conversión.

Por tanto, este método no se puede usar para realizar un tratamiento de la superficie muy funcional capaz de depositar una película con una resistencia a la corrosión y una adherencia excelentes sobre los materiales metálicos tales como materiales metálicos a base de hierro, materiales metálicos a base de cinc, etc., usando un líquido de tratamiento que no contiene ninguno de los componentes perjudiciales para el medio ambiente usados en la técnica convencional.

Las Referencias de patente 6 y 7 desvelan en tratamiento de pasivación para superficies de hierro y/o cinc empleando soluciones ácidas que contienen titanio o circonio así como itrio o un lantánido. Aunque la Referencia de patente 6 enseña una técnica para formar un recubrimiento primario brillante que previene la corrosión principalmente sobre un material metálico a base de cinc, la Referencia de patente 7 enseña una técnica para formar un recubrimiento cristalino sin formar precipitados de iones metálicos del Grupo IIa.

Referencia de patente 1: Solicitud de patente japonesa No. 2000-204.485  
Referencia de patente 2: Solicitud de patente japonesa No. 2[1990]-25.579  
Referencia de patente 3: Solicitud de patente japonesa No. 2000-199.077  
Referencia de patente 4: Solicitud de patente japonesa No. 5[1993]-195.244  
Referencia de patente 5: Solicitud de patente japonesa No. 2004-43913  
Referencia de patente 6: GB 2 059 445 A  
Referencia de patente 7: WO 03/093532 A2

Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

El fin de la presente invención es proporcionar una composición para el tratamiento de la superficie, un líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie, un método de tratamiento de la superficie, y materiales metálicos tratados en su superficie obtenidos mediante dicho método de tratamiento. Dicho método permitirá la deposición de una película de recubrimiento superficial que tiene una resistencia a la corrosión o una resistencia a la corrosión al descubierto excelentes después del recubrimiento de la superficie de materiales metálicos, por ejemplo, materiales metálicos a base de hierro tales como planchas de acero chapadas en caliente, planchas de acero chapadas en frío usadas en materiales de construcción y materiales de aparatos electrodomésticos, materiales metálicos a base de cinc tales como planchas de acero chapadas con cinc, etc. Además, dicho método de tratamiento de la superficie usa un líquido de tratamiento que no contiene ninguno de los componentes perjudiciales para el medio ambiente usados en la técnica convencional.

Aproximación para resolver los problemas

Hemos realizado estudios exhaustivos sobre los métodos para resolver los problemas descritos anteriormente y hemos sido capaces de desarrollar una composición para el tratamiento de la superficie, un líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie, un método de tratamiento de la superficie, y materiales metálicos tratados en su superficie obtenidos mediante dicho método de tratamiento, diferentes de los de la técnica convencional.

Los problemas anteriormente mencionados se pueden resolver mediante la presente invención como se describe en uno de los métodos de acuerdo con las reivindicaciones 1-10.

## Efectos de la invención

El método de tratamiento de la superficie de la presente invención es una técnica revolucionaria capaz de depositar una película de recubrimiento superficial con una resistencia a la corrosión excelente después del recubrimiento sobre la superficie del material metálico usando un baño de tratamiento que no contiene ninguno de los componentes perjudiciales para el medio ambiente usados en la técnica convencional.

Mejor forma de realización para llevar a cabo la invención

Ahora se describirá con mayor detalle una composición para el tratamiento de la superficie de un metal de acuerdo con un método de la presente invención (también denominada de aquí en adelante simplemente "la composición para su uso en un método de la presente invención"), un método de tratamiento para el tratamiento de la superficie de un metal de la presente invención (también denominado de aquí en adelante simplemente "el método de tratamiento de la presente invención").

La composición para su uso en un método de la presente invención se diluye con agua o se disuelve en agua en el momento de su uso para formar el líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención. Los materiales a tratar en su superficie con el líquido de tratamiento de acuerdo con un método de la presente invención son materiales metálicos a base de hierro o materiales metálicos a base de cinc. No hay limitaciones particulares con respecto al tipo de materiales metálicos a base de hierro que se pueden usar siempre que contengan hierro. Los materiales adecuados incluyen, por ejemplo, planchas de acero tales como planchas de acero chapadas en frío, planchas de acero chapadas en caliente, etc., hierro colado, y materiales sinterizados. No hay limitaciones particulares con respecto al tipo de materiales metálicos a base de cinc que se pueden usar siempre que contengan cinc. Los materiales adecuados incluyen, por ejemplo, materiales de cinc fundido a presión y chapados que contienen cinc. Los materiales chapados que contienen cinc están constituidos por cinc o aleaciones de cinc y al menos otro elemento seleccionado entre, por ejemplo, níquel, hierro, aluminio, manganeso, cromo, magnesio, cobalto, plomo, y antimonio, e impurezas inevitables. No hay limitaciones particulares con respecto a los métodos de chapado que se pueden usar. Los métodos adecuados incluyen, por ejemplo, métodos de galvanoplastia, métodos de chapado por fusión, métodos de chapado por deposición de vapor, etc.

La presente invención se refiere al tratamiento de la superficie de la superficie de materiales metálicos. Los materiales metálicos se pueden tratar en su superficie individualmente o se pueden tratar simultáneamente combinaciones de dos o más de ellos. Cuando se han de tratar simultáneamente dos o más materiales metálicos y cuando al menos uno de los materiales metálicos es un material metálico a base de hierro o a base de cinc, el otro material metálico puede ser aluminio, magnesio, níquel, o una de sus aleaciones. Además, los diferentes metales pueden no estar en contacto entre sí o pueden estar en contacto entre sí o pueden estar unidos mediante un método de soldadura, adhesión, o remachado. Ahora se describirán en detalle las funciones de la presente invención.

Una composición para su uso en un método de la presente invención contiene el componente (A), el componente (B), el componente (C), y el componente (D), como se describe a continuación.

El componente (A) es un compuesto que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por Ti, Zr, Hf, y Si. Los compuestos adecuados incluyen, por ejemplo,  $TiCl_4$ ,  $Ti(SO_4)_2$ ,  $TiOSO_4$ ,  $Ti(NO_3)_4$ ,  $TiO(NO_3)_2$ ,  $Ti(OH)_4$ ,  $TiO_2OC_2O_4$ ,  $H_2TiF_6$ , sales de  $H_2TiF_6$ ,  $TiO$ ,  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiF_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $ZrOCl_2$ ,  $Zr(OH)_2Cl_2$ ,  $Zr(OH)_3Cl$ ,  $Zr(SO_4)_2$ ,  $ZrOSO_4$ ,  $Zr(NO_3)_4$ ,  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $Zr(OH)_4$ ,  $H_2ZrF_6$ , sales de  $H_2ZrF_6$ ,  $H_2(Zr(CO_3)_2(OH)_2)$ , sales de  $H_2(Zr(CO_3)_2(OH)_2)$ ,  $H_2Zr(OH)_2(SO_4)_2$ , sales de  $H_2Zr(OH)_2(SO_4)_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrOBr_2$ ,  $ZrF_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $Hf(SO_4)_2$ ,  $H_2HfF_6$ , sales de  $H_2HfF_6$ ,  $HfO_2$ ,  $HfF_4$ ,  $H_2SiF_6$ , sales de  $H_2SiF_6$  y  $Al_2O_3(SiO_2)_3$ . También se pueden usar simultáneamente dos o más de estos compuestos.

