

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 242**

51 Int. Cl.:

**C23G 1/08** (2006.01)

**C23C 22/34** (2006.01)

**C23C 22/73** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2006 E 06729137 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 1859930**

54 Título: **Material metálico con superficie tratada**

30 Prioridad:

**16.03.2005 JP 2005076057**

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

**03.03.2016**

73 Titular/es:

**NIHON PARKERIZING CO., LTD. (100.0%)  
1-15-1, Nihonbashi Chuo-ku  
Tokyo 103-0027, JP**

72 Inventor/es:

**SATO, HIROYUKI;  
NAKAYAMA, TAKAOMI y  
AISHIMA, TOSHIYUKI**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 562 242 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

Material metálico con superficie tratada

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un material metálico que tiene un revestimiento formado sobre el mismo mediante un tratamiento superficial, y este material metálico se puede usar para carrocerías de automóvil, componentes de automóvil, electrodomésticos, materiales de construcción, y similares.

**Antecedentes**

10 Por lo general, la resistencia a la corrosión antes y después del revestimiento del material metálico ha ido mejorando mediante el uso de un material metálico con superficie tratada que tiene un revestimiento de cromato o uno de fosfato de cinc. Un revestimiento de fosfato de cinc es capaz de mejorar la resistencia a la corrosión de materiales de acero tales como un fleje de acero laminado en caliente y un fleje de acero laminado en frío, un fleje de acero galvanizado, y algunas aleaciones de aluminio.

15 Sin embargo, el tratamiento superficial usado para formar tal revestimiento de fosfato de cinc va asociado a la generación inevitable de lodos que es un subproducto de la reacción, y la resistencia a la corrosión tras el revestimiento ha sido insuficiente en algunos materiales de acero tales como un fleje de acero de alta resistencia a la tracción y algunas aleaciones de aluminio.

Los flejes de acero galvanizado y las aleaciones de aluminio se pueden proporcionar también con suficientes prestaciones tras revestirlos mediante la formación de un revestimiento de cromato sobre tales materiales.

20 No obstante, en vista de la actual normativa ambiental, se está evitando gradualmente el uso del tratamiento de cromato, que incluye inevitablemente el tóxico cromo hexavalente tanto en la solución de tratamiento como en la capa de revestimiento formada mediante tal tratamiento. Debido a tal situación, se han propuesto diversos procedimientos, que incluyen los procedimientos descritos a continuación, como procedimientos capaces de proporcionar una capa de revestimiento sin componentes tóxicos mediante un tratamiento superficial.

25 Por ejemplo, el documento de patente 1 desvela un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno con un par suelto, y una composición de revestimiento sin cromo para una superficie metálica que contiene tal compuesto y un compuesto de zirconio. Este procedimiento desvela la aplicación del compuesto para proporcionar un revestimiento que no contiene el cromo hexavalente nocivo y que tiene una resistencia a la corrosión mejorada tras el revestimiento, así como una adhesión satisfactoria.

30 Análogamente, se han propuesto muchos procedimientos de conversión química, tales como los divulgados en los documentos de patente 2 a 5, como procedimientos de tratamiento superficial para depositar un revestimiento que exhibe una excelente adhesión tras el revestimiento, así como una excelente resistencia a la corrosión.

El documento de patente 6 desvela una composición para tratamiento superficial de un metal que contiene un acetilacetato de metal y al menos un compuesto seleccionado entre un compuesto inorgánico de titanio soluble en agua y un compuesto de zirconio soluble en agua con una relación en peso de 1:5000 a 5000:1.

35 El documento de patente 7 desvela un material metálico con superficie revestida que tiene una excelente resistencia a la corrosión producido mediante la formación sobre la superficie de un material metálico de un revestimiento resistente a la corrosión que contiene un óxido de al menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Cr, Nb, Ta, Al, Si, y Zr y un carburo de al menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, V, Al, Cr, Si, W, Ta, Fe, y Zr con un contenido total de al menos un 10 % en peso. El documento de patente 7 enseña también que se puede proporcionar un material metálico con una excelente resistencia a la corrosión mediante tal revestimiento.

45 El documento de patente 8 se refiere al problema de proporcionar un agente de revestimiento mediante conversión química que suponga una menor carga para el medioambiente y que pueda aplicar un buen tratamiento de conversión química a todos los metales tales como el hierro, el cinc y el aluminio. Como solución a este problema, el documento describe un agente de revestimiento mediante conversión química que comprende: al menos una clase seleccionada de entre el grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio; flúor; y un agente que imparte adhesión y resistencia a la corrosión, en el que dicho agente que imparte adhesión y resistencia a la corrosión es al menos una clase seleccionada de entre el grupo que consiste en: de 1 a 5000 ppm (concentración del ion metálico) de al menos una clase de ion metálico (A) seleccionado de entre el grupo que consiste en un ion de cinc, un ion de manganeso, y un ion de cobalto; de 1 a 5000 ppm (concentración del ion metálico) de un ion de un metal alcalino (B); de 1 a 5000 ppm (concentración del ion metálico) de un ion de un metal del Grupo III de la tabla periódica (C); de 0,5 a 100 ppm (concentración del ion metálico) de un ion de cobre (D); y de 1 a 5000 ppm (como componente de silicio) de un compuesto que contiene silicio (E).

El documento de patente 9 se refiere al problema de proporcionar un agente de revestimiento mediante conversión química que no contiene cromo y que es capaz de aplicar un buen tratamiento de conversión química que es igual o mejor que el tratamiento de conversión química mediante el fosfato de cinc a todos los metales tales como el hierro, el cinc y el aluminio. Como solución a este problema, el documento describe un agente de revestimiento mediante conversión química que comprende: al menos una clase seleccionada de entre el grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio; flúor; y un compuesto epoxi soluble en agua que contiene un grupo isocianato y/o un grupo melamina, en el que un contenido de al menos una clase seleccionada de entre el grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio en el agente de revestimiento mediante conversión química es de 20 a 10000 ppm en términos de metal, y un contenido del compuesto epoxi soluble en agua que contiene el grupo isocianato y/o el grupo melamina en el agente de revestimiento mediante conversión química es de 5 a 5000 ppm como concentración de materia sólida.