El componente (B) es un compuesto que contiene Y y/o un elemento lantánido; es decir, un compuesto que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, y Lu. Los compuestos adecuados incluyen, por ejemplo, óxidos, sulfatos, nitratos, y cloruros de estos elementos. Más específicamente, por ejemplo, incluyen cloruro de itrio, cloruro de lantánido, cloruro de cerio, cloruro de praseodimio, cloruro de neodimio, cloruro de prometio, cloruro de samario, cloruro de europio, cloruro de gadolinio, cloruro de terbio, cloruro de disprosio, cloruro de holmio, cloruro de erbio, cloruro de tulio, cloruro de iterbio, cloruro de lutecio, sulfato de itrio, sulfato de lantánido, sulfato de cerio, sulfato de praseodimio, sulfato de neodimio, sulfato de prometio, sulfato de samario, sulfato de europio, sulfato de gadolinio, sulfato de terbio, sulfato de disprosio, sulfato de holmio, sulfato de erbio, sulfato de tulio, sulfato de iterbio, sulfato de lutecio, nitrato de itrio, nitrato de lantánido, nitrato de cerio, nitrato de praseodimio, nitrato de neodimio, nitrato de prometio, nitrato de samario, nitrato de europio, nitrato de gadolinio, nitrato de terbio, nitrato de disprosio, nitrato de holmio, nitrato de erbio, nitrato de tulio, nitrato de iterbio, nitrato de lutecio, óxido de itrio, óxido de lantánido, óxido de cerio, óxido de praseodimio, óxido de neodimio, óxido de prometio, óxido de samario, óxido de europio, óxido de gadolinio, óxido de terbio, óxido de disprosio, óxido de holmio, óxido de erbio, óxido de tulio, óxido de iterbio, y óxido de lutecio. También se pueden usar simultáneamente dos o más de estos compuestos.

El componente (C) es ácido nítrico y/o un compuesto de ácido nítrico. Los compuestos adecuados incluyen, por ejemplo, ácido nítrico, nitratos metálicos, etc. Los nitratos metálicos incluyen, por ejemplo, nitrato férrico, nitrato de

manganeso, nitrato de níquel, nitrato de cobalto, nitrato de plata, nitrato sódico, nitrato de potasio, nitrato de magnesio, y nitrato de calcio. También se pueden usar simultáneamente dos o más de estos compuestos.

Una composición para su uso en un método de la presente invención se diluye con agua o se disuelve en agua en el momento de su uso para el tratamiento de la superficie de un metal. En concreto, se prepara y se usa el líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie de un metal. En la preparación del líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie de un metal se añade agua a la composición para el tratamiento de la superficie del metal para llevar la concentración de masa total de los elementos anteriormente mencionados (Ti, Zr, Hf, y Si) del componente (A) anteriormente mencionado dentro del intervalo de 10 ppm a 10.000 ppm.

El término "concentración de masa total A de los elementos anteriormente mencionados contenidos en el componente (A) anteriormente mencionado" indica "la concentración de los elementos anteriormente mencionados contenidos en el componente (A) anteriormente mencionado contenido en la composición (en algunos casos, el líquido de tratamiento) de la presente invención". Esto mismo es cierto para los términos "la concentración de masa total B" y "la concentración de masa total C".

En la composición y el líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención, la relación de la concentración de masa total B de Y y/o del elemento lantánido anteriormente mencionados contenidos en el componente (A) anteriormente mencionado, es decir,  $K1 = B/A$ , está en el intervalo de  $0,05 \leq K1 \leq 50$  y la relación de la concentración de masa total C de los átomos de nitrógeno contenidos en el componente (C) anteriormente mencionado en términos de concentración de  $\text{NO}_3$  a la concentración de masa total A anteriormente mencionada, es decir,  $K2 = C/A$ , está en el intervalo de  $0,01 \leq K2 \leq 200$ .

Aquí, el componente (A) es una sustancia que tiene unas propiedades anti-ácidas y anti-alcalinas excelentes y es el componente principal de la película de recubrimiento superficial de la presente invención. El componente (B) puede promover la deposición de la película del componente (A). Además, el componente (B) puede estar contenido en la película de recubrimiento superficial de manera que se puede esperar que mejore adicionalmente la resistencia a la corrosión y la resistencia a la corrosión al descubierto de la película después del recubrimiento. El componente (C) en el líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie sirve para mantener la estabilidad del líquido de tratamiento incrementado la solubilidad del componente (A) y el componente (B). Además, el componente (C) también puede ayudar a la deposición de la película del componente (A), aunque no tan eficazmente como el componente (B).

Cuando la  $K1 = B/A$  anteriormente mencionada es demasiado baja, no se puede esperar que el componente (B) promueva la deposición de película del componente (A) debido a la proporción reducida de componente (B). En consecuencia, la cantidad de adhesión de película de componente (A) se reducirá en comparación con la obtenida cuando la relación de la concentración de masa total del componente (A) al componente (B) es decir,  $K1$ , esté dentro del intervalo de  $0,05 \leq K1 \leq 50$  y la resistencia a la corrosión del material metálico tratado se puede reducir. Cuando la  $K1$  anteriormente mencionada es demasiado grande, se puede reducir el propio punto de inicio de la reacción del componente (A) sobre la superficie del material metálico tratado y la cantidad de adhesión de película de componente (A), que es el componente principal de la película y el componente que proporciona la resistencia a la corrosión a la película se reducirá incluso aunque esté presente el efecto de promover la deposición de la película del componente (B). Por tanto, no se puede obtener una resistencia a la corrosión excelente y en algunos casos la adherencia también se puede ver afectada perjudicialmente.

Cuando la  $K2 = C/A$  anteriormente mencionada es demasiado baja, no se puede obtener una resistencia a la corrosión adecuada del material metálico tratado y la estabilidad del líquido de tratamiento del líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie se puede ver afectada de forma perjudicial. En consecuencia, la operación en continuo se puede ver limitada. Además, debido a la pequeña proporción de componente (C) en el líquido de tratamiento, no se puede esperar el efecto sinérgico del componente (C) sobre la deposición de la película del componente (A). Cuando  $K2 = C/A$  está en el intervalo de  $0,01 \leq K2 \leq 200$ , será suficiente para mantener la estabilidad del líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención. Valores de  $K2$  más grandes no mejorarán la resistencia a la corrosión y por tanto son menos rentables.

La concentración de masa total A anteriormente mencionada del componente (A) anteriormente mencionado usado en el líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención preferentemente se ajusta para que esté en el intervalo de 10 ppm a 10.000 ppm, y más preferentemente en el intervalo de 50 ppm a 5000 ppm. Cuando la concentración de masa total A anteriormente mencionada es demasiado baja, será difícil obtener una cantidad de adhesión suficiente para lograr la resistencia a la corrosión deseada en un tiempo de tratamiento práctico debido a la baja concentración del componente principal de la película, incluso a pesar de que la  $K1$  anteriormente mencionada y la  $K2$  anteriormente mencionada estén dentro de los intervalos especificados. Cuando la concentración de masa total A anteriormente mencionada es demasiado grande, aunque se puede obtener una cantidad de adhesión suficiente, la resistencia a la corrosión no se puede mejorar adicionalmente y así económicamente no es deseable una concentración de masa total A excesivamente alta.

La composición y el líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención además contienen como componente (D) al menos un compuesto que contiene flúor. Los compuestos adecuados incluyen, por ejemplo, ácido fluorhídrico,  $H_2TiF_6$ , sales de  $H_2TiF_6$ ,  $TiF_4$ ,  $H_2ZrF_6$ , sales de  $H_2ZrF_6$ ,  $ZrF_4$ ,  $H_2HfF_6$ , sales de  $H_2HfF_6$ ,  $HfF_4$ ,  $H_2SiF_6$ ,  $HF_4$ , sales de  $HF_4$ ,  $NaHF_2$ ,  $KHF_2$ ,  $NH_4HF_2$ ,  $NaF$ ,  $KF$ , y  $NH_4H$ . También se pueden usar simultáneamente dos o más de estos compuestos que contienen flúor.

El componente (D) se ha de añadir al líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención, la concentración de al menos uno de los compuestos que contienen flúor del componente (D) se ajusta de manera que la concentración de iones libres de flúor D esté en el intervalo de 0,001 ppm a 300 ppm, y más preferentemente en el intervalo de 0,1 ppm a 100 ppm. Aquí, el término "concentración de iones libres de flúor D" significa la concentración de iones de flúor determinada con el uso de un electrodo de iones disponible en el mercado. Cuando la concentración de iones libres de flúor D es demasiado elevada, la reacción de ataque químico sobre la superficie del material en bruto por el HF será excesiva y se hará más difícil de obtener la cantidad de deposición suficiente de película para conseguir una resistencia a la corrosión de la superficie del material metálico tratado. La resistencia a la corrosión de la superficie del material metálico tratado se puede conseguir incluso cuando la concentración de iones libres de flúor D producidos por el compuesto que contiene flúor del componente (D) sea demasiado baja, pero la estabilidad del líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie se puede ver afectada perjudicialmente y la operación en continuo se puede ver limitada.

La deposición de la película mediante el líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención preferentemente se induce mediante la reacción de formación que acompaña al ataque químico del material base metálico. Por tanto, el tratamiento se realiza preferentemente en un intervalo de pH en el que normalmente se producirá una reacción de ataque químico, es decir, un valor de pH por debajo de 6,0, preferentemente por debajo de 5,0, y más preferentemente por debajo de 4,0.

No hay limitaciones particulares con respecto al tipo de reactivo usado para ajustar el pH del líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención cuando sea necesario. Por ejemplo, se pueden usar ácidos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido bórico, y ácidos orgánicos, álcalis tales como hidróxido de litio, hidróxido de potasio, hidróxido sódico, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de bario, sales de metales alcalinos, amoníaco, sales de amonio, y aminas.

Un líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención puede estar contaminado por los metales contenidos en el material base que eluyen por la reacción de ataque químico del material base, o por los metales o compuestos contenidos en el agua del grifo y el agua industrial debido a que el componente (B) puede promover la deposición de la película del componente (A) y la deposición de la película del componente (A) no se verá afectada por otros elementos metálicos.

Preferentemente se añade un componente aniónico al líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención para promover adicionalmente la reacción de formación de la película. Los componentes aniónicos adecuados que se pueden añadir al líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención incluyen, por ejemplo,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_3$ ,  $HBrO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $HMnO_4$ ,  $HVO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2WO_4$ ,  $H_2MoO_4$ , etc. No hay limitaciones particulares con respecto a la concentración del componente aniónico añadido; una concentración en el intervalo de 10 ppm a 20.000 ppm aproximadamente es suficiente para proporcionar el efecto deseado.

Cuando la carga de tratamiento del material metálico a tratar es alta para el líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención, preferentemente se añade un agente quelante capaz de quelar iones metálicos disueltos por la reacción de ataque químico. Los agentes quelantes adecuados que se pueden usar en el líquido de tratamiento de la presente invención incluyen, por ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido glucónico, ácido heptoglucónico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido aspártico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido málico, ácido salicílico, y sus sales. No hay limitaciones particulares con respecto al contenido de estos agentes quelantes. Por ejemplo, para proporcionar el efecto deseado es suficiente una concentración en el intervalo de 1 ppm a 10.000 ppm aproximadamente.

Preferentemente al líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención se le añade un compuesto polimérico soluble en agua y/o un compuesto polimérico dispersable en agua que tienen un grupo iónico reactivo en su molécula. Los compuestos adecuados incluyen, por ejemplo, copolímeros de alcohol polivinílico, ácido acrílico o ácido poli(met)acrílico, y ácido metacrílico, copolímeros de etileno y monómeros de tipo acrílico tales como ácido (met)acrílico, (met)acrilato, etc., copolímeros de etileno y acetato de vinilo, poliuretano, resinas fenólicas modificadas con amino, resinas de poliéster, resinas epoxi, poliamida aminas, poliaminas, derivados de poliamina, polialil aminas, derivados de polialil amina, derivados de poliamida amina, polivinil amina, derivados de polivinil amina, tanina, ácido tánico y sus sales, y ácido fítico. No hay limitaciones particulares con respecto a la concentración de los compuestos añadidos anteriormente mencionados, pero es preferible una concentración en el intervalo de 1 ppm a 10.000 ppm. Esta cantidad añadida debe proporcionar un efecto suficiente.

Preferentemente al líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención se le añade al menos un tensioactivo seleccionado del grupo constituido por tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, y

5 tensioactivos catiónicos. Cuando un líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie de este tipo se usa para el tratamiento de la superficie de un material base metálico, como se mencionará a continuación, se puede formar una buena película sin un tratamiento desengrasante o tratamiento de limpieza preliminar del material metálico a tratar. En concreto, el líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención se puede usar como agente de tratamiento desengrasante superficial así como agente de tratamiento de formación superficial.

10 El método de tratamiento de la presente invención es un método de tratamiento de la superficie para metales que contienen hierro y/o cinc que incluye un proceso de puesta en contacto con el líquido de tratamiento en el que el material metálico que contiene hierro y/o cinc se pone en contacto con el líquido de tratamiento de la presente invención.