[Documento de patente 1] JP 2000-204485 A  
 [Documento de patente 2] JP 56-136978 A  
 [Documento de patente 3] JP 8-176841 A  
 [Documento de patente 4] JP 9-25436 A  
 [Documento de patente 5] JP 9-31404 A  
 [Documento de patente 6] JP 2000-199077 A  
 [Documento de patente 7] JP 7-228961 A  
 [Documento de patente 8] EP 1 433 875 A  
 [Documento de patente 9] EP 1 433 878 A

### **Descripción de la invención**

#### **Problemas que ha de resolver la invención**

A pesar de los intentos descritos anteriormente, el material metálico tratado en el documento de patente 1 era una aleación de aluminio, y los materiales metálicos tratados en los documentos de patente 2 a 5 era aleaciones de aluminio que tienen de modo inherente una gran resistencia a la corrosión. En otras palabras, estos intentos eran sustancialmente incapaces de mejorar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos basados en hierro y materiales metálicos basados en cinc.

Los materiales metálicos tratados en el documento de patente 6 eran una aleación de aluminio, magnesio, una aleación de magnesio, cinc y una aleación galvanizada, y el documento de patente 6 era sustancialmente incapaz de mejorar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos basados en hierro.

El procedimiento descrito en el documento de patente 7 requería sustancialmente la formación sobre la superficie de un material metálico de dos capas que incluía una capa de óxido de al menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consistía en Ti, Cr, Nb, Ta, Al, Si, y Zr y una capa de carburo de al menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consistía en Ti, V, Al, Cr, Si, W, Ta, Fe, y Zr, y estas capas se debían formar mediante un procedimiento especial tal como un tratamiento térmico o un metalizado mediante bombardeo.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un material metálico con un revestimiento formado mediante un tratamiento superficial sobre un material metálico basado en hierro tal como un fleje de acero laminado en caliente o un fleje de acero laminado en frío, o un material metálico basado en cinc tal como un fleje de acero galvanizado, en el que el revestimiento tiene una excelente resistencia a la corrosión con o sin un revestimiento adicional que es equivalente o superior al revestimiento del estado de la técnica formado mediante un tratamiento con fosfato de cinc o un tratamiento con cromato, y el revestimiento no implica la formación de lodos ni tiene componentes nocivos para el medioambiente, y se forma usando un componente que se puede depositar mediante un procedimiento sencillo.

#### **Medios para resolver los problemas**

A fin de resolver los problemas descritos anteriormente, los inventores de la presente invención han llevado a cabo un estudio intensivo y han completado un material metálico con superficie tratada que no se ha observado de manera convencional.

De acuerdo con esto, la presente invención proporciona los siguientes aspectos (1) a (4):

(1) Un material metálico con superficie tratada que tiene sobre una superficie de un material metálico una capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial que comprende poner en contacto la superficie del material metálico con una solución acuosa que contiene: (a) al menos un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Zr, y Hf; (b) un elemento de aluminio; y (c) un elemento de flúor, y que tiene una concentración del elemento metálico (a) de 5 a 5000 ppm; una relación de concentraciones molares del elemento de flúor (c) con respecto al elemento metálico (a) de al menos 6, y una relación de concentraciones molares del elemento de aluminio (b) con respecto al elemento de flúor (c) de 0,05 a 1,0, comprendiendo la capa de revestimiento el componente (A), el componente (B) y el componente (C) siguientes:

(A) un óxido y/o hidróxido de al menos un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Zr, y Hf; y

(B) un elemento de aluminio; y

(C) un elemento metálico seleccionado entre Ca, Mg, o, Ca y Zn;

5 en el que, en la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial, la relación en peso  $K_1$  (= B/A), que es la relación en peso del peso de revestimiento B del elemento de aluminio del componente (B) con respecto al peso de revestimiento total A del elemento metálico del componente (A) está en el intervalo de  $0,001 \leq K_1 \leq 2$ , y

10 en el que, en la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial, la relación en peso  $K_2$  (= C/A), que es la relación en peso del peso de revestimiento total C del elemento metálico del componente (C) con respecto al peso de revestimiento total A está en el intervalo de  $0 < K_2 \leq 1$ .

(2) El material metálico con superficie tratada de acuerdo con el aspecto (1) anterior, en el que el elemento de aluminio que constituye el componente (B) se deriva de un material inorgánico.

15 (3) El material metálico con superficie de acuerdo con los aspectos (1) o (2) anteriores, en el que el peso total del revestimiento que es una suma del peso de revestimiento total A y el peso de revestimiento B está en el intervalo de 20 a 1000 mg/m<sup>2</sup>.

(4) El material metálico con superficie tratada que tiene una capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos (1) a (3), en el que la capa de revestimiento comprende adicionalmente el componente (D) siguiente:

20 (D) al menos un compuesto polimérico; y en el que, en la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial, la relación en peso  $K_3$  (= D/A), que es la relación en peso del peso de revestimiento total D del compuesto polimérico del componente (D) con respecto al peso de revestimiento total A está en el intervalo de  $0 < K_3 \leq 1$ .

### **Efectos de la invención**

25 La presente invención es un descubrimiento que proporciona un material metálico que tiene un revestimiento formado mediante un tratamiento superficial sobre un material metálico basado en hierro tal como un fleje de acero laminado en caliente o un fleje de acero laminado en frío, o un material metálico basado en cinc tal como un fleje de acero galvanizado, teniendo el revestimiento una excelente resistencia a la corrosión con o sin un revestimiento adicional, no comprendiendo ningún componente nocivo para el medioambiente, y que se forma usando un  
30 componente que se puede depositar mediante un procedimiento sencillo.

### **Mejor modo de realizar la invención**

La presente invención proporciona un material metálico con superficie tratada tal y como se define anteriormente.

Tal material metálico con superficie tratada se denomina en adelante "material metálico con superficie tratada de la presente invención".

35 <Material metálico>

El material metálico con superficie tratada de la presente invención tiene una capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial sobre la superficie del material metálico, y la capa de revestimiento contiene los componentes tal y como se describirán más adelante.

40 El material metálico que se puede usar incluye materiales metálicos basados en hierro, materiales metálicos basados en cinc, materiales basados en aluminio, y materiales basados en magnesio.

Los materiales metálicos basados en hierro incluyen flejes de acero tal como un fleje de acero laminado en frío y un fleje de acero laminado en caliente, y aceros especiales tales como barras de acero, perfiles de acero, flejes de acero, tubos de acero, cables, aceros fundidos y forjados, y aceros para rodamientos.

45 Los materiales metálicos basados en cinc incluyen fundiciones a presión de cinc y materiales metálicos chapados a base de cinc.