15 El único requisito del método de tratamiento de la superficie de la presente invención es poner en contacto el material metálico anteriormente mencionado que contiene hierro y/o cinc con el líquido de tratamiento anteriormente mencionado para su uso en un método de la presente invención. De esta forma se depositará una película compuesta de óxidos y/o hidróxidos de los elementos anteriormente mencionados del componente (A) anteriormente mencionado sobre la superficie del material base metálico y así se puede formar una capa de película de recubrimiento superficial con una adherencia y una resistencia a la corrosión excelentes. Para el tratamiento de contacto mencionado anteriormente se puede usar cualquier método tal como un tratamiento de pulverización, tratamiento de inmersión, o tratamiento con líquido de moldeo; el método de contacto usado no afectará al comportamiento de la película formada. El hidróxido de metales contenido en la película del componente (A) anteriormente mencionado es difícil de obtener químicamente en forma de hidróxido puro. En general, por tanto, en este grupo de óxidos también están incluidos los óxidos de los metales anteriormente mencionados con agua de hidratación unida. Por tanto, los hidróxidos de metales anteriormente mencionados eventualmente se convertirán en óxidos por calentamiento. En cuanto a la estructura de la película de recubrimiento superficial de la presente invención, se cree que la película está presente en estado de mezcla de óxidos e hidróxidos cuando la película se seca a temperatura normal o a baja temperatura después del tratamiento de la superficie, mientras que la película está presente en un estado en el que sólo están presentes óxidos u óxidos como componente mayoritario cuando la película se seca a alta temperatura después del tratamiento de la superficie.

20 El material metálico anteriormente mencionado que contiene hierro y/o cinc preferentemente se somete a un proceso de limpieza, tal como un tratamiento desengrasante. No hay limitaciones particulares con respecto al método usado para desengrasar, es decir, se puede usar cualquier método convencional. Como se ha mencionado anteriormente, cuando el líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención contiene el tensioactivo anteriormente mencionado, mediante un tratamiento desengrasante se puede formar una buena película incluso sin la limpieza previa del material metálico anteriormente mencionado que contiene hierro y/o cinc. En concreto, en este caso, el tratamiento desengrasante y el tratamiento de formación de película del material metálico anteriormente mencionado que contiene hierro y/o cinc se realizan al mismo tiempo.

30 No hay limitaciones particulares con respecto a las condiciones de uso del líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención.

35 La reactividad de líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención se puede controlar con libertad modificando la relación de la concentración de masa total B anteriormente mencionada a la concentración de masa total A anteriormente mencionada, es decir,  $K1 = B/A$ , y la relación de la concentración de masa total C anteriormente mencionada a la concentración de masa total A anteriormente mencionada, es decir,  $K2 = C/A$ . Además, la reactividad aún se puede controlar modificando la concentración de iones libres de flúor D. La temperatura de tratamiento y el tiempo de tratamiento se pueden alterar con libertad según la reactividad del baño de tratamiento.

40 En el método de tratamiento de la presente invención, se puede realizar un tratamiento electrolítico con el material metálico anteriormente mencionado que contiene hierro y/o cinc como cátodo mientras el material metálico está en estado de contacto con el líquido de tratamiento de la presente invención.

45 En este caso, se producirá una reacción de reducción de hidrógeno en la interfase del material metálico anteriormente mencionado que contiene hierro y/o cinc que sirve como cátodo y se incrementará el pH. Con un incremento del pH, se reducirá la estabilidad del compuesto que contiene los elementos del componente (A) en la interfase del cátodo y la película de tratamiento de la superficie se depositará en forma de óxido o en forma de hidróxido que contiene agua.

50 Después de que el material metálico anteriormente mencionado que contiene hierro y/o cinc haya entrado en contacto con el líquido de tratamiento para su uso en un método de la presente invención o se haya sometido a un tratamiento electrolítico después de dicho contacto, a continuación se puede poner en contacto con una solución ácida acuosa que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio, y circonio o con una solución de tratamiento que contiene al menos un compuesto polimérico soluble en agua y/o un compuesto polimérico dispersable en agua. De esta forma, se puede mejorar adicionalmente el efecto de la presente invención.

Una película de recubrimiento superficial obtenida mediante la presente invención es una película delgada con un comportamiento de recubrimiento excelente. Cuando las condiciones superficiales del material metálico a tratar muestran la presencia de una anomalía, la capa de la película de tratamiento de la superficie puede acabar con una parte defectuosa muy pequeña. Por tanto, el material metálico se pone en contacto con la solución acuosa ácida que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio, y circonio o con una solución de tratamiento que contiene al menos un compuesto polimérico soluble en agua y/o un compuesto polimérico dispersable en agua. De esta forma, se puede cubrir cualquier parte defectuosa y se puede mejorar adicionalmente la resistencia a la corrosión.

No hay limitaciones particulares con respecto a la fuente de suministro del al menos un elemento anteriormente mencionado seleccionado del grupo constituido por cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio, y circonio. Se pueden usar óxidos, hidróxidos, fluoruros, fluoruros complejos, cloruros, nitratos, oxinitratos, sulfatos, oxisulfatos, carbonatos, oxicarbonatos, fosfatos, oxifosfatos, oxalatos, oxioxalatos, y compuestos organometálicos de los elementos metálicos anteriormente mencionados disponibles fácilmente. La solución acuosa ácida que contiene los elementos metálicos anteriormente mencionados preferentemente tiene un valor de pH en el intervalo de 2-6. Para el ajuste del pH se pueden usar ácidos tales como ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, y ácidos orgánicos, y álcalis tales como hidróxido sódico, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, sales de metales alcalinos, amoníaco, sales de amonio, y aminas.

El al menos un compuesto polimérico anteriormente mencionado seleccionado entre compuestos poliméricos solubles en agua y compuestos poliméricos dispersables en agua puede ser, por ejemplo, un copolímero de alcohol polivinílico, ácido acrílico o ácido poli(met)acrílico, y ácido metacrílico, copolímeros de etileno y monómeros de tipo acrílico tales como ácido (met)acrílico, (met)acrilato, etc., copolímeros de etileno y acetato de vinilo, poliuretano, resinas fenólicas modificadas con amino, resinas de poliéster, resinas epoxi, resinas de poliamida, poliaminas, derivados de poliamina, polialil aminas, derivados de polialil amina, derivados de poliamida amina, polivinil amina, derivados de polivinil amina, tanina, ácido tánico y sus sales, y ácido fítico.

Como se ha descrito con detalle anteriormente, con la presente invención se puede mejorar notablemente la resistencia a la corrosión de un material metálico al formar una capa de película compuesta de los óxidos y/o hidróxidos del componente (A) anteriormente mencionado o una capa de película compuesta de una mezcla de capas de película constituidas por la capa de película del componente (A) anteriormente mencionado y la capa de película compuesta de los óxidos y/o hidróxidos de los elementos metálicos del componente (B) anteriormente mencionado. Aquí, cualquier película compuesta de los óxidos y/o hidróxidos del componente (A) anteriormente mencionado es resistente a ácidos y álcalis y es químicamente estable.

Aquí, en el ambiente corrosivo real de la película recubierta de un metal, el pH se reducirá en la parte del ánodo en la que tiene lugar la elución de metales y el pH se incrementará en la parte del cátodo en la que se produce la reacción de reducción. Por tanto, una película de recubrimiento superficial con una mala resistencia a ácidos y álcalis se disolverá en un entorno corrosivo y perderá su eficacia. Una película compuesta de los óxidos y/o hidróxidos del componente (A) anteriormente mencionado usada en la presente invención es resistente tanto a ácidos como a álcalis. Además, con la presente invención, sobre la superficie del metal a tratar se puede formar una película de recubrimiento superficial delgada y uniforme y así se puede mantener el efecto superior de la presente invención incluso en un entorno corrosivo.

Puesto que los óxidos e hidróxidos de los elementos metálicos contenidos en la película pueden formar una estructura reticular a través de los metales y el oxígeno, la película formada es una película de barrera excelente. La corrosión de un material metálico variará dependiendo del entorno en que se use el material metálico. En general, no obstante, la corrosión se producirá en condiciones en las que hay presentes agua y oxígeno y así normalmente es del tipo que requiere oxígeno. Por tanto, la velocidad de corrosión se incrementará en presencia de componentes tales como cloruros, etc. Puesto que la capa de película de la presente invención tiene un efecto de barrera sobre el agua, el oxígeno, y componentes que promueven la corrosión, ofrece unas propiedades anticorrosivas excelentes.

Aquí, para utilizar el efecto de barrera anteriormente mencionado e incrementar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos a base de hierro tales como planchas de acero chapadas en frío, planchas de acero chapadas en caliente, hierro colado, materiales sinterizados, etc., la cantidad adherida de la película de recubrimiento superficial en términos de componente (A) preferentemente es superior a 20 mg/m<sup>2</sup>, más preferentemente superior a 30 mg/m<sup>2</sup>, y en particular superior a 40 mg/m<sup>2</sup>.

Además, para incrementar la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos a base de cinc tales como cinc o planchas de acero chapadas con cinc, planchas de acero galvanizadas con cinc, etc., la cantidad adherida de la película de recubrimiento superficial en términos de componente (A) preferentemente es superior a 15 mg/m<sup>2</sup>, y más preferentemente superior a 20 mg/m<sup>2</sup>. Cuando la cantidad adherida es demasiado baja, el efecto de barrera anteriormente mencionado no será suficiente y será difícil obtener una resistencia a la corrosión excelente.

No hay limitaciones particulares con respecto al límite superior de la cantidad adherida sobre el material metálico a base de hierro o el material metálico a base de cinc. No obstante, cuando la cantidad adherida es demasiado

grande, se formarán fácilmente grietas en la película de recubrimiento superficial y el proceso para intentar formar una película uniforme se hará más difícil. Por tanto, la cantidad adherida en términos de componente (A) tanto de materiales a base de hierro como de materiales a base de cinc preferentemente es no superior a 1 g/m<sup>2</sup>, y en particular no superior a 800 mg/m<sup>2</sup>.

5

### Ejemplos reales

Ahora se describirá con detalle el efecto del líquido de tratamiento de la superficie y el método de tratamiento de la superficie de la presente invención con el uso de ejemplos reales y ejemplos comparativos. El material a tratar, el agente desengrasante, y el material de recubrimiento usado se seleccionaron de forma arbitraria entre productos disponibles en el mercado y no deben restringir en ningún modo el método de tratamiento de la superficie.

10

#### Planchas usadas para el estudio

A continuación se proporcionan los códigos y la descripción de las planchas usadas en los ejemplos reales y ejemplos comparativos.

15

- SPC (plancha de acero chapada en frío; JIS-G-3141)
- EG (plancha de acero galvanizada con cinc; cantidad de galvanizado 20 g/m<sup>2</sup>)

20

#### Proceso de tratamiento

Se realizó el tratamiento de la superficie de los Ejemplos reales 1-4 y Ejemplos comparativos 1-3 de acuerdo con el siguiente proceso de tratamiento:

25

Desengrasado alcalino → lavado con agua → tratamiento de formación de la película → lavado con agua → 7 lavados con agua desionizada → secado.

En el Ejemplo real 5, el tratamiento de la superficie se realizó de acuerdo con el siguiente proceso de tratamiento: Desengrasado alcalino → lavado con agua → tratamiento de formación de la película → lavado con agua → postratamiento → lavado con agua desionizada → secado.

30

En el Ejemplo real 6, el tratamiento de la superficie se realizó de acuerdo con el siguiente proceso de tratamiento: Desengrasado alcalino → lavado con agua → tratamiento de electroformación → lavado con agua → lavado con agua desionizada → secado.

35

En el Ejemplo comparativo 4, el tratamiento de la superficie se realizó de acuerdo con el siguiente proceso de tratamiento:

Desengrasado alcalino → lavado con agua → preparación de la superficie → lavado con agua → lavado con agua desionizada → secado.

40

Para el tratamiento de desengrasado alcalino empleado tanto en los ejemplos reales como en los ejemplos comparativos, se diluyó Fine Cleaner L4460A (marca comercial registrada, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) y Fine Cleaner L4460B (marca comercial registrada, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) con agua del grifo hasta el 2 % y el 1,4 %, respectivamente, y se pulverizó sobre la plancha a tratar a 40 °C durante 120 segundos.

45

Para los tratamientos de lavado con agua y lavado con agua desionizada tanto en los ejemplos reales como los ejemplos comparativos, el agua y el agua desionizada, respectivamente, se pulverizaron sobre la plancha a tratar a temperatura ambiente durante 30 segundos.

50

A continuación la plancha se secó dejándola en reposo en una sala a temperatura ambiente

#### Ejemplo real 1

Se usó una solución acuosa de hexafluorocirconio, nitrato de samario y ácido nítrico para preparar una composición para el tratamiento de la superficie con una relación de concentración de masa total K1 = B/A = 2,0 y una relación de concentración de masa total K2 = C/A = 50. La composición anteriormente mencionada para el tratamiento de la superficie se diluyó con agua desionizada para ajustar la concentración de masa del elemento de circonio hasta 100 ppm. A continuación se usó ácido fluorhídrico y amoníaco para obtener un líquido de tratamiento de la superficie con una concentración de flúor libre de 25 ppm (ionómetro de flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) y un valor de pH de 3,6. Una plancha de ensayo que se había desengrasado y lavado con agua se sumergió en el líquido de tratamiento de la superficie anteriormente mencionado a 45 °C durante 150 segundos para el tratamiento de su superficie.

60

65

Ejemplo real 2

Se usó una solución acuosa de nitrato de circonio, óxido de hafnio, óxido de gadolinio, y nitrato de potasio para preparar una composición para el tratamiento de la superficie con una relación de concentración de masa total  $K1 = B/A = 5,0$  y una relación de concentración de masa total  $K2 = C/A = 20$ . La composición anteriormente mencionada para el tratamiento de la superficie se diluyó con agua desionizada para ajustar la concentración de masa del elemento de circonio y la concentración de masa del elemento de hafnio hasta una concentración combinada de masas de 50 ppm. Se añadieron 100 ppm de ácido succínico al líquido obtenido de esta manera y a continuación se añadieron cloruro de potasio e hidróxido de litio para obtener un líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie con una concentración de flúor libre de 20 ppm (ionómetro de flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) y un valor de pH de 4,0. Una plancha de ensayo que se había desengrasado y lavado con agua se sumergió en el líquido de tratamiento de la superficie anteriormente mencionado a 60 °C durante 120 segundos para el tratamiento de su superficie.