El material metálico chapado a base de cinc es un material metálico chapado sobre su superficie con cinc; o cinc y otro metal tal como al menos un miembro seleccionado entre níquel, hierro, aluminio, manganeso, cromo, magnesio, cobalto, plomo, y antimonio (que incluyen inevitablemente impurezas). El procedimiento usado para el chapado no está limitado y procedimientos ilustrativos incluyen la inmersión en caliente, el electrochapado y la deposición en  
50 fase de vapor.

Los materiales basados en aluminio incluyen placas de aleaciones de aluminio tales como las aleaciones de aluminio serie 5000 y las aleaciones de aluminio serie 6000, y fundiciones a presión de aleaciones de aluminio tales como la ADC-12.

Los materiales basados en magnesio incluyen placas y fundiciones a presión preparadas usando aleaciones de magnesio.

5 El material metálico usado en la presente invención puede ser un material metálico basado en hierro, un material metálico basado en cinc, un material metálico basado en aluminio, o un material metálico basado en magnesio, que se puede usar solo o en combinación con dos o más. Cuando se usan dos o más materiales metálicos, se pueden usar en un estado en el que los materiales metálicos no están en contacto entre sí o en un estado en el que los materiales metálicos se sujetan mediante soldadura, adhesión o remachado para que estén en contacto entre sí.

En la presente invención, es preferente el uso de al menos uno de los materiales metálicos basados en hierro y los materiales metálicos basados en cinc.

10 El material metálico de la presente invención se usa para carrocerías de automóvil, piezas de automóvil, electrodomésticos, materiales de construcción, y similares y, por tanto, el material metálico de la presente invención se puede combinar con diversos revestimientos tales como la electrodeposición catiónica, la electrodeposición aniónica, el revestimiento en polvo, el revestimiento a base de disolventes, el revestimiento cerámico, y similares.

15 El material metálico con superficie tratada de la presente invención tiene una capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial de tal material metálico. La capa de revestimiento contiene los siguientes componentes (A), (B) y (C):

(A) un óxido y/o hidróxido de al menos un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Zr, y Hf; y

(B) un elemento de aluminio; y

20 (C) un elemento metálico seleccionado entre Ca, Mg, o, Ca y Zn;

<Componentes>

El componente (A) incluido en la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial en el material metálico con superficie tratada de la presente invención es un óxido y/o hidróxido de al menos un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Zr, y Hf.

25 El componente (B) incluido en la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial en el material metálico con superficie tratada de la presente invención es un elemento de aluminio.

30 El componente (A), particularmente el óxido y/o hidróxido del elemento metálico es químicamente estable con una resistencia a los ácidos y los álcalis mejorada y, por tanto, la inclusión de tal componente en la capa de revestimiento proporcionada con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión, es favorable desde el punto de vista químico.

Sin embargo, el óxido y/o hidróxido del elemento metálico del componente (A) es duro y quebradizo, y cuando el compuesto se usa solo, la capa de revestimiento resultante es probable que tenga defectos tales como grietas y exfoliaciones.

35 Asimismo, cuando un material metálico cuya superficie tiene una película oxidada gruesa se usa para formar una capa de revestimiento, la superficie del material metálico con superficie tratada es probable que tenga defectos tales como grietas y exfoliaciones por razones similares.

La corrosión encontrada más habitualmente en un material metálico es la corrosión del tipo demandante de oxígeno que procede en presencia de agua y oxígeno, y la velocidad de tal corrosión se acelera en presencia de una sustancia tal como un cloruro.

40 De acuerdo con esto, el material metálico se convierte en altamente susceptible a la corrosión una vez que se han producido el agrietamiento y la exfoliación en la capa de revestimiento para permitir el acceso libre al material metálico del agua, el oxígeno y sustancias que promueven la corrosión tales como los cloruros.

45 Los inventores de la presente invención descubrieron que tales grietas y exfoliaciones se pueden prevenir cuando el componente (B), particularmente el elemento de aluminio, se incorpora en un contenido predeterminado a la capa de revestimiento que comprende el componente (A), particularmente un óxido y/o hidróxido de un elemento metálico.

50 Los inventores de la presente invención analizaron la capa de revestimiento del material metálico con superficie tratada de la presente invención mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Se encontró que el elemento de aluminio, que es el componente (B), está presente en la capa de revestimiento en estado trivalente independientemente de si el sustrato tratado era un material metálico basado en hierro, un material metálico basado en cinc, un material basado en aluminio, o un material basado en magnesio. .

Hasta el momento no se ha encontrado todavía a qué elemento está unido el aluminio trivalente. Sin embargo, se supone que el elemento de aluminio trivalente está presente en forma de fluoruro, óxido o hidróxido de aluminio en la capa de revestimiento que contiene el óxido y/o hidróxido del elemento metálico (componente (A)), y este

compuesto de aluminio reduce la tensión de la capa de revestimiento para evitar la aparición de grietas y exfoliaciones en la capa de revestimiento.

5 La capa de revestimiento que contiene el componente (A), particularmente, el óxido y/o hidróxido del elemento metálico, y el componente (B), particularmente, el elemento de aluminio, carece de grietas y exfoliaciones. Como consecuencia, esta capa de revestimiento actúa como una barrera que evita el contacto del material metálico con el agua, el oxígeno y los promotores de la corrosión tales como los cloruros. La excelente resistencia a la corrosión se efectúa presumiblemente mediante tal mecanismo.

10 Además, el componente (A); particularmente el óxido y/o hidróxido de un elemento metálico, es altamente resistente a los ácidos y los álcalis, y es químicamente estable tal y como se ha descrito anteriormente. Durante la corrosión de un metal, el pH disminuye en el ánodo en el que se produce la disolución (oxidación) del metal, mientras que el pH aumenta en el cátodo en el que se produce la reducción que es la reacción correspondiente a la oxidación. De acuerdo con esto, si la capa de revestimiento es inferior en resistencia a los ácidos y los álcalis, se disolverá en condiciones corrosivas hasta perder su función. La capa de revestimiento de la presente invención, sin embargo, es químicamente estable, y ejercerá su excelente función en condiciones de corrosión.

15 A fin de formar una capa de revestimiento consistente que carezca de grietas y exfoliaciones, se debe controlar la composición de la capa de revestimiento de modo que la relación en peso  $K_1 (= B/A)$ , que es la relación en peso del peso de revestimiento B del elemento de aluminio del componente (B) con respecto al peso de revestimiento total A del elemento o elementos metálicos del componente (A) esté en el intervalo de  $0,001 \leq K_1 \leq 2$ .