15 Ejemplo real 3

Se usó una solución acuosa de nitrato de circonio, una solución acuosa de cloruro de lantano, óxido de erbio, nitrato sódico y ácido nítrico/sosa para preparar una composición para el tratamiento de la superficie con una relación de concentración de masa total  $K1 = B/A = 35$  y una relación de concentración de masa total  $K2 = C/A = 100$ . La composición anteriormente mencionada para el tratamiento de la superficie se diluyó con agua desionizada para ajustar la concentración de masa del elemento de circonio hasta 20 ppm. A continuación se usó ácido fluorhídrico e hidróxido de calcio para obtener un líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie con una concentración de flúor libre de 15 ppm (ionómetro de flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) y un valor de pH de 3,0. Una plancha de ensayo que se había desengrasado y lavado con agua se pulverizó en el líquido de tratamiento de la superficie anteriormente mencionado a 55 °C durante 120 segundos para el tratamiento de su superficie.

Ejemplo real 4

Se usó una solución acuosa de nitrato de titanio, una solución acuosa de hexafluorosilicato, óxido de praseodimio, y nitrato de potasio para preparar una composición para el tratamiento de la superficie con una relación de concentración de masa total  $K1 = B/A = 0,4$  y una relación de concentración de masa total  $K2 = C/A = 8,0$ . La composición anteriormente mencionada para el tratamiento de la superficie se diluyó con agua desionizada para ajustar la concentración de masa del elemento de circonio y la concentración de masa del elemento de silicio hasta una concentración combinada de masas de 2500 ppm. A continuación se usó fluoruro de amonio y amoniaco para obtener un líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie con una concentración de flúor libre de 100 ppm (ionómetro de flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) y un valor de pH de 2,9. Una plancha de ensayo que se había desengrasado y lavado con agua se pulverizó en el líquido de tratamiento de la superficie anteriormente mencionado a 65 °C durante 300 segundos para el tratamiento de su superficie.

40 Ejemplo real 5

Se usó una solución acuosa de nitrato de circonio, una solución acuosa de hexafluorotitanio, cloruro de lantano, y nitrato de hierro para preparar una composición para el tratamiento de la superficie con una relación de concentración de masa total  $K1 = B/A = 1,0$  y una relación de concentración de masa total  $K2 = C/A = 0,5$ . La composición anteriormente mencionada para el tratamiento de la superficie se diluyó con agua desionizada para ajustar la concentración de masa del elemento de circonio y la concentración de masa del elemento de titanio hasta una concentración combinada de masas de 200 ppm. A continuación se usó fluoruro de amonio e hidróxido de potasio para obtener un líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie con una concentración de flúor libre de 50 ppm (ionómetro de flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) y un valor de pH de 4,2. Una plancha de ensayo que se había desengrasado y lavado con agua se sumergió en el líquido de tratamiento de la superficie anteriormente mencionado a 60 °C durante 200 segundos para el tratamiento de su superficie. Después del lavado con agua, la plancha se sometió a un postratamiento. En cuanto al líquido de postratamiento usado, se usó una solución acuosa de hexafluorotitanio y nitrato de níquel para preparar una solución acuosa con una concentración de masa de titanio de 200 ppm y una concentración de masa de níquel en términos de elemento metálico de 50 ppm. Esta solución acuosa se calentó a 45 °C y a continuación se usó hidróxido sódico para ajustar su pH a 4,5. La solución obtenida de esta manera se usó en el postratamiento.

Ejemplo real 6

Se usó una solución acuosa de hexafluorocirconio, sulfato de itrio, y ácido nítrico para preparar una composición para el tratamiento de la superficie con una relación de concentración de masa total  $K1 = B/A = 3,0$  y una relación de concentración de masa total  $K2 = C/A = 3,0$ . La composición anteriormente mencionada para el tratamiento de la superficie se diluyó con agua desionizada para ajustar la concentración de masa del elemento de circonio hasta 200 ppm. Se añadieron 50 ppm de EDTA al líquido, y a continuación se usó ácido fluorhídrico e hidróxido sódico para obtener un líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie con una concentración de flúor libre de 80 ppm (ionómetro de flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) y un valor de pH de 2,8. Como cátodo se usó

una plancha de ensayo que se había desengrasado y lavado con agua y como ánodo se usó un electrodo de carbono para realizar la electrólisis en unas condiciones de electrólisis [= densidad de corriente - Tr. Ed.] de 5 A/dm<sup>2</sup> en el líquido de tratamiento de la superficie anteriormente mencionado a temperatura ambiente durante 10 segundos para el tratamiento de su superficie.

5

#### Ejemplo comparativo 1

Se usó una solución acuosa de nitrato de circonio y ácido nítrico para preparar una composición para el tratamiento de la superficie con una relación de concentración de masa total  $K1 = B/A = 0,01$  y una relación de concentración de masa total  $K2 = C/A = 10$ . La composición anteriormente mencionada para el tratamiento de la superficie se diluyó con agua desionizada para ajustar la concentración de masa del elemento de circonio hasta 100 ppm. A continuación se usó hidróxido sódico para obtener un líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie con un valor de pH de 3,0. Una plancha de ensayo que se había desengrasado y lavado con agua se sumergió en el líquido de tratamiento de la superficie anteriormente mencionado a 55 °C durante 180 segundos para el tratamiento de su superficie.

10

15

#### Ejemplo comparativo 2

Se usó una solución acuosa de hexafluorocirconio, óxido de europio y nitrato sódico para preparar una composición para el tratamiento de la superficie con una relación de concentración de masa total  $K1 = B/A = 5,0$  y una relación de concentración de masa total  $K2 = C/A = 200$ . La composición anteriormente mencionada para el tratamiento de la superficie se diluyó con agua desionizada para ajustar la concentración de masa del elemento de circonio hasta 4 ppm. A continuación se usó fluoruro de potasio e hidróxido de potasio para obtener un líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie con una concentración de flúor libre de 20 ppm (ionómetro de flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) y un valor de pH de 3,8. Una plancha de ensayo que se había desengrasado y lavado con agua se sumergió en el líquido de tratamiento de la superficie anteriormente mencionado a 60 °C durante 120 segundos para el tratamiento de su superficie.

20

25

#### Ejemplo comparativo 3

Se usó una solución acuosa de hexafluorotitanio, sulfato de galio, nitrato de potasio, y nitrato de amonio para preparar una composición para el tratamiento de la superficie con una relación de concentración de masa total  $K1 = B/A = 70$  y una relación de concentración de masa total  $K2 = C/A = 50$ . La composición anteriormente mencionada para el tratamiento de la superficie se diluyó con agua desionizada para ajustar la concentración de masa del elemento de titanio hasta 50 ppm. A continuación se usó fluoruro de amonio y amoniaco para obtener un líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie con una concentración de flúor libre de 400 ppm (ionómetro de flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) y un valor de pH de 2,8. Una plancha de ensayo que se había desengrasado y lavado con agua se pulverizó con el líquido de tratamiento de la superficie anteriormente mencionado a 50 °C durante 150 segundos para el tratamiento de su superficie.

30

35

40

#### Ejemplo comparativo 4

Una plancha de ensayo que se había desengrasado y lavado con agua se pulverizó a temperatura ambiente durante 30 segundos con un líquido obtenido diluyendo Preparen ZN (marca comercial registrada, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) (un agente de preparación superficial) hasta el 0,1 % con agua del grifo. A continuación la plancha de ensayo se sumergió en un líquido de tratamiento de formación de fosfato de cinc a 43 °C para la deposición de una película de fosfato de cinc. El líquido de formación de fosfato de cinc anteriormente mencionado se preparó de la manera siguiente: se diluyó Parbond L3020 (marca comercial registrada, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) con agua del grifo hasta el 4,8 %. A continuación se añadió un reactivo de fluorhidrato sódico en una cantidad equivalente a 200 ppm de flúor a 43 °C y la acidez total y la acidez libre se ajustaron para que fuesen los valores centrales del rango de valores proporcionados.

45

50

#### Evaluación de la película de recubrimiento superficial y medición de la cantidad adherida

Los aspectos externos de las planchas de ensayo obtenidas de acuerdo con los Ejemplos reales y Ejemplos comparativos después del tratamiento de la superficie se evaluaron visualmente a simple vista y la cantidad adherida de la capa de película de recubrimiento superficial se determinó con el uso de un analizador de rayos X por fluorescencia (System 3270, fabricado por Rigaku Denki Kogyo Co., Ltd.).

55

#### Preparación de la plancha para la evaluación del comportamiento de recubrimiento

Para evaluar el comportamiento de recubrimiento de las planchas de tratamiento de la superficie obtenidas en los ejemplos reales y ejemplos comparativos, el recubrimiento se realizó de acuerdo con el siguiente proceso: Electrodeposición catiónica → lavado con agua desionizada → recocado → aplicación de la cubierta intermedia → recocado → aplicación de la cubierta superior → recocado.

65

Electrodeposición catiónica: material de recubrimiento para electrodeposición catiónica a base de epoxi (Elecron 9400, fabricado por Kansai Paint Co., Ltd.), tensión 200 V, espesor de la película 20 µm, recocido a 175 °C durante 20 minutos.

5 Aplicación de la cubierta intermedia: material de recubrimiento a base de aminoalquido (Amilac TP-37 White, fabricado por Kansai Paint Co., Ltd.), recubrimiento por pulverización, espesor de la película 35 µm, recocido a 140 °C durante 20 minutos.

10 Aplicación de la cubierta superior: material de recubrimiento a base de aminoalquido (Amilac TM-13 Gray, fabricado por Kansai Paint Co., Ltd.), recubrimiento por pulverización, espesor de la película 35 µm, recocido a 140 °C durante 20 minutos.

Evaluación del comportamiento de recubrimiento

15 El comportamiento de recubrimiento de los ejemplos reales y ejemplos comparativos se evaluó de acuerdo con la especificación JIS. A continuación se describen los artículos de evaluación. La película recubierta obtenida en el momento de completar el recubrimiento por electrodeposición se denomina película recubierta por electrodeposición y la película recubierta obtenida en el momento de completar la aplicación de la cubierta superior se denomina película recubierta con 3 capas.

- 20 (i) Ensayo de pulverización salina: película recubierta por electrodeposición  
 (ii) Ensayo de adherencia: película recubierta con 3 capas

Ensayo de pulverización salina (EPS)

25 Con el uso de una hojilla afilada se realizó un corte transversal sobre la plancha de recubrimiento por electrodeposición. Esta plancha se pulverizó con agua salina al 5 % durante 720 horas (de acuerdo con la norma JIS-Z-2371). Después de la pulverización, se midieron los anchos de las dilataciones máximas en ambos extremos del área del corte transversal y evaluaron de acuerdo con los siguientes patrones de evaluación:

30 Anchura de dilatación máxima

- 35 No superior a 5 mm: ⊙  
 Superior a 5 mm pero no superior a 7 mm: ○  
 Superior a 7 mm pero no superior a 9 mm: △  
 Superior a 9 mm: ×

Ensayo de adherencia (método de corte transversal)

40 Se usó una cuchilla afilada para realizar 6 cortes tanto en las direcciones verticales como horizontales a intervalos de 2 mm sobre la película recubierta de 3 capas para obtener 25 cuadrados (de acuerdo con la norma JIS-K-5600-5-6). Los cuadrados se desprendieron mediante una cinta y se evaluaron mediante el método de evaluación de acuerdo con la especificación JIS anteriormente mencionada.

45 Los resultados de la evaluación de los aspectos externos de las planchas de ensayo obtenidas de los Ejemplos reales y Ejemplos comparativos y cantidad de película de recubrimiento superficial adherida se resumen en la Tabla 1 y la Tabla 2. Los materiales SPC y materiales EG obtenidos de los ejemplos reales dan todos una película uniforme y se pudo obtener la cantidad adherida de película objetivo. En contraste, no se pudo conseguir la deposición de una película de recubrimiento superficial ni sobre los materiales SPC ni los materiales EG obtenidos en el Ejemplo comparativo 1 debido al valor bajo de la relación de concentración de masa total K1. Tampoco fue posible la deposición de una película de recubrimiento superficial sobre el material SPC ni sobre el material EG obtenidos en el Ejemplo comparativo 2 debido al bajo contenido de componente (A). Tampoco fue posible la deposición de una película de recubrimiento superficial sobre el material SPC ni sobre el material EG obtenidos en el Ejemplo comparativo 3 debido al alto valor de la relación de concentración de masa total K1 y la alta concentración de iones libres de flúor D. La formación de una película de recubrimiento superficial fue posible sobre el material SPC y el material EG obtenido en el Ejemplo comparativo debido a que en este ejemplo se usó un tratamiento de fosfato de cinc convencional.

60 La Tabla 3 muestra los resultados de la evaluación del comportamiento de recubrimiento de la película recubierta por electrodeposición. El material SPC y el material EG obtenidos de los Ejemplos reales muestran todos una resistencia a la corrosión excelente. En contraste, el efecto promotor del componente (B) sobre la formación de película del componente (A) no fue suficiente en el Ejemplo comparativo 1 debido al bajo valor de la relación de concentración de masa total K1. Por consiguiente, no se produjo mucha deposición de película de recubrimiento superficial ni sobre el material SPC ni sobre el material EG y la resistencia a la corrosión de la película depositada era mala. Para el material SPC y el material EG obtenidos en el Ejemplo comparativo 2, no se pudo conseguir la cantidad adherida objetivo y la resistencia a la corrosión era mala debido a que el contenido de componente (A) era

demasiado bajo. Para el material SPC y el material EG obtenido en el Ejemplo comparativo 3, no se pudo conseguir la cantidad adherida objetivo y resistencia a la corrosión era mala debido a que la relación de concentración de masa total era demasiado grande y la concentración de iones libres de flúor D era demasiado alta. En el Ejemplo comparativo 4, se empleó un tratamiento de fosfato de cinc usado habitualmente para el recubrimiento por electrodeposición catiónica. Los rendimientos de recubrimiento obtenidos en los ejemplos reales eran todos superiores a los obtenidos en el Ejemplo comparativo 4 a todos los niveles.