20 Cuando  $K_1$  es excesivamente pequeño, el contenido del componente (B) en la capa de revestimiento será insuficiente y no se podrá suprimir totalmente la aparición de defectos en la capa de revestimiento. Por otro lado, un  $K_1$  excesivamente grande causará una pérdida de la resistencia a la corrosión.

El material metálico con superficie tratada de la presente invención puede tener preferentemente un peso total de revestimiento, particularmente, una suma del peso de revestimiento total A y el peso de revestimiento B de 20 a  $1000 \text{ mg/m}^2$ , más preferentemente de 30 a  $500 \text{ mg/m}^2$ , y aún más preferentemente de 40 a  $200 \text{ mg/m}^2$ .

25 Cuando el peso total de revestimiento está por debajo del intervalo anterior, el efecto barrera de la capa de revestimiento será insuficiente y se reducirá la resistencia a la corrosión. Por el contrario, un peso total de revestimiento excesivamente alto no mejorará significativamente el efecto y será económicamente desventajoso aunque se mejore la resistencia a la corrosión.

El material metálico con superficie tratada de la presente invención comprende además el siguiente componente (C):

30 (C) al menos un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Ca, Sr y Mg; o Ca y Zn; y en el que, en la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial, la relación en peso  $K_2 (= C/A)$ , que es la relación en peso del peso de revestimiento total C del elemento metálico del componente (C) con respecto al peso de revestimiento total A está en el intervalo de  $0 < K_2 \leq 1$ .

35 Debido a que el componente (C) se incluye en el revestimiento de modo que su contenido satisfaga el intervalo de  $K_2$ , el material metálico con superficie tratada de la presente invención tiene una resistencia a la corrosión mejorada.

El material metálico con superficie tratada de la presente invención es preferentemente un material metálico con superficie tratada que tiene una capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial, en el que la capa de revestimiento comprende adicionalmente el componente (D):

40 (D) al menos un compuesto polimérico; y en el que, en la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial, la relación en peso  $K_3 (= D/A)$ , que es la relación en peso del peso de revestimiento total D del compuesto polimérico del componente (D) con respecto al peso de revestimiento total A está en el intervalo de  $0 < K_3 \leq 1$ .

45 Cuando el componente (D) se incluye en el revestimiento de modo que su contenido satisfaga el intervalo de  $K_3$ , el material metálico con superficie tratada de la presente invención tendrá una resistencia a la corrosión mejorada y, además, una lubricidad y una resistencia a la abrasión mejoradas.

El compuesto polimérico usado no está limitado en particular siempre que se pueda incorporar en la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial en el material metálico con superficie tratada de la presente invención.

50 Con vistas a mejorar la resistencia a la corrosión y la adhesión del revestimiento, ejemplos preferentes del compuesto polimérico incluyen el poli(alcohol vinílico), el poli(ácido acrílico), el poli(ácido metacrílico), un copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico, un copolímero de etileno y un monómero acrílico tal como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, un acrilato y un metacrilato. un copolímero de etileno y acetato de vinilo; el poliuretano, resinas fenólicas modificadas con amino, la poli(vinilamina), la poli(alilamina), resinas poliéster, resinas epoxi, el quitosano y sus compuestos; un tanino, el ácido tánico, y sus sales; y el ácido fítico, y un polímero del ácido naftalenosulfónico.

Preferentemente, el componente (D) que se puede usar es al menos un compuesto polimérico seleccionado de entre el grupo que consiste en tales compuestos poliméricos.

A continuación se describe el procedimiento para producir el material metálico con superficie tratada de la presente invención.

5 El procedimiento para producir el material metálico con superficie tratada de la presente invención no está limitado en particular, y se puede usar cualquier tratamiento siempre que la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial y que contiene los componentes, tal y como se ha descrito anteriormente, se pueda proporcionar sobre la superficie del material metálico.

10 Procedimientos ilustrativos incluyen la conversión química en la que la capa de revestimiento se deposita mediante una reacción química; un procedimiento en el que se aplica una solución que contiene los componentes correspondientes a los de la capa de revestimiento sobre la superficie del material metálico seguida de un secado *in situ*: la deposición en fase de vapor; y un procedimiento sol-gel en el que el material metálico se sumerge en una solución acuosa preparada mediante hidrólisis de un alcóxido metálico y se recupera posteriormente de la solución depositando de este modo los componentes del revestimiento sobre la superficie del material metálico.

15 Cuando el material metálico usado en la presente invención es un artículo que tiene una forma compleja, el material metálico se trata preferentemente mediante conversión química a fin de revestir totalmente el artículo con el revestimiento. El uso de la conversión química tiene también la ventaja de que la capa de revestimiento se adhiere firmemente a la superficie de material metálico ya que el revestimiento se forma mediante la reacción química sobre la superficie del material metálico.

20 La conversión química se puede llevar a cabo, por ejemplo, pulverizando la solución de tratamiento superficial sobre la superficie del material metálico, sumergiendo el material metálico en la solución de tratamiento superficial, o dejando que la solución de tratamiento superficial fluya sobre la superficie del material metálico.

25 La solución de tratamiento superficial usada en la presente invención para depositar el revestimiento superficial mediante conversión química en la que la capa de revestimiento se deposita mediante reacción química, tal y como se ha descrito anteriormente, o mediante revestimiento de la superficie del material metálico con la solución que comprende los componentes correspondientes a los de la capa de revestimiento que se va a formar mediante un tratamiento superficial, seguido de un secado *in situ*, es una solución acuosa que contiene: (a) al menos un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Zr y Hf; (b) un elemento de aluminio, y (e) un elemento de flúor, en la que el elemento metálico (a) se incluye en una concentración de 5 a 5000 ppm, la relación de la concentración molar del elemento de flúor (e) con respecto a la del elemento metálico (a) es de al menos 6, y la relación de la concentración molar del elemento de aluminio (b) con respecto a la del elemento de flúor (e) es de 0,05 a 1,0.

35 Cuando la capa de revestimiento de la presente invención se obtiene mediante reacción química usando tal solución acuosa para la solución de tratamiento superficial, se pueden llegar a incorporar en la capa de revestimiento otros elementos distintos a al menos el elemento metálico (a) seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Zr y Hf, y el elemento de aluminio (b), por ejemplo, el elemento de flúor (e). Sin embargo, debido a que  $K_1$  (B/A) en la capa de revestimiento está dentro del intervalo descrito anteriormente, el revestimiento no se ve afectado por tal elemento adicional, y la capa de revestimiento resultante es uniforme, sin grietas ni exfoliaciones.

40 A fin de obtener la capa de revestimiento con un  $K_1$  dentro del intervalo definido anteriormente, la solución acuosa usada tiene una relación de concentraciones molares del elemento de aluminio (b) con respecto al elemento de flúor (e) en el intervalo de 0,05 a 1,0, preferentemente de 0,1 a 0,7 y, más preferentemente, de 0,2 a 0,6.

El uso de tal solución acuosa facilita la formación de la capa de revestimiento con un  $K_1$  en el intervalo de 0,001 a 2.

45 El procedimiento usado para proporcionar el componente (A), particularmente, el al menos un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Zr y Hf, a la solución de tratamiento superficial no está limitado en particular, y procedimientos ilustrativos incluyen la inclusión de  $TiCl_4$ ,  $Ti(SO_4)_2$ ,  $TiOSO_4$ ,  $Ti(NO_3)_4$ ,  $TiO(NO_3)_2$ ,  $Ti(OH)_4$ ,  $TiO_2OC_2O_4$ ,  $H_2TiF_6$ , o una sal de  $H_2TiF_6$ ;  $TiO$ ,  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiF_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $ZrOCl_2$ ,  $Zr(OH)_2Cl_2$ ,  $Zr(OH)_3Cl$ ,  $Zr(SO_4)_2$ ,  $ZrOSO_4$ ,  $Zr(NO_3)_4$ ,  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $Zr(OH)_4$ ,  $H_2ZrF_6$ , o una sal de  $H_2ZrF_6$ ;  $H_2(Zr(CO_3)_2(OH)_2)$  o una sal de  $H_2(Zr(CO_3)_2(OH)_2)$ ;  $H_2Zr(OH)_2(SO_4)_2$  o una sal de  $H_2Zr(OH)_2(SO_4)_2$ ;  $ZrO_2$ ,  $ZrOBr_2$ ,  $ZrF_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $Hf(SO_4)_2$ ,  $H_2HfF_6$  o una sal de  $H_2HfF_6$ ;  $HfO_2$ , o  $HfF_4$  en la solución de tratamiento superficial.

50 El procedimiento usado para proporcionar el componente (B), particularmente el elemento de aluminio, a la solución de tratamiento superficial no está limitado en particular, y procedimientos ilustrativos incluyen la inclusión de un elemento de aluminio derivado de un material inorgánico en la solución de tratamiento superficial. Más específicamente, el elemento de aluminio se deriva preferentemente de al menos un material inorgánico seleccionado de entre el grupo que consiste en  $AlCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $AlF_3$ ,  $AlPO_4$ ,  $Al(H_2PO_4)_3$ ,  $Na_3AlO_3$ ,  $NaAlO_2$ ,  $Na[Al(OH)_4]$ ,  $Na_3AlF_6$ ,  $AlBr_3$ ,  $AlI_3$ ,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , y  $AlN$ .

La fuente usada para proporcionar el componente (C), que incluye el al menos un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Zn, Ca y Mg, a la solución de tratamiento superficial no está limitada en particular, y fuentes ilustrativas incluyen cloruro, sulfato, nitrato, hidróxido, óxido, carbonato, fluoruro y sales de ácido orgánico de Zn, Ca y Mg, que se pueden usar bien solas o bien en combinación de dos o más.

- 5 La presente invención se refiere a un material metálico con una capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial que tiene una excelente resistencia a la corrosión, con o sin un revestimiento adicional, y este material metálico se puede usar para carrocerías de automóvil, piezas de automóvil, electrodomésticos, materiales de construcción, y similares.

### Ejemplos

- 10 A continuación se describen con más detalle las ventajas del material metálico con superficie tratada de la presente invención haciendo referencia a los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. El material metálico, el agente de desengrasado, los reactivos usados para la conversión química, y la composición de revestimiento se seleccionaron adecuadamente a partir de materiales y reactivos disponibles en el mercado, y no limitan la aplicación real del material metálico con superficie tratada de la presente invención. Los Ejemplos 1-6, 10, 12 y 13 se dan únicamente como referencia y/o comparación.

<Placa de ensayo>

Las abreviaturas y especificaciones de las placas de ensayo usadas en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos son como se describen a continuación.

- 20 · SPC (fleje de acero laminado en frío, JIS-G-3141)  
· GA (fleje de acero galvanizado en caliente que tiene un revestimiento aleado en ambas superficies; peso del revestimiento, 45 g/m<sup>2</sup>)

<Procedimiento del tratamiento>

El tratamiento superficial de los Ejemplos 1 a 3 y 5 a 13 y de los Ejemplos Comparativos 1 a 3 se llevó a cabo mediante el procedimiento que se describe a continuación.

- 25 Desengrasado con álcali → lavado con agua → formación del revestimiento mediante conversión química → lavado con agua → lavado con agua pura → secado con aire caliente (90 °C, 5 minutos).

El tratamiento superficial del Ejemplo 4 se llevó a cabo mediante el procedimiento que se describe a continuación.

- 30 Desengrasado con álcali → lavado con agua → formación del revestimiento mediante conversión química → lavado con agua → lavado con agua pura → secado con aire frío (secado a temperatura ambiente, aproximadamente 5 minutos).

Tanto en los Ejemplos como en los Ejemplos Comparativos, el desengrasado con álcali se llevó a cabo diluyendo FINECLEANER E2001 (marca registrada, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) hasta un 2 % con agua corriente, y pulverizando la placa de ensayo con la solución acuosa resultante calentada hasta 40 °C durante 120 segundos.

- 35 Tanto en los Ejemplos como en los Ejemplos Comparativos, el lavado con agua y el lavado con agua pura se llevaron a cabo pulverizando la placa de ensayo con agua o agua pura a temperatura ambiente durante 30 segundos.

- 40 En los Ejemplos 5 y 10 y en el Ejemplo Comparativo 2, la placa de ensayo antes del desengrasado con álcali se calentó durante 10 minutos en un secador que había sido calentado hasta 90 °C para modificar de este modo la condición de la superficie del material metálico que se iba a tratar.

<Conversión química del revestimiento>

### (Ejemplo 1)

- 45 Se añadió reactivo de nitrato de aluminio a una solución acuosa de hexafluorotitanio para preparar una solución que tenía una concentración de titanio de 200 ppm, una concentración de aluminio de 50 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0,074. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 3,5, y la solución se calentó hasta 50 °C. Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 1.

- 50 Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el K<sub>1</sub> y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

**(Ejemplo 2)**

5 Se añadieron reactivo de nitrato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de nitrato de zirconio para preparar una solución que tenía una concentración de zirconio de 50 ppm, una concentración de aluminio de 50 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0,47. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 4,5, y la solución se calentó hasta 50 °C. Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 2.

Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el  $K_1$  y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

10 **(Ejemplo 3)**

Se añadieron una solución acuosa de hexafluorotitanio, reactivo de nitrato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de nitrato de zirconio para preparar una solución que tenía una concentración de zirconio de 100 ppm, una concentración de titanio de 100 ppm, una concentración de aluminio de 400 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0,34. 15 Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 3,0, y la solución se calentó hasta 45 °C. Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 3.

Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el  $K_1$  y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

20 **(Ejemplo 4)**

Se añadieron reactivo de óxido de hafnio, reactivo de nitrato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de nitrato de zirconio para preparar una solución que tenía una concentración de zirconio de 200 ppm, una concentración de hafnio de 20 ppm, una concentración de aluminio de 500 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0,5. Se añadió 25 reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 4,5, y la solución se calentó hasta 50 °C. Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 4.

Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el  $K_1$  y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

30 **(Ejemplo 5)**

Se añadieron reactivo de nitrato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de hexafluorotitanio para preparar una solución que tenía una concentración de titanio de 500 ppm, una concentración de aluminio de 1500 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0,59. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 3,0, y la solución 35 se calentó hasta 50 °C. Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 5.

Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el  $K_1$  y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

**(Ejemplo 6)**

40 Se añadieron reactivo de nitrato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de nitrato de zirconio para preparar una solución que tenía una concentración de zirconio de 2000 ppm, una concentración de aluminio de 3000 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0,53. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 4,5, y la solución se calentó hasta 40 °C. Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 6.

45 Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el  $K_1$  y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

**(Ejemplo 7)**

50 Se añadieron reactivo de nitrato de calcio, reactivo de nitrato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de nitrato de zirconio para preparar una solución que tenía una concentración de zirconio de 100 ppm, una concentración de calcio de 10 ppm, una concentración de aluminio de 20 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0,07. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 5,0, y la solución se calentó hasta 35 °C. Esta solución se

usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 7.

Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el  $K_1$ , el  $K_2$  y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

5 **(Ejemplo 8)**

Se añadieron una solución acuosa de hexafluorotitanio, reactivo de nitrato de calcio, reactivo de sulfato de cinc, reactivo de nitrato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de nitrato de zirconio para preparar una solución que tenía una concentración de zirconio de 20 ppm, una concentración de titanio de 20 ppm, una concentración de calcio de 5 ppm, una concentración de cinc de 500 ppm, una concentración de aluminio de 50 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0,24. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 4,0, y la solución se calentó hasta 45 °C. Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 8.

Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el  $K_1$ , el  $K_2$  y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

15 **(Ejemplo 9)**

Se añadió reactivo de óxido de hafnio, reactivo de nitrato de calcio, reactivo de nitrato de magnesio, reactivo de nitrato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de hexafluorotitanio para preparar una solución que tenía una concentración de titanio de 3000 ppm, una concentración de hafnio de 2000 ppm, una concentración de calcio de 20 ppm, una concentración de magnesio de 500 ppm, una concentración de aluminio de 1500 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0,12. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 4,0, y la solución se calentó hasta 45 °C.

Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 9.

25 Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el  $K_1$ , el  $K_2$  y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

**(Ejemplo 10)**

30 Se añadieron reactivo de nitrato de magnesio, reactivo de sulfato de cinc, reactivo de nitrato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de nitrato de zirconio para preparar una solución que tenía una concentración de zirconio de 100 ppm, una concentración de magnesio de 1000 ppm, una concentración de cinc de 2000 ppm, una concentración de aluminio de 200 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0,35. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 4,2, y la solución se calentó hasta 50 °C. Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 10.

Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el  $K_1$ , el  $K_2$  y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

**(Ejemplo 11)**

40 Se añadieron reactivo de óxido de hafnio, reactivo de nitrato de calcio, ácido naftalenosulfónico disponible en el mercado, reactivo de nitrato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de nitrato de zirconio para preparar una solución que tenía una concentración de zirconio de 100 ppm, una concentración de hafnio de 50 ppm, y una concentración de calcio de 15 ppm, una concentración de ácido naftalenosulfónico en términos de contenido sólido de 50 ppm, una concentración de aluminio de 25 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0,09. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 3,0, y la solución se calentó hasta 50 °C.

Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 11.

45 Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el  $K_1$ , el  $K_2$ , el  $K_3$  y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

**(Ejemplo 12)**

Se añadieron reactivo de nitrato de magnesio, una solución acuosa de poli(alilamina) disponible en el mercado, una solución acuosa de quitosano disponible en el mercado, reactivo de nitrato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de nitrato de zirconio para preparar una solución que tenía una concentración de zirconio de

100 ppm, una concentración de magnesio de 1500 ppm, una concentración de poli(alilamina) disponible en el mercado en términos de contenido sólido de 50 ppm, una concentración de solución acuosa de quitosano disponible en el mercado en términos de contenido sólido de 50 ppm, una concentración de aluminio de 150 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0.30. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 4,0, y la solución se calentó hasta 45 °C. Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 12.

Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el K<sub>1</sub>, el K<sub>2</sub>, el K<sub>3</sub> y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

#### 10 (Ejemplo 13)

Se añadieron sulfato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de hexafluorozirconio para preparar una solución que tenía una concentración de zirconio de 5 ppm, una concentración de aluminio de 5 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 0,05. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 4,5, y la solución se calentó hasta 35 °C. Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo 13.

Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el K<sub>1</sub> y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

#### (Ejemplo Comparativo 1)

20 Se preparó un solución acuosa diluyendo un agente de cromado crómico disponible en el mercado (ALCHROM 713, marca registrada; fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) al 3,6 % con agua corriente y se calentó hasta 50 °C, y esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo Comparativo 1. Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial durante 1 minuto para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento de cromo con un peso de 30 mg/m<sup>2</sup>.

#### 25 (Ejemplo Comparativo 2)

Se mezclaron reactivo de sulfato de titanio (IV) y ácido fluorhídrico para preparar una solución acuosa que tenía una concentración de titanio de 100 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de flúor con respecto al titanio de 3,8. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 4,5, y la solución se calentó hasta 40 °C. Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo Comparativo 2.

30 Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el peso de revestimiento tal y como se muestra en la Tabla 1.

#### (Ejemplo Comparativo 3)

35 Se añadieron reactivo de óxido de hafnio, reactivo de nitrato de aluminio y ácido fluorhídrico a una solución acuosa de nitrato de zirconio para preparar una solución que tenía una concentración de zirconio de 50 ppm, una concentración de hafnio de 200 ppm, una concentración de aluminio de 500 ppm, y una relación de la concentración molar del elemento de aluminio con respecto a la concentración molar del elemento de flúor de 1,76. Se añadió reactivo de amoníaco a esta solución para ajustar el pH a 4,5, y la solución se calentó hasta 50 °C. Esta solución se usó para la solución de tratamiento superficial en el Ejemplo Comparativo 3.

40 Se sumergió la placa de ensayo en esta solución de tratamiento superficial para preparar un material metálico con superficie tratada que tenía una capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial sobre su superficie. La placa de ensayo tenía el K<sub>1</sub> y el peso de revestimiento tal y como se muestran en la Tabla 1.

<Evaluación del revestimiento formado mediante un tratamiento superficial y medición del peso del revestimiento>

45 El aspecto externo de cada una de las placas de ensayo con superficie tratada producidas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos se evaluó mediante inspección visual, y se determinó el peso del revestimiento de la capa de revestimiento formada mediante tratamiento superficial usando un sistema de análisis de fluorescencia de rayos X (XRF-1800 fabricado por Shimadzu Corporation).

<Preparación de la placa de ensayo para la evaluación de su capacidad para ser pintada>

50 Las placas de ensayo con superficie tratada producidas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos se evaluaron para determinar su capacidad para ser pintadas mediante el procedimiento siguiente:

Electrodeposición catiónica → lavado con agua pura → secado en horno → revestimiento intermedio → secado en horno → revestimiento superior → secado en horno

Electrodeposición catiónica: composición de revestimiento epoxi para electrodeposición catiónica (Elecron 9400, fabricada por Kansai Paint Co., Ltd.); voltaje, 200 V; espesor del revestimiento, 20 µm; secado en horno a 175 °C durante 20 minutos.

5 Revestimiento intermedio: revestimiento de resina amino alquídica (Amilac TP-37, gris, fabricado por Kansai Paint Co., Ltd.), revestimiento por pulverización, espesor del revestimiento, 35 µm; secado en horno a 140 °C durante 20 minutos.

Revestimiento superior: revestimiento de resina amino alquídica (Amilac TM-13, blanco, fabricado por Kansai Paint Co., Ltd.), revestimiento por pulverización, espesor del revestimiento, 35 µm; secado en horno a 140 °C durante 20 minutos.

10 <Evaluación de la capacidad para ser pintadas>

Las placas de ensayo producidas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos se evaluaron también para determinar su capacidad para ser pintadas. Los artículos evaluados y las abreviaturas usadas se describen a continuación. El revestimiento inmediatamente después de completar la electrodeposición catiónica se denomina revestimiento electrodepositado, y el revestimiento inmediatamente después de completar el revestimiento superior se denomina revestimiento de tres capas.

- (i) ENS: ensayo de niebla salina (revestimiento electrodepositado)
- (ii) ADH 1ª: adhesión primaria (revestimiento de tres capas)
- (iii) ADH 2ª: adhesión secundaria resistente al agua (revestimiento de tres capas)

<ENS>

20 La placa electrodepositada, que tenía cortes cruzados producidos con un cuchillo afilado, se pulverizó con una solución acuosa al 5 % de cloruro sódico durante 840 horas (de acuerdo con la norma JIS-Z-2371). Tras completar la pulverización, se midió la anchura máxima de las ampollas (ambas caras) a partir de la porción de corte cruzado.

<Anchura máxima de las ampollas (ambas caras) >

- 25 Menos de 4 mm: A
- De al menos 4 mm a menos de 6 mm: B
- De al menos 6 mm a menos de 10 mm: C
- De al menos 10 mm: D

<ADH 1ª>

30 El revestimiento de tres capas se cortó con un cuchillo afilado tanto en dirección longitudinal como en dirección transversal a intervalos de 2 mm para formar 100 cuadrados. Se aplicó una cinta adhesiva sobre los cuadrados y se despegó después para evaluar el número de cuadrados despegados.

<ADH 2ª>

35 Se sumergió el revestimiento de tres capas en agua desionizada a 40 °C durante 240 horas. Tras la inmersión, se cortó el revestimiento de tres capas con un cuchillo afilado tanto en dirección longitudinal como en dirección transversal a intervalos de 2 mm para formar 100 cuadrados. Se aplicó una cinta adhesiva sobre los cuadrados y se despegó después para evaluar el número de cuadrados despegados.

La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación del aspecto externo y del peso de revestimiento de la capa de revestimiento obtenida en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos. Todas las capas de revestimiento formadas mediante tratamiento superficial en los Ejemplos eran uniformes en cuanto a su aspecto.

40 Los resultados del ensayo de niebla salina para la placa electrodepositada y los resultados del ensayo de adhesión para la placa con revestimiento de tres capas se muestran en la Tabla 2. En el ensayo de niebla salina, la resistencia a la corrosión fue satisfactoria a todos los niveles y en todas las placas de ensayo de los Ejemplos. La resistencia a la corrosión fue satisfactoria incluso al nivel en el que la placa de ensayo, antes del desengrasado con un álcali, se calentó durante 10 minutos en un secador que se había calentado hasta 90 °C para modificar de este modo la

45 condición de la superficie de la placa de ensayo (Ejemplos 5 y 10) ya que tanto  $K_1$  (la relación del componente (B) respecto al componente (A)) como la suma de los pesos de revestimiento del componente (A) y el componente (B) estaban dentro de los intervalos definidos en las reivindicaciones. Por el contrario, el Ejemplo Comparativo 1 exhibía una resistencia a la corrosión que era claramente inferior a la de los Ejemplos aunque se había usado un agente de cromado para la solución de tratamiento superficial. El Ejemplo Comparativo 2 falló en cuanto a exhibir una

50 resistencia a la corrosión satisfactoria y el revestimiento formado tenía defectos mínimos debidos probablemente a que la pieza de ensayo se calentó en un secador antes del desengrasado con el álcali y a que no contenía el componente (B). El Ejemplo Comparativo 3 falló en cuanto a exhibir una resistencia a la corrosión satisfactoria ya que  $K_1$  (la relación del componente (B) respecto al componente (A)) era mayor que el intervalo definido en las reivindicaciones mientras que la suma del componente (A) y el componente (B) estaba dentro del intervalo definido

en las reivindicaciones.

5 En la evaluación de la adhesión de la placa con revestimiento de tres capas, las placas de ensayo exhibían una adhesión excelente en todos los Ejemplos. Por el contrario, las placas de ensayo de los Ejemplos Comparativos exhibían buenos resultados para la ADH 1ª, pero todas las placas de ensayo de los Ejemplos Comparativos mostraban una ADH 2ª insuficiente, al igual que en el caso de la resistencia a la corrosión de la placa electrodepositada.

Tal y como se demuestra mediante los resultados descritos anteriormente, el material metálico con superficie tratada de acuerdo con la presente invención tiene una resistencia a la corrosión y una adhesión superiores en comparación con los materiales metálicos del estado de la técnica.

10 [Tabla 1]

Tabla 1 Propiedades características del revestimiento de la superficie

	Placa de ensayo	Aspecto externo	Componente (A)	Componente (C)	Componente (D)	K <sub>1</sub>	Peso revestimiento (A) + (B) mg/m <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	Nota
Ej. 1	GA	Color negro grisáceo consistente	Ti	-	-	0,002	28	-	-	
Ej. 2	SPC	Color de interferencia consistente	Zr	-	-	0,03	63	-	-	
Ej. 3	GA	Color negro grisáceo consistente	Ti + Zr	-	-	0,15	65	-	-	
Ej. 4	SPC	Color de interferencia consistente	Zr + Hf	-	-	0,72	122	-	-	*
Ej. 5	GA	Color negro grisáceo consistente	Ti	-	-	1,24	92	-	-	
Ej. 6	SPC	Color de interferencia consistente	Zr	-	-	1,38	632	-	-	
Ex. 7	GA	Color negro grisáceo consistente	Zr	Ca	-	0,003	31	0,002	-	
Ex. 8	SPC	Color de interferencia consistente	Ti + Zr	Zn + Ca	-	0,05	87	0,04	-	
Ej. 9	GA	Color negro grisáceo consistente	Ti + Hf	Hg + Ca	-	0,18	114	0,11	-	
Ej. 10	SPC	Color de interferencia consistente	Zr	Zn + Mg	-	0,37	154	0,15	-	
Ej. 11	GA	Color negro grisáceo consistente	Zr + Hf	Ca	ácido naftaleno sulfónico	0,006	55	0,007	0,01	
Ej. 12	SPC	Color de interferencia consistente	Zr	Mg	quitosano + poli(alilamina)	0,08	95	0,02	0,08	
Ej. 13	GA	Color amarillo grisáceo consistente	Zr	-	-	0,01	9	-	-	
Ej C. 1	GA	Color de interferencia consistente	Cr	-	-	.	Cr:30	-	-	

(continuación)

	Placa de ensayo	Aspecto externo	Componente (A)	Componente (C)	Componente (D)	K <sub>1</sub>	Peso revestimiento (A) + (B) mg/m <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	Nota
Ej. C. 2	SPC	Color de interferencia consistente	Ti	-	-	0	22	-	-	
Ej. C. 3	SPC	Color de interferencia consistente	Zr +Hf	-	-	3,2	45	-	-	
* Contenido de flúor en el revestimiento 11,7 % en peso										

[Tabla 2]

Tabla 2: Resultados de los ensayos de resistencia a la corrosión y adhesión

	Placa de ensayo	Placa electrodepositada	Placa con revestimiento de 3 capas	
		Ensayo ENS (puntuación)	ADH 1 <sup>a</sup> (número de cuadrados despegados)	ADH 2 <sup>a</sup> (número de cuadrados despegados)
Ejemplo 1	GA	A	0	0
Ejemplo 2	SPC	A	0	0
Ejemplo 3	GA	A	0	0
Ejemplo 4	SPC	A	0	0
Ejemplo 5	GA	A	0	0
Ejemplo 6	SPC	A	0	0
Ejemplo 7	GA	A	0	0
Ejemplo 8	SPC	A	0	0
Ejemplo 9	GA	A	0	0
Ejemplo 10	SPC	A	0	0
Ejemplo 11	GA	A	0	0
Ejemplo 12	SPC	A	0	0
Ejemplo 13	GA	C	0	3
Ejemplo Comparativo 1	GA	D	0	15
Ejemplo Comparativo 2	SPC	B	0	27
Ejemplo Comparativo 3	SPC	D	0	7

## REIVINDICACIONES

1. Un material metálico con superficie tratada que tiene sobre una superficie de un material metálico una capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial que comprende poner en contacto la superficie del material metálico con una solución acuosa que contiene: (a) al menos un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Zr, y Hf; (b) un elemento de aluminio; y (e) un elemento de flúor, y que tiene una concentración del elemento metálico (a) de 5 a 5000 ppm; una relación de concentraciones molares del elemento de flúor (e) con respecto al elemento metálico (a) de al menos 6, y una relación de concentraciones molares del elemento de aluminio (b) con respecto al elemento de flúor (e) de 0,05 a 1,0, comprendiendo la capa de revestimiento el componente (A), el componente (B) y el componente (C) siguientes:
- 5 (A) un óxido y/o hidróxido de al menos un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Zr, y Hf; y  
(B) un elemento de aluminio; y  
(C) un elemento metálico seleccionado entre Ca, Sr, Mg, o, Ba y Zn;
- 10 en el que, en la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial, la relación en peso  $K_1 (= B/A)$ , que es la relación en peso del peso de revestimiento B del elemento de aluminio del componente (B) con respecto al peso de revestimiento total A del elemento metálico del componente (A) está en el intervalo de  $0,001 \leq K_1 \leq 2$ , y en el que, en la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial, la relación en peso  $K_2 (= C/A)$ , que es la relación en peso del peso de revestimiento total C del elemento metálico del componente (C) con respecto al peso de revestimiento total A está en el intervalo de  $0 < K_2 \leq 1$ .
- 15 2. El material metálico con superficie tratada de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el elemento de aluminio que constituye el componente (B) se deriva de un material inorgánico.
- 20 3. El material metálico con superficie tratada de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el peso total del revestimiento, que es una suma del peso de revestimiento total A y el peso de revestimiento B está en el intervalo de 20 a 1000 mg/m<sup>2</sup>.
- 25 4. El material metálico con superficie tratada que tiene la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa de revestimiento comprende adicionalmente el componente (D) siguiente:
- (D) al menos un compuesto polimérico; y
- 30 en el que, en la capa de revestimiento formada mediante un tratamiento superficial, la relación en peso  $K_3 (= D/A)$ , que es la relación en peso del peso de revestimiento total D del compuesto polimérico del componente (D) con respecto al peso de revestimiento total A está en el intervalo de  $0 < K_3 \leq 1$ .