La Tabla 4 muestra los resultados de la evaluación de las propiedades de adherencia de la plancha de 3 capas. Las propiedades de adherencia con respecto a todas las planchas de ensayo usadas en los ejemplos reales eran excelentes. Para los ejemplos comparativos, como en el caso de la resistencia a la corrosión de la plancha recubierta por electrodeposición, las propiedades de adherencia con respecto a las planchas de ensayo usadas en todos los ejemplos comparativos excepto para el Ejemplo comparativo 4 no fueron tan buenas como las obtenidas con los ejemplos reales.

De los resultados mencionados anteriormente se puede observar que, con el uso de la composición para el tratamiento de la superficie, el líquido de tratamiento para el tratamiento de la superficie, el método de tratamiento de la superficie, y el material metálico tratado en su superficie de la presente invención, es posible la deposición de una película de polímero superficial con una adherencia excelente y una resistencia a la corrosión excelente.

[Tabla 1]

	Aspecto externo de la película de tratamiento	
	SPC	EG
Ejemplo real 1	color de interferencia uniforme	color superficial uniforme
Ejemplo real 2	color de interferencia uniforme	color superficial uniforme
Ejemplo real 3	color de interferencia uniforme	color superficial uniforme
Ejemplo real 4	color de interferencia uniforme	color superficial uniforme
Ejemplo real 5	color de interferencia uniforme	color superficial uniforme
Ejemplo real 6	color de interferencia uniforme	color superficial uniforme
Ejemplo comparativo 1	sin deposición	sin deposición
Ejemplo comparativo 2	sin deposición	sin deposición
Ejemplo comparativo 3	sin deposición	sin deposición
Ejemplo comparativo 4	color gris uniforme	color gris uniforme

[Tabla 2]

	Cantidad de adhesión total del componente (A)	
	SPC	EG
Ejemplo real 1	100	78
Ejemplo real 2	65	41
Ejemplo real 3	20	16
Ejemplo real 4	45	32
Ejemplo real 5	90	75
Ejemplo real 6	50	42
Ejemplo comparativo 1	6	3
Ejemplo comparativo 2	4	2
Ejemplo comparativo 3	5	3
Ejemplo comparativo 4	※2,0 g/m <sup>2</sup>	※4,2 g/m <sup>2</sup>
※ Cantidad adherida de fosfato de cinc		

[Tabla 3]

	Placa de electrodeposición, Resultados de SST	
	SPC	EG
Ejemplo real 1	⊙	○
Ejemplo real 2	⊙	○
Ejemplo real 3	⊙	○
Ejemplo real 4	⊙	○
Ejemplo real 5	⊙	○
Ejemplo real 6	⊙	○
Ejemplo comparativo 1	X	X
Ejemplo comparativo 2	X	X
Ejemplo comparativo 3	X	X
Ejemplo comparativo 4	⊙	○

[Tabla 4]

	Propiedades de adherencia (Método de corte transversal)	※Evaluación según la norma JIS K-5600-5-6
	SPC	EG
Ejemplo real 1	0	0
Ejemplo real 2	0	0
Ejemplo real 3	0	0
Ejemplo real 4	0	0
Ejemplo real 5	0	0
Ejemplo real 6	0	0
Ejemplo comparativo 1	2	1
Ejemplo comparativo 2	2	2
Ejemplo comparativo 3	2	2
Ejemplo comparativo 4	0	0

## REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de la superficie para metales que contienen hierro y/o cinc que incluye un proceso de puesta en contacto con un líquido de tratamiento en el que un material metálico que contiene hierro y/o cinc se pone en contacto con un líquido de tratamiento que comprende un componente (A), un componente (B), un componente (C) y un componente (D) como se describe a continuación:
- (A) un compuesto que contiene al menos un elemento de Zr y/o Ti con una concentración de masa total A para el elemento anteriormente mencionado en el intervalo de  $10 \text{ ppm} \leq A \leq 10.000 \text{ ppm}$ ;
- (B) un compuesto que contiene Y y/o un elemento lantánido;
- (C) ácido nítrico y/o un compuesto de ácido nítrico;
- (D) al menos un compuesto que contiene flúor;
- en el que la relación de la concentración de masa total B para Y y/o el elemento lantánido anteriormente mencionados contenidos en el componente (B) anteriormente mencionado a la concentración de masa total A de los elementos anteriormente mencionados contenidos en el componente (A) anteriormente mencionado, es decir,  $K1 = B/A$ , está en el intervalo de  $0,05 \leq K1 \leq 50$  y la relación de la concentración de masa total C de los átomos de nitrógeno contenidos en el componente (C) anteriormente mencionado en términos de concentración de  $\text{NO}_3$  a la concentración de masa total A anteriormente mencionada, es decir,  $K2 = C/A$ , está en el intervalo de  $0,01 \leq K2 \leq 200$ ; y
- en el que la concentración de iones libres de flúor D está en el intervalo de  $0,001 \text{ ppm} \leq D \leq 300 \text{ ppm}$ .
2. El método de tratamiento de la superficie como se ha descrito en la reivindicación 1 en el que el líquido de tratamiento tiene un valor de pH no superior a 6,0.
3. El método de tratamiento de la superficie como se ha descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el líquido de tratamiento contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HVO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , y sus sales a una concentración en el intervalo de 10-20.000 ppm.
4. El método de tratamiento de la superficie como se ha descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el líquido de tratamiento contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por ácido etilendiaminotetraacético, ácido glucónico, ácido heptoglucónico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido aspártico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido málico, ácido salicílico, y sus sales a una concentración en el intervalo de 1-10.000 ppm.
5. El método de tratamiento de la superficie como se ha descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en el que el líquido de tratamiento contiene un compuesto polimérico soluble en agua y/o un compuesto polimérico dispersable en agua.
6. El método de tratamiento de la superficie como se ha descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el líquido de tratamiento contiene al menos un tensioactivo seleccionado del grupo constituido por tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos y tensioactivos catiónicos.
7. El método de tratamiento de la superficie como se ha descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 en el que el material metálico que contiene hierro y/o cinc es un material metálico que se ha limpiado mediante un tratamiento desengrasante.
8. El método de tratamiento de la superficie como se ha descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en el que el proceso de puesta en contacto con el líquido de tratamiento supone un tratamiento electrolítico usando el material metálico que contiene hierro y/o cinc anteriormente mencionado como cátodo.
9. El método de tratamiento de la superficie como se ha descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 anteriormente mencionadas que incluye un proceso en el que el material metálico que contiene hierro y/o cinc anteriormente mencionado se pone en contacto con una solución acuosa que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio, y circonio después del proceso de puesta en contacto con el líquido de tratamiento.
10. El método de tratamiento de la superficie como se ha descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 que incluye un proceso en el que el material metálico que contiene hierro y/o cinc se pone en contacto con una solución acuosa que contiene un compuesto polimérico soluble en agua o un compuesto polimérico dispersable en agua después del proceso de puesta en contacto con el líquido de tratamiento